

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Par

AICHOOR Amina

THÈME

**Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés
dans l'alginate : application à l'élimination des
colorants du milieu aqueux**

Soutenue le 02/05/2019 devant le Jury

GUELLAL	Messaoud	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ZAGHOUANE-BOUDIAF	Hassina	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
RIDA	Kamel	Professeur	Univ. Md S. Benyahia, Jijel	Examineur
BOUREMMAD	Farida	M.C.A	Univ. Md S. Benyahia, Jijel	Examineur
KHELILI	Hinda	M.C.A	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur

Dédicaces

Je dédie ce travail

À ma très chère maman et à mon très cher père

À mes sœurs et mes frères et en particulier à SOUFIANE

À tous mes neveux en particulier à Mohammed

Amina

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah pour la santé, la patience, le courage et la volonté qu'il m'a donné durant toutes mes années d'études.

*Je souhaite exprimer toute ma gratitude et mon estime à mon encadreur **Mme Zaghouane-Boudiaf Hassina**, professeure à l'université Ferhat Abbas Sétif 1. Je l'a remercie d'avoir accepté de diriger mes recherches ainsi que pour sa générosité, ses commentaires pertinents et son soutien constant tout au long de mes trois années de Doctorat. Merci madame.*

*Je tiens à remercier aussi monsieur **Pr. Aroua Mohamed Kheireddine** et **Dr. Fathiah Binti Mohamed Zuki** de l'université de Sunway et Malaya pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire durant mon stage pour effectuer les expériences d'adsorption en lit fixe et pour m'avoir fait profiter de leurs connaissances.*

*Je tiens également à remercier messieurs **Pr César Vicerias Ibbora** et **Pr Manuel Sanchez Polo** de l'université de Granada (Espagne) qui m'ont permis de faire l'analyse MEB et BET au niveau de leur laboratoire.*

*Je remercie vivement **Pr Guellal Messaoud** qui me fait l'honneur de présider mon jury.*

*Je tiens aussi à remercier ceux qui m'ont fait l'honneur de lire ce manuscrit et de le juger et accepter de faire partie du jury: **Dr. Farida Bouremmad**, **Dr. Hinda Khelili** et **Pr. Kamel Rida**.*

*Je remercie tous les membres du laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), techniciens et chercheurs qui, de près ou de loin, ont apporté leur contribution à l'élaboration de cette thèse. Sans eux cela ne serait pas possible. Malgré tous les problèmes qu'on rencontrait au laboratoire, nous nous sommes toujours soutenus et nous arrivions toujours à nous en sortir. Je voudrais remercier particulièrement madame **Zabar Nedjwa** pour m'avoir fourni les moyens nécessaires pour mener à bien mes travaux de thèse au niveau du Laboratoire de Génie des Procédés Chimique (LGPC). Merci **Nedjwa**.*

Aichour Amina

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Objectifs de la thèse</i>	4

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Problématique	6
I.2 Matériaux adsorbants	7
I.2.1 Résidus lignocellulosiques ou bioadsorbants	7
I.2.2 Les argiles cationiques : la bentonite	8
I.2.2.1 Traitement de la bentonite : activation chimique	9
I.2.3 Le charbon actif industriel.....	10
I.2.3.1 Structure chimique du charbon actif.....	10
I.2.4 L'alginate	11
I.2.4.1 Structure chimique de l'alginate.....	11
I.2.4.2 Propriétés physico-chimiques de l'alginate de sodium	12
I.2.5 Les matériaux composites	13
I.3 Les adsorbants : les colorants.....	13
I.3.1 Généralités.....	13
I.3.2 Colorants cationiques choisis pour cette étude.....	14
I.3.2.1 Bleu de méthylène	14
I.3.2.2 Le Crystal Violet	15
I.4 Méthodes de dépollution.....	16
I.5 L'adsorption en tant que processus d'élimination des colorants.....	16
I.5.1 L'adsorption des colorants sur les bio-adsorbants (pelure de citron).....	16
I.5.2 Adsorption des colorants sur la bentonite	17
I.5.3 Adsorption de polluants (colorants) sur le charbon actif	18
I.5.4 Adsorption de polluants (colorants) sur l'alginate	19
I.5.5 Adsorption des colorants sur les billes biomatériaux-alginate (adsorbants composites)	19

I.5.6 Adsorption des colorants sur les billes composite bentonite-alginate.....	20
I.5.7 Adsorption des colorants sur les billes charbon actif-alginate.....	21

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1 Introduction	23
II.2 Réactifs et matériaux précurseurs.....	23
II.3 Préparation des adsorbants	24
II.3.1 Les adsorbants issus des pelures de citron.....	24
II.3.2 Préparation des billes d'alginate et des billes composites pelures de citron-alginate.	26
II.3.2.1 Préparation des billes d'alginate	26
II.3.2.2 Préparation des billes composites pelures de citron-alginate.....	26
II.3.3 Préparation de la bentonite activée (BentA), des billes composites bentonite activée– alginate (BentA/A 1/1) et des billes composites charbon actif-alginate (CA/A 1/1)	27
II.3.4 Préparation des billes composites à partir de mélanges.....	28
II.4 Caractérisations des adsorbants	30
II.4.1 L'analyse élémentaire	30
II.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	30
II.4.3 Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.4.4 Surface spécifique : méthode BET (Brauner, Emmett et Teller).....	31
II.4.5 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
II.4.6 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm.....	32
II.4.7 Détermination des points isoélectriques (pH_{PZC}).....	32
II.5 Dosage des solutions	32
II.5.1 Méthode de dosage	32
II.5.2 Préparation de la solution d'étalonnage.....	34
II.6 Etude de l'adsorption des colorants en mode discontinu	35
II.6.1 Cinétique d'adsorption.....	35
II.6.2 Calcul des quantités adsorbées.....	35
II.6.3 Etude du mécanisme d'adsorption : modèles cinétique	36
a- Le modèle de pseudo-premier-ordre	36
b- Le modèle de pseudo-second-ordre	37
c- Le modèle de la diffusion intraparticulaire	37

II.6.4 Isotherme d'adsorption	38
II.6.5 Les modèles appliqués aux isothermes d'adsorption.....	39
a- Modèle de Langmuir.....	39
b- Modèle de Freundlich	39
c- Modèle de Dubinin-Radushkevich (DRK)	39
d- Modèle de Toth	40
II.6.6 Etude de l'effet de certains paramètres sur l'adsorption.....	40
II.6.6.1 Effet du pH de la solution du bleu de méthylène ou du Crystal violet sur leur adsorption.....	40
II.6.6.2 Effet de la température sur l'adsorption des colorants	41
II.7 Etude d'adsorption du bleu de méthylène en mode continu.....	42
II.7.1 Données expérimentales de l'adsorption en continue.....	42
II.7.2 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux	45

Chapitre III : Caractérisation des adsorbants, résultats et discussion

III.1 Introduction	46
III.2 L'analyse élémentaire	46
III.2.1 Analyse élémentaire des pelures de citron et leurs composites.....	46
III.2.2 Analyse élémentaire de la bentonite	47
III.2.3 Analyse élémentaire du charbon actif	47
III.3 La spectroscopie infrarouge IRTF.....	47
III.3.1 Pelures de citron	47
III.3.2 Bentonite.....	50
III.3.3 Charbon actif	52
III.3.4 Billes à trois composés	53
III.4 La diffraction des rayons X (DRX).....	53
III.4.1 DRX des pelures de citron et leurs composites	53
III.4.2 Bentonite.....	54
III.5 Détermination de la surface spécifique: méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET) ..	55
III.6 La microscopie électronique à balayage (MEB)	59
III.7 Détermination des fonctions de surface	61
III.8 Détermination des points isoélectriques des adsorbants (pH_{PZC}).....	62

Chapitre IV : Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

IV.1 Introduction.....	65
IV.2 Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal Violet par les pelures de citron activées non encapsulées.....	65
IV.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption.....	65
IV.2.2 Etude des isothermes d'adsorption.....	67
IV.3 Etude de l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP et les billes composites PCAP/alginate (PCAP/A).....	70
IV.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale.....	70
IV.3.2 Modèles appliqués à la cinétique d'adsorption : mécanisme d'adsorption.....	73
IV.3.3 Etude de l'effet du rapport PCAP/A sur l'adsorption du colorant.....	78
IV.3.4 Etude de l'effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants.....	79
IV.3.5 Effet de la température sur l'adsorption du BM et du CV: calcul des paramètres thermodynamiques.....	80
IV.3.6 Etude des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les adsorbants PCAP et PCAP/A billes.....	83
IV.3.7 Modèles appliqués aux isothermes.....	85
IV.3.7.1 Modèles de Langmuir et de Freundlich.....	85
IV.3.7.2 Modèle de Dubinin-Radushkevich (DRK) et le modèle de Toth.....	86
IV.3.8 Régénération de l'adsorbant PCAP/A 1/1.....	88
IV.4 Etude comparative de l'élimination des colorants par la bentonite et le charbon actif....	90
IV.4.1 Etude de la cinétique d'adsorption des colorants sur les billes bentonite activée/alginate (BentA/A 1/1).....	90
IV.4.2 Etude de la cinétique d'adsorption des colorants sur les billes du charbon actif/alginate (CA/A 1/1).....	91
IV.4.3 Etude des isothermes d'adsorption des colorants sur les billes composites BentA/A 1/1 et CA/A 1/1.....	92
IV.5 Etude d'une éventuelle amélioration de l'adsorbant PCAP/A pour l'élimination des colorants.....	94
IV.6 Adsorption compétitive dans les mélanges.....	97
IV.6.1 Cinétiques d'adsorption du mélange binaire de colorants sur les billes PCAP/A.....	98
IV.6.2 Modèles appliqués à la cinétique d'adsorption du mélange binaire de colorants sur les billes PCAP/A.....	99

IV.7 Conclusion..... 100

Chapitre V : Etude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption en continu

V.1 Introduction 102

V.2 Evolution du front de concentration dans le lit fixe 102

V.3 Etude de la courbe de percée : influence des différents paramètres..... 103

V.3.1 Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption du BM..... 103

V.3.2 Influence du débit de la solution du BM sur l'adsorption 105

V.3.3 Influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption 106

V.4 Modélisation des courbes de percée 107

V.4.1 Modèle de Thomas 107

V.4.2 Modèle de Yoon et Nelson 108

V.5 Conclusion..... 112

Conclusion générale et perspectives 113

Références bibliographiques

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Surface (A) et production (B) des agrumes par rapport aux autres espèces en Algérie.....	8
Figure I.2. Structure des couches tétraédriques et octaédriques constitutives des feuilletts argileux.....	9
Figure I.3. Représentation Schématique de la structure d'une bentonite.....	9
Figure I.4. Structure du charbon actif.	11
Figure I.5. Représentation de la structure chimique de l'alginate. (a) La conformation de β -D-mannuronique acide (M) et la conformation de α -L-guluronique acide (G). (b) la composition des blocs de l'alginate avec G-bloque, M-bloque, et MG-bloques.....	12

Chapitre II

Figure II.1. (A) Pelures de citron, (B) Bentonite du gisement de Maghnia, (C) Charbon actif industriel type Darco 12-20 mesh.	24
Figure II.2. A) Pelures de citron naturel, pelures de citrons activées par : B) acide acétique, C) Phosphorique, D) Chlorhydrique.	25
Figure II.3. Photos des billes d'alginate de calcium (A) billes humides, (B) billes sèches. ...	27
Figure II.4. Photos des billes humides: A) billes mixtes PCN/A 1/1, B) billes PCAP/A 1/1.	27
Figure II.5. Photos de billes: A) billes mixtes BentA/A 1/1 humides, B) billes mixtes CA/A 1/1 humides.	28
Figure II.6. Photos de billes (A) billes mixtes PCAP/CA/A humides, (B) billes mixtes PCAP/BentA/A humides.....	29
Figure II.7. Spectrophotomètre UV/visible.	33
Figure II.8. Courbes d'étalonnage à pH de la solution : (A) Bleu de méthylène (B) Crystal violet.....	34
Figure II.9. Courbe de rupture, relation entre les concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne en fonction du temps.....	43
Figure II.10. Montage expérimental d'adsorption du BM en lit fixe.....	45

Chapitre III

Figure III.1. Spectres infrarouges des pelures de citron naturelles et activées.....	48
Figure III.2. Spectres infrarouges des composites de pelures de citron naturelles (PCN/A 1/1) et activées par l'acide phosphorique à différents rapport (PCAP/A 1/1, 2/1 et 4/1).....	49
Figure III.3. Spectres infrarouges de la bentonite purifiée et activée.	51

Figure III.4. Spectres infrarouge des composites de la bentonite activée et d'alginate.....	51
Figure III.5. Spectres IRTF du charbon actif et les composites.	52
Figure III.6. Spectres IRTF des composites PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A.	53
Figure III.7. Spectres de diffraction des rayons X des adsorbants à base de pelures de citron et d'alginate.	54
Figure III.8. Spectres de diffraction des rayons X de BentP; BentA; BentA/A 1/1; et l'Alginate.	55
Figure.III.9. Isothermes adsorption-désorption de N ₂ à 77 K des pelures de citron naturelles, activées et leurs composites.	57
Figure.III.10. Isothermes adsorption-désorption de N ₂ à 77 K des pelures de citron naturelles, activées et leurs composites.	57
Figure.III.11. Isothermes adsorption-désorption de N ₂ à 77 K d'alginate de calcium et des billes à trois composés.....	58
Figure.III.12. Microscopie électronique à balayage du A1) PCN, A2) PCAA, A3) PCAP et A4) PCAC avec une résolution de 1µm.	59
Figure III.13. Microscopie électronique à balayage des composites avec une résolution de l'image de 100 µm: B) PCN/A 1/1 C) PCAP/A 1/1; D) BentA/A 1/1; E) CA/A 1/1 ; F) PCAP/BentA/A; G) PCAP/CA/A	60
Figure III.14. Points isoélectriques des adsorbants.	63

Chapitre IV

Figure IV.1. Cinétiques d'adsorption du BM (A) et du CV (B) sur les pelures de citrons activées et non encapsulées	66
Figure IV.2. Isothermes d'adsorption du BM (A) et du CV (B) sur les pelures de citron activées et non encapsulées.	68
Figure IV.3. Représentation de la molécule BM et CV	69
Figure IV.4. Cinétiques d'adsorption du (A) BM et (B) CV sur PCAP	71
Figure IV.5. Cinétiques d'adsorption du (A) BM et (B) CV sur les billes composites PCAP/A 1/1	71
Figure IV.6. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du (A) BM et (B) du CV sur le PCAP/A 1/1 (billes).	76
Figure IV.7. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM sur le PCAP/A 1/1 (billes) pour les temps courts.	76
Figure IV.8. Cinétiques d'adsorption du BM sur les billes composites en fonction du rapport PCAP/Alginate (A) pour une faible concentration C ₀ = 25 mg/L et (B) pour une forte concentration C ₀ = 300mg/L	78

Figure IV.9. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants : A) adsorption du BM et B) adsorption du CV.....	80
Figure IV.10. Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du (A) le BM et (B) le CV sur le PCAP et le PCAP/A 1/1.....	82
Figure IV.11. Isothermes d'adsorption du (A) BM et du (B) CV sur le PCAP et le composite PCAP/A 1/1.....	84
Figure IV.12. Cycles adsorption-désorption du BM et du CV sur le PCAP/A 1/1 billes.....	90
Figure IV.13. Cinétique d'adsorption du (A) BM et (B) CV sur les billes BentA/A 1/1.	91
Figure IV.14. Cinétique d'adsorption du (A) BM et (B) CV sur les billes CA/A 1/1.	92
Figure IV.15. Isothermes d'adsorption du (A) BM et (B) CV sur les billes PCAP/A 1/1, BentA/A 1/1 et CA/A 1/1.....	93
Figure IV.16. Isothermes d'adsorption du (A) BM et du (B) CV sur les billes du composite PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A.....	95
Figure IV.17. Cinétiques d'adsorption des mélanges binaires des colorants sur PCAP/A 1/1	99

Chapitre V

Figure V.1. Courbe de percée : influence de la hauteur du lit sur d'adsorption du BM sur le composite PCN/A 1/1.....	104
Figure V.2. Courbe de percée : influence du débit de la solution du BM sur l'adsorption...	105
Figure V.3. Courbe de percée : influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption en lit fixe.....	106
Figure V.4. Modèles de Thomas et de Yoon et Nelson non linéaire pour l'adsorption dynamique du bleu de méthylène sur PCN/A 1/1.	111

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	14
Tableau I.2 Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et du Crystal violet.	15

Chapitre II

Tableau II.1 Les échantillons préparés et leur dénomination.	29
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 Composition des pelures de citron naturelles, activées et les composites.....	46
Tableau III.2 L'analyse élémentaire de la bentonite utilisée au cours de cette étude.	47
Tableau III.3 L'analyse élémentaire de charbon actif CA et le composite CA/A 1/1.....	47
Tableau.III.4 Mesure texturale des bio-adsorbants.	58
Tableau III.5 Fonctions de surface des pelures de citron.	61
Tableau III.6 Point isoélectrique des bio-adsorbants préparés dans ce travail.....	64

Chapitre IV

Tableau IV.1 Paramètres des isothermes trouvés par le modèle de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les adsorbants préparés (équation non linéaire).....	69
Tableau IV.2 Valeurs des quantités adsorbées obtenus pour les faibles concentrations.	72
Tableau IV.3 Paramètres des cinétiques d'adsorption du BM et du CV sur PCAP.....	75
Tableau IV.4 Paramètres des cinétiques d'adsorption du BM et du CV sur PCAP/A 1/1	75
Tableau IV.5 Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP.....	77
Tableau IV.6 Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP 1/1.	77
Tableau IV.7 Résultats de l'effet du rapport PCAP/A sur l'adsorption du BM.	79
Tableau IV.8 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et du CV sur les bio-adsorbants PCAP et PCAP/A 1/1 billes.	83
Tableau IV.9 Résultats des paramètres de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme de Freundlich.....	86

Tableau IV.10 Paramètres des isothermes de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du BM et du CV sur PCAP et les billes PCAP/A 1/1.	87
Tableau IV.11 Paramètres des isothermes de Toth pour l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP et les billes PCAP/A 1/1.	88
Tableau IV.12 Résultats de cinétique pour les trois adsorbants.	92
Tableau IV.13 Paramètres des isothermes obtenus par le modèle de Langmuir.	94
Tableau IV.14 Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du BM et CV sur les adsorbants PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A.	95
Tableau IV.15 Paramètres de l'isotherme de Toth pour l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP/BentA/A et les billes PCAP/CA/A.	96
Tableau IV.16 Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP/BentA/A et les billes PCAP/CA/A.	96
Tableau IV.17 Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption des mélanges binaires des colorants sur PCAP/A 1/1.	99
Tableau IV.18 Tableau regroupant les quantités maximums de BM ou CV adsorbées par d'autres biocomposites trouvées dans de récentes études.	100

Chapitre V

Tableau V.1 Les données expérimentales des paramètres de la colonne ont été déterminées à diverses concentrations d'entrée de la solution du BM à pH 6.5 et 24 °C.	107
Tableau V.2. Paramètres du modèle de Thomas pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le PCN/A 1/1 en lit fixe à pH = 6.5, T = 24 °C.	109
Tableau V.3. Paramètres du modèle de Yoon et Nelson pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le PCN/A 1/1 en lit fixe à pH =6.5, T = 24 °C.	110

Nomenclature

NOMENCLATURE

Liste des Symboles

q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre, [mg. g ⁻¹]
q_t	Quantité adsorbée à l'instant t, [mg. g ⁻¹]
q_{max}	Quantité adsorbée maximale, [mg. g ⁻¹]
k_1	Constante de vitesse de réaction de pseudo-premier-ordre, [min ⁻¹]
k_2	Constante de vitesse de réaction de pseudo-second-ordre, [g. mg ⁻¹ .min ⁻¹]
K_L	Constante du Langmuir [L.mg ⁻¹]
K_F	Constante du Freundlich
$1/n$	Constante du Freundlich représente l'intensité de l'adsorption
q_s	Quantité d'adsorption calculée par le modèle du Dubinin Radushkevich [mg. g ⁻¹]
B	Constante du modèle du Dubinin Radushkevich [mol ² . Kj ⁻²]
E	Valeur moyenne de l'énergie d'adsorption [Kj.mol ⁻¹]
T	Température [K]
t	Temps [min]
C_0	Concentration initiale de la solution de l'adsorbat, [mg. L ⁻¹]
C_e	Concentration résiduelle de la solution de l'adsorbat à l'équilibre, [mg. L ⁻¹]
V	Volume de la solution de l'adsorbat, [L]
m	Masse de l'adsorbant, [g]
R	Pourcentage d'adsorbat fixée à la surface de l'adsorbant, [%]
<i>UV-Vis</i>	Spectrophotomètre UV-Visible
Fe_2O_3	L'hématite
Fe_3O_4	Magnétite
$CaCO_3$	Calcite
$CaMg(CO_3)_2$	Dolomite
$Al(OH)_3$	Gibbsite
$CaCl_2$	Chlorure de calcium
$AgNO_3$	Nitrate d'argent
$NaOH$	Hydroxyde de sodium

H_3PO_4	Acide phosphorique
H_2SO_4	Acide sulfurique
HCl	Acide chlorhydrique
CH_3COOH	Acide acétique
<i>TOT</i>	Couche tétraédrique-couche octaédrique-couche tétraédrique
<i>CEC</i>	Capacité d'échange cationique
<i>BM</i>	Bleu de méthylène
<i>CV</i>	Crystal violet
<i>IRTF</i>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<i>DRX</i>	Diffraction des rayons X
<i>BET</i>	Analyse textural de calcul de la surface spécifique par la méthode de Brunauer-Emmet et Teller
<i>MEB</i>	Microscopie électronique à balayage
pH_{PZC}	Point de charge nulle
<i>PCN</i>	Pelure de citron naturelle
<i>PCAP</i>	Pelure de citron active par l'acide phosphorique
<i>PCAA</i>	Pelure de citron active par l'acide acétique
<i>PCAC</i>	Pelure de citron active par l'acide chlorhydrique
<i>A</i>	Alginate de calcium
<i>PCN/A</i> 1/1	Billes composites de la pelure de citron naturelle/alginate de calcium 1/1
<i>PCAP/A</i> 1/1	Billes composites de la pelure de citron activée par l'acide phosphorique/alginate de calcium 1/1
<i>PCAP/A</i> 2/1	Billes composites de la pelure de citron activée par l'acide phosphorique/alginate de calcium 2/1
<i>PCAP/A</i> 4/1	Billes composites de la pelure de citron activée par l'acide phosphorique/alginate de calcium 4/1
<i>BentP</i>	Bentonite purifiée
<i>BentA</i>	Bentonite activée par l'acide sulfurique
<i>BentA/A</i> 1/1	Billes composites de la bentonite activée/alginate de calcium 1/1
<i>CA</i>	Charbon actif

<i>CA/A</i> 1/1	Billes composites de charbon actif/alginate de calcium 1/1
<i>PCAP/BentA/A</i>	Billes composites de pelure de citron activée par l'acide phosphorique/ bentonite activée/alginate de calcium 1/1/1
<i>PCAP/CA/A</i>	Billes composites de pelure de citron activée par l'acide phosphorique/charbon actif/alginate de calcium 1/1/1

Symboles Grecques

λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X
θ	L'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan
I_0	Intensité de la lumière incidente
I	Intensité de la lumière transmîtes
T	Transmittance, [%], $T = \frac{I}{I_0}$
ε	Coefficient d'adsorption d'extinction molaire, [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
A	Absorbance, adimensionnel [-] $A = \log \frac{I}{I_0} = -\log(T) = \varepsilon lc$

Introduction générale

Introduction générale

Protéger l'environnement aujourd'hui, c'est sauver la Terre de demain.

L'eau est une substance unique parce qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement en permettant au polluants de s'infiltrer (par le processus de sédimentation) ou de se détruire, en diluant les polluants au point qu'ils aient des concentrations qui ne sont pas nuisibles. Cependant, ce processus naturel prend du temps et devient très difficile lorsqu'il y a une quantité importante de polluants qui sont ajoutés à l'eau. Les gens utilisent de plus en plus des matières qui polluent nos sources d'eau potable. L'utilisation d'engrais est 15 fois plus importante qu'en 1945 et avec l'accroissement spectaculaire de la population mondiale et de ses besoins, les activités humaines pèsent d'un poids de plus en plus lourd sur notre planète.

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'Homme directement ou au travers des ressources agricoles, de l'eau ou autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature (*The Environmental Pollution Panel President's Science Advisory Committee (1965)*).

La pollution de l'eau inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement. Autrement dit, n'importe quelles matières ajoutées à l'eau qui sont au-delà de sa capacité à les détruire sont considérées comme de la pollution. La pollution peut, dans certaines circonstances, être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule à travers des sols ayant un taux élevé d'acidité. Par contre, la plupart du temps ce sont les actions humaines qui polluent l'eau.

Il y a deux sources principales de pollution. Les sources précises et les sources non-précises. Les sources précises incluent les usines, les installations de traitements d'eau usées, les systèmes de fosses septiques et d'autres sources qui déversent très clairement des polluants dans les cours d'eau. Les sources non-précises sont plus difficiles à trouver car on ne peut pas les retracer jusqu'à un emplacement particulier. Elles incluent les écoulements de sédiments comme les engrais, les produits chimiques, les déchets d'animaux de ferme, les champs, les chantiers et les mines. L'enfouissement des déchets peut aussi être une source non-précise si

les substances du site filtrent les déchets dans des provisions d'eau. Dans notre étude nous nous sommes intéressés à une source précise de contamination de l'eau qui est : l'eau de rejets des usines de coloration du textile.

Les eaux de rejets de différents industries sont devenues de vrais problèmes de santé et environnementaux car non seulement ils rendent les milieux aquatiques inesthétiques et dangereux, mais polluent d'une façon certaine l'eau de consommation. Avant leurs rejets dans les milieux récepteurs, les effluents doivent être traités.

Le traitement des rejets, compte tenu de leur diversité et de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. L'étape préliminaire consiste d'abord à éliminer la pollution insoluble. Les techniques de dépollution intervenant le plus souvent en deuxième étape.

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement continu ou en batch des effluents et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluant...), elles sont aussi adaptées à la concentration du polluant dans l'eau, à sa solubilité et au coût du processus. On trouve le traitement par les méthodes physico-chimiques (coagulation-floculation), le traitement par les méthodes chimiques (oxydation chimique), le traitement par les méthodes biologiques (décomposition des polluants par des microorganismes), le traitement par adsorption et bien d'autres.

Le procédé d'adsorption est un procédé très facile, très efficace et pourrait être économiquement très rentable si l'adsorbant le plus utilisé aujourd'hui qu'est le charbon actif industriel pourrait être remplacé par d'autres adsorbants efficaces et moins coûteux.

L'important progrès réalisé dans le domaine du traitement des eaux qui comporte l'adaptation des nouvelles matières, amélioration des techniques au sein du laboratoire et le progrès technique des procédés a conduit à l'exploitation des agro ressources, de nouvelles recherches de produits respectueux de l'environnement (bio-adsorbants, bio polymères,...). La biomasse représente un choix judicieux pour contrer l'utilisation effrénée du charbon actif dans le traitement des eaux résiduaires. Les activités agroalimentaires génèrent des volumes considérables de déchets dont il faut disposer d'une manière intelligente afin de préserver l'environnement d'une part et de donner une plus-value à cette biomasse d'autre part.

Compte tenu de ces deux problèmes environnementaux et du coût des bioadsorbants, ce travail a pour but la préparation des adsorbants peu coûteux, efficaces, dont la source est un

produit naturel, non polluant et respectueux de l'environnement : les deux sources sont la bentonite et les pelures de citron.

Le citron, les oranges, les pamplemousses, les mandarines, sont les récoltes les plus abondantes au monde. Plus de 115 millions de tonnes d'agrumes sont produites annuellement, et environ 30 millions de tonnes sont traitées industriellement pour la production de jus. Les déchets qui en découlent, (pelure) représente presque 50% de la masse humide du fruit. Il est donc nécessaire de restituer cette biomasse et de l'utiliser d'une façon judicieuse. La pelure de citron est une biomasse lignocellulosique attrayante pour la production du bioéthanol dû à la richesse dans les hydrates de carbone et le bas contenu de lignine (*John et al., 2017*). Aussi, la recherche a été faite pour explorer la possibilité d'utilisation les pelures de citron comme précurseur pour la préparation de bioadsorbants afin de les utiliser dans l'élimination des colorants du milieu aqueux par le processus d'adsorption.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC). Il a pour objectif l'élaboration de matériaux composites capables d'adsorber des molécules organiques polluantes (colorants et autres), utilisables dans des procédés d'adsorption où la séparation adsorbat-adsorbant est plus facile. Il s'inscrit aussi dans une démarche de développement des méthodes et de la recherche de nouveaux matériaux efficaces et peu coûteux pour la dépollution d'effluents, suite aux travaux déjà réalisés au LGPC (*Zaghouane et Boutahala ; 2011, 2012 ; Zaghouane et al., 2011, 2014, 2015 ; Gomri et al., 2016 ; Tiar et al., 2016 ; Belhouchat et al., 2017*).

Les matériaux préparés sont constitués de particules de pelures de citron, de charbon actif ou d'argile encapsulées au sein de billes millimétriques d'alginate de calcium. Les billes composites ainsi préparées pourraient être séparées facilement de l'effluent à traiter, diminuant les coûts d'extraction des polluants et la formation de déchets secondaires. La formulation de billes est l'un des points importants de ce travail.

Objectifs de la thèse

La préparation de nouveaux biomatériaux est l'un des points les plus importants de ce travail. Les matrices adsorbantes sont constituées soit de poudre seule (bentonite activée, pelure de citron activée, poudres mixtes) ou encapsulées avec de l'alginate de calcium, un polymère naturel pour la formulation de billes composites. L'utilisation de ressources naturelles, renouvelables, et disponibles en grandes quantités permet de développer un produit dont la production a un impact réduit sur l'environnement.

Dans ce travail de thèse, nous avons d'abord préparé les adsorbants activés à base de bentonite, à base de pelure de citron, puis nous avons encapsulé dans les billes d'alginate des particules de pelure de citron activée ou naturel, des particules de bentonite, des particules de charbon actif et enfin des mélanges de particules. Tous les matériaux étudiés ont montré une grande efficacité dans l'élimination de polluants organiques, leur utilisation reste cependant limitée par une mise en œuvre difficile en raison des petites particules qui se révèlent très difficiles à séparer de l'effluent une fois l'adsorption effectuée. L'encapsulation des adsorbants en poudre au sein des billes d'alginate permet de pallier ce problème, puisqu'ils ne seront pas dispersés dans l'effluent et pourront être extraits facilement.

Au cours de cette étude nous nous sommes attachés à maîtriser la préparation de tous les adsorbants et leur encapsulation par l'alginate de calcium, à caractériser leurs propriétés physiques et chimiques, et à étudier leur efficacité vis-à-vis de l'adsorption de molécules organiques. En particulier, nous avons comparé les capacités d'adsorption de nos matériaux composite à ceux des matériaux non encapsulés et à d'autres matériaux préparés par d'autres chercheurs à partir de la biomasse.

Cette thèse est divisée en cinq parties. Dans le chapitre I, nous présentons le contexte dans lequel est effectué ce travail, nous présentons une étude bibliographique. Les matériaux et méthodes classiquement utilisés pour la dépollution sont rappelés.

Dans le chapitre II, la préparation des différents matériaux employés sont décrites. Les techniques expérimentales utilisées ainsi que les protocoles de préparation des échantillons sont détaillés, de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Dans le chapitre III, nous décrivons la caractérisation chimique et physique de tous nos matériaux.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de l'adsorption en discontinu par les matériaux préparés, de deux colorants, le bleu de méthylène et le Crystal violet, servant de polluants modèles.

Le chapitre V est consacré à l'étude de l'adsorption en continu du colorant bleu de méthylène sur les billes de pelure de citron naturel et d'alginate.

Enfin, nous exposons les conclusions de l'étude et les perspectives offertes par les résultats obtenus, notamment vis-à-vis d'une utilisation des billes d'adsorbants à une plus grande échelle.

Chapitre I
Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Problématique

Les industries du textile et de la tannerie sont les industries qui consomment le plus d'eau. Après leurs activités, les quantités d'eau résiduaire qu'elles rejettent sont très importantes ce qui génère une pollution sévère des eaux. Selon un rapport publié en 2000 par la Fédération des Industries du Textile, la consommation de colorants de ce secteur en Algérie dépasse les 4012 tonnes annuellement, la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 16356 tonnes/an (*Bouafia, 2010*). Les eaux de rejets de l'industrie du textile sont devenues de vrais problèmes de santé et environnementaux car non seulement ils rendent les milieux aquatiques inesthétiques et dangereux, mais polluent d'une façon certaine l'eau de consommation. Avant leurs rejets dans les milieux récepteurs, les effluents textiles doivent être traités.

Le charbon actif industriel est le matériau le plus utilisé dans le procédé d'adsorption pour traiter les eaux des industries de colorants. Le procédé d'adsorption est un procédé très facile, très efficace et pourrait être économiquement très rentable si le charbon actif industriel pouvait être remplacé par d'autres adsorbants efficaces et moins coûteux. L'important progrès réalisé dans le traitement des eaux qui comporte l'adaptation de nouvelles matières, l'amélioration des techniques et des procédés de purification des eaux a conduit à l'exploitation de nouveaux matériaux adsorbants respectueux de l'environnement (bio-adsorbants, bio polymères...).

La biomasse représente un choix judicieux pour contrer l'utilisation effrénée du charbon actif dans le traitement des eaux résiduaires. Les activités agroalimentaires génèrent des volumes considérables de déchets, dont il faut disposer d'une manière intelligente afin de préserver l'environnement d'une part et de valoriser cette biomasse d'autre part.

Compte tenu de ces deux problèmes, environnemental et économique, ce travail a pour but la préparation d'adsorbants peu coûteux, efficaces, dont la source est un produit naturel, non polluant et respectueux de l'environnement : la principale source est la pelure de citron et la deuxième est la bentonite. Environ 30 millions de tonnes d'agrumes sont traitées industriellement pour la production de jus. La perte en pelures de citron représente pratiquement 50% de la masse humide du fruit. Donc le but essentiel est la valorisation de ces pelures de citron (*Choi et al., 2015*).

La pelure de citron est un résidu lignocellulosique attrayant pour la production du bioéthanol dû à sa richesse en hydrates de carbone et le bas contenu de lignine (*John et al.,*

2017). Aussi, le travail de cette thèse a été fait pour explorer la possibilité d'utilisation de pelures de citron comme précurseur pour la préparation d'adsorbants pour l'élimination des polluants du milieu aqueux.

I.2 Matériaux adsorbants

I.2.1 Résidus lignocellulosiques ou bioadsorbants

Les matériaux lignocellulosiques sont principalement générés dans les activités agricoles, de sorte qu'ils sont parfois aussi appelés déchets ou résidus agricoles. Ces déchets proviennent de différentes parties des matières végétales, comme les tiges, les feuilles, les racines, les écorces de fruits, qui sont principalement formés par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les matériaux lignocellulosiques offrent de fortes forces d'attraction d'ions en raison de leur teneur élevée en groupes hydroxyles (*Galves, 2016*). Il existe sur la surface de ces matériaux lignocellulosiques d'autres groupes fonctionnels tels que les amines, les amides, les carboxyles, les esters, les alcools, les carbonyles et les groupes soufrés qui se lient aux ions par substitution d'ions hydrogène (échange d'ions) ou par adsorption. En raison de leur grande richesse en groupes fonctionnels, les matériaux lignocellulosiques sont présentés comme des matériaux très potentiels dans l'élimination des colorants du milieu aqueux.

La production du citron à l'échelle mondiale a augmenté énormément pendant les dernières années. Les données statistiques de l'Organisation de nourriture et d'agriculture des Nations Unies (FAOSTAT) indiquent que la production mondiale d'agrumes en 2010 était de plus de 100 millions de tonnes (*Huang et al., 2014*). Une quantité importante de pelures de citron est produite par la consommation de ces agrumes.

La surface totale de production d'agrumes en Algérie est égale à 45040 ha soit une production de 453556 tonnes/mètre. Cette surface d'agrumiculture occupe 11% par rapport aux autres cultures fruitières avec une production de 27%. Le citron occupe une surface de 2800 ha avec une production de 6.2% parmi les variétés fruitières (*Kerboua, 2002*).

Jusqu'ici, la majorité des pelures de citron sont toujours déposées et simplement brûlées puis employées en tant que matière première pour l'extraction de substances actives, ce qui cause une pollution environnementale sérieuse et un gaspillage de ressources. Pour ces raisons, il est fortement souhaitable de développer des matières vertes et économiques afin de valoriser les pelures de citron en les employant dans divers secteurs : l'alimentation animale, production de carburants ainsi que la fabrication de bio-adsorbants pour le traitement des eaux résiduelles.

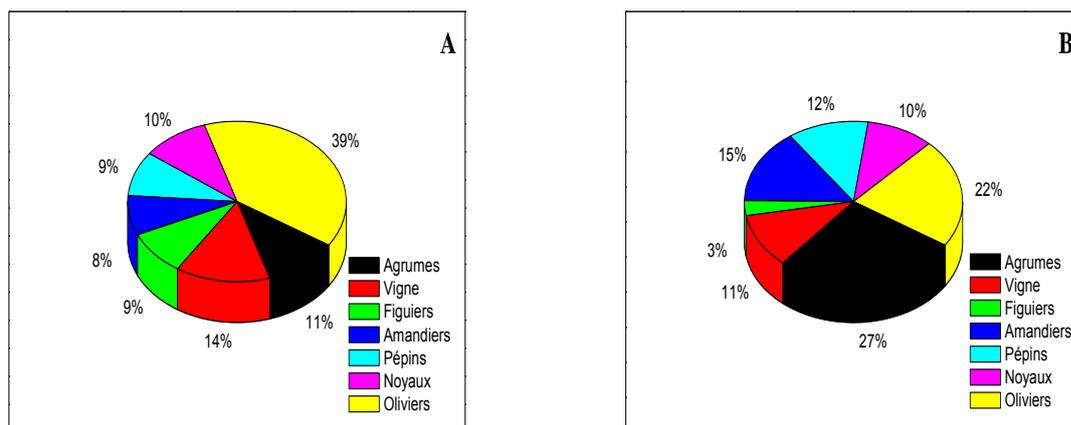


Figure I.1. Surface (A) et production (B) des agrumes par rapport aux autres espèces en Algérie (Kerboua, 2002).

I.2.2 Les argiles cationiques : la bentonite

Les argiles se présentent sous forme de minéraux argileux de particules très fines (< 2µm) selon Bouras, 2003. Elles se constituent de feuillets de silicates où chaque feuillet est formé soit d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique accolées, soit de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. Les couches tétraédriques ou octaédriques sont formées respectivement de tétraèdres ou d'octaèdres disposés dans un plan. Le tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre lié à quatre atomes d'oxygènes occupant les sommets, d'autre part dans l'octaèdre un atome trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) est entouré de six atomes d'oxygènes ou de groupement hydroxydes (Anirudhan et Ramachandran, 2015). En tant que matière, la bentonite est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés comme les oxydes et les hydroxydes de silicium (le quartz et la cristobalite), de minéraux ferrifères (l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4), de carbonates (la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$), les oxydes et les hydroxydes d'aluminium (La gibbsite $Al(OH)_3$) et les matières organiques.

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (TOT). La couche tétraédrique est formée de tétraèdre Si^{4+} entouré de quatre anions O_2^- aux sommets. La couche octaédrique est constituée par Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupes hydroxyle OH^- (Lockham et Rossi, 1999).

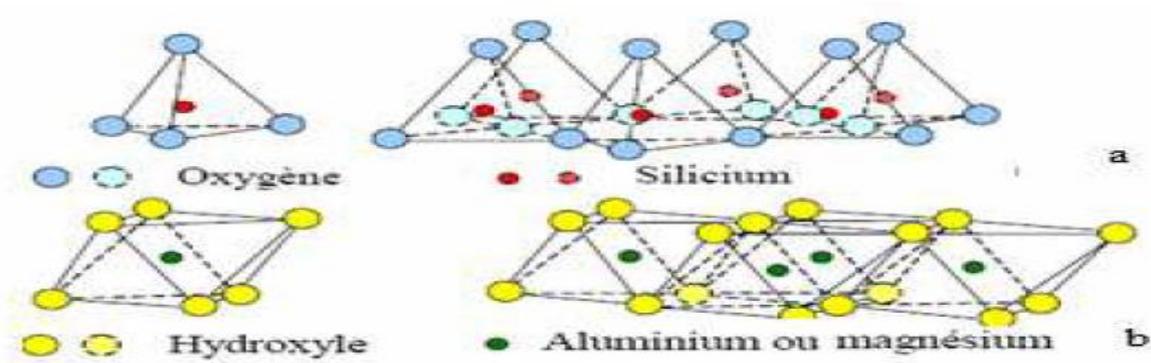


Figure I.2. Structure des couches tétraédriques et octaédriques constitutives des feuillets argileux (Boualla et Benziane, 2011).

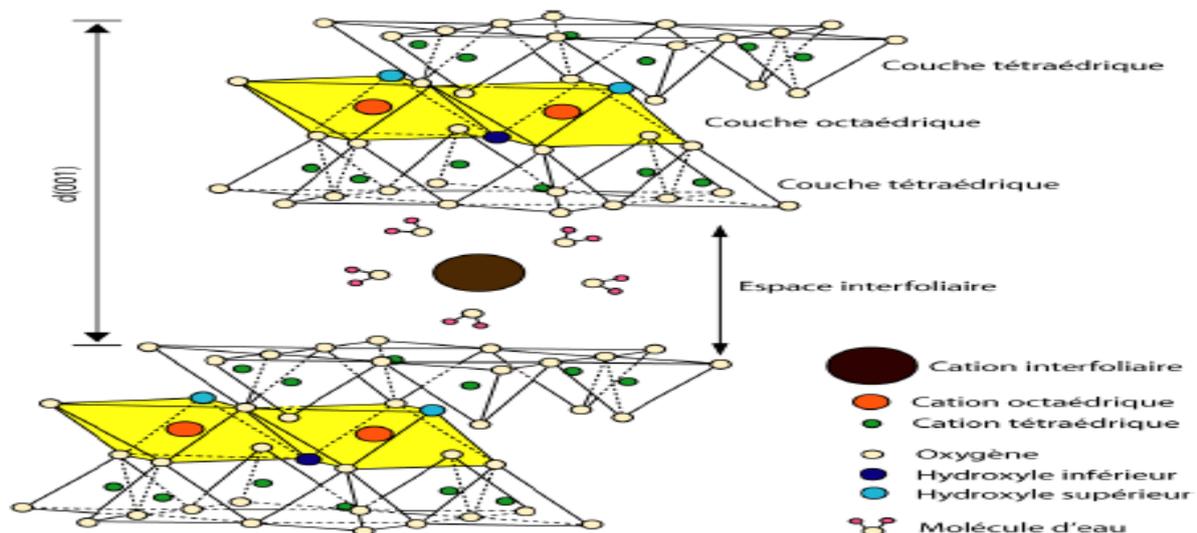


Figure I.3. Représentation Schématique de la structure d'une bentonite (Bouna, 2012).

I.2.2.1 Traitement de la bentonite : activation chimique

Afin d'améliorer son affinité vis-à-vis de certaines molécules, il a été judicieux de traiter la bentonite avec un acide. Le traitement acide de la bentonite provoque des changements au niveau de sa structure. Le mécanisme le plus important dans l'activation de la bentonite par un acide est l'échange des cations interfoliaires par des ions H^+ . Au cours du processus d'activation, une quantité considérable de cations a été remplacée par des cations d'hydrogène, ce qui augmente ses sites d'adsorption. De plus l'attaque par un acide fort dans des conditions adéquates, provoque une dissolution partielle ou totale selon la sévérité du traitement, de certains cations comme le fer. Le largage du fer en solution laisse des vacances

qui permettront à d'autres cations de s'y loger. Ces transformations dans la bentonite donnent aussi lieu à des changements significatifs dans la capacité d'échange cationique (CEC). Plusieurs chercheurs ont étudié l'activation des bentonites comme *Christidis et al., 1997* qui ont défini l'activation comme un traitement chimique ou physique qu'on applique sur certains types d'argiles. Le but était de développer leur capacité à adsorber les matières colorantes et les impuretés des huiles en solutions.

D'après *Daglioglu et al., 2002*, le terme activation signifie la réactivité chimique et physico-chimique, l'augmentation de la réactivité résulte de l'augmentation de la surface du solide.

Francisco et al., 2001 ont démontré que l'activation de la bentonite par l'acide est une importante étape car elle permet d'augmenter la surface spécifique à cause de la décomposition partielle de sa structure.

I.2.3 Le charbon actif industriel

Le charbon actif est un matériau largement utilisé dans de différents domaines domestiques et industriels surtout dans le domaine de l'épuration des eaux usées en raison de ses multiples propriétés physico-chimiques tels que la porosité, la surface spécifique et les groupements fonctionnels de sa surface. Ces propriétés varient suivant le matériau de base utilisé (précurseur) et les conditions opératoires de préparation du charbon actif (activation chimique ou physique, température de carbonisation...).

La granulométrie du charbon actif est un paramètre très important et joue un rôle optimal dans le processus d'adsorption. En principe il existe des charbons actifs en poudre qui sont formés de particules dont la taille moyenne est inférieure à 0.18 mm et des charbons actifs en grain dont la taille moyenne de la particule est inférieure à 0.6 mm.

Les résidus de l'agriculture sont les matières de base les plus utilisées dans la préparation du charbon actif. Nombreux auteurs ont étudié la préparation du charbon actif à partir de différentes matières premières pour les utiliser comme adsorbants efficaces vis-à-vis les polluants susceptibles d'être présents dans les milieux aqueux (*Ahmad et al., 2014; Fernandez et al., 2014; 2015*).

I.2.3.1 Structure chimique du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques. L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences,

notamment par la disposition des couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant (Slasli, 2002).

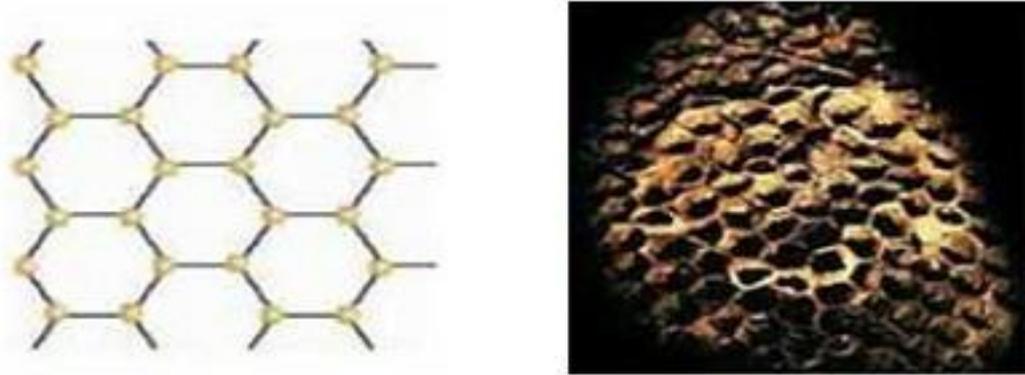


Figure I.4. Structure du charbon actif.

I.2.4 L'alginat

L'alginat est un polysaccharide produit par les algues brunes et les bactéries. L'acide alginique a été découvert, extrait et fait breveter la première fois par Stanford (1881). Le polysaccharide a été identifié comme composant structural des algues brunes marines, où il constitue jusqu'à 40% de la matière sèche et se produit principalement dans le mucilage intercellulaire. L'extraction de l'alginat des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans les sels de cations monovalents tels que le sodium Na^+ ou le potassium K^+ . Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et sa séparation des autres composants (Rocher, 2008).

I.2.4.1 Structure chimique de l'alginat

Les alginates appartiennent aux exopolysaccharides. Les alginates sont des copolymères binaires linéaires dont les monomères l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G), sont liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4). Les motifs M et G sont organisés en blocs, formant ainsi des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginat.

Comme présenté sur la figure I.5, ces blocs forment des régions homopolymériques de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG). Une hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement peut permettre de séparer ces blocs (*Huang et al., 1965*).

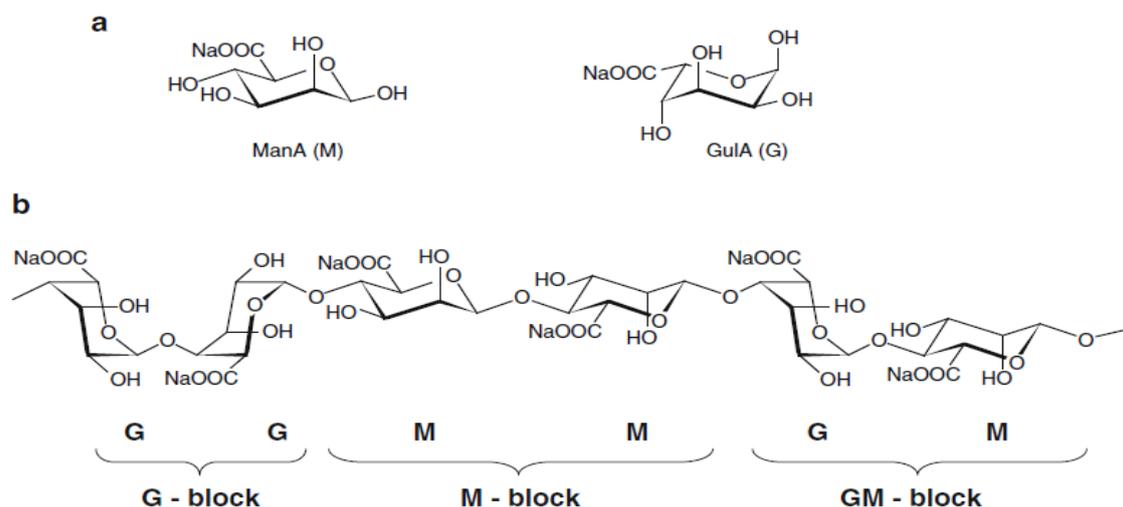


Figure I.5. Représentation de la structure chimique de l'alginate. (a) La conformation de β -D-mannuronique acide (M) et la conformation de α -L-gulonique acide (G). (b) la composition des blocs de l'alginate avec G-bloc, M-bloc, et MG-blocs (*Rehm, 2009*).

I.2.4.2 Propriétés physico-chimiques de l'alginate de sodium

➤ Solubilité de l'alginate de sodium

La solubilité de l'alginate de sodium dépend de plusieurs facteurs comme la nature du sel, la présence des ions et le pH de la solution (*Rehm, 2009*). L'addition des sels, tels que le potassium, le chlorure, défavorisera progressivement la solubilité de la chaîne d'alginate, menant par la suite à la séparation en phase. Cet effet de salage peut être efficacement employé pour le fractionnement des alginates. En outre, la présence des ions pourraient avoir un fort effet (négatif) sur la cinétique de dissolution de l'alginate, puisqu'ils agissent en réduisant la différence du potentiel chimique de l'eau entre particule d'alginate et le liquide environnant.

➤ Gélification

La gélification est un phénomène qui résulte de l'association intermoléculaire. Le rôle des constituants mineurs est essentiel car ils permettent de modifier à la fois les propriétés

mécaniques et physiques du gel. Dans le cas des alginates, la gélification conduit à des textures très variées selon le nombre de jonctions entre les macromolécules. Toutefois, elle ne peut se faire sans l'intervention de réactifs susceptibles de neutraliser les charges répulsives des carboxylates. La structure du gel produit une résistance au cisaillement et cette viscosité des alginates dépend de plusieurs facteurs tels que le degré de polymérisation, la concentration, la température, le pH et la présence des ions bi ou trivalents. Globalement, la viscosité croît rapidement, à la fois, avec la concentration et avec la longueur de la molécule et diminue rapidement avec l'augmentation de la température (Ely, 2010).

I.2.5 Les matériaux composites

Les différents matériaux adsorbants que nous avons présentés ont des avantages et des inconvénients. Des matériaux composites rassemblant différents types d'adsorbants sont préparés de façon à compenser les limitations d'emploi d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. On peut par exemple réaliser un matériau composite en combinant un matériau ayant une grande surface spécifique et une grande porosité avec un autre matériau ayant d'importantes fonctions de surface ou un matériau organophile. Ce mélange aboutit à un matériau de meilleure capacité d'adsorption et une grande affinité pour un bon nombre de molécules.

I.3 Les adsorbats : les colorants

I.3.1 Généralités

L'industrie textile contient des centaines de colorants, la majorité d'entre eux sont toxiques. Ils génèrent une pollution grave et difficile à contrôler. Un colorant est une matière ayant la propriété de colorer une autre sur laquelle elle se fixe. L'intensité de la couleur est due à l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense (Barka, 2008).

Le Tableau I.1 donne les groupements chromophores. L'atome du chromogène peut changer la couleur ou bien augmenter son intensité due au chromophore. Ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des entités à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les combinaisons d'orbitales moléculaires sont un moyen pour différencier les colorants les uns des autres. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Djabbar, 2013).

Tableau I.1 Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (*Bizani, 2006, Chebli, 2011*).

Groupement chromophores	Groupement auxochromes
N=N : groupe azoïque	NH ₂ : Amino
N=O : groupe nitroso	NHCH ₃ : Methylamino
C=O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH ₃) ₂ : Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH : Hydroxyle
C=S : groupe thio carbonyle	OR : Alkoxyl
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

I.3.2 Colorants cationiques choisis pour cette étude

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à deux colorants cationiques appartenant à des familles différentes qui sont le bleu de méthylène et le Crystal violet.

Le choix a été fait sur deux bases : la première est la forte présence des molécules dans les eaux résiduaires et la deuxième est la facilité de leur dosage dans l'eau.

I.3.2.1 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans différents domaines tel que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants pour la teinture du coton, du bois et du papier... (*Uddin et al., 2009*).

Il est utilisé comme modèle contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable (*Fu et al., 2015*). L'usage de ce composé comprend :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Il accélère la réduction des méthémoglobines.
- Un antiseptique, un antirhumatismal (*Dutta et al., 2001*).
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses (*Sukumaran et Ramanliangam, 2001*).

Les données toxicologiques révèlent que l'utilisation du bleu de méthylène n'as aucun danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament (*Rafatullah et al., 2010*), tant que la dose ne dépasse pas 7 mg/kg.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a quand même un effet nocif sur les organismes vivants par sa présence dans les eaux à long terme. Il peut causer des

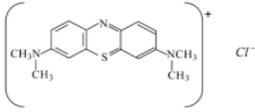
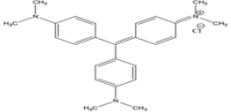
douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même une coloration de la peau si la dose est trop élevée (Danel et Barriot, 1999).

I.3.2.2 Le Crystal Violet

Le Crystal Violet est un colorant cationique synthétique. On l'appelle également Basic Violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10B. Il appartient au groupe des triarylméthanés. Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier (Adak et al., 2005).

Le Crystal violet est toxique et peut être absorbé à travers la peau provoquant une irritation. Il est nocif par inhalation et ingestion. Dans les cas extrêmes, peut conduire à une insuffisance rénale, irritation sévère des yeux conduisant à la cécité permanente et au cancer (Ahmad, 2009; Oladipo et Gazi, 2014). Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est d'une grande importance.

Tableau I.2 Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et du Crystal violet.

Dénomination	Bleu de méthylène (Bagane et Guiza, 2000)	Crystal violet (Mittal et al., 2010)
	Chlorure de	chlorure de
Appellation chimique	tétraméthylthionine	méthylrosaniline
	Bleu Basic 9	Basic violet 3
Famille	Colorant basique	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Structure		
Masse molaire (g/mol)	319.85	407.98
Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)	40	4
Point de fusion (°C)	180	215
Pureté (%)	≥ 85	≥ 90
pH	6.5	5.9
λ_{max} (nm)	664	590

I.4 Méthodes de dépollution

Les méthodes d'élimination des polluants varient suivant les substances ciblées (ions métalliques, substances organiques), taille des particules, le mode d'élimination des effluents (continu ou en batch) et la nature finale des solutions et substances cibles, (boues solides, solutions très concentrées, particules saturées en polluants).

L'élimination des colorants a été largement étudiée par divers méthodes, biologiques (traitements aérobie et anaérobie) (*Venceslau et al., 1994*), physique comme la coagulation (*Canizares et al., 2006; Kuppusamy et al., 2017*), l'ultrafiltration (*Crini et al., 2014; Oun et al., 2017*), la photocatalyse (*Khataee et al., 2012 a-c; Razaee et al., 2012*) et autres.

Malheureusement, toutes ces méthodes ont un coût élevé ce qui a encouragé l'utilisation de l'adsorption qui semble être moins onéreuse, plus facile et plus efficace (*Aboul-Hrouz et al., 2014; Djilani et al., 2015; Soleimani et al., 2018*).

I.5 L'adsorption en tant que processus d'élimination des colorants

Parmi tous les processus d'élimination des polluants en particulier les colorants, l'adsorption sélective et non sélective a fait l'objet de plusieurs études. Elle a été appliquée largement dans l'élimination des différents polluants. Actuellement, la recherche de matériaux plus innovants, plus efficaces et moins polluants est le but essentiel des chercheurs du monde entier. L'alginate, le chitosan (*Chen et al., 2014; Peng et al., 2015*), les biomatériaux issus de déchets de l'agriculture comme la pelure du citron (*Bhatnagar et al., 2010*), le marc de café (*Kyzas et al., 2012*), la pelure de pomme (*Suárez-García et al., 2001*), les noyaux de dates (*Ahmed et Dhedan, 2012*) et les noyaux d'abricot (*Yunus, 2006*)... avec un pourcentage élevé de carbone peuvent être employés comme précurseurs pour la production de charbon actif.

Ces précurseurs sont moins chers et renouvelables comparés au charbon actif industriel (*Chen et al., 2003; Cazetta et al., 2011; Aguiar et al., 2015*).

I.5.1 L'adsorption des colorants sur les bio-adsorbants (pelure de citron)

Le potentiel d'adsorption des pelures de citron a été examiné pour la rétention des polluants organiques et inorganiques. Les pelures de citron semblent être des adsorbants très efficaces de métaux lourds, de colorants et de substances phénoliques en raison de l'existence de pectines, celluloses...

Plusieurs études ont été publiées en ce qui concerne la rétention de différents types de colorants. *Hameed et al., 2008* ont testé les pelures de citron en tant qu'adsorbant pour l'élimination d'un colorant basique (bleu de méthylène) en système discontinu. Les données

d'équilibre ont été analysées à l'aide des modèles d'isotherme de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. En utilisant le modèle d'isotherme de Langmuir, ils ont trouvé que la capacité d'adsorption en monocouche était de 344,83 mg/g à 30 °C. Les analyses cinétiques ont été effectuées à l'aide du modèle du pseudo-premier ordre, pseudo deuxième-ordre et de la diffusion intra-particulaire. Ils ont constaté que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant obéissait au modèle de cinétique du pseudo-second-ordre.

L'adsorption de deux molécules de colorants anioniques, le méthyle orange et le rouge Congo sur la pelure de citron activée thermiquement à 500 °C pendant 1 heure en présence d'air a été étudiée par *Bhatnagar et al., 2009*. Les capacités d'adsorption pour les colorants ont été trouvées de 50,3 et 34,5 mg/g pour le méthyle orange et le rouge Congo, respectivement. Ils ont trouvés que les données d'adsorption à l'équilibre sont bien décrites par le modèle de Langmuir. Ils ont constatés que le système d'adsorption des colorants sur l'adsorbant est mieux décrit par le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.

Dutta et al., 2011, de leur côté se sont intéressés à l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) sur la pelure de citron activée par l'acide phosphorique. Ils ont étudié l'élimination du bleu de méthylène en faisant varier la taille des particules de la pelure de citron dans la gamme de 135–275 µm en fonction du temps et les autres paramètres comme la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH et la température restent constants. Ils ont trouvé que le pourcentage d'élimination du colorant est pratiquement identique et varie légèrement de 87,98% à 90,53% pour toutes les tailles des particules. Ces résultats obtenus sont attribués à la résistance au transfert de masse dans l'adsorbant (négligeable) dans la gamme de tailles de particules étudiées.

Shakoor et Abu Nasar, 2016, ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur la pelure de citron purifiée. L'adsorption a été faite en système discontinu. Les résultats se sont révélés mieux représentés par l'isotherme d'adsorption de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale pour une monocouche de 227,3 mg/g. Les résultats ont été aussi analysés en utilisant différents modèles de cinétique. Ils ont trouvé que le modèle de pseudo-second ordre décrit très bien la cinétique d'adsorption.

I.5.2 Adsorption des colorants sur la bentonite

La bentonite purifiée ou non, modifiée (activée ou organophile) est considérée comme un des meilleurs adsorbants naturels. A travers les différents résultats donnés en littérature, la bentonite peut par un échange cationique adsorber les colorants cationiques particulièrement

ceux de petites tailles et les métaux. En modifiant sa surface d'hydrophile à organophile, elle peut également adsorber des molécules organiques avec une grande capacité de rétention.

Une étude menée par *Bagane et Guiza, 2000*, sur l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) par un matériau argileux naturel sans prétraitement a montré que la capacité maximale d'adsorption du colorant pour un pH de 6.3 est de 300 mg/g à 20 °C. Ceci montre l'efficacité de la bentonite comme adsorbant de cations même à l'état naturel sans aucun traitement préalable.

Wei et al., 2009, ont aussi étudié l'adsorption du Crystal violet (CV) sur deux types de bentonite obtenues de Hebei Mongolie noté HB-Bt et une autre aussi de la région d'Inner Mongolie nommée NM-Bt ayant des valeurs CEC de 76 et 106 méq/100g, respectivement. L'étude a montré que la bentonite était plus efficace dans l'adsorption du CV que le charbon actif. Les quantités maximales d'adsorption atteintes sont de 800 mg/g pour NM-Bt et de 500 mg/g pour HB-Bt. Les quantités de CV adsorbées étaient d'environ 187% et 169% des CEC de NM-Bt et de HB-Bt.

L'adsorption d'un colorant anionique (Reactive red 120) sur une bentonite naturel non-traitée (*Errais et al., 2011*), montre que l'adsorption est dépendante de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration initiale du colorant, le pH initial, la force ionique et la température de la solution. Selon ces expériences, l'élimination maximale a été observée après 80 à 100 mn.

Les résultats ont montré que le pH acide est favorable à l'adsorption des colorants et à la physisorption sur les bords des particules d'argile, qui semblent jouer un rôle majeur dans le processus d'adsorption

I.5.3 Adsorption des polluants (colorants) sur le charbon actif

Le charbon actif est un adsorbant efficace et déjà largement utilisé pour l'élimination de polluants organiques et inorganiques. Sa grande surface spécifique, sa porosité lui confère une grande capacité de rétention de différentes molécules.

Auta et Hameed., 2011, ont préparé un charbon actif à base de thé par activation chimique utilisant l'acétate de potassium. Le charbon obtenu a été testé dans l'adsorption du colorant Acid Blue 25 (AB25). L'étude de l'adsorption a été réalisée en tenant compte de différents facteurs tels que la concentration initiale du colorant, la température, le temps de contact et le pH initial. La monocouche maximale du charbon actif était de 203,34 mg/g. Le charbon actif a éliminé à 97,88% le colorant AB25.

Une étude menée par *Berrios et al., 2012* dans l'élimination du bleu de méthylène par un charbon actif préparé à partir des noyaux d'olive a montré que les isothermes d'adsorption sont de type III correspondant à une adsorption physique en multicouche. Les données d'équilibre pour l'adsorption du bleu de méthylène ont montré un bon ajustement à l'équation de Freundlich. Les résultats ont indiqué que le charbon actif à base de noyaux d'olive pourrait être utilisé comme une alternative peu coûteuse au charbon actif commercial pour l'élimination des composés organiques des eaux usées.

Attouti et al., 2013 ont préparé un charbon actif à base d'algues marines *Ulva lactuca* (ULV-AC) et un charbon actif à base de *Systoceira stricta* (SYS-AC). Ils les ont appliqués comme adsorbants potentiels pour l'élimination des colorants cationiques dangereux. Les deux algues ont été oxydées en surface par de l'acide phosphorique et activées ensuite à l'air à 600 °C pendant 3 heures. Les paramètres d'adsorption des colorants tels que le pH de la solution, le temps de contact, la masse d'adsorbant, la température et la force ionique ont été mesurés dans des expériences en mode discontinu. Les capacités d'adsorption ont été trouvées égales à 400 et 526 mg/g pour le vert Malachite et la Safranine O du SYS-AC et ULV-AC.

I.5.4 Adsorption des polluants sur l'alginate

Les billes d'alginate semblent être des adsorbants très efficaces vis-à-vis de plusieurs polluants cationiques. Beaucoup de travaux ont été réalisés dans l'adsorption sur les billes d'alginate pur.

Cataldo et al., 2013, ont étudié l'adsorption de deux métaux le cadmium (Cd) et le cuivre (Cu) en système batch à pH 5.5 et une température ambiante sur les billes d'alginate pur. Les capacités maximales de l'adsorption du cadmium et du cuivre trouvées sur les billes d'alginate de calcium sont de 0.63 et 0.73 $\mu\text{mol/g}$ respectivement.

Alcantara et al., 2014, ont préparé des billes d'alginate pour l'élimination de deux métaux, (le plomb et le cuivre), les billes d'alginate montrent une très grande efficacité dans l'élimination des métaux avec des capacités maximales d'adsorption sont de 425 et 75 mg/g pour le plomb et le cuivre, respectivement.

I.5.5 Adsorption des colorants sur les billes biomatériaux-alginate (adsorbants composites)

Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, des matériaux composites rassemblant différents types d'adsorbants sont préparés de façon à compenser les limitations d'emploi d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. L'encapsulation de matériaux dans de l'alginate présente plusieurs avantages. Elle permet d'obtenir un matériau composite (ex :

pelure de citron + alginate, charbon actif + alginate ou...) dont la capacité d'élimination de certains polluants est améliorée, et aussi d'obtenir des billes de composites qui seront mieux maîtrisées en adsorption continue ou discontinue. Il est aussi plus facile de régénérer des billes d'adsorbant qu'un adsorbant en poudre, de plus il est plus facile de séparer les billes d'adsorbants du milieu aqueux.

Jung et al., 2016 ont préparé des composites de charbon actif granulaire préparé à partir du résidu de café encapsulé dans de l'alginate pour l'élimination de l'acide orange 7 (AO7) et le bleu de méthylène (MB) des milieux aqueux. Le processus d'adsorption des colorants est fortement influencé par le pH et essentiellement indépendant des effets ioniques. La cinétique d'adsorption était décrite d'une manière satisfaisante par le modèle de la diffusion dans les pores. L'isotherme d'équilibre et la chaleur de l'adsorption indiquent que ces composites possèdent une surface énergétiquement hétérogène et fonctionnent par l'intermédiaire du processus endothermique. Les capacités maximum d'adsorption de l'acide orange 7 à pH 3,0 et du bleu de méthylène à pH 11,0 étaient de 665,9 et 986,8 mg/g à 30 °C, respectivement. Les essais de régénération ont confirmé que les composites offrent des possibilités intéressantes prometteuses dans leur réutilisabilité, montrant l'efficacité l'élimination de plus de 80 % même après sept cycles consécutifs d'utilisation.

Une étude très récente a été menée par *Derafa et al., 2019* sur l'élimination du Crystal violet du milieu aqueux par des billes composites dérivées de la poudre de feuilles d'*Urtica Dioica* encapsulées avec de l'alginate de calcium. Les billes composites ont montré plus de 90% d'élimination du colorant en 6h. Les données d'adsorption à l'équilibre correspondent à l'isotherme de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 1107 mg/g. Le processus d'adsorption est spontané, physique et endothermique.

I.5.6 Adsorption des colorants sur les billes composite bentonite-alginate

Plusieurs études d'adsorption des colorants sur les billes d'argile et d'alginate ont été publiées. *Wang et al., 2013* ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes composites du mélange illite/smectite encapsulée dans l'alginate de calcium. Ils ont constaté que les nanocomposites préparés peuvent rapidement adsorber le bleu de méthylène avec une capacité d'adsorption de 1843 mg/g. L'isotherme et la cinétique ont été bien décrites par le modèle isotherme de Langmuir et le pseudo-second ordre, respectivement.

Djebri et al., 2016 ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes d'argile activée organophile-alginate en système batch. L'étude de l'élimination du bleu de méthylène a été examinée en fonction de la concentration initiale, du temps de contact, du pH et de la

température. Les résultats ont montré une capacité maximum d'adsorption du bleu de méthylène sur le composite de 799.43 mg/g à 25 °C. Les études thermodynamiques ont montré la nature spontanée et endothermique du processus global d'adsorption. Les essais d'adsorption-désorption du bleu de méthylène ont montré l'efficacité importante du composite après six cycles, elle passe de 95 à 89.7% ces résultats ont montrés que l'adsorbant est très efficace pour l'élimination des colorants basiques du milieu aqueux.

Belhouchat et al., 2017 ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène et du méthyle orange sur les billes d'argile activée organophile-alginate avec différents rapport d'argile/alginate. Ils ont trouvé que le rapport 1/1 donne les meilleurs résultats pour le bleu de méthylène tandis que le rapport 3/1 est le meilleur dans le cas du méthyle orange. Les capacités d'adsorption maximales du bleu de méthylène et du méthyle orange sont de 769 mg/g et 116 mg/g respectivement pour le rapport 1/1 et 3/1 des composites. L'adsorption du méthyle orange est due à l'organophylisation de la bentonite.

Oussalah et al., 2019 ont préparé des billes composites à base d'alginate de calcium encapsulant l'argile naturelle à différents rapports argile/alginate (Bent/A : 1/1, 1/2, et 1/3) pour la rétention d'un colorant cationique bleu de méthylène (BM) et un colorant anionique rouge Congo (RC) des milieux aqueux. L'adsorption du bleu de méthylène et du rouge Congo a été étudiée selon différents paramètres. Les résultats ont montré que les isothermes étaient bien décrites par le modèle de Langmuir qui justifie l'adsorption en monocouche. Les capacités d'adsorption du BM sur les billes 1/1 et du RC sur les billes 1/3 étaient respectivement de 1171 et 96 mg/g. L'adsorption du BM et du CR sur les billes étaient respectivement endothermique et exothermique. Une étude de régénération a montré que les colorants étaient bien désorbés avec un pourcentage de 99,65 % et un pourcentage de 86,2 % pour la désorption du BM et du RC dans le premier cycle. Les composites hybrides alginate-bentonite sont économiques, efficaces et peuvent être régénérés facilement pour une grande variété de colorants.

I.5.7 Adsorption des colorants sur les billes charbon actif-alginate

Malgré que le charbon actif soit un adsorbant de grande qualité, pour le rendre adsorbant d'une grande variété de polluants, il est toujours judicieux de le mélanger à d'autres adsorbants comme la bentonite, ou un biomatériau comme la pelure de citron. Sa régénération est très difficile lorsqu'il est sous forme de poudre fine. Il est plutôt intéressant de le transformer en billes en l'encapsulant, en mélange ou seul, avec l'alginate.

Benhouria et al., 2015 ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes mixtes d'argile et de charbon actif de type Darco en mode discontinu, en fonction de différents paramètres comme la concentration initiale, le temps de contact, l'effet du pH et de la température. C'est un travail qui a donné de meilleures qualités au nouvel adsorbant en améliorant la capacité d'adsorption de la bentonite seule et du charbon actif seul. L'étude de la régénération de l'adsorbant a gardé plus de 70 % de sa capacité d'adsorption après six cycles d'adsorption-désorption.

Boukhalfa et al., 2019 ont synthétisé des billes composites de charbon actif nano tube fonctionnalisés par l'alginate magnétique (A-F-Fe₂O₃) à l'aide de nanoparticules de maghémite enrobées de citrate (γ-Fe₂O₃). Les billes d'A-F-Fe₂O₃ ont montré une meilleure performance d'élimination du bleu de méthylène avec une capacité maximale d'adsorption en monocouche de 905,5 mg/g. Les billes présentaient une grande stabilité de la capacité d'adsorption du BM dans un grand domaine de pH. Les données cinétiques d'adsorption ont suivi le modèle de la diffusion intraparticulaire. Ils ont également trouvés que l'adsorbant est régénérable par l'utilisation de cinq agents de désorption différents. Les résultats révèlent que les billes magnétiques de A-F-Fe₂O₃ représentent un adsorbant idéal et rentable pour une application à grande échelle, car elles ont montré une haute affinité et une capacité de réutilisation pour l'élimination du colorant bleu de méthylène et une grande facilité de séparation après le traitement.

Chapitre II
Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1 Introduction

Le présent chapitre comporte des points importants tels que:

- Les différents protocoles de préparation des matériaux étudiés et testés dans l'adsorption des colorants.
- La présentation des techniques analytiques utilisées pour identifier et connaître les matériaux adsorbants, telles que l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge à Transformateur de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET) pour déterminer la surface spécifique et la porosité des adsorbants, la microscopie électronique à balayage (MEB), les fonctions de surface et les points isoélectriques.
- Présentation de l'outil essentiel de l'analyse des solutions : la spectroscopie UV visible.
- Les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption des colorants sur les différents adsorbants en système batch et en lit fixe : détermination des concentrations des colorants (concentration initiale et résiduelle), des quantités adsorbées, présentation aussi des protocoles de calcul de variables intervenant dans l'étude de l'adsorption.

II.2 Réactifs et matériaux précurseurs

L'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide acétique (CH_3COOH), l'alginate de sodium, le chlorure de calcium ($CaCl_2$) ont été fournis par Sigma-Aldrich Chemicals. Les colorants ont été achetés de R&M Chemicals.

Les matériaux précurseurs sont de trois sources principales : la biomasse (pelures de citron), l'argile, et le charbon actif industriel.

- La biomasse, pelures de citron ont été collectées localement. L'origine du fruit est la Mitidja (Algérie).
- L'argile utilisée est celle provenant du gisement de Maghnia (Ouest Algérien). C'est une argile de type bentonite ayant au minimum 70% de montmorillonite (fraction inférieure à 2 micromètres). Elle se présente sous forme d'une poudre grossière, légèrement verdâtre induite par la présence des ions métalliques de type Fe^{2+} à faible concentration.
- Le charbon actif commercial est un produit de type Darco 12-20 mesh fourni par Sigma-Aldrich. Il se présente sous la forme de grains dont le diamètre est de 0.3-0.5 mm. Sa surface spécifique est de $550 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle a été déterminée à partir de l'isotherme

d'adsorption de l'azote à 77K selon la méthode BET (*Bouchemal et Achour, 2007; Amimeur et al., 2012*).



Figure II.1. (A) Pelures de citron, (B) Bentonite du gisement de Maghnia, (C) Charbon actif industriel type Darco 12-20 mesh.

II.3 Préparation des adsorbants

II.3.1 Les adsorbants issus des pelures de citron

Les pelures de citron ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de la poussière, des substances accrochées au zeste, des odeurs jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage claire. Elles ont été séchées pendant 24 heures à une température de 50 °C dans une étuve. Ensuite, elles sont broyées et tamisées pour obtenir une poudre fine de (0.1mm de diamètre) nommée PCN.

Pour améliorer la surface spécifique et augmenter les sites actifs de cette poudre, elle a été traitée séparément par trois (03) acides : l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide acétique (CH_3COOH) avec la même procédure pour chaque traitement soit: 2 g de PCN ont été mélangé à la solution d'acide (phosphorique, acétique ou chlorhydrique) de 0,6 M dans un bécher de 50 mL. La suspension a été mélangée en utilisant

un agitateur magnétique à 150 tr/min pendant 30 minutes à la température ambiante, puis centrifugée et séparée du surnageant. Le produit obtenu (pelure de citron activée) est séché dans un four à 50 °C pendant 24 heures, puis on augmente la température d'étuve jusqu'à 120 °C maintenue pendant 90 minutes.

Les produits obtenus ont été lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée pour éliminer l'acide excessif jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage claire (test par 0.1M d'AgNO₃), puis séchés encore dans le four à 50 °C pendant 24 heures. Les échantillons de pelures de citron ont été nommés pelure de citron naturel (PCN), pelure de citron activée par l'acide phosphorique (PCAP), par l'acide acétique (PCAA) et par l'acide chlorhydrique (PCAC).

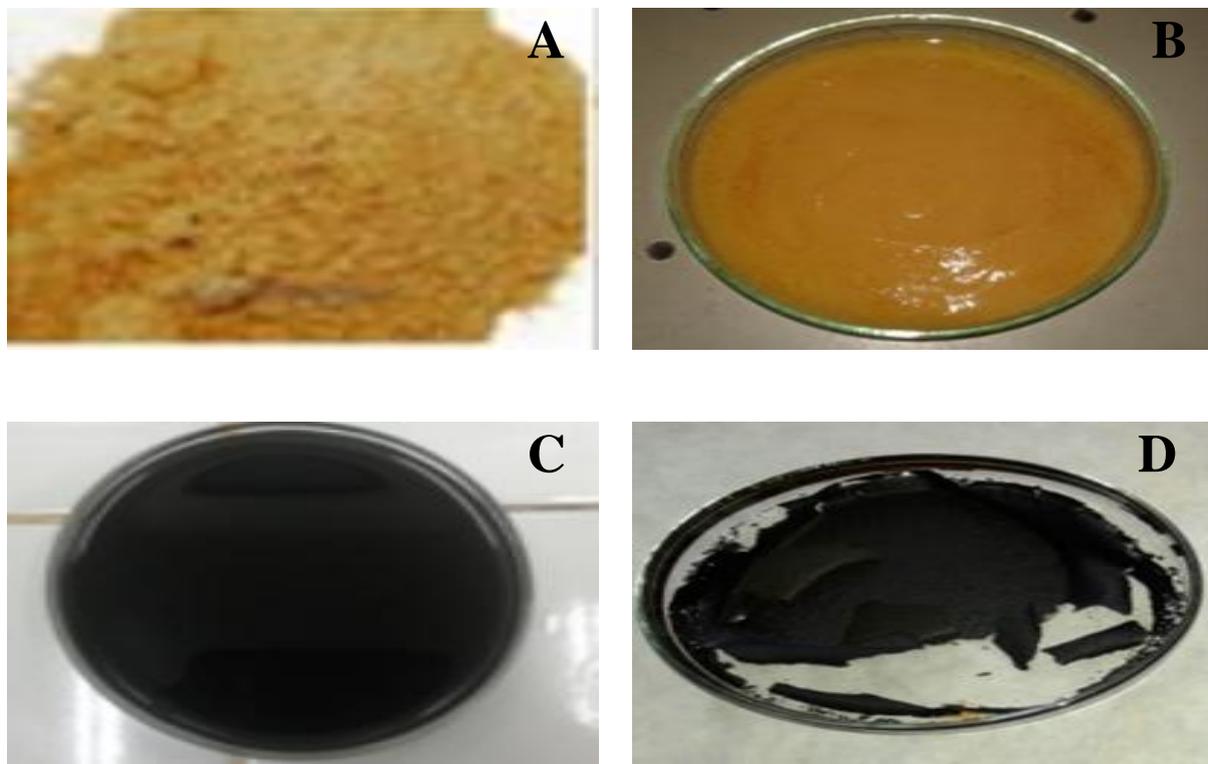


Figure II.2. A) Pelures de citron naturel, pelures de citrons activées par : B) acide acétique, C) Phosphorique, D) Chlorhydrique.

II.3.2 Préparation des billes d'alginate et des billes composites pelures de citron-alginate**II.3.2.1 Préparation des billes d'alginate**

Une synthèse par extrusion a été mise en œuvre. Une masse de 2g d'alginate de sodium est ajoutée à 100 mL d'eau distillée. La suspension est agitée jusqu'à la dissolution complète de l'alginate.

Pour la formulation des billes d'alginate, on fait tomber goutte à goutte cette suspension homogène à l'aide d'une burette dans 200 mL d'une solution de 4% de chlorure de calcium, sous agitation. 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 de billes de taille millimétrique ce qui permettra d'encapsuler facilement les différents matériaux envisagés. Le mélange billes d'alginate et solution de chlorure de calcium est laissé au repos pour un temps de maturation de 10h, durée largement suffisante pour une gélification complète. Cette méthode a été utilisée par plusieurs chercheurs comme *Ely et al., 2009 ; Benhouria et al., 2015 ; Belhouchat et al., 2017*.

Après maturation, les billes sont filtrées. La concentration en ions Ca^{2+} dans les billes est supérieure à la quantité nécessaire pour un échange avec les ions Na^+ initialement présents dans le mélange précurseur. 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. Une force ionique trop forte peut diminuer l'affinité des billes vis-à-vis de l'adsorption de polluants cationiques. Pour éliminer ces ions libres et diminuer la force ionique dans les billes, des lavages à l'eau distillée sont nécessaires. Nous avons lavé les billes plusieurs fois avec de l'eau distillée et le test négatif a été contrôlé par AgNO_3 . A la fin nous avons mesuré le pH des billes (pH entre 6 et 7). Les billes sont séchées à l'air libre et nommée (A).

II.3.2.2 Préparation des billes composites pelures de citron-alginate

Une masse de 2 g d'alginate de sodium est ajoutée à 100 mL d'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à sa solubilité, puis, 2, 4 et 8 g de poudre de pelures de citron sont alors ajoutés lentement dans la suspension maintenue sous agitation rapide. Le mélange poudre-alginate est ensuite introduit goutte à goutte à l'aide d'une burette dans 200 mL d'une solution de 4% de chlorure de calcium, sous agitation. Les billes obtenues avec des rapports en masse PCN, PCAP/alginate de calcium sont nommées PCN/A 1/1 (un seul rapport);

PCAP/A 1/1, PCAP/A 2/1 et PCAP/A 4/1 (soit 3 rapport de composites pour l'adsorbant PCAP).

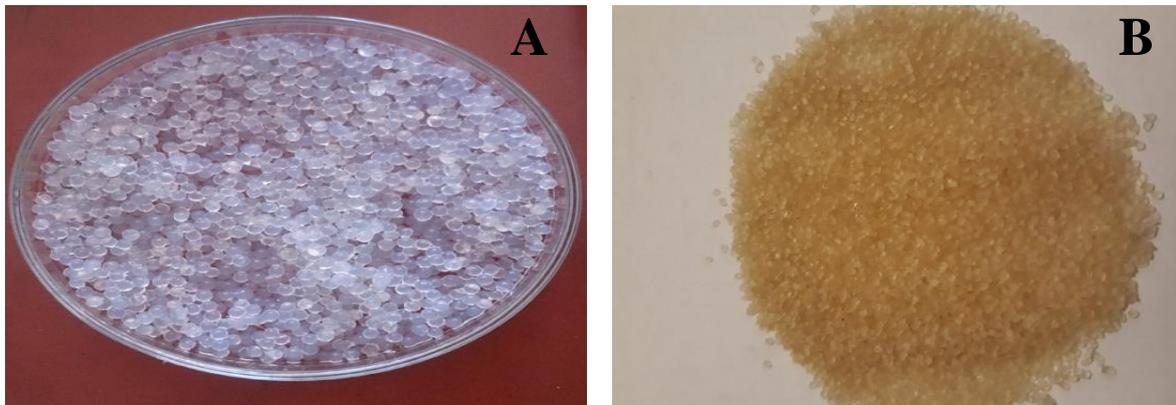


Figure II.3. Photos des billes d'alginate de calcium (A) billes humides, (B) billes sèches.

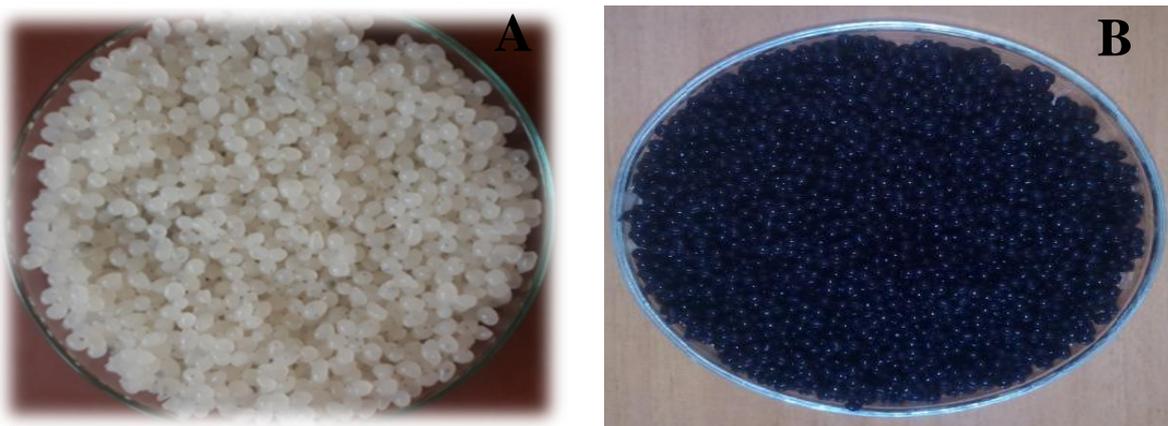


Figure II.4. Photos des billes humides: A) billes mixtes PCN/A 1/1, B) billes PCAP/A 1/1.

II.3.3 Préparation de la bentonite activée (BentA), des billes composites bentonite activée–alginate (BentA/A 1/1) et des billes composites charbon actif-alginate (CA/A 1/1)

Le protocole de préparation de la bentonite activée à l'acide sulfurique a été déjà évoqué dans plusieurs travaux du laboratoire LGPC (*Zaghouane-Boudiaf et Boutahala, 2011*). En bref, l'échantillon brut de bentonite a été lavé pour éliminer toutes les impuretés et les particules lourdes tels que le quartz, la cristobalite, les débris organiques etc. Le traitement par l' H_2SO_4 (1M) a été fait sous forte agitation à une température de 90°C , l'échantillon est ensuite lavé et séché.

Quant au protocole de préparation des billes composites bentonite activée–alginate (BentA/A 1/1) et billes composites charbon actif–alginate (CA/A 1/1), il est le même que celui décrit précédemment, sauf qu'on remplace les pelures de citron par la bentonite activée et le charbon actif à un rapport 1/1.

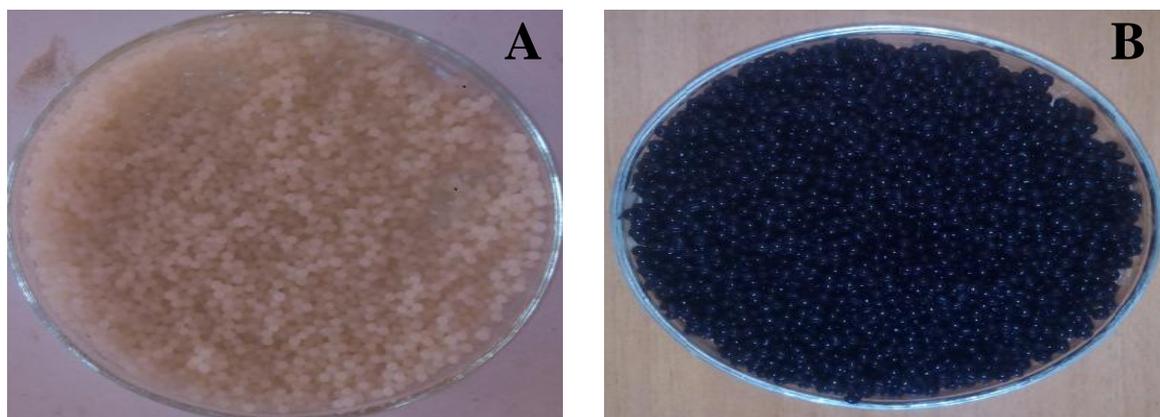


Figure II.5. Photos de billes: **A)** billes mixtes BentA/A 1/1 humides, **B)** billes mixtes CA/A 1/1 humides.

II.3.4 Préparation des billes composites à partir de mélanges

Sachant que tous les adsorbants n'ont pas les mêmes caractéristiques physico-chimiques, donc pas les mêmes propriétés adsorbantes, alors, nous allons essayer d'améliorer les propriétés adsorbantes vis-à-vis des colorants en trouvant un adsorbant plus efficace et ceci en mélangeant les précurseurs. De cette façon, chaque matériau contribue dans le mélange en apportant ses meilleures caractéristiques adsorbantes. Exemple : le charbon actif et l'argile apportent leur grande surface spécifique, les pelures de citron et l'alginate les sites actifs, la biodégradabilité. Nous allons donc préparer des billes composites avec pelures de citron, la bentonite et les encapsuler dans l'alginate (PCAP/BentA/A), et des billes pelure de citron avec du charbon actif industriel et alginate de calcium (PCAP/CA/A).

La préparation de ces différents matériaux composites se fait de la même façon que ceux préparés précédemment. Pour les proportions, on prépare des adsorbants dans un rapport 1/1/1. Tous les adsorbants obtenus sont regroupés dans le tableau II-1.

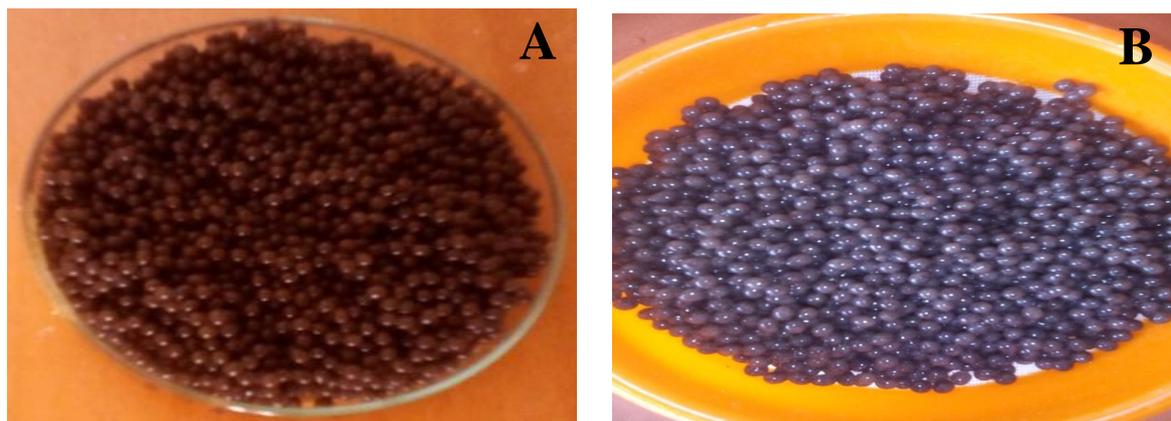


Figure II.6. Photos de billes (A) billes mixtes PCAP/CA/A humides, (B) billes mixtes PCAP/BentA/A humides.

Tableau II.1 Les échantillons préparés et leur dénomination.

L'échantillon	Dénomination
Pelure de citron poudre non activée	PCN
Pelure de citron activé avec CH ₃ COOH	PCAA
Pelure de citron activé avec HCl	PCAC
Pelure de citron activé par H ₃ PO ₄	PCAP
Billes d'alginate de calcium	A
Billes de pelure de citron poudre non activée/alginate de calcium 1/1	PCN/A 1/1
Billes de pelure de citron activé par H ₃ PO ₄ /alginate de calcium 1/1	PCAP/A 1/1
Billes de pelure de citron activé par H ₃ PO ₄ /alginate de calcium 2/1	PCAP/A 2/1
Billes de pelure de citron activé par H ₃ PO ₄ /alginate de calcium 4/1	PCAP/A 4/1
Bentonite purifiée	BentP
Bentonite activée	BentA
Billes de la bentonite activée/alginate de calcium 1/1	BentA/A 1/1
Charbon actif	CA
Billes de charbon actif/alginate de calcium 1/1	CA/A 1/1
Billes de pelure de citron activé par H ₃ PO ₄ /bentonite activée/alginate	PCAP/BentA/A
Billes de pelure de citron activé par H ₃ PO ₄ /charbon actif/alginate	PCAP/CA/A

II.4 Caractérisations des adsorbants

II.4.1 L'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une méthode d'analyse simple qui a pour but de déterminer la composition chimique d'un matériau en termes de pourcentages de certains éléments comme le carbone, l'hydrogène, l'azote, le soufre et l'oxygène contenus dans l'échantillon.

Le principe de l'analyse élémentaire repose sur la maintien du matériau à analyser dans un four à 1100 °C chargé d'oxygène afin de générer une combustion très rapide et complète. Différents oxydes comme le CO₂, H₂O, NxOy, SOx etc...se forment. Ces oxydes peuvent être déterminés par plusieurs méthodes, on cite: la colorimétrie, la chromatographie... de manière à calculer la composition élémentaire du minéral (*Nguemtchouin Mbouga, 2012*). L'analyse chimique des échantillons a été réalisée à l'université de Grenade en Espagne, département de pharmacie.

II.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode spectrale qui permet de déterminer les différents groupes fonctionnels présents dans le matériau. Le résultat de l'analyse est donné sous forme d'un spectre composé de bandes caractéristiques définies par une longueur d'onde appropriée aux groupements fonctionnels. Ce spectre s'étend généralement sur une longueur d'onde variant de 4000-400 cm⁻¹. Ce spectre se divise en deux grandes parties : la première présente des groupements fonctionnels communs à tous les matériaux, elle s'étale entre 4000-1500 cm⁻¹, la deuxième partie qui s'étale entre 1500-400 cm⁻¹, présente des groupements propres au matériau. Cette partie s'appelle l'empreinte digitale de la substance à analyser.

Dans cette étude, les spectres infrarouge ont été obtenus dans le domaine 4000-400 cm⁻¹ sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque FTIR 8400S SHIMADZU piloté par un microordinateur. Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et de KBr, la proportion du mélange est de 1/100.

II.4.3 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Cette technique est la plus répandue pour l'identification des matériaux argileux (*Zaghouane-Boudiaf, 2011*). Elle permet d'avoir la structure cristalline ou amorphe des échantillons, la pureté et la distance inter lamellaire qui est déterminée par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin selon la loi de Bragg.

$$\lambda = 2. d. \sin \theta \quad \text{Eq II.1}$$

Où:

λ : est longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

d: est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.

Les distances interfolaires peuvent être calculées par la relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter réticulaires de la famille de plans {hkl} qui diffractent ces rayons. L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à poudre.

II.4.4 Surface spécifique : méthode BET (Brauner, Emmett et Teller)

Le principe de cette méthode est l'adsorption-désorption sur un échantillon de l'azote à 77 K. Les échantillons ont été dégazés sous vide pendant deux heures à 120 °C. Les résultats obtenus sont tracés sous forme volume d'azote adsorbé-désorbé (cm³/g) en fonction de la pression relative (P/P₀). A partir des isothermes d'adsorption et de désorption il est possible de déterminer, par des calculs appropriés la surface spécifique (surface BET exprimée en m²/g) de l'échantillon, du volume et le diamètre des pores (macro et microporosité). Cette technique est importante car elle permet aussi de déterminer le potentiel adsorbant des matériaux.

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K des adsorbants préparés ont été réalisées au département de Pharmacie à l'Université de Grenade en Espagne.

II.4.5 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. De cette façon, on peut avoir la surface de l'adsorbant, sa morphologie : forme, apparence, forme de porosité, etc. Ces propriétés sont très importantes pour étudier le mécanisme d'adsorption et les interactions adsorbant-adsorbat. De nombreux auteurs ont utilisé cette technique de caractérisation, pour analyser le matériau original, modifié et après adsorption (*Thakur et al., 2016*).

Dans cette étude, Les analyses de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées en utilisant un microscope électronique à balayage à haute résolution par émulation de champ GEMINI (FESEM) CARL ZEISS.

II.4.6 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm (*Boehm, 2002*), qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de la surface. Des échantillons de matériau (0,1 g) ont été mis en contact avec 50 mL de solution basique NaOH, de concentration 0,1M et de HCl, respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques de la surface. La solution est agitée pendant 2 jours à une vitesse constante 200 tr/min à la température ambiante et puis centrifugé.

L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 mL de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0,1 M (*Wibowo et al., 2007*), en présence de deux gouttes de phénolphaléine comme indicateur de couleur. Cette méthode permet de calculer l'acidité et la basicité d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Les résultats sont exprimés en mmol.g^{-1} de matériau.

II.4.7 Détermination des points isoélectriques (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} ou pH du point de charge zéro ou nulle, est la valeur du pH où les charges positives et négatives de la surface de l'adsorbant sont égales. Ce facteur est très important dans les phénomènes d'adsorption, dans l'interprétation du mécanisme quand des forces électrostatiques y sont impliquées (*Luo et al., 2010*).

Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{PZC} . A 10 mL d'eau distillée on ajoute 10 mg de matériau à caractériser. Le pH est ajusté pour chaque suspension (pH variant de 2 à 12) par l'addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h pour les adsorbants en poudre et 48 heures pour les adsorbants sous forme des billes, le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ où $\text{pH} = f(\text{pH}_f - \text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne la valeur du point isoélectrique. Le pH_{PZC} est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels (*Oickle et al., 2010*).

II.5 Dosage des solutions

II.5.1 Méthode de dosage

Les différentes concentrations des solutions utilisées, les concentrations à l'équilibre ont été déterminées par analyse à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Shimadzu Spectrophotometer UV-Vis 1700) à la longueur d'onde maximum. (λ_{max}) pour le bleu de méthylène de 664 nm et pour le Crystal violet de 590 nm à pH naturel. Celle-ci permet de

mesurer directement les densités optiques de chaque solution permettant l'accès aux différentes concentrations grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de la solution à analyser.



Figure II.7. Spectrophotomètre UV/visible.

• **Loi de Beer-Lambert**

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 :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Eq II.2}$$

Avec :

I_0 : intensité de la lumière incidente.

I : intensité de la lumière transmittée (I toujours inférieurs à I_0).

T : transmittance, souvent exprimée en %.

Et d'après Beer, l'adsorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du milieu. Une combinaison de ces deux lois donne la relation entre l'adsorbance A (ou densité optique) et la transmittance T .

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log(T) = \epsilon lc \quad \text{Eq II.3}$$

Avec :

A : absorbance (sans unité).

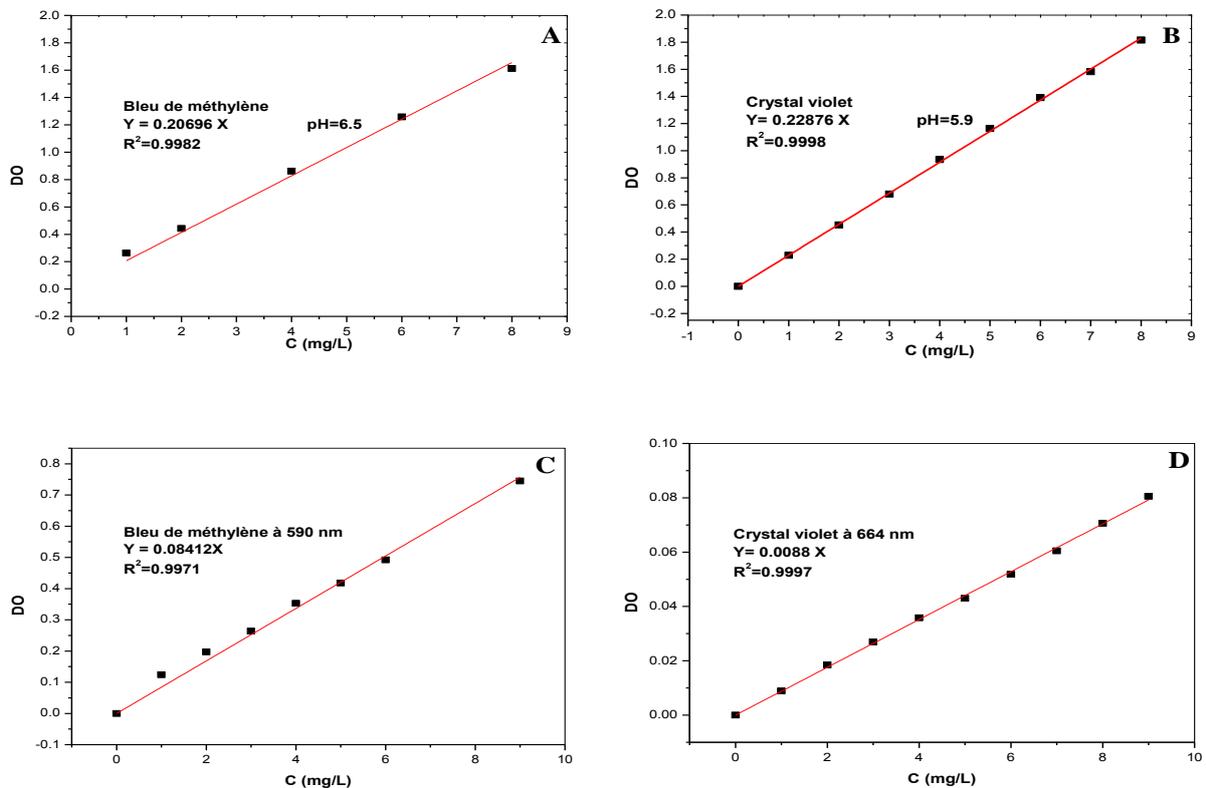
ϵ : coefficient d'adsorption d'extinction molaire ($\text{dm}^3/\text{Mole} \cdot \text{cm}$).

C : la concentration molaire de l'espèce adsorbant (mol/dm^3).

L : la longueur de la cuve ou trajet lumineux (cm).

II.5.2 Préparation de la solution d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage de chaque colorant, nous avons préparé une solution mère de concentration (10 mg/L) à partir de laquelle nous préparons une série de solutions de concentrations connues de 1 à 9 mg/L (par dilutions successives) à pH de la solution. Celles-ci seront analysées par spectroscopie UV-Visible qui donne la variation de DO en fonction des concentrations C_0 (mg/L) des solutions aqueuses du bleu de méthylène et du Crystal violet. Sur la courbe d'étalonnage nous portons la variation de la densité optique en fonction de la concentration. Nous obtenons une droite avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.998. Cette droite qui obéit à la loi de Beer-Lambert va servir à déterminer les concentrations inconnues des solutions après l'adsorption. Les courbes d'étalonnage sont représentées sur la figure II.8.



Courbes d'étalonnage à pH naturel : (A) Bleu de méthylène à 664 nm (B) Crystal violet à 590 nm (C) Bleu de méthylène à 590 nm et (D) Crystal violet à 664 nm

II.6 Etude de l'adsorption des colorants en mode discontinu

II.6.1 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption consiste à suivre la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. L'adsorption des molécules du soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps comprend les quatre étapes suivantes :

- Le transport des molécules du soluté de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant.
- Le transport des molécules du soluté à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant.
- La diffusion des molécules du soluté à l'intérieur des pores.
- La réaction (physique ou chimique) des molécules du soluté à la surface interne de l'adsorbant.

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant (*Reffas, 2010*).

L'étude de la cinétique d'adsorption a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de bleu de méthylène ou de Crystal violet depuis la mise en contact adsorbant-adsorbat jusqu'à l'équilibre. Des échantillons de solutions ont été prélevés à intervalles de temps bien définis jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_t = f(t)$.

Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet, à une température de 24 °C, un volume de 100 mL d'adsorbat et une masse de 100 mg d'adsorbant. Pour déterminer la concentration instantanée du bleu de méthylène et du Crystal violet en fonction du temps, échantillon a été prélevé de la solution, centrifugé, puis le filtrat est immédiatement analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde de chaque colorant.

II.6.2 Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées sont calculées, en utilisant la relation suivante:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad \text{Eq II.4}$$

Où les paramètres représentés sont: q_{ads} (mg/g) est la quantité de l'adsorbat par unité de masse en un temps t pour la cinétique, et pour un temps d'équilibre pour les isothermes; C_0

(mg/L) est la concentration initiale de la solution de l'adsorbat; C_e (mg/L) est la concentration résiduelle de la solution de l'adsorbat à l'équilibre; V (L) est le volume de la solution de l'adsorbat; m (g) est la masse de l'adsorbant;

On peut également estimer la capacité d'adsorption en pourcentage d'adsorption (R%) qui est le rendement d'élimination des colorants donné par la relation suivante:

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad \text{Eq II.5}$$

Où R(%) est le pourcentage d'adsorbat éliminé; C_0 (mg/L) est la concentration initiale de l'adsorbat; C_e (mg/L) est la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre.

II.6.3 Etude du mécanisme d'adsorption : modèles cinétique

Plusieurs modèles peuvent être appliqués pour expliquer les mécanismes qui entrent dans la fixation des adsorbats sur les adsorbants et évaluer les paramètres de la cinétique d'adsorption. Parmi les modèles les plus connus et les plus utilisés pour décrire le mécanisme de l'adsorption en phase liquide, on retient trois modèles : modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

a- Le modèle de pseudo-premier-ordre

La vitesse d'adsorption de l'adsorbat est donnée par l'équation de Lagergren (*Lagergren, 1898*) sous la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{Eq II.6}$$

Où k_1 (mn^{-1}) est la constante de vitesse de la réaction d'adsorption du premier ordre; q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre; q_t (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant t ; t (mn) est le temps de contact. Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq II.7}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eq II.8}$$

La quantité adsorbée q_e (mg/g), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés de deux manières différentes :

En traçant $q_t = f(t)$ à partir de l'équation originale (Eq.2).

En traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (Eq.3).

Le graphe de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t devrait donner une droite où k_1 et q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement.

b- Le modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle est donné par l'expression suivante (Ho et McKay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq II.9}$$

Où k_2 (g/mg.mn) est la constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre; q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ; q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre; t (mn) est le temps de contact.

Après intégration on obtient:

$$q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e t + 1}\right) \quad \text{Eq II.10}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq II.11}$$

La quantité adsorbée q_e (mg/g), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés de deux manières différentes :

En traçant $q_t = f(t)$ à partir de l'équation originale (Eq.5).

En traçant $t/q_t = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (Eq.6).

Le graphe de $t/q_t = f(t)$ devrait donner une droite où k_2 et q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement. À $t = 0$ on peut également déterminer la vitesse initiale d'adsorption $h = k_2 \cdot q_e^2$ exprimée en mg/g.mn.

c- Le modèle de la diffusion intraparticulaire

Les deux modèles cités précédemment ne donnent pas toutes les informations sur le mécanisme d'adsorption. De ce fait on utilise un autre modèle qui est celui de la diffusion intraparticulaire. De ce modèle, il a été établi que le mécanisme d'adsorption des composés en milieux aqueux sur des adsorbants solides poreux se déroule en plusieurs étapes:

1. Diffusion externe du réactif A à travers la couche limite située au voisinage du grain;
2. Diffusion interne du réactif (diffusion intraparticulaire) dans la structure poreuse du solide;
3. Adsorption du réactif A sur un site actif de la surface de l'adsorbant.

Ce modèle a été établi par *Weber et Morris, 1962*. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Eq II.12}$$

Où q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ; C est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées. La valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite; k_i (mg/g.mn^{1/2}) est la constante de diffusion intraparticulaire.

II.6.4 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_{ads} (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mg/L).

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{Eq II.13}$$

Où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L); C_e est la concentration finale (ou résiduelle, à l'équilibre de l'adsorbat en mg/L); V est le volume de la solution d'adsorbat (L) et m est la masse de l'adsorbant (mg).

L'étude des isothermes a été faite dans une gamme de concentrations initiales allant de 25 à 1000 mg/L pour les adsorbants poudres et de 25 à 3000 mg/L pour les composites. Des masses de 10 mg avec des volumes de 10 mL de solution de bleu de méthylène ou de Crystal violet à pH de la suspension (adsorbant + adsorbat) sont placées sur un agitateur magnétique à une température constante $24 \pm 1^\circ\text{C}$ jusqu'à temps d'équilibre trouvé en cinétique d'adsorption. Par la suite le contenu des différents flacons est centrifugé dans le cas des adsorbants sous forme poudres et le surnageant est analysé par UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 664 \text{ nm}$ pour le bleu de méthylène et $\lambda_{max} = 590 \text{ nm}$ pour le Crystal violet. Nous obtenons ainsi les concentrations résiduelles au pH de l'adsorption à partir des courbes d'étalonnage établies précédemment. Les résultats obtenus sont représentés sous forme q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/L) ($q_e = f(C_e)$).

II.6.5 Les modèles appliqués aux isothermes d'adsorption**a- Modèle de Langmuir**

Selon ce modèle, la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées) (*Langmuir, 1918*).

L'équation de Langmuir est la suivante:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq II.14}$$

Où q_e représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g); q_{max} représente la capacité maximale d'adsorption (mg/g); C_e la concentration à l'équilibre (mg/L); K_L la constante d'équilibre ou de Langmuir, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption (L/mg).

b- Modèle de Freundlich

Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique (*Freundlich, 1906*).

Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Eq II.15}$$

Où q_e et C_e ont les mêmes définitions que ci-dessus; K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich en relation avec la température, le pH, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant; K_F est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant; $1/n$ indique l'effet de la concentration sur la capacité d'adsorption et représente l'intensité de l'adsorption. Si l'adsorption est favorable alors n est supérieur à 1.

c- Modèle de Dubinin-Radushkevich (DRK)

Le modèle d'isotherme DRK a été choisi pour estimer l'énergie apparente d'adsorption (*Dubinin-Radushkevich, 1947*). Le modèle est représenté par l'équation :

$$q_e = q_s \cdot e^{-B \cdot \varepsilon^2} \quad \text{Eq II.16}$$

Où q_s est la capacité l'adsorption à l'équilibre (mg/g), B est une constante du modèle (mol^2/kJ^2) et ε est le potentiel de Polanyi qui peut être exprimé comme suit :

$$\varepsilon = R.T. \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Eq II.17}$$

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

$$E = \frac{1}{\sqrt{2.B}} \quad \text{Eq II.18}$$

Où E est la valeur moyenne de l'énergie d'adsorption exprimée en kiloJoule par mole (kJ/mol).

d- Modèle de Toth

Toth a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale (*Toth, 1962*). L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et a une validité très restrictive. L'équation du modèle Toth est représentée par:

$$q_e = \frac{q_{\max T} \cdot C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{mT}\right)^{1/mT}} \quad \text{Eq II.19}$$

Où q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre; $q_{\max T}$ (mg/g) est la quantité maximale adsorbée de Toth; C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre; K_T et mT sont les paramètres de Toth.

II.6.6 Etude de l'effet de certains paramètres sur l'adsorption

L'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les adsorbants peut être différente sous l'effet des paramètres suivant : le pH de la solution, la température et de la force ionique.

II.6.6.1 Effet du pH de la solution du bleu de méthylène ou du Crystal violet sur leur adsorption

Le pH initial de la solution est un paramètre très important, car il a un grand effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de

l'adsorbant (*Nandi et al., 2009*). Suivant que la solution est acide ou basique le bleu de méthylène ne s'adsorbe pas de la même façon.

L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée en faisant varier le pH de la solution de 2 à 11 pour le bleu de méthylène et de 3 à 11 pour le Crystal violet. Dans un erlen on prend 10 mL de solution de concentration 100 mg/L de chaque colorant, cette solution est ajustée au pH voulu on ajoutant quelques gouttes d'HCl ou de NaOH, on ajoute 10 mg d'adsorbant puis on agite le mélange à 200 tr/mn pendant le temps d'équilibre déterminé en cinétique. La solution est ensuite centrifugée et le surnageant est ensuite analysé par l'UV-visible. Le pH doit être mesuré au début et à la fin de l'expérience.

II.6.6.2 Effet de la température sur l'adsorption des colorants

La température a deux effets principaux :

- 1- l'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution (*Dogan et al., 2006*).
- 2- un changement dans la température provoque un changement de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en changeant les énergies des particules d'adsorbat (*Nandi et al., 2009*).

Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption des colorants, les expériences ont été faites à différentes températures en utilisant 10 mg d'adsorbant et 10 mL d'adsorbat d'une concentration initiale de 100 mg/L.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° sont des facteurs essentiels pour l'évaluation du phénomène d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° sont calculés à partir des équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq II.20}$$

Où ΔG° est l'énergie libre de Gibbs (KJ/mol); ΔH° est la variation de l'enthalpie (KJ/mol); ΔS° est la variation de l'entropie (KJ/mol.K); T est la température (K).

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq II.21}$$

Où m est la masse de l'adsorbant (g/L) ($m = 10$ mg; $V = 10$ mL); q_e est la quantité adsorbée (mg/g); C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L), T est la température en Kelvin; q_e/C_e est l'affinité de l'adsorption; R est la constante des gaz parfaits $R=8.314$ J/mol. K.

II.7 Etude d'adsorption du bleu de méthylène en mode continu

Les colorants constituent un groupe important de composés organiques récalcitrants et se trouvent souvent dans l'environnement en raison de leur large application. Ces polluants industriels sont des contaminants courants dans les eaux usées et sont difficiles à dégrader en raison de leur complexité de structure aromatique et d'origine synthétique. Ils sont produits sur une grande échelle. Bien que le nombre exact de colorants produits dans le monde ne soit pas connu, on estime qu'il existe plus de 100.000 colorants disponibles dans le commerce. Beaucoup d'entre eux sont toxiques ou/et cancérogènes (*Mahmoodi et al., 2011*).

L'élimination des colorants en système continu (lit fixe) a été faite pour mieux comprendre la méthode d'adsorption et passer de l'échelle laboratoire vers l'échelle industrielle. Il faut atteindre une phase de transition qui est l'échelle semi-pilote assurée par l'optimisation des résultats trouvées à l'échelle laboratoire. L'avantage du système continu, est le traitement de quantités importantes des eaux usées d'une manière continue pendant un temps court.

II.7.1 Données expérimentales de l'adsorption en continue

Bien que les études d'adsorption en discontinu fournissent des informations utiles pour l'étude du procédé, l'application de cette technologie à un procédé de purification de l'eau nécessite une utilisation de colonnes à flux continu. Dans les systèmes d'adsorption en continu, la concentration en phase liquide et en phase solide varie à la fois dans l'espace et dans le temps, de sorte que la conception et l'optimisation des colonnes de lit fixe est particulièrement difficile si on n'a pas de modèle d'approximation quantitative. Dans cette optique, le comportement dynamique d'une colonne à lit fixe est décrit en termes de profil "concentration temps effluent", c'est-à-dire ce que l'on appelle la courbe de percée ou de rupture.

La figure II.9 montre une courbe de rupture typique qui représente la relation entre concentrations de polluants à la sortie et à l'entrée de la colonne en fonction du temps ou le fluide pénètre dans la colonne et circule à travers un lit qui ne contient pas de soluté lorsqu'il entre en contact avec l'absorbant, le soluté est rapidement retenu au cours du premier contact. Ce fluide quitte la colonne pratiquement exempt de molécules de polluant. Quand le volume

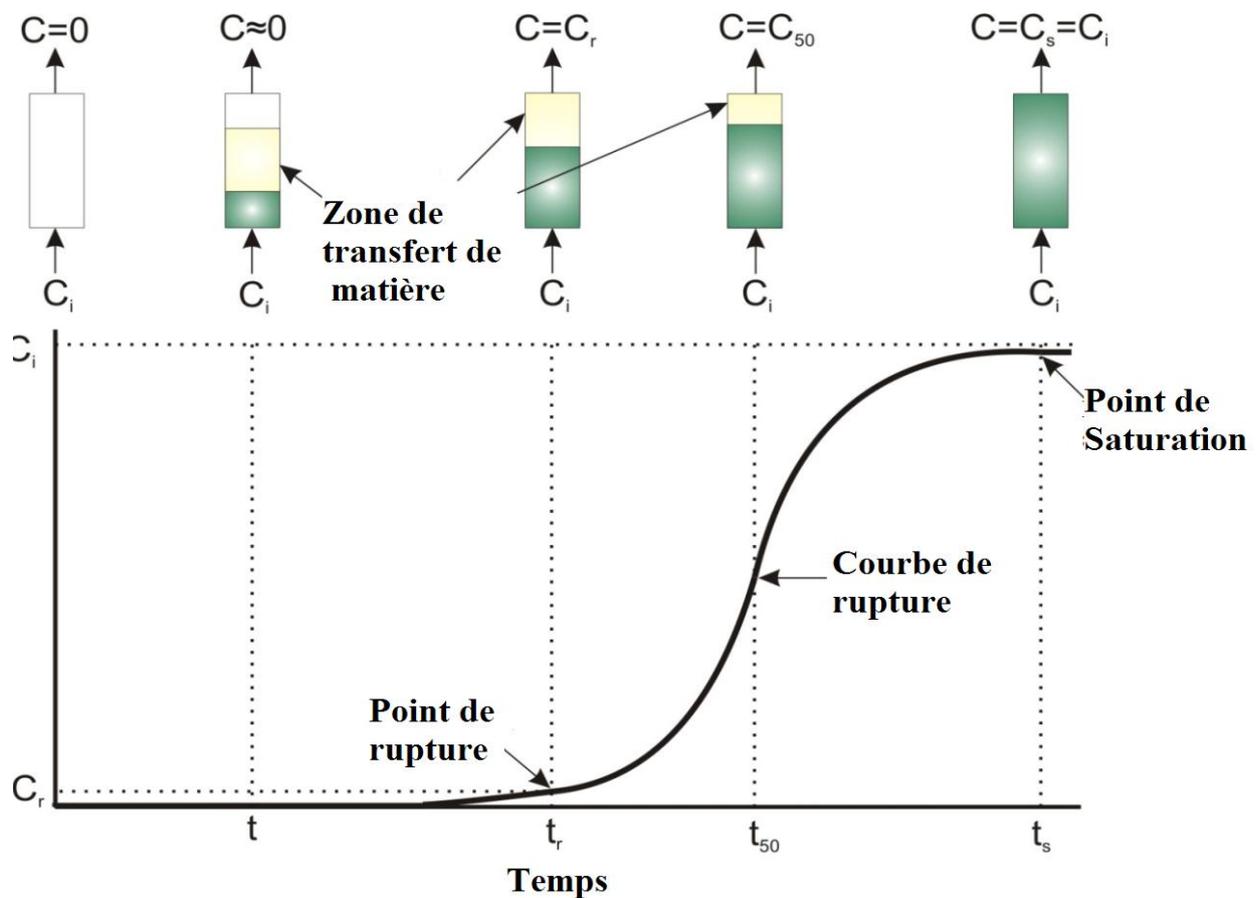


Figure II.9. Courbe de rupture, relation entre les concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne en fonction du temps.

du fluide commence à traverser la colonne, une zone de transfert de matière commence à être définie. Elle varie de 0% de la concentration initiale (correspondant à l'adsorbant sans soluté) jusqu'à 100% de la concentration initiale (correspondant à la saturation totale de l'adsorbant).

De cette façon, lorsque le polluant (colorant) ne peut plus être complètement retenu, il commence à apparaître dans le fluide qui quitte la colonne. Au moment où la concentration en polluant dans l'effluent atteint une certaine valeur, généralement liée à la limite de rétention autorisée pour le polluant, on arrive au temps de rupture t_r , ce qui permet de déterminer le volume d'effluent traité. De ce point, la représentation montre l'évolution de la concentration pendant le temps de fonctionnement de la colonne, ce qui correspond à la courbe dite de rupture. Quand, dans la zone de transfert, l'adsorbant est complètement saturé, les concentrations d'entrée et de sortie de l'effluent de la colonne sont égales. Du point de vue

pratique, le temps de saturation, t_s , est établie lorsque la concentration dans l'effluent est supérieure à une valeur comprise entre 90% et 95% de la concentration initiale.

La profondeur de la zone de transfert de la masse est dépendante de plusieurs facteurs comme la nature de l'adsorbant, caractéristiques de l'adsorbant, la masse (ou hauteur du lit) de l'adsorbant, dimension des particulaire de l'adsorbant, concentration de l'adsorbat, pH de la solution de l'effluent et de son débit. Parmi ces variables, la hauteur du lit, la concentration de l'adsorbat et le débit affectent considérablement la vie de la colonne (Lopez-Cervantes et al., 2017).

A partir de la courbe de percée, plusieurs paramètres peuvent être calculés :

- **Le volume d'effluent traité** nommé V_t , peut être calculé par l'expression suivante :

$$V_t = Q * t_e \quad \text{Eq II.22}$$

Où, Q est le débit volumique de l'effluent (mL/mn) et t_e est le temps d'épuisement de l'effluent.

- **La quantité adsorbée totale** q_{totale} (mg) est calculée en utilisant l'expression suivante :

$$q_{\text{totale}} = \frac{Q * A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=\text{totale}} C dt \quad \text{Eq II.23}$$

Où: t_{totale} (mn) c'est le temps d'écoulement totale; Q est le débit volumique (mL/mn); A est la surface sous la courbe de percée.

- **La quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre** $q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)

$$q_{e, \text{exp}} = \frac{q_{\text{totale}}}{m} \quad \text{Eq II.24}$$

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

- **La quantité d'adsorbat passée dans la colonne** est calculée comme suit :

$$W_{\text{totale}} = \frac{C_0 * Q * t_{\text{totale}}}{1000} \quad \text{Eq II.25}$$

- **La concentration du colorant à l'équilibre** C_e (mg/L) est donnée par :

$$C_e = \frac{W_{\text{totale}} - q_{\text{totale}}}{V_{ef}} * 1000 \quad \text{Eq II.26}$$

- **Le pourcentage d'élimination du colorant** R (%)

$$R (\%) = \frac{q_{\text{totale}}}{W_{\text{totale}}} * 100 \quad \text{Eq II.27}$$

II.7.2 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux

Les expériences d'adsorption du bleu de méthylène en lit fixe ont été réalisées en utilisant une colonne en plastique de longueur 20 cm et un diamètre de 1.9 cm. Nous avons remplis la colonne par les billes du composite PCN/A 1/1. L'alimentation de la solution d'adsorbat a été faite en utilisant une pompe péristaltique de type « Master Flex » pouvant produire un débit de 1 à 40 mL/mn. Après chaque temps, des échantillons de 4 mL du bleu de méthylène en sortie de la colonne ont été pris et analysés en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis type Shimadzu à la longueur d'onde λ_{\max} 664 nm.

Plusieurs paramètres influents le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène en lit fixe ont été évalués. Nous avons étudié l'effet de la hauteur du lit, du débit de l'adsorbat (BM) et de sa concentration initiale. Pour chaque paramètre étudié, nous avons choisis 3 valeurs (2, 3 et 4 g pour la masse de l'adsorbant équivalentes à des hauteurs du lit de 1.5, 2.5 et 3.5 cm respectivement; des débits de l'effluent de 2, 6 et 10 mL/mn avec des concentrations initiales de 50, 100 et 200 mg/L).

Le montage expérimental de l'expérience de l'adsorption du bleu de méthylène sur PCN/A 1/1 en lit fixe est présenté sur la figure II.10.



Figure II.10. Montage expérimental d'adsorption du BM en lit fixe.

Chapitre III
Résultats et discussion :
caractérisation

Chapitre III : Caractérisation des adsorbants, résultats et discussion

III.1 Introduction

Le présent chapitre s'intéresse à l'interprétation des résultats de la caractérisation des matériaux préparés au cours de cette étude pour mieux identifier leurs propriétés texturales, morphologiques et physico-chimiques. Les méthodes utilisées sont : l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la détermination de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET), la détermination des points isoélectriques et les fonctions de surface.

III.2 L'analyse élémentaire

III.2.1 Analyse élémentaire des pelures de citron et leurs composites

L'analyse élémentaire est une méthode simple qui permet de déterminer la composition chimique des échantillons. Les résultats d'analyse élémentaire des pelures de citron naturelles, activées et leurs composites sont donnés dans le tableau III.1. Tous les matériaux adsorbants à base de pelures de citron contiennent une teneur de % de carbone > au % d'hydrogène > au % d'azote. On voit qu'il y a moins d'azote, moins de carbone et moins d'hydrogène dans l'échantillon PCAP/A 1/1. Ce résultat s'explique probablement par les conditions de traitement des matériaux.

Tableau III.1 Composition des pelures de citron naturelles, activées et les composites.

adsorbants	Azote	Carbone	Hydrogène
PCN	0.84	40.69	7.37
PCAP	0.65	45.25	6.75
PCAA	0.80	40.92	7.31
PCAC	0.87	49.58	6.46
PCN/A 1/1	0.45	32.58	6.37
PCAP/A 1/1	0.35	36.55	6.21

III.2.2 Analyse élémentaire de la bentonite

L'analyse élémentaire de la bentonite Algérienne a été faite par plusieurs chercheurs (*khalaf et al., 1997; Zaghouane-Boudiaf et al., 2011; Belhouchat et al., 2017*). La bentonite utilisée au cours de ce travail provient du même lot du gisement de Maghnia. Sa composition chimique est donnée dans le tableau III.2. A partir du rapport de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui est proche de 3.1, on peut dire que la bentonite utilisée est une smectite de type montmorillonite.

Tableau III.2 L'analyse élémentaire de la bentonite utilisée au cours de cette étude.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PAF	Total	SiO ₂ /AlO ₃
%	56,847	18,572	2,916	3,746	0,036	0,538	1,637	1,413	0,187	0,042	13,6	99,534	3,061

III.2.3 Analyse élémentaire du charbon actif

L'analyse élémentaire du charbon actif industriel (CA) et son composite avec l'alginate de calcium (CA/A 1/1) est donnée dans le tableau III.3. Le charbon actif industriel contient de l'azote, de l'hydrogène, du carbone et du soufre avec différents pourcentages. Après l'encapsulation au sein de l'alginate la teneur en azote et en carbone diminue, tandis que la teneur en hydrogène augmente de 0.69 % à 3.5 %. Le soufre disparaît totalement.

Tableau III.3 L'analyse élémentaire de charbon actif CA et le composite CA/A 1/1.

adsorbants	Nitrogène	Carbone	Hydrogène	Soufre
CA	0.49	60.83	0.69	0.40
CA/A 1/1	0.24	43.04	3.5	0

III.3 La spectroscopie infrarouge IRTF

III.3.1 Pelures de citron

Les spectres infrarouges des bio-adsorbants à base de pelures de citron en poudre PCN, PCAC, PCAA et PCAP et leurs billes composites sont données dans les figures III.1 et III.2 respectivement.

Les pelures de citron sont constituées de cellulose, d'acide pectique et de pectine (*Arslanoglu et al., 2008*). Sur le spectre du PCN, on voit bien les fonctions qui leur sont appropriées. Un pic large situé à 3433 cm^{-1} est attribué aux O-H correspondant aux acides

carboxyles, à la cellulose, à la pectine et la lignine, H lié aux alcools ou aux phénols (*Feng et al., 2011*).

Le pic se trouvant aux alentours de $2849\text{-}2922\text{ cm}^{-1}$ est attribué aux C-H aliphatique des alcanes (*Perez-Marin et al., 2007*). Le pic à 1745 cm^{-1} est attribué au groupe carbonyle (C=O) de l'aldéhyde et des cétones (*Bhatti et al., 2016*).

Le spectre nous montre aussi une bande située entre $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons C=O et N-H (*Yu et al., 2007*).

La bande intense à 1034 cm^{-1} peut être attribuée à la liaison C-O des alcools et des acides carboxyliques (*Perez-Marin et al., 2007*).

D'après la figure III.1, les adsorbants PCAP, PCAA et PCAC ont des spectres semblables au spectre du PCN avec des bandes moins intenses par rapport au spectre PCN. Ceci est probablement dû à l'attaque acide qui provoque une décomposition de la matière (*Fernandez et al., 2014*).

Les spectres de l'alginate de calcium (A), des pelures de citron naturelles et activées par l'acide phosphorique encapsulées dans l'alginate (PCN/A 1/1), (PCAP/A 1/1), (PCAP/A 2/1), (PCAP/A 4/1) sont donnés dans la figure III.2.

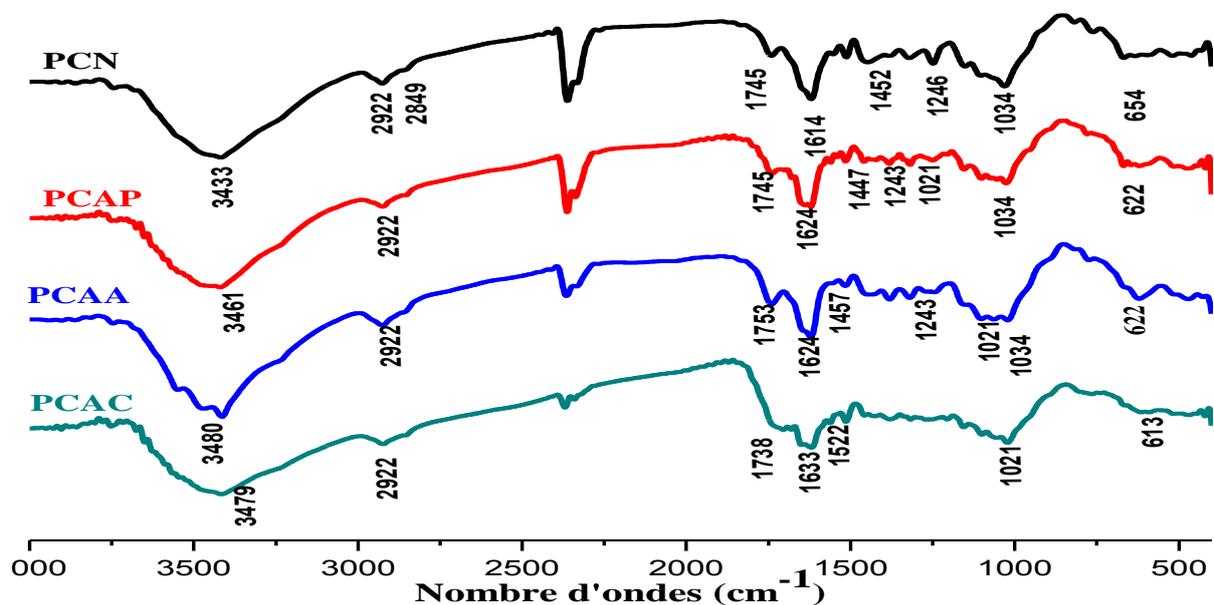


Figure III.1. Spectres infrarouges des pelures de citron naturelles et activées.

Le spectre infrarouge des billes d'alginate montre une bande d'absorption à 3350 cm^{-1} qui est assignée aux vibrations du groupe OH (*Cordoba et al., 2013; Cheng et al., 2012*), les

bandes entre $1590\text{--}1629\text{ cm}^{-1}$ et $1417\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ observées dans les spectres sont attribuées aux bandes asymétriques et symétriques du C-O-O de la molécule d'alginate respectivement (Singh et al., 2009 a, b).

La bande à 1124 cm^{-1} est due aux vibrations du C-O des groupes éther et la bande à 1030 cm^{-1} est assignée aux vibrations du C-O des groupes alcooliques (Vijaya et al., 2008; Aboutaleb et al., 2012).

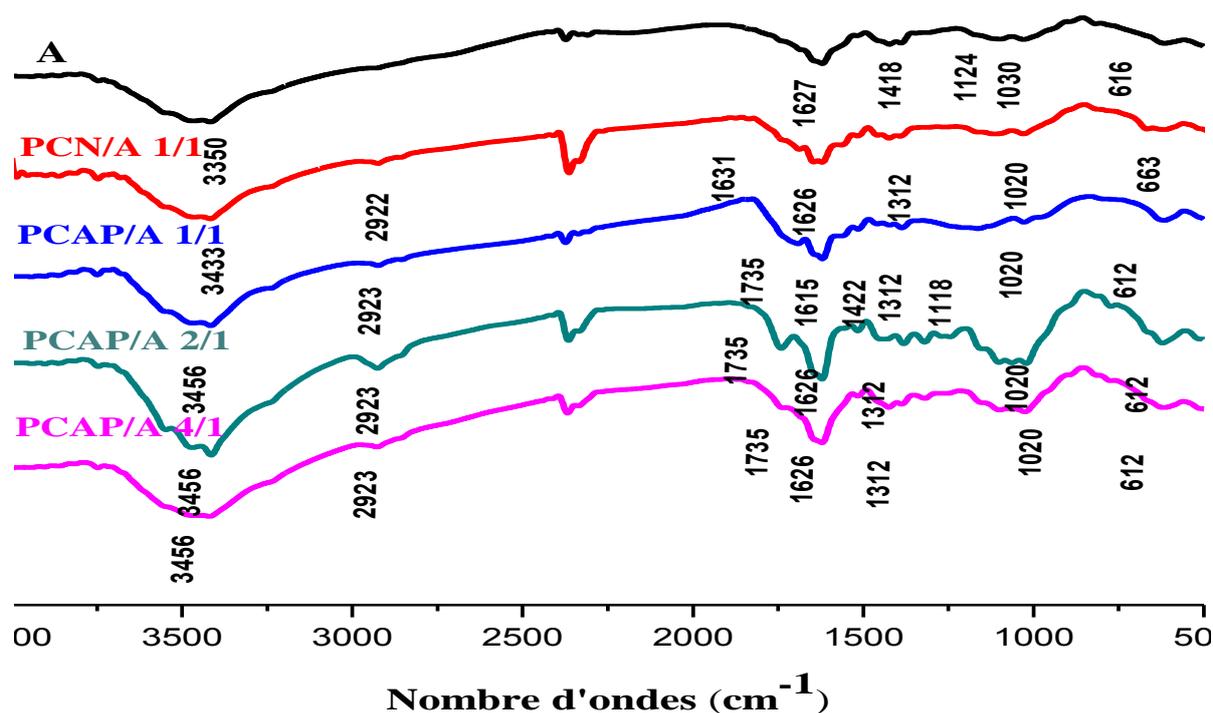


Figure III.2. Spectres infrarouges des composites de pelures de citron naturelles (PCN/A 1/1) et activées par l'acide phosphorique à différents rapport (PCAP/A 1/1, 2/1 et 4/1).

Par comparaison entre les spectres des composites et d'alginate, on peut dire que les pelures de citron naturelles et activées par les acides et l'alginate ne conservent pas leurs principaux groupes fonctionnels soit par l'apparition d'une bande à 2922 cm^{-1} ou la disparition de certaines bandes ou soit par l'augmentation d'autres comme celles attribuées à OH : 3456 et 3433 cm^{-1} pour PCAP/A (1/1, 2/1 et 4/1) et PCN/A 1/1 respectivement.

On observe également une diminution de l'intensité de la bande de 1030 cm^{-1} à 1020 cm^{-1} dans le cas de PCAP 1/1, 2/1 et 4/1 et PCN/A 1/1. Ces changements sont du probablement au changement de l'environnement électronique.

III.3.2 Bentonite

La figure III.3, montre les spectres infrarouges de la bentonite purifiée et celle de la bentonite activée. L'analyse du spectre de la bentonite purifiée présente des pics caractéristiques suivants:

- Le pic de vibrations de valence du groupement OH liées aux cations octaédriques Al-OH-Al situ à 3623 cm^{-1} .
- Le pic de vibrations de valence OH-Fe⁺³ qui élargit la bande d'absorption situé à 3440 cm^{-1} . A cela 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 $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ se superposent.
- La bande de vibrations de déformations de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires est située à 1648 cm^{-1} .
- Les bandes d'absorption allant de $1000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles et la bande intense observée à 1038 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 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 al., 2014*).

Comme le montre la figure III.3, l'attaque acide a provoqué beaucoup de changement dans le spectre de la bentonite purifiée. Toutes les bandes observées sur le spectre de la bentonite purifiée voient leur intensité diminuée dans le spectre de la bentonite activée.

La bande située à 3623 cm^{-1} garde la même fréquence que sur la bentonite purifiée, mais son intensité diminue considérablement. Au contraire, celle située à 3440 cm^{-1} diminue d'intensité et shift vers les basses fréquences $3440\text{ à }3433\text{ cm}^{-1}$. Ce phénomène s'explique par le fait que le lessivage des cations de substitutions octaédriques entraîne une perte d'eau et les groupements hydroxyles qui leurs sont liés. Les bandes allant de $1000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$ 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, 2011*).

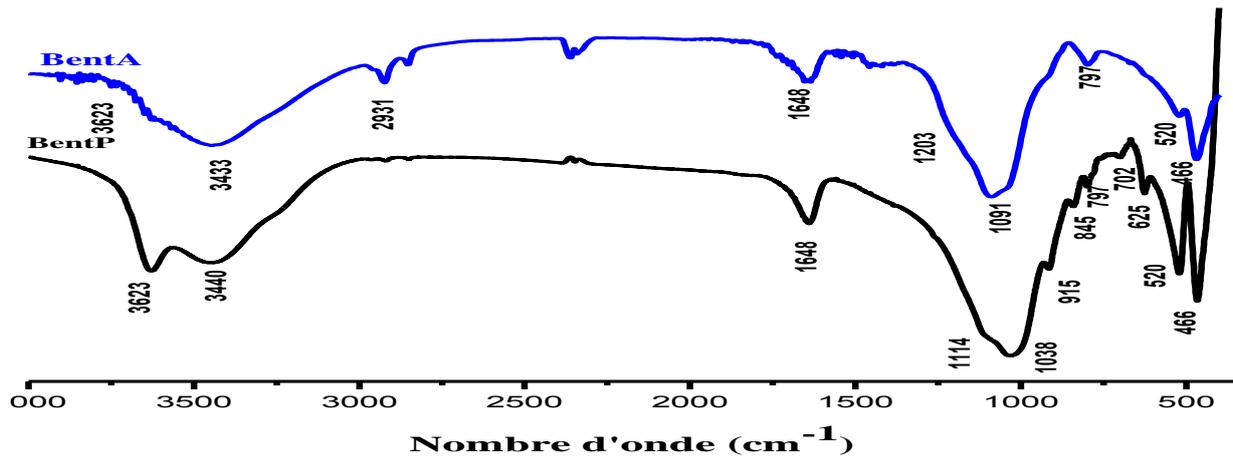


Figure III.3. Spectres infrarouges de la bentonite purifiée et activée.

Les spectres d'absorption infrarouge des composites de la bentonite activée, des billes d'alginate sont présentés sur la figure III.4. Les spectres des billes composites BentA/A 1/1; sont semblables à ceux de la bentonite activée et de l'alginate seul dans la partie 4000-1500. Dans la partie empreinte (1500-400 cm^{-1}), on remarque sur les spectres des composites l'apparition de toutes les bandes appropriées à l'argile avec une diminution de leur intensité par rapport à la bentonite activée.

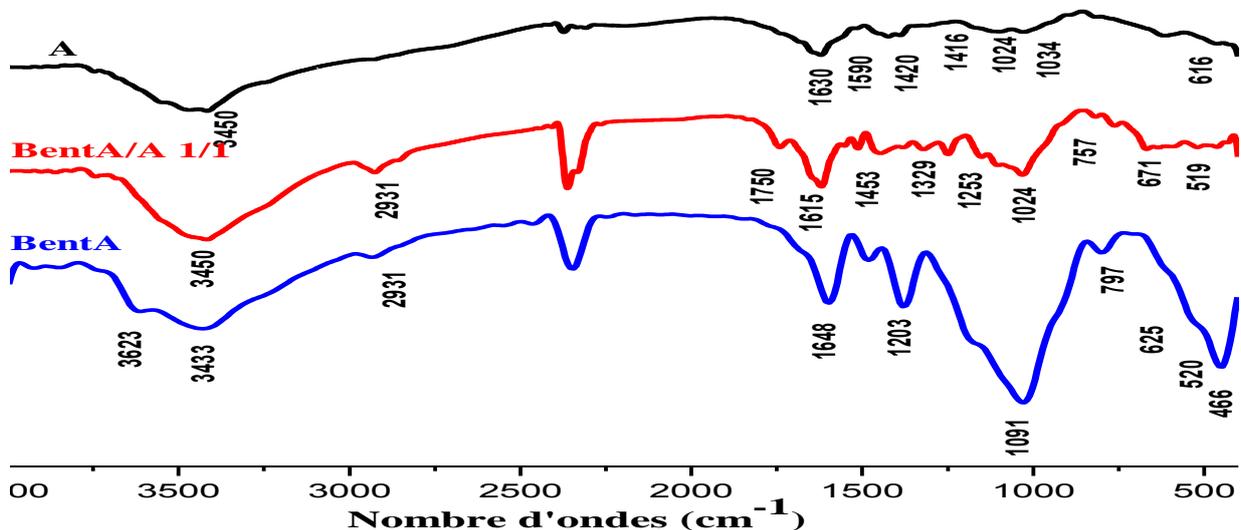


Figure III.4. Spectres infrarouge des composites de la bentonite activée et d'alginate.

On voit également apparaître les bandes à 1648 cm^{-1} et 1453 cm^{-1} qui correspondent à la fonction carboxylate asymétrique et symétrique de l'alginate (Barreca et al., 2014). Ceci

montre que l'alginate est bien sur l'argile, qu'il n'y pas de réaction entre l'argile et l'alginate, chaque constituant a gardé ses fonctions, mais dans un environnement électronique différent.

III.3.3 Charbon actif

Les spectres infrarouges du charbon actif et les billes composites (CA+Alginate) sont représentés sur la figure III.5. Sur ces spectres on voit apparaître les bandes caractéristiques suivantes :

- la bande située à 3456 cm^{-1} est attribuée aux fonctions hydroxyles liées aux groupes phénoliques.
- la bande aux alentours de 1641 cm^{-1} est attribuée aux liaisons C-H appartenant aux groupes méthyl et méthylène (*Macedo et al., 2006*).

Le composite de charbon actif industriel charbon actif/alginate 1/1 garde les mêmes bandes que celles du charbon actif seul avec l'apparition de pics à 1418 cm^{-1} et 617 cm^{-1} qui correspondent aux bandes asymétriques et symétriques du C-O-O et C-O des groupes alcooliques de l'alginate.

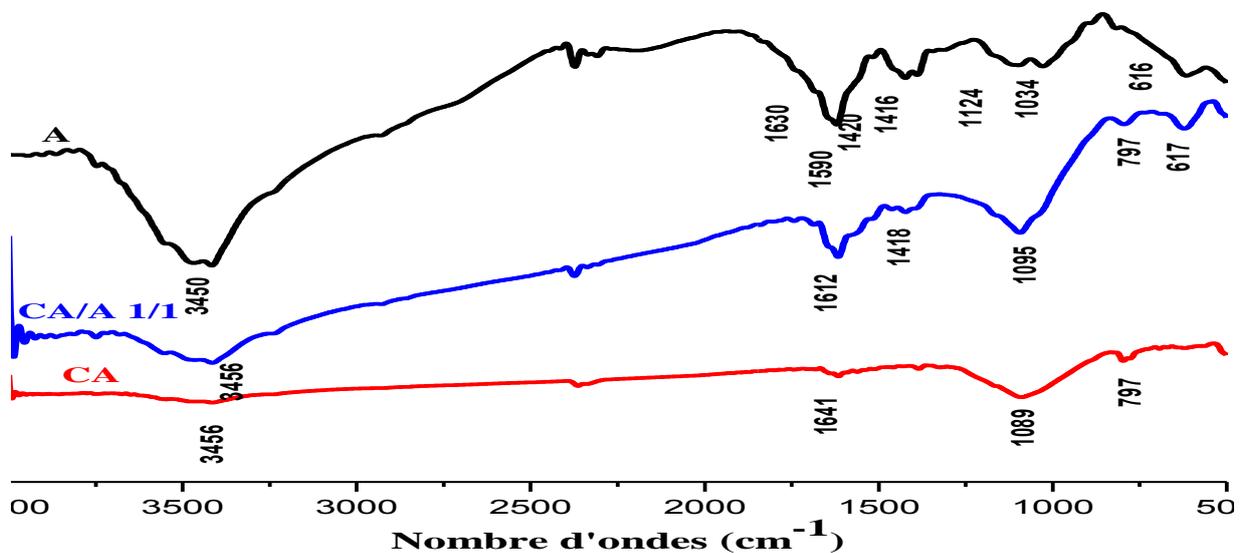


Figure III.5. Spectres IRTF du charbon actif et les composites.

III.3.4 Billes à trois composés

Les spectres infrarouges des billes composites à base de bentonite activée, de charbon actif et de pelure de citron activée par l'acide phosphorique encapsulée dans l'alginate de calcium PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A sont représentés sur la figures III.6.

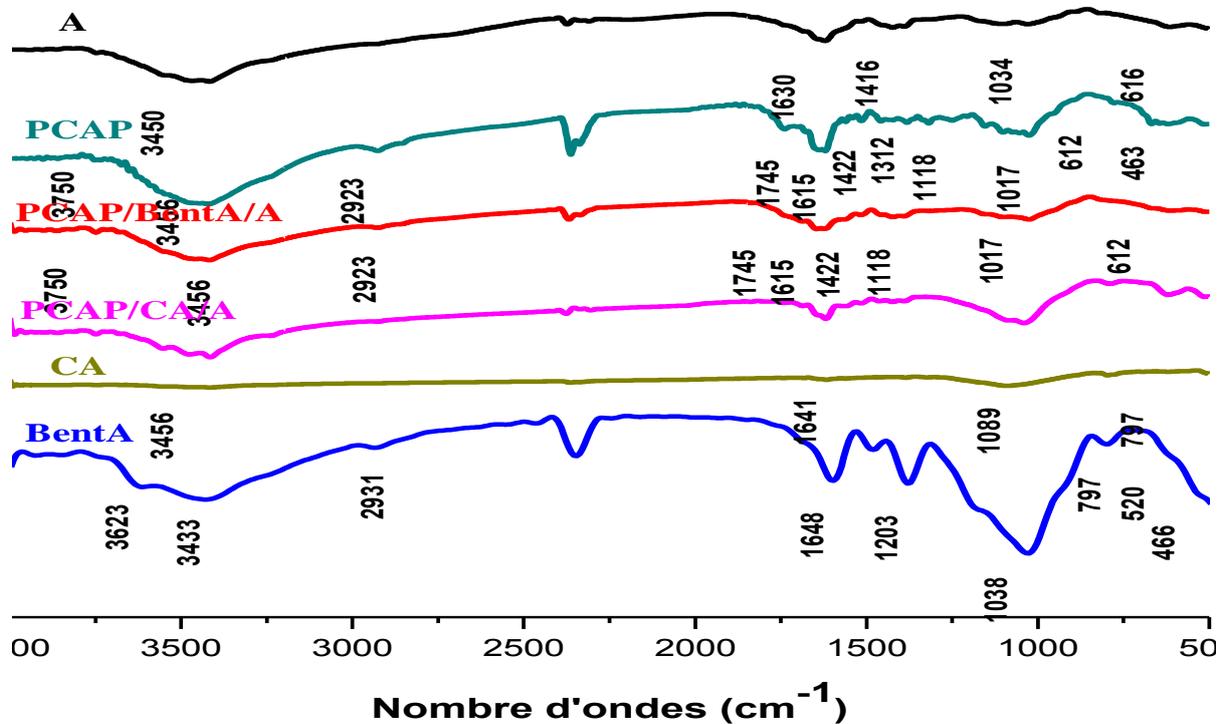


Figure III.6. Spectres IRTF des composites PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A.

Cette figure montre des spectres avec les groupes fonctionnels de chaque constituant (la bentonite activée, le charbon actif, la pelure de citron activée par l'acide phosphorique et l'alginate) avec des changements dans les bandes d'absorption : diminution de certaines ou augmentation d'autres.

III.4 La diffraction des rayons X (DRX)

III.4.1 DRX des pelures de citron et leurs composites

La figure III.7 représente les différents spectres DRX des pelures de citron naturelles, activées et leurs composites et de l'alginate. L'examen du spectre DRX de l'alginate de calcium montre que sa structure est amorphe. Les diagrammes de rayons X pour tous les précurseurs PCN, PCAA, PCAC et PCAP, montrent une raie très pointue à $2\theta = 38.01^\circ$ et une autre à $2\theta = 21.36^\circ$. Dans le cas des composites des pelures de citron naturelles et activées PCN/A 1/1 et PCAP/A 1/1, on remarque une intensité réduite de la raie à $2\theta = 38.01^\circ$ et une

disparition de la raie à $2\theta = 21.36^\circ$, indiquant la perte du réseau. *Lopez-Cervantes et al., 2017* ont observé des résultats semblables.

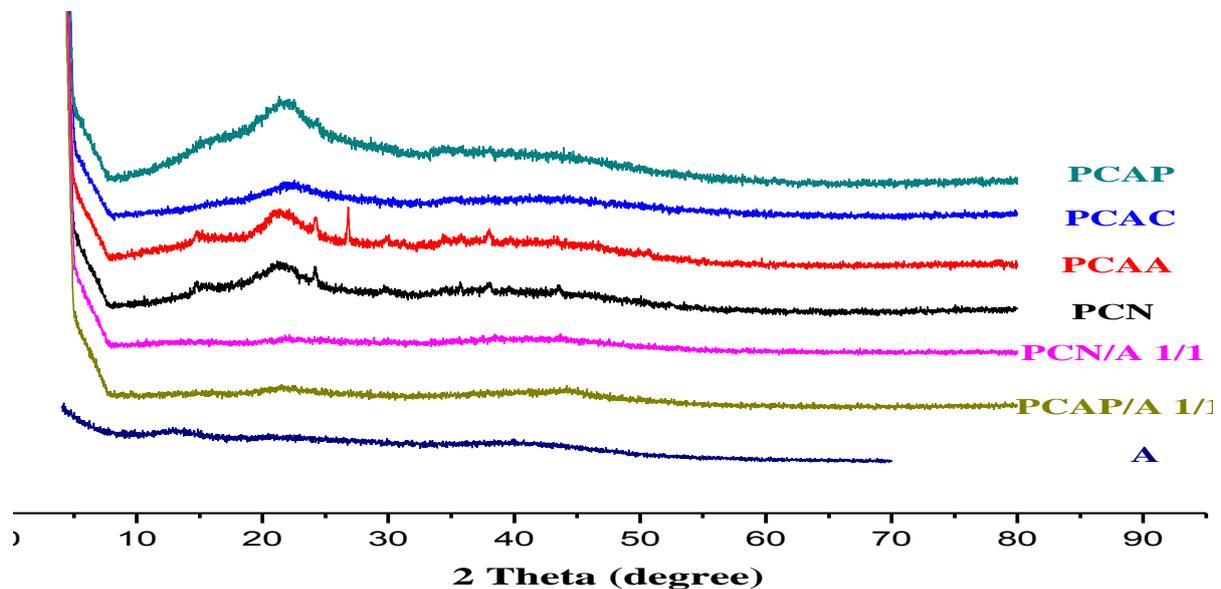


Figure III.7 : Spectres de diffraction des rayons X des adsorbants à base de pelures de citron et d'alginate.

III.4.2 Bentonite

La figure III.8 montre les spectres DRX de la bentonite purifiée, activée, de l'alginate et des billes composites (bentonite activée + alginate). L'étude de ces spectres montre la cristallinité des matériaux argileux. Le spectre de la bentonite purifiée révèle l'existence de 4 principaux pics. Le premier est large et intense correspond à (d_{001}) 14.79 Å et les trois autres qui sont à 4.489 Å (d_{110}), 2.556 Å (d_{200}) et 1.5009 Å (d_{060}) caractérisent la smectite. Les minéraux non argileux sont présents avec une quantité variable, essentiellement, le quartz à $d_{001} = 3.336$ Å, la calcite à $d_{001} = 2.69$ Å et le feldspath à $d_{001} = 5.25$ Å. Des résultats similaires sont observés dans d'autres recherches (*Ben Fredj et Mihoubi, 2008*).

Le traitement de la bentonite par l'acide a subi des changements dans sa structure. Ces changements sont observés dans la diminution de l'intensité de la majorité des pics de diffraction. L'activation conduit également à un déplacement vers les faibles angles ($2\theta = 2^\circ$) où une disparition du pic principal à cause de la décomposition partielle de l'espace interfoliaire de la bentonite (*Zaghouane-Boudiaf, 2011*).

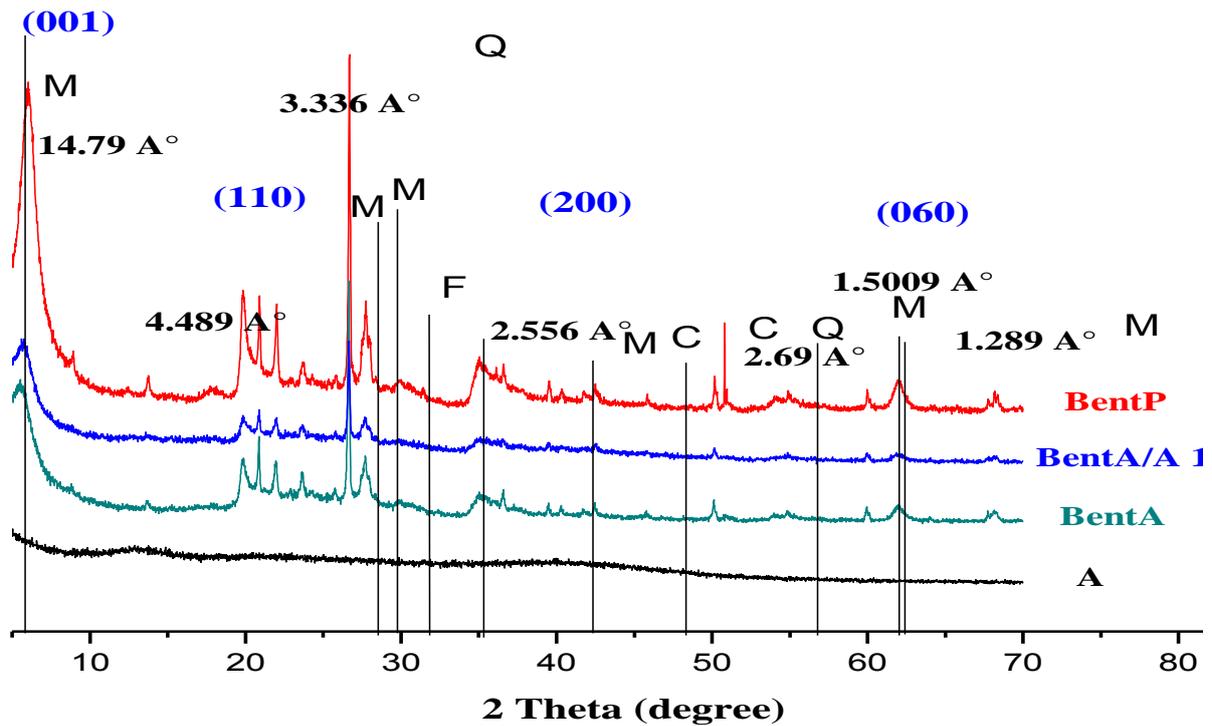


Figure III.8. Spectres de diffraction des rayons X de BentP; BentA; BentA/A 1/1; et l'Alginate.

Pour l'alginate, le spectre est amorphe, par contre les composites de la bentonite activée font apparaître des pics de diffraction similaires à ceux de la bentonite activée non encapsulée, ce qui assure qu'il n'y a aucune réaction entre l'alginate et la bentonite activée lors de l'encapsulation. Des résultats similaires ont été trouvés par [\(Belhouchat et al., 2017\)](#).

III.5 Détermination de la surface spécifique: méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET)

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 à 77 K des pelures de citron naturelles, activées, la bentonite activée, le charbon actif et leurs composites sont représentés sur les figures III.9 à III.11. Les résultats de l'analyse texturale (BET) de tous les adsorbants étudiés avant et après l'activation, sans et avec encapsulation sont donnés dans le tableau III.4. Ces résultats montrent que les surfaces spécifiques de ces adsorbants sont très dépendantes des précurseurs, du mode de l'activation chimique et de l'encapsulation.

Pour tous les adsorbants, les isothermes sont de type VI selon la classification de BDDT (Brunauer, Deming, Deming et Teller) ou il y a remplissage de micropores et mesopores, une condensation capillaire dans les pores. L'hystérésis de type H4 indiquent l'existence d'une forte microporosité.

La surface spécifique de la pelure de citron naturelle est la plus faible parmi les matériaux préparés, elle est de $0.936 \text{ m}^2/\text{g}$. Après l'activation chimique par les acides chlorhydrique, acétique et phosphorique, la surface spécifique devient 10.450 , 1.839 et $1.041 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement. Ce sont des surfaces faibles comparées à celles des argiles ou des charbons activés issus de la biomasse. Néanmoins l'activation par les acides apporte un peu plus de surface aux adsorbants. Donc l'activation par les acides est bénéfique, de plus elle augmente les sites actifs sur les adsorbants.

La surface spécifique de l'alginate de calcium est très faible, elle est de l'ordre de $1.80 \text{ m}^2/\text{g}$. Après l'encapsulation de la pelure de citron naturelle et de la pelure de citron activée par l'acide phosphorique, les composites présentent des surfaces spécifiques aussi très faibles par rapport aux matériaux de base (*Belhouchat et al., 2017, Gomri et al., 2018*). Les surfaces diminuent de 0.936 à $0.916 \text{ m}^2/\text{g}$, de 1.041 à $0.799 \text{ m}^2/\text{g}$ pour PCN/A 1/1, PCAP/A 1/1, respectivement.

La bentonite purifiée présente une surface spécifique de $82 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour la bentonite activée la surface BET a augmenté de 82 à $282.40 \text{ m}^2/\text{g}$ grâce à la réaction d'activation, qui rend la structure plus poreuse (*Francisco et al., 2011*). Après l'encapsulation la surface diminue de $282.40 \text{ m}^2/\text{g}$ à $61.36 \text{ m}^2/\text{g}$. L'alginate étant un polymère moins poreux et amorphe bloque le passage à l'azote lors de son adsorption sur le composite.

Le charbon actif industriel présente lui une surface spécifique très importante par rapport aux autres adsorbants, elle est égale à $495.53 \text{ m}^2/\text{g}$. Après la formation des billes la surface diminue à $220.930 \text{ m}^2/\text{g}$. Le même phénomène a été observé avec la bentonite activée et encapsulée

Les billes composites des mélanges PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A ont aussi des surfaces spécifiques faibles en comparaison avec les matériaux d'origine PCAP, CA et BentA. Elles sont de 39.78 et $97.48 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement.

Pour tous les composites de la bentonite activée, des pelures de citron activées par différents acides, de charbon actif industriel et les composites a trois substances, les surfaces sont faibles en comparaison avec celle des matériaux précurseurs, cela est probablement due à l'insertion de l'alginate de sodium qui bloque le passage à l'azote.

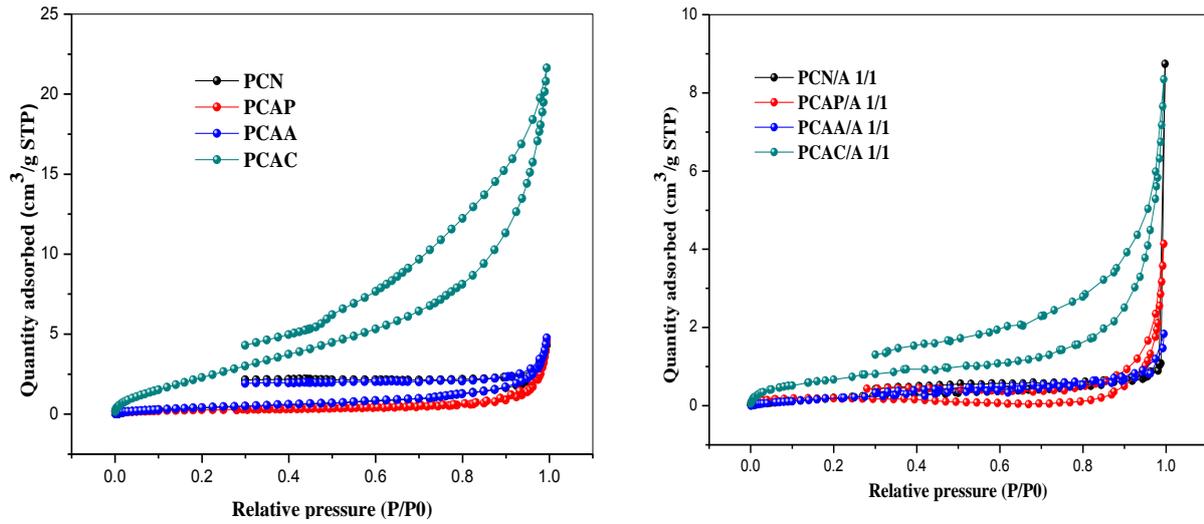


Figure.III.9. Isothermes adsorption-désorption de N₂ à 77 K des pelures de citron naturelles, activées et leurs composites.

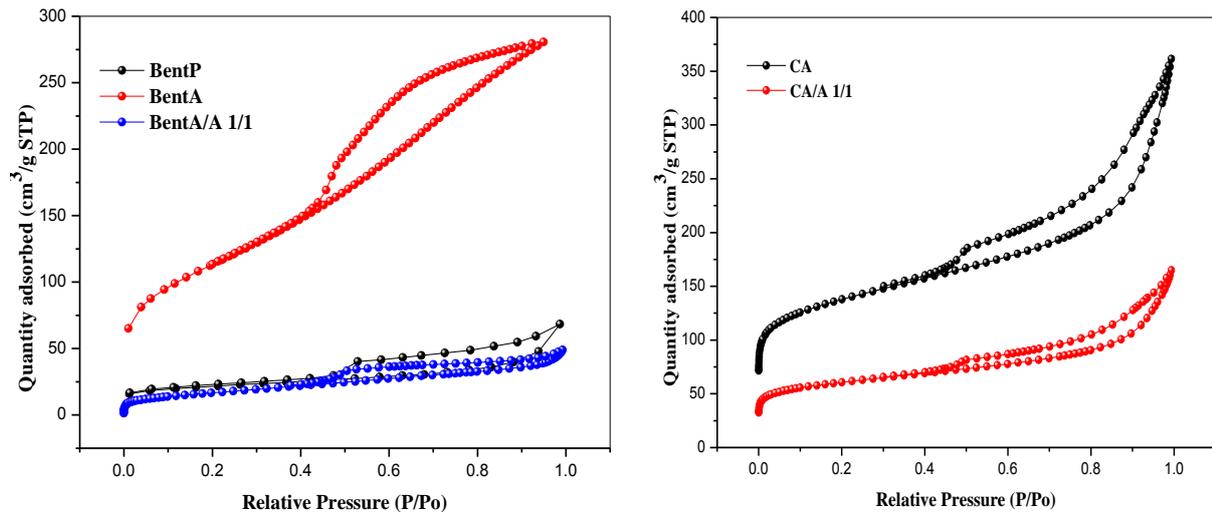


Figure.III.10. Isothermes adsorption-désorption de N₂ à 77 K des bentonites purifiées, activées, charbon actif et leurs composites.

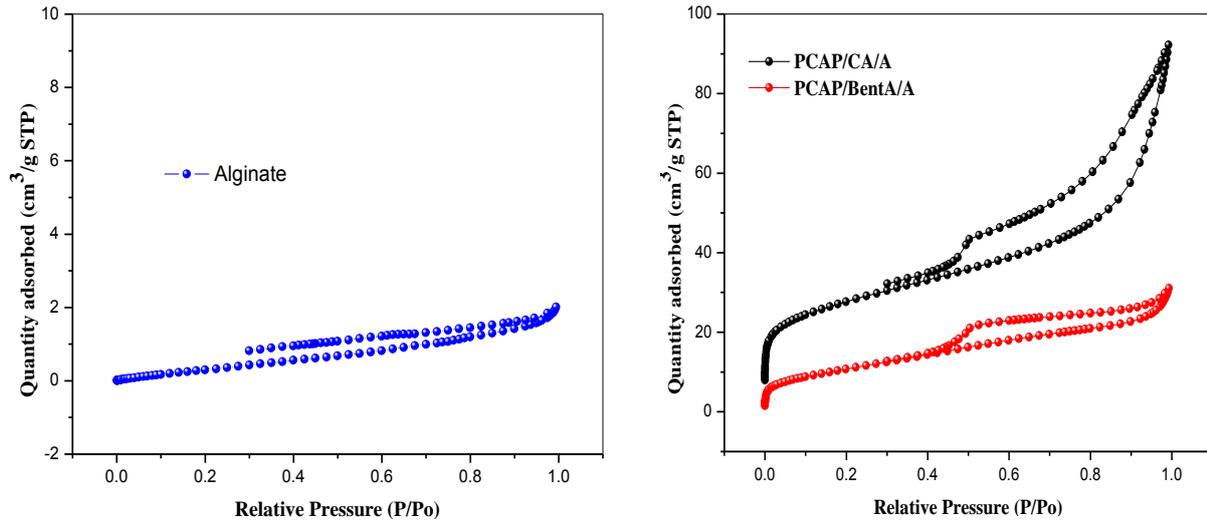


Figure.III.11. Isothermes adsorption-désorption de N_2 à 77 K d'alginate de calcium et des billes à trois composés.

Tableau.III.4 Mesure texturale des bio-adsorbants.

Adsorbant	S_{BET} (m^2/g)	$V_{T_{pores}}$ (cm^3/g)	Diamètre pores (\AA)
PCN	0.936	0.00976	132.894
PCAP	1.041	0.00703	270.052
PCAA	1.839	0.003663	79.695
PCAC	10.450	0.023358	89.405
PCN/A 1/1	0.916	0.01352	590.005
PCAP/A 1/1	0.799	0.00640	/
A	1.8068	0.002494	55.213
BentP	82	0.085	41.6
BentA	282.4	0.25	-----
BentA/A 1/1	61.3528	0.061237	39.9246
CA	495.5359	0.559117	45.1323
CA/A 1/1	220.9313	0.254922	46.1540
PCAP/BentA/A	39.7841	0.038728	38.9382
PCAP/CA/A	97.4756	0.112595	46.2045

III.6 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images de la microscopie électronique à balayage donnent un aperçu de la taille des particules ainsi que de la porosité du matériau. Les images MEB des pelures de citron naturelles (PCN) et les pelures de citron après l'activation par les trois acides (PCAA, PCAP et PCAC) sont données dans la figure III.12.

La surface de la pelure de citron naturelle est relativement lisse sans l'apparition des pores comme montré dans la figure III.12 (A1)). Les images de la microscopie électronique à balayage des pelures de citron activées par les différents acides démontrent qu'il y a de petites cavités, des fissures joignant les particules fines des bio-adsorbants, formant un système de réseaux de pores compliqué. On peut juste remarquer la rugosité de surface qui laisse penser à une structure poreuse à la surface des poudres traitées avec les acides.

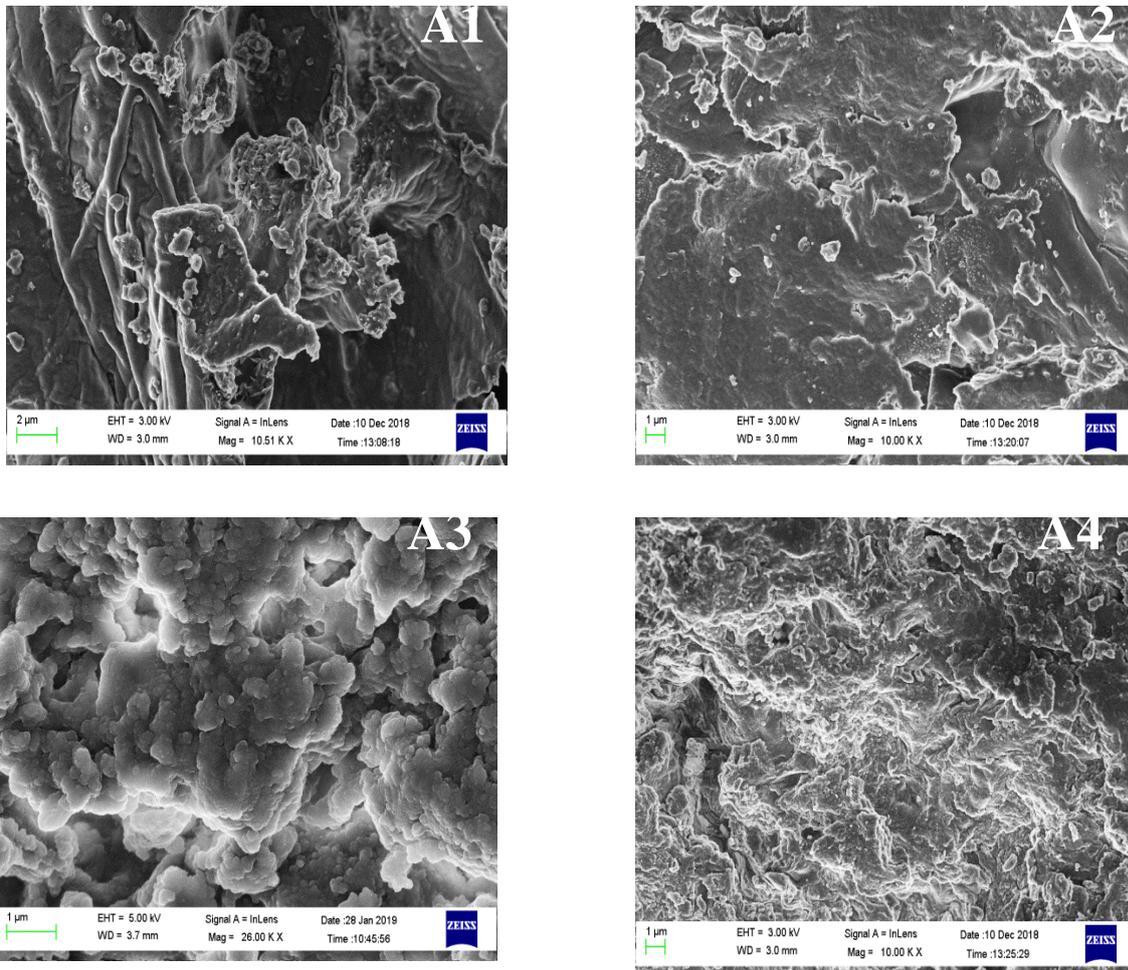


Figure.III.12 : Microscopie électronique à balayage du A1) PCN, A2) PCAA, A3) PCAP et A4) PCAC avec une résolution de 1 μm.

La formation de la structure poreuse est due à la décomposition de la structure de pelure de citron naturelle. Cette porosité augmente l'efficacité d'adsorption des adsorbants par la création de sites actifs.

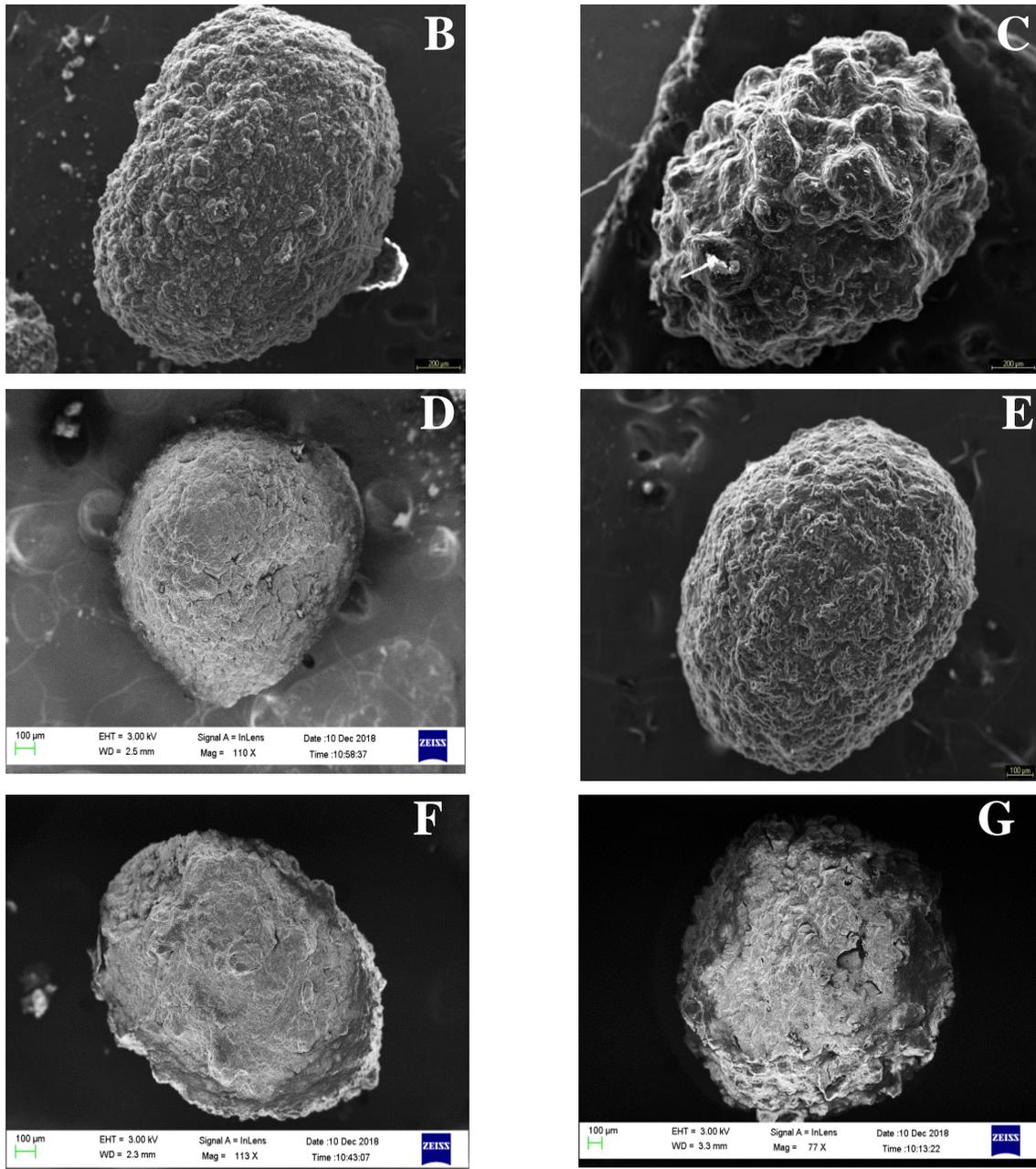


Figure III.13. Microscopie électronique à balayage des composites avec une résolution de l'image de 100 µm: **B)** PCN/A 1/1 **C)** PCAP/A 1/1; **D)** BentA/A 1/1; **E)** CA/A 1/1) **F)** PCAP/BentA/A; **G)** PCAP/CA/A.

La microscopie électronique à balayage des composites PCN/A 1/1; PCAP/A 1/1; BentA/A 1/1; CA/A 1/1; PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A sont données dans la figure III.13. Les photos montrent des billes sphériques avec un diamètre d'environ 3 millimètres. Une multitude de cavités apparaît à la surface de tous les composites dues à la présence de la poudre des précurseurs dans les billes et donnent une surface hétérogène et rugueuse. Des résultats similaires ont été trouvée par *Benhouria et al., (2015)* ; *Oussalah et al., (2019)*.

III.7 Détermination des fonctions de surface

La recherche des fonctions de surface a été effectuée selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Des échantillons de matériaux de pelures de citron naturelles et activées (0,1 g) ont été mis en contact avec 50 mL de solution basique NaOH, de concentration 0,1 M et de HCl, respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques. La solution est agitée pendant 2 jours à une vitesse constante de 200 tr/mn à la température ambiante et puis centrifugée. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 mL de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0,1 M, en présence de deux gouttes de phénolphaléine comme indicateur de couleur. Les résultats sont exprimés en mmol/g de matériau.

Les résultats de titrage de Boehm (Tableau III.5) montrent une basicité faible inférieure à 0.9 mmol/g pour l'ensemble des matériaux et une acidité relativement forte supérieure à 1 mmol/g pour tous les matériaux donc la majorité des groupements fonctionnels de la surface des adsorbants sont acides. Plus de sites acides indiquent plus de groupements oxygénés qui permettent une grande adsorption des colorants cationiques.

Tableau III.5 Fonctions de surface des pelures de citron.

Adsorbents	Acidité (mmol/g)	Basicité (mmol/g)
PCN	1.470	0.952
PCAA	1.481	0.884
PCAC	1.616	0.833
PCAP	1.485	0.877

III.8 Détermination des points isoélectriques des adsorbants (pH_{PZC})

Le pH est un paramètre très important pour déterminer le mécanisme d'adsorption. Pour cette raison, il est important de connaître les points isoélectriques des adsorbants. Nous rappelons que le point isoélectrique de l'adsorbant (pH_{PZC}) est le point pour lequel l'adsorbant possède un potentiel de charge nulle sur sa surface. La présence des ions H^+ ou OH^- dans la solution peut changer le potentiel de charges de la surface des adsorbants. 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 de protons H^+ et le support devient un échangeur anionique. 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 alors échangeur cationique.

La détermination des points isoélectriques (pH_{PZC}) a été effectuée selon la méthode décrite par *Nandi et al., (2009)*, 10 mL de solutions d'eau distillée ont été ajustées sur une gamme de pH de 2 à 12 avec des solutions de HCl ou NaOH (0,1 M) puis on ajoute 0,01 g d'adsorbant à chaque solution. Les suspensions ont été agitées pendant 48 h à la température ambiante, et le pH final des solutions (pH_f) a été mesuré. Le point isoélectrique (pH_{PZC}) a été trouvé lors du traçage de ($pH_i - pH_f$) en fonction de pH_i . Les points de charge nulle des bio-adsorbants et leurs composites sont représentés sur la figure III.14 et les résultats sont donnés dans le tableau III.6.

Les points isoélectriques des adsorbants argileux ont également été déterminés.

Les réactions de protonation et de déprotonation des argiles peuvent être écrites comme suit:



Nous remarquons que les points isoélectriques des pelures de citron naturelles et activées sont 5.20 ; 3.20 ; 4.16 et 3.51 pour PCN, PCAP, PCAA et PCAC respectivement. La surface de ces adsorbants est très acide.

Pour les argiles BentP et BentA, le pH_{PZC} est respectivement de 6.4 et 4.8. Après l'activation chimique des adsorbants la surface devient plus acide. Le charbon actif industriel a une surface neutre, son point isoélectrique est de 6.82. Après encapsulation, tous les composites de différents matériaux précurseurs sont neutre grâce à l'alginate de calcium. On peut dire que pour les valeurs de $pH < pH_{PZC}$, les supports sont attracteurs d'adsorbat chargés négativement et pour les $pH > pH_{PZC}$ les supports sont attracteurs d'adsorbat chargé positivement.

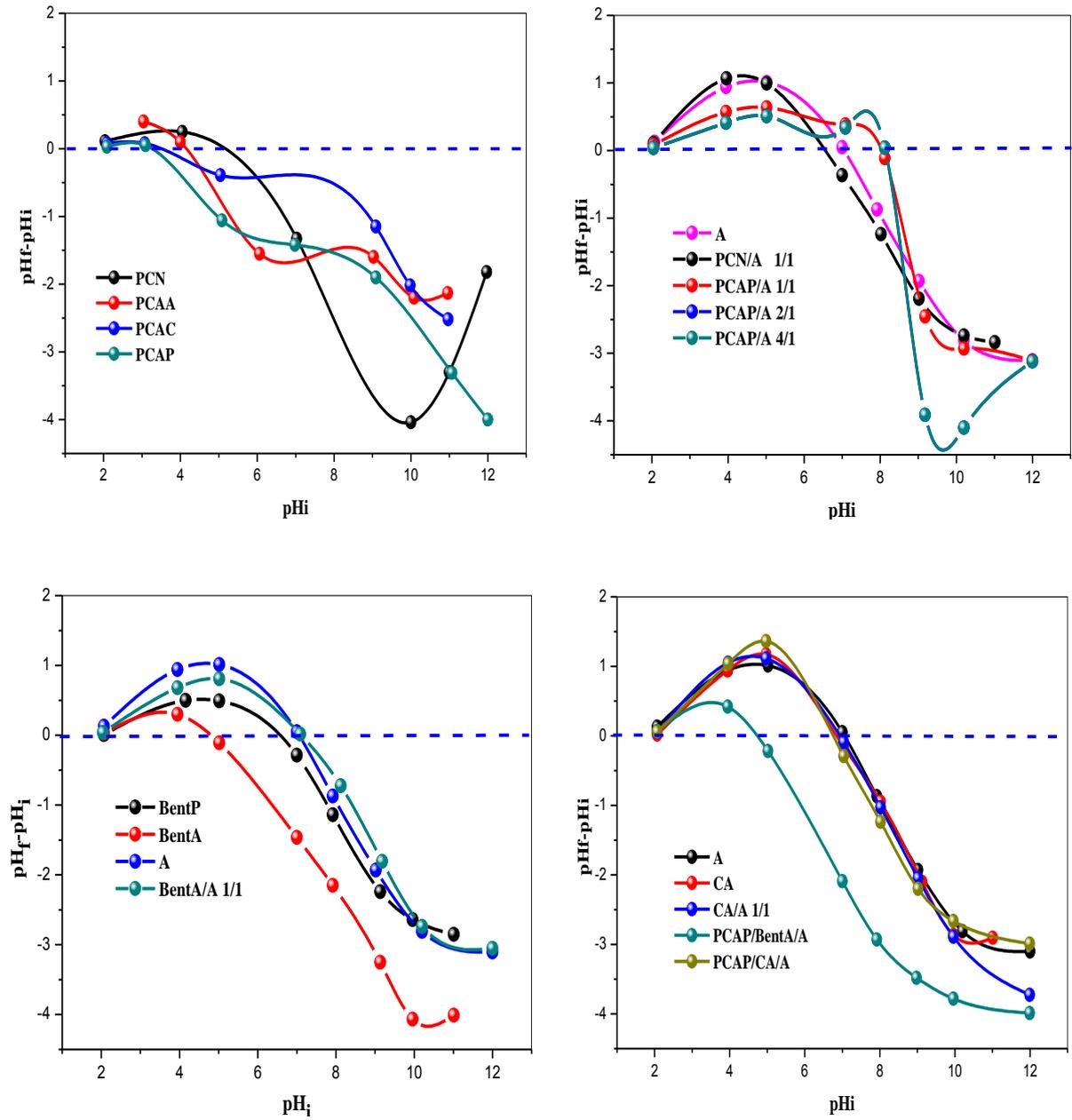


Figure III.14 : Points isoélectriques des adsorbants.

Tableau III.6 : Point isoélectrique des bio-adsorbants préparés dans ce travail.

Adsorbants	Nom	pH_{PZC}
Pelure de citron naturelle	PCN	5.20
Pelure de citron activée par l'acide phosphorique	PCAP	3.20
Pelure de citron activée par l'acide acétique	PCAA	4.16
Pelure de citron activée par l'acide chlorhydrique	PCAC	3.51
Composites de pelure de citron naturel-alginate	PCN/A 1/1	6.3
Composites de pelure de citron activée par H ₃ PO ₄ -alginate 1/1	PCAP/A 1/1	8.10
Composites de pelure de citron activée par H ₃ PO ₄ -alginate 2/1	PCAP/A 2/1	8.12
Composites de pelure de citron activée par H ₃ PO ₄ -alginate 4/1	PCAP/A 4/1	8.13
Bentonite purifiée	BentP	6.4
Bentonite Activée	BentA	4.8
Alginate	A	7.06
Composites Bentonite Activée-Alginate 1/1	BentA/A 1/1	7.12
Charbon actif industriel	CA	6.82
Composites charbon actif industriel-alginate 1/1	CA/A 1/1	6.93
pelures de citron activées par l'acide phosphorique-bentonite activée-alginate	PCAP/BentA/A	4.73
Pelures de citron activées par l'acide phosphorique-charbon actif-alginate	PCAP/CA/A	7.05

Chapitre IV
Etude de l'élimination du
bleu de méthylène et du
Crystal violet par
adsorption en discontinue

Chapitre IV : Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre qui va être divisé en deux parties, nous allons étudier en système discontinu, l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du Crystal Violet (CV)

- 1- sur les pelures de citron naturelles, les pelures de citron traitées avec l'acide acétique, avec l'acide chlorhydrique et avec l'acide phosphorique.
- 2- Sur les pelures de citrons traitées et encapsulées dans l'alginate de calcium.

Nous commencerons par l'étude de la cinétique d'adsorption pour chaque bio-adsorbant afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir un équilibre adsorbant-adsorbat.

Dans un deuxième temps, nous étudieront les isothermes d'adsorption caractéristiques de chaque système adsorbant-adsorbat. Cette étude nous permettra aussi de connaître le mécanisme impliqué dans chaque système et obtenir la quantité maximum de colorant éliminée par nos matériaux activés et activés encapsulés.

IV.2 Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal Violet par les pelures de citron activées non encapsulées

IV.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption

Pour tous les systèmes étudiés dans cette partie, l'étude a été faite à une température ambiante de $24 \pm 1^\circ\text{C}$, à un pH de solution + adsorbant (sans ajustement du pH). Il a été mesuré et trouvé de 6.4 pour la suspension du BM et 5.9 pour la suspension du CV, nous avons pris une masse d'adsorbant de 100 mg. L'étude cinétique d'adsorption des deux colorants sur les adsorbants est menée en déterminant la quantité de colorant non adsorbé pour des temps de contact variables de 5 minutes jusqu'à obtention de l'équilibre.

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de la cinétique d'adsorption fournit des informations utiles pour la compréhension des mécanismes impliqués.

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

Les Figures IV.1 (A) et IV.1 (B) présentent l'évolution des quantités de colorant BM ou CV (q_t en fonction du temps), adsorbées sur les adsorbants issus de la pelure de citron activées. L'allure des courbes, dans le cas du BM, montre deux parties distinctes :

- La première partie montre une adsorption rapide avec des taux d'adsorption de 64% de BM atteints au bout de 20 minutes pour les adsorbants PCN et PCAA et un taux de 66% pour l'adsorbant PCAP au bout de 1h.
- Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées augmentent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre. Les temps d'équilibre pour les processus BM/PCN, BM/PCAA et BM/PCAP sont respectivement de 1h 30 mn et de 6h.

Pour l'adsorbant pelures de citron activées à l'acide chlorhydrique, l'adsorption du BM est beaucoup plus lente et le temps d'équilibre n'est atteint qu'au bout de 23h. Au bout de 24h, on atteint un taux de 97; 76; 75 et 65% respectivement pour les adsorbants PCAP; PCAA; PCN et PCAC.

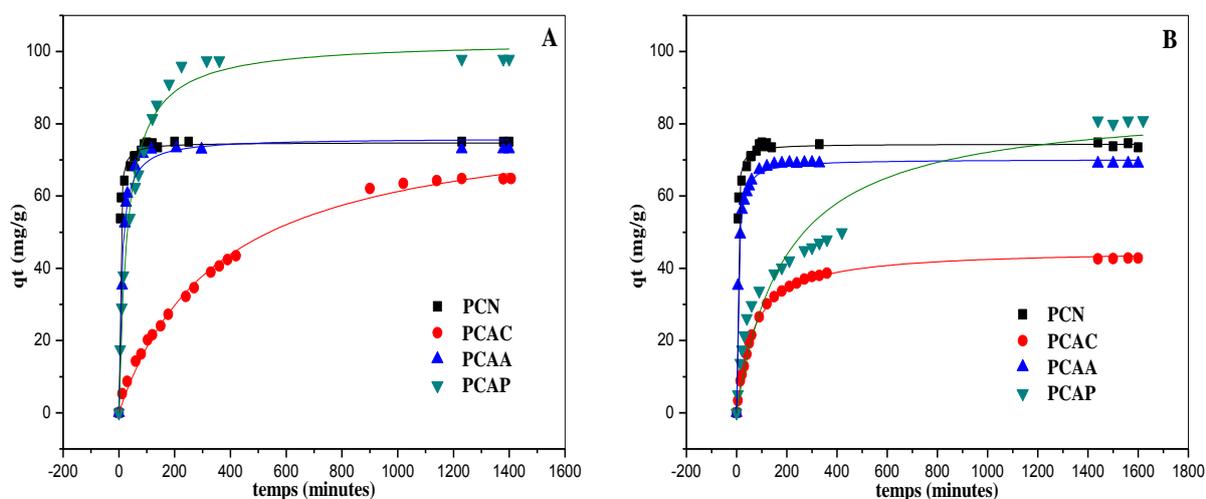


Figure IV.1. Cinétiques d'adsorption du BM (A) et du CV (B) sur les pelures de citrons activées et non encapsulées ($m = 100$ mg, $C_0 = 100$ mg/L ; $V_{BM, CV} = 100$ mL, $V_{agit} = 200$ rpm, $T = 24 \pm 1$ °C, $pH_{BM} = 6.4$, $pH_{CV} = 5.9$).

Pour la cinétique du CV sur les mêmes adsorbants, la Figure IV.1 (B) montre des courbes similaires à celle observées pour le BM. Il faut dire que le bleu de méthylène et le Crystal violet sont tous les deux des colorants cationiques, on s'attend alors aux résultats observés sur la Figure IV.1 (B). Néanmoins quelques différences existent.

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

- Pour les processus CV/PCN et CV/PCAA, un taux d'adsorption de 72% et 67% est observé au bout de 1h30 mn.
- Tandis que pour les processus CV/PCAC et CV/PCAP, pour le même temps, les taux d'adsorption ne sont que de 26 et 34% respectivement.
- Les temps d'équilibres sont de 2h 30; 4; 24; et 27 h respectivement pour les processus CV/PCN ; CV/PCAA ; CV/PCAP et CV/PCAC avec des taux d'adsorption de 75; 70; 80 et 43%.

Des cinétiques rapides ont été signalées par plusieurs auteurs en littérature concernant l'adsorption du bleu de méthylène sur les pelures de pamplemousse modifiées au citrate (*Hameed et al., 2008*) et du Crystal violet (*Saeed et al., 2010*).

En conclusion, l'adsorption du CV sur les matériaux issus de la pelure de citron et non encapsulés est plus lente que l'adsorption du BM sur les mêmes adsorbants. De plus les taux d'adsorption à l'équilibre pour la même concentration initiale sont plus élevés pour les processus BM-adsorbants que pour les processus CV-adsorbants.

La fixation rapide des molécules d'adsorbats sur les adsorbants s'explique par l'existence des sites actifs facilement accessibles, c'est-à-dire ceux qui sont localisés à la surface d'adsorbant. L'étape lente est due à l'indisponibilité de sites à la surface et certainement les molécules diffusent vers la surface interne pour trouver d'autres sites d'adsorptions, ce qui demande un temps plus long.

IV.2.2 Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles car elles permettent de montrer l'affinité adsorbant-adsorbat, de comprendre certains mécanismes liés à l'adsorption et de connaître aussi la quantité maximum que peut retenir un adsorbant à sa surface. Elles permettent aussi de montrer le mode d'adsorption (monocouche ou multicouche) (*Crini et al., 2008*).

Pour obtenir les différentes isothermes, nous avons pris pour chaque concentration un temps d'équilibre de 24h pour les processus BM-adsorbants et de 48h pour les processus CV-adsorbants afin d'être sûr que l'équilibre est atteint pour toutes les concentrations. De plus chaque concentration est répétée trois (03) fois pour s'assurer des résultats. Les autres conditions de travail sont données en bas de chaque figure.

Les isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les adsorbants à base de pelure de citron activés et non encapsulés sont données sur les Figures IV.2 (A et B). Les isothermes obtenues sur ces figures montrent que la quantité de colorant adsorbée augmente avec

l'augmentation de la concentration résiduelle jusqu'à l'obtention d'un équilibre. Toutes les isothermes ont une allure de type L selon la classification de Giles (*Giles et al., 1960*). Elles sont caractérisées par une forte augmentation de la quantité adsorbée pour les faibles concentrations à l'équilibre. Ceci montre une grande affinité adsorbant-adsorbat dès les premières concentrations.

Deux modèles d'isothermes ont été utilisés, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich, pour trouver les paramètres importants concernant les différents processus d'adsorption, particulièrement la quantité maximum de colorant que peut retenir un adsorbant sur sa surface. Les résultats trouvés par les deux modèles sont donnés sur le Tableau IV.1.

D'après les résultats donnés sur ce tableau, on remarque que le coefficient de corrélation R^2 qui permet de juger du meilleur modèle applicable est le plus élevé pour le modèle de Langmuir. Ceci montre qu'il y a une formation d'une monocouche de molécules du colorant et que celles-ci s'adsorbent avec la même énergie sur les sites actifs de l'adsorbant (*Langmuir, 1918*). De plus, on remarque que l'adsorbant pelure de citron activées à l'acide phosphorique a la plus grande capacité d'adsorption par gramme d'adsorbant égale à 208.5 mg/g pour le BM et de 181.0 mg/g pour le CV trouvées par le modèle de Langmuir avec $R^2 > 0.98$. On voit que le BM s'adsorbe mieux et plus rapidement que le CV, ce fait est attribué aux dimensions des molécules (*Abbasi et al., 2017*). La Figure IV.3 montre les dimensions des deux molécules et on voit bien que la molécule BM a un diamètre moyen de 10.52 Å alors que la molécule de CV a un diamètre moyen de 11.37 Å.

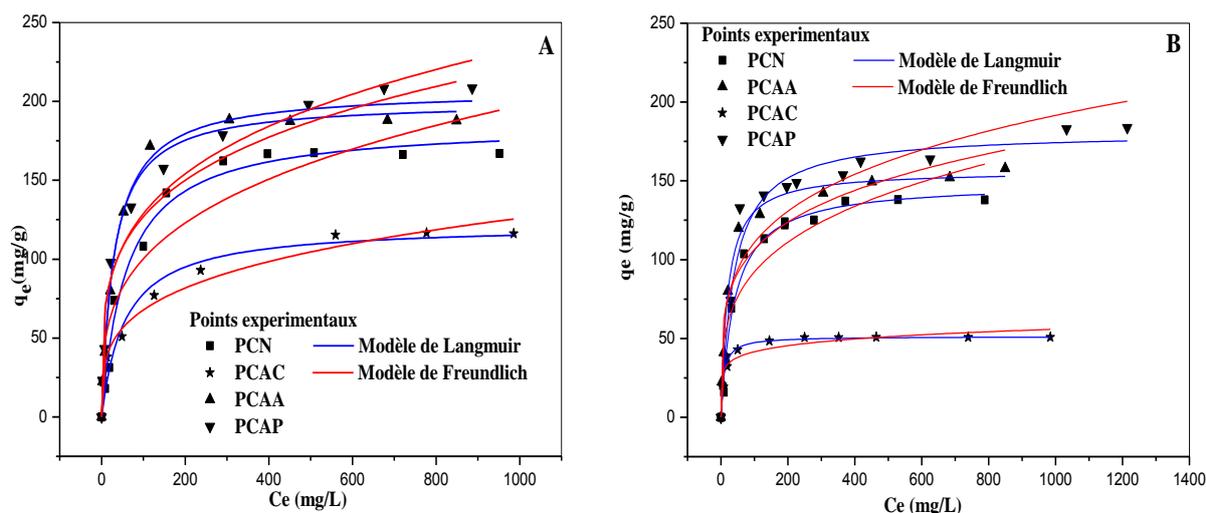


Figure IV.2. Isothermes d'adsorption du BM (A) et du CV (B) sur les pelures de citron activées et non encapsulées.

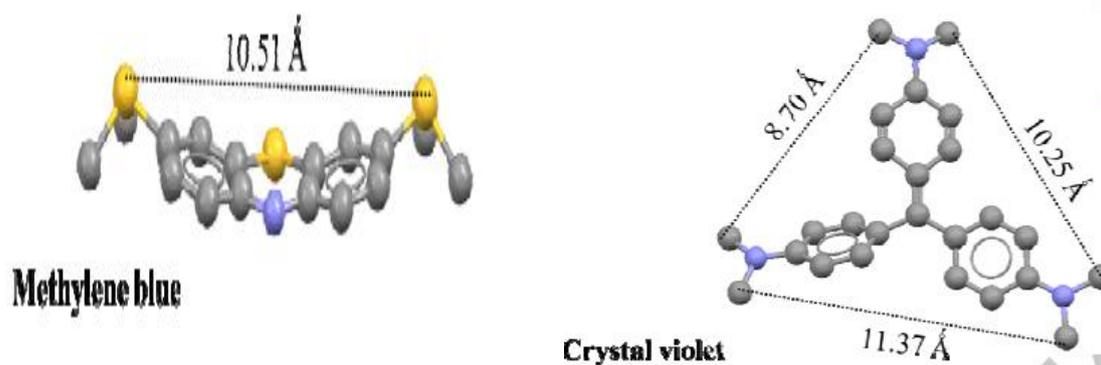


Figure IV.3. Représentation de la molécule BM et CV (Abbasi et al., 2017).

Partant des résultats mentionnés précédemment, il a été convenu d'étudier plus profondément l'adsorbant PCAP de telle manière à mieux le métriser et donc mieux l'utiliser dans l'adsorption des colorants. Celui-ci a été encapsulé dans de l'alginate de calcium pour obtenir des billes adsorbantes plus facile à utiliser dans les processus d'adsorption en continu (lit fixe d'adsorbant), leur séparation de la solution à traiter est plus facile en évitant le procédé de filtration ou de clarification. Ces billes seront aussi plus faciles à régénérer et donc elles peuvent être utilisées plusieurs fois dans le processus d'adsorption, ce qui réduit davantage son cout.

Tableau IV.1 Paramètres des isothermes trouvés par le modèle de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les adsorbants préparés (équation non linéaire).

Adsorbants	Modèle de Langmuir									
	CV					MB				
	$q_{ads, exp}$ (mg/g)	K_L	q_{max} (mg/g)	R^2	RMSE	$q_{ads, exp}$ (mg/g)	K_L	q_{max} (mg/g)	R^2	RMSE
PCN	138.13	0.025	148.70	0.986	342.32	166.60	0.017	185.82	0.983	667.36
PCAA	157.68	0.050	156.42	0.994	155.95	187.94	0.036	200.02	0.994	271.81
PCAC	50.77	0.119	51.27	0.989	24.34	116.88	0.018	121.62	0.958	570.36
PCAP	183.97	0.026	180.86	0.973	1172.05	208.87	0.024	208.64	0.986	9.18

IV.3 Etude de l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP et les billes composites PCAP/alginate (PCAP/A)

L'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur l'adsorbant « pelures de citron activées à l'acide phosphorique (PCAP) et les billes composites « pelures de citron activées à l'acide phosphorique encapsulées dans l'alginate de calcium PCAP/A » dépend de plusieurs paramètres tels que: la concentration initiale, le pH de la solution, la température, ou la présence d'autres polluants pendant l'adsorption. De plus l'adsorption sur les billes composites va également dépendre du rapport pelures de citron/alginate.

IV.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale

Cette étude qui a été faite précédemment pour PCAP et pour une seule concentration ($C_0=100$ mg/L) va être complétée avec d'autres concentrations plus faibles ou plus élevées.

Le domaine étudié varie de 25 à 300 mg/L. Ceci va nous permettre de connaître la vitesse à laquelle s'adsorbent les faibles et les hautes concentrations et de connaître aussi le pourcentage de colorants éliminé lorsque les concentrations sont basses ou élevées. Toutes les conditions de travail sont données en bas des courbes.

Les Figures IV.4 et IV.5 montrent les cinétiques d'adsorption du BM et du CV sur l'adsorbant PCAP poudre et sur l'adsorbant PCAP/A 1/1 billes. L'examen des cinétiques d'adsorption des colorants montre que pour tous les adsorbants, lorsque la concentration du colorant augmente, les quantités adsorbées augmentent aussi. Pour chaque concentration l'adsorption augmente jusqu'à l'équilibre. Celui-ci est atteint rapidement à peu près de 2 heures pour les faibles concentrations et de 6 heures pour les fortes concentrations dans le cas du processus BM/PCAP. Dans le cas du processus CV/PCAP le temps d'équilibre est plus long pour les faibles et les fortes concentrations, respectivement de 10h et de 24h. Le CV s'adsorbe très lentement par rapport au BM. Ce résultat s'explique par la taille des molécules.

La grande taille de la molécule de CV rend sa diffusion à travers les pores du PCAP plus difficile (Abbasi et al., 2017). Les quantités adsorbées du BM et CV sur PCAP augmentent de 23.3 à 186 mg/g et de 22.34 à 145.28 mg/g, respectivement lorsque les concentrations initiales augmentent de 25 à 300 mg/L.

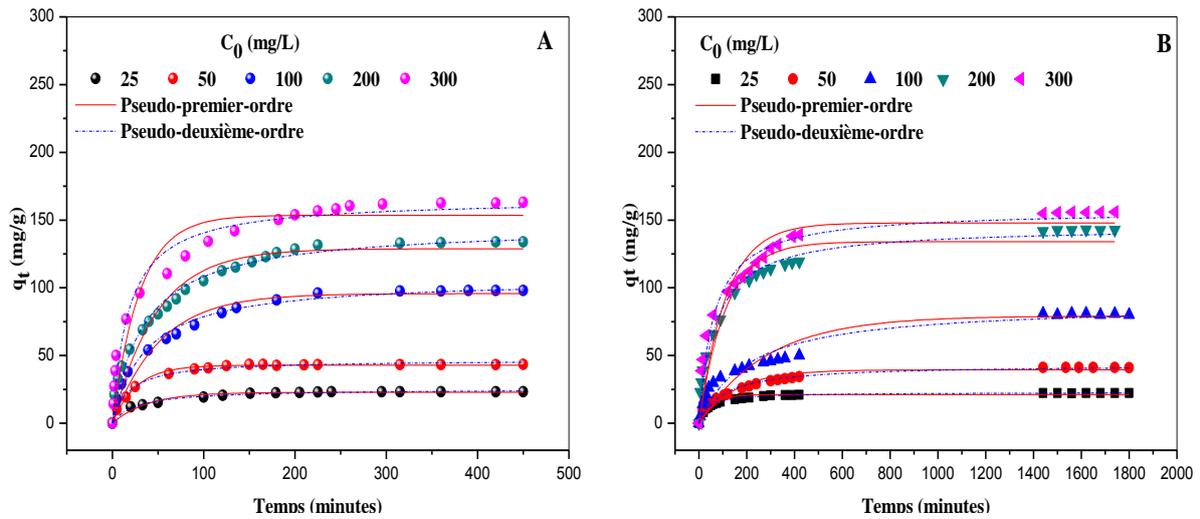


Figure IV.4. Cinétiques d'adsorption du (A) BM et (B) CV sur PCAP ($m = 100$ mg, $V_{BM, CV} = 100$ mL, $V_{agit} = 200$ rpm, $T = 24 \pm 1$ °C, $pH_{BM, CV} = 6.4, 5.9$).

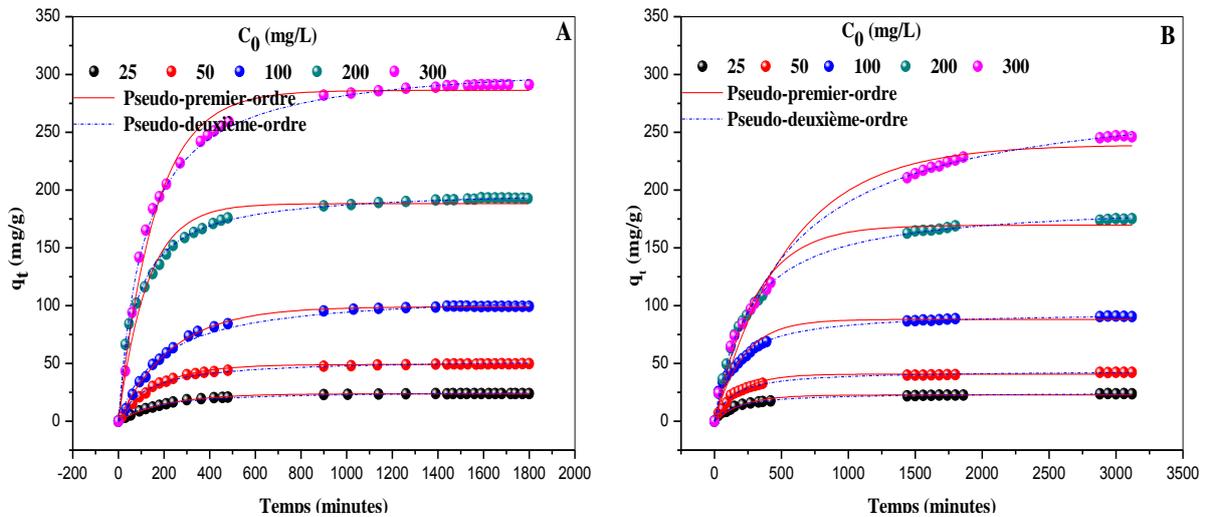


Figure IV.5. Cinétiques d'adsorption du (A) BM et (B) CV sur les billes composites PCAP/A 1/1 ($m = 100$ mg, $V_{BM, CV} = 100$ mL, $V_{agit} = 200$ rpm, $T = 24 \pm 1$ °C, $pH_{BM, CV} = 6.4, 5.9$).

Ces résultats sont dus à l'existence et la disponibilité des sites actifs facilement accessibles localisés sur la surface externe de l'adsorbant pour de faibles concentrations.

Pour les fortes concentrations, les sites actifs d'adsorption sont pris dès les premières minutes de contact adsorbant-adsorbant, donc moins de sites disponibles sur une même surface

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

pour plus de molécules qui vont ensuite diffuser vers la surface interne du matériau, donc plus de temps pour atteindre l'équilibre. De plus il existe des répulsions électrostatiques entre les ions des colorants BM; CV en solution et ceux adsorbés en surface ce qui minimise leur déplacement (*Hassan et al., 2014*).

La cinétique d'adsorption sur les billes composites en fonction de la concentration initiale pour les deux colorants est donnée sur la Figure IV.5. L'allure des courbes de cinétique est pratiquement identique à celle du matériau non encapsulé, mais le temps d'équilibre pour les fortes et les faibles concentrations est beaucoup plus long et la quantité à l'équilibre est supérieure à celle trouvée pour le matériau non encapsulé (*Benhouria, 2015*).

La participation de l'alginate dans l'adsorption des colorants est évidente particulièrement pour les concentrations élevées. Celle-ci est due à un échange ionique avec les ions calcium associés aux sites carboxylate. Pour les faibles concentrations d'après le Tableau IV.2, on remarque que la quantité adsorbée à l'équilibre sur le PCAP non encapsulé et le PCAP encapsulé est quasiment la même pour les trois premières concentrations. Le temps d'équilibre pour atteindre le plateau pour la même quantité adsorbée que sur le PCAP est beaucoup plus long pour les billes PCAP/A 1/1. Il est de 24 à 30h, alors que pour le PCAP il n'est que de 3 à 4h uniquement. D'après les résultats du Tableau IV.2, la pelure de citron seule est très efficace dans l'élimination de colorants pour les faibles concentrations, les molécules de colorants semblent avoir plus d'affinité pour les sites du matériau PCAP et 98% du colorant est éliminé en peu de temps.

Le colorant CV s'adsorbe beaucoup plus difficilement sur le composite, le temps d'équilibre pour les faibles et les fortes concentrations est plus long que pour l'adsorption du BM sur le même composite. Il est pratiquement doublé (48h) avec un maximum adsorbé de 20% en moins par rapport au BM pour les fortes et les faibles concentrations.

Tableau IV.2 Valeurs des quantités adsorbées obtenus pour les faibles concentrations.

Quantité adsorbée (mg/g)	Adsorbant C ₀ (mg/L)	<u>Bleu de méthylène</u>			<u>Crystal violet</u>		
		25	50	100	25	50	100
	PCAP	23	43	98	22.4	41.4	79.5
	PCAP/A 1/1	24	49.8	99.3	23.7	42.3	90.4

IV.3.2 Modèles appliqués à la cinétique d'adsorption : mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption est associée aux réactions d'adsorption, à la diffusion externe des molécules des colorants dans la solution et aussi à la diffusion interne. Il a été établi que le mécanisme d'adsorption des composés en milieux aqueux sur des adsorbants solides poreux se déroule en plusieurs étapes:

1. Diffusion externe du réactif A à travers la couche limite située au voisinage du grain
2. Diffusion interne du réactif (diffusion intraparticulaire) dans la structure poreuse du solide
3. Adsorption du réactif A sur un site actif de la surface de l'adsorbant (*Unuabonah et al., 2007*).

Comme nos expériences ont été faites sous agitation, le mécanisme de la diffusion externe est limité ou même négligé. Les modèles les plus couramment utilisés pour décrire les cinétiques de réaction et le mécanisme de la réaction sont le modèle du pseudo-premier ordre (*Lagergren, 1989*), le modèle du pseudo-second ordre (*Ho et McKay, 1999*) et le modèle de la diffusion intraparticulaire (*Webber et Morris, 1962*). Ces trois modèles sont détaillés dans le chapitre II (Matériels et méthodes), nous rappelons leur équation ci-dessous :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Équation du pseudo-premier ordre} \quad \text{Eq IV.1}$$

$$q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e t + 1}\right) \quad \text{Équation du pseudo-second ordre} \quad \text{Eq IV.2}$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Équation de la diffusion intraparticulaire} \quad \text{Eq IV.3}$$

Le tracé non linéaire du modèle du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été donnés dans la section précédente (section IV.3.1, p: 72, 73). Les paramètres de cinétiques obtenus à partir de ces modèles sont donnés dans les Tableaux IV.3, IV.4.

Afin d'évaluer l'applicabilité de ces modèles de cinétique d'adsorption, nous avons utilisé le coefficient de corrélation R^2 et la fonction d'erreur (Residual Mean Square Error (RMSE)). Ces deux derniers sont exprimés par les équations suivantes (*Benhouria, 2015; Ouakouak, 2017*).

$$R^2 = \frac{1 - \sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - q_{e.cal.n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - q_{e.cal.n})^2} \quad \text{Eq IV.4}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{n=1}^n (q_{e.exp} - q_{e.cal})^2} \quad \text{Eq IV.5}$$

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

L'examen des Tableaux IV.3 et IV.4 montrent que le modèle de pseudo-second-ordre et le modèle de pseudo-premier-ordre d'écrivent bien les résultats d'adsorption du BM sur la pelure de citron activée PCAP et sur les billes PCAP/A 1/1 avec un coefficient de corrélation R^2 très proche de l'unité et des valeurs de la RMSE faibles sont faibles l'un par rapport à l'autre. De plus dans les deux cas de modèles, les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre trouvées expérimentalement ne diffèrent pas beaucoup des valeurs trouvées par les deux modèles.

Par contre pour le CV, il est vrai que dans les deux cas de modèles on trouve des valeurs de R^2 proches, mais si on regarde les valeurs RMSE, on voit que pour les valeurs de RMSE de pseudo-second ordre est moins que celles pour le modèle de pseudo-premier ordre. Partant de ce fait on peut déduire que la cinétique d'adsorption du CV sur les adsorbants est bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre.

Le modèle de la diffusion intraparticulaire a été établi par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation précédemment cité (Eq. IV.3). Où q_t varie plutôt avec $t^{0.5}$, q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ; C est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées. La valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite; k_i ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$) est la constante de la diffusion intraparticulaire.

Le modèle de la diffusion intraparticulaire est la technique la plus communément utilisée pour identifier les mécanismes impliqués dans l'adsorption. A partir des données expérimentales et en particulier du tracé de la quantité adsorbée en fonction de $t^{0.5}$, la courbe est linéaire si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans les phénomènes de fixation de l'élément adsorbé. De plus, si cette droite passe par l'origine, alors la diffusion intraparticulaire est impliquée totalement et seule dans les phénomènes de fixation de l'élément adsorbé et la vitesse de diffusion intraparticulaire est l'étape limitante de l'interaction (Ely, 2010).

D'après les tracés de $q_t = f(t^{0.5})$ (Figures IV.6, IV.7), on voit que la linéarité des droites pour toutes les concentrations n'apparaît que pour les temps courts, c'est à dire juste au début de l'adsorption. Durant cette période, les molécules diffusent dans les billes jusqu'aux sites actifs et se fixent sur les sites les plus réactifs. Cette réaction de fixation est très rapide (Rocher, 2008). Les droites ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire existe, mais elle n'est pas l'étape dominante dans le processus, elle peut intervenir en même temps avec la cinétique du premier ou second ordre. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature (Tiwari et al., 2017; Sharma et al., 2018).

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

Tableau IV.3 Paramètres des cinétiques d'adsorption du BM et du CV sur PCAP (m = 100 mg; V = 100 mL; V_{agit} = 200 tr/mn; T = 24 °C; pH_{CV} = 5.9, pH_{BM} = 6.4).

Colorant	C₀ (mg/L)	q_{ads exp} (mg/g)	Pseudo-premier-ordre				Pseudo-deuxième-ordre			
			q_{cal}	K₁*10³	R²	RMSE	q_{cal}	K₂*10⁴	R²	RMSE
<u>BM</u>	25	23.30	22.80	26.04	0.971	16.40	25.20	15.00	0.990	5.75
	50	43.50	42.85	38.47	0.993	18.10	46.76	11.90	0.992	21.44
	100	97.94	95.70	19.37	0.967	499.03	106.75	2.61	0.990	146.92
	200	133.85	128.82	20.78	0.957	1460.06	145.91	1.97	0.982	613.03
	300	163.16	153.58	33.43	0.935	3791.26	165.56	3.40	0.975	1464.23
<u>CV</u>	25	22.34	21.17	18.38	0.954	31.37	22.72	12.00	0.998	1.46
	50	41.02	39.45	6.52	0.941	174.06	43.14	2.23	0.987	37.58
	100	80.09	79.18	3.54	0.905	1404.03	88.09	55.36	0.942	855.82
	200	142.81	134.01	8.86	0.930	2737.73	145.08	98.88	0.981	744.16
	300	155.97	147.88	8.79	0.896	3879.54	157.29	1.04	0.968	1203.08

Tableau IV.4 Paramètres des cinétiques d'adsorption du BM et du CV sur PCAP/A 1/1 (m = 100 mg; V = 100 mL; V_{agit} = 200 tr/mn; T = 24 °C; pH_{CV} = 5.9 ; pH_{BM} = 6.4).

Colorant	C₀ (mg/L)	q_{ads exp} (mg/g)	Pseudo-premier-ordre				Pseudo-deuxième-ordre			
			q_{cal}	K₁*10³	R²	RMSE	q_{cal}	K₂*10⁵	R²	RMSE
<u>BM</u>	25	23.96	26.54	4.86	0.998	0.28	26.70	23.82	0.992	0.68
	50	49.74	48.79	5.85	0.996	0.87	54.06	15.22	0.992	1.35
	100	99.33	98.91	4.31	0.998	1.15	112.22	4.71	0.998	2.86
	200	192.98	186.09	6.30	0.955	10.16	201.22	6.48	0.995	3.28
	300	291.22	284.14	30.68	0.987	9.17	313.26	2.80	0.996	6.36
<u>CV</u>	25	23.78	22.74	4.68	0.976	25.73	24.64	0.27	0.997	3.57
	50	42.33	40.75	5.29	0.988	42.38	43.84	0.17	0.994	20.82
	100	90.42	88.11	4.74	0.961	580.55	94.77	7.39	0.990	155.35
	200	175.18	169.66	3.31	0.990	697.43	190.31	2.09	0.999	81.08
	300	246.11	239.21	1.80	0.988	1695.79	290.17	65.01	0.996	497.28

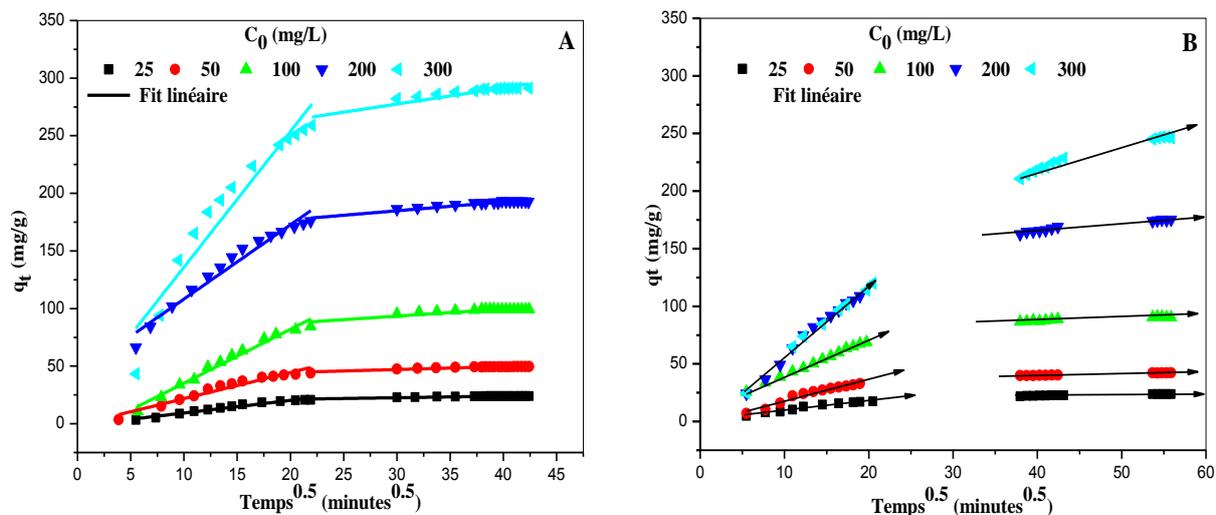


Figure IV.6. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du (A) BM et (B) du CV sur le PCAP/A 1/1 (billes).

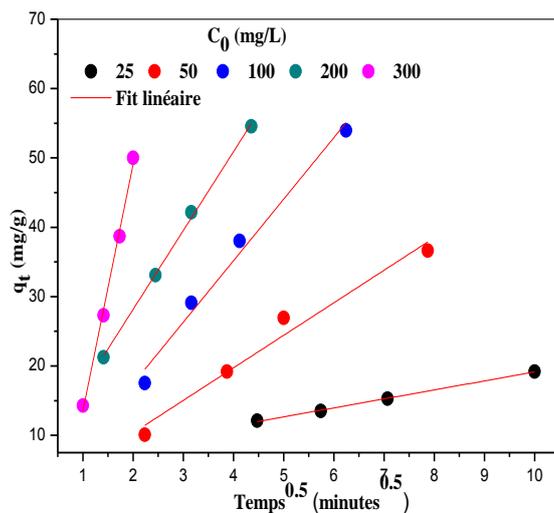


Figure IV.7. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM sur le PCAP/A 1/1 (billes) pour les temps courts.

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

Tableau IV.5 Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP.

<u>Colorant</u>	C (mg/L)	<u>Etape 1</u>			<u>Etape 2</u>		
		K_1	R^2	RMSE	K_2	R^2	RMSE
	25	1.052	0.960	5.73	0.008	0.585	0.006
	50	2.842	0.893	119.48	0.061	0.479	0.162
	100	6.105	0.869	189.33	0.302	0.855	0.307
	200	8.136	0.977	435.95	0.375	0.969	0.081
	300	8.622	0.931	2649.7	0.291	0.813	0.114
<u>CV</u>	25	0.716	0.909	20.32	0.066	0.978	0.03
	50	1.523	0.990	9.47	0.323	0.946	1.71
	100	2.225	0.933	171.32	1.476	0.942	40.91
	200	5.406	0.961	597.09	1.169	0.974	10.01
	300	5.629	0.980	262.05	0.826	0.981	3.60

Tableau IV.6 Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP 1/1.

<u>Colorant</u>	C (mg/L)	<u>Etape 1</u>			<u>Etape 2</u>		
		K_1	R^2	RMSE	K_2	R^2	RMSE
<u>BM</u>	25	1.045	0.977	11.33	0.110	0.955	1.25
	50	2.252	0.963	93.24	0.233	0.972	2.99
	100	3.734	0.932	122.60	0.434	0.966	43.20
	200	7.755	0.950	544.91	1.019	0.969	21.26
	300	12.223	0.950	4014.7	1.015	0.969	134.36
<u>CV</u>	25	0.524	0.806	44.93	0.100	0.979	0.13
	50	0.986	0.698	282.74	0.153	0.994	0.07
	100	1.936	0.860	430.98	0.217	0.938	1.79
	200	4.279	0.898	1429.5	0.634	0.966	8.15
	300	5.595	0.993	120.44	1.884	0.972	59.21

IV.3.3 Etude de l'effet du rapport PCAP/A sur l'adsorption du colorant

Pour cette étude, nous avons gardé les mêmes proportions d'alginate pour des quantités variées de PCAP. La Figure IV.8 et le Tableau IV.7, montrent les résultats de cette étude. On peut constater que pour les faibles concentrations lorsque le rapport PCAP/A varie la quantité adsorbée est pratiquement la même pour tous les adsorbants. Par contre pour les fortes concentrations on voit que lorsqu'on ajoute du PCAP, c'est dire lorsque l'alginate se trouve en moindre quantité par rapport à la pelure de citron activée par l'acide phosphorique, la quantité adsorbée de colorant diminue. Ceci confirme ce qui a été dit précédemment, l'alginate contribue dans l'adsorption que pour les fortes concentrations (*Belhouchat et al., 2017*).

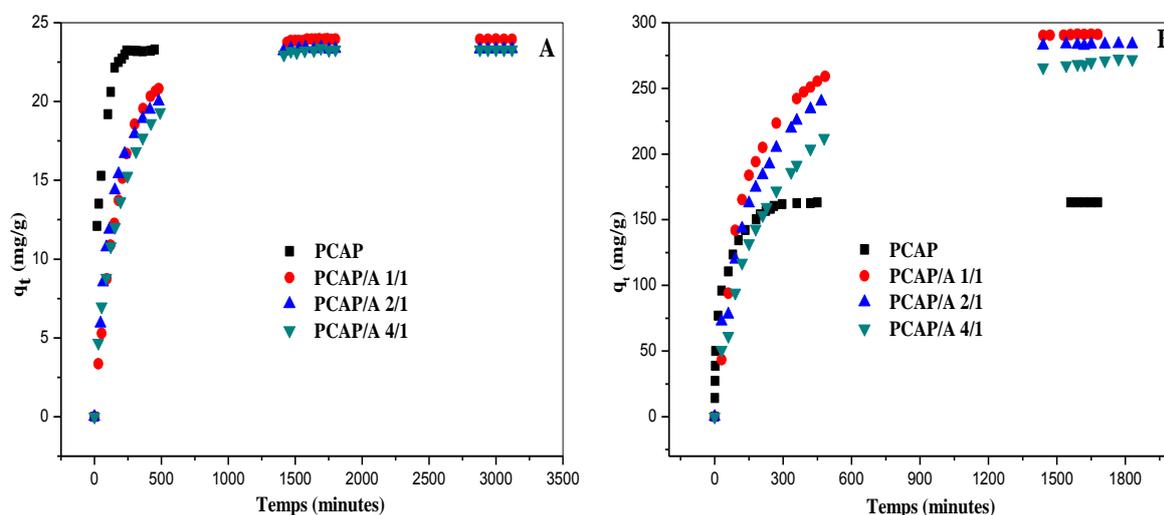


Figure IV.8. Cinétiques d'adsorption du BM sur les billes composites en fonction du rapport PCAP/Alginate (**A**) pour une faible concentration $C_0 = 25$ mg/L et (**B**) pour une forte concentration $C_0 = 300$ mg/L ($m = 100$ mg, $V_{BM} = 100$ mL, $V_{agit} = 200$ rpm, $T = 24 \pm 1$ °C, $pH_{BM} = 6.4$).

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

Tableau IV.7 Résultats de l'effet du rapport PCAP/A sur l'adsorption du BM.

C_0 (mg/L)	25	50	100	200	300
	q_e (mg/g)				
PCAP	23	43	98	133.9	163.2
PCAP/A 1/1	24	49.8	99.3	192.9	291.2
PCAP/A 2/1	23.3	47	93.2	187.3	283.6
PCAP/A 4/1	23.2	46	92	184.20	272.1

IV.3.4 Etude de l'effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants

Le pH de la solution est un facteur important dans l'adsorption. Il a un effet sur la quantité adsorbée car il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant en changeant le degré de dissociation des groupes fonctionnels (sites actifs) et aussi changer le degré d'ionisation de l'adsorbat. En conséquence la quantité adsorbée va dépendre fortement du pH de la solution et la vitesse d'adsorption a tendance à varier aussi avec le pH du milieu (*Onal et al., 2006*).

Pour ce fait, dans une série de flacons de 50 mL, nous introduisons une masse constante de 10 mg de chaque adsorbant, nous ajoutons le même volume de 10 mL de chaque solution de colorant de même concentration 100 mg/L et de pH différent. Ces suspensions sont ajustées à des pH variant de 3 à 12, puis les flacons sont placés sur un agitateur magnétique à une température constante 24 ± 1 °C pendant le temps d'équilibre de chaque adsorbant. Par la suite, le contenu des différents flacons est filtré et le surnageant est analysé par UV-visible. Nous obtenons ainsi les concentrations résiduelles au pH de l'adsorption à partir des courbes d'étalonnage établies précédemment.

Les résultats obtenus pour les deux colorants sont présentés sur les courbes de la Figure IV.9 (A et B) où on voit que la quantité de colorant adsorbée varie dans le même sens pour les deux colorants avec des quantités adsorbées pour le bleu de méthylène supérieures à celles du Crystal violet. Cette tendance a été expliquée précédemment lors de l'étude de la cinétique d'adsorption (*Abbasi et al., 2017*).

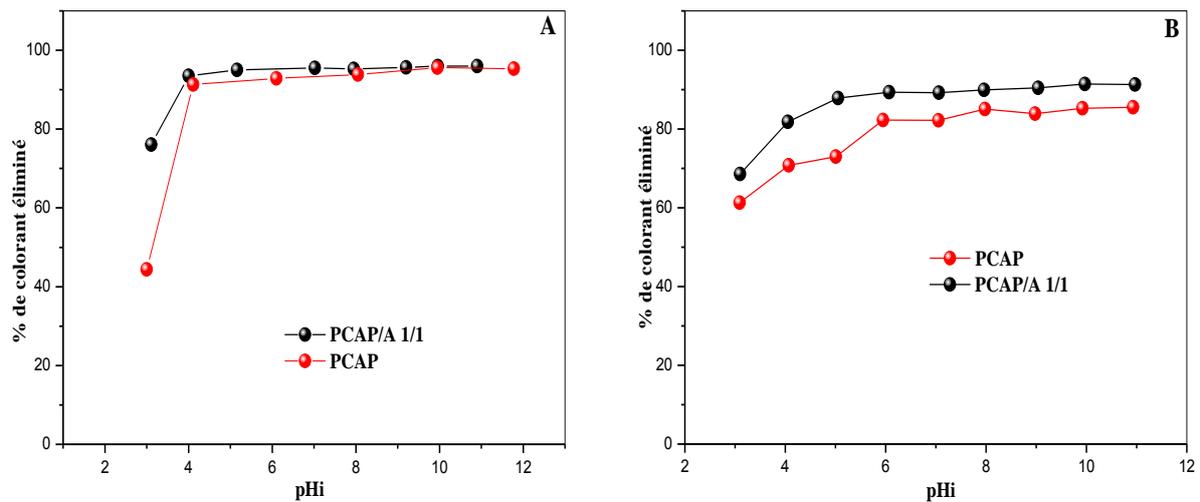


Figure IV.9. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants : **A)** adsorption du BM et **B)** adsorption du CV.

On remarque également sur la Figure IV.9 que la quantité de colorant éliminé augmente avec l'augmentation du pHi de la solution. Ces résultats peuvent être expliqués en tenant compte des points de charge nulle des adsorbants. En effet les points de charge nulle sont de 3.20 et de 8.10 respectivement pour le PCAP et les billes PCAP/A. Les surfaces des adsorbants sont donc acides et attracteurs d'anions pour tous les $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$. De ce fait, il existe une concurrence entre l'excès d'ions H^+ du milieu et de la charge positive des colorants vers les mêmes sites actifs se trouvant sur la surface des adsorbants. Il en résulte alors un faible pourcentage d'élimination de ces colorants. Par contre dans le milieu basique où $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, le grand pourcentage d'élimination s'explique par le fait d'une forte attraction entre les ions OH^- du milieu basique et la charge positive des colorants ce qui rend l'élimination des colorants favorable. Des résultats similaires ont été trouvés par [Senthilkumaar et al., 2006](#); [Namasivayam et Sangeetha, 2006](#); [Salleh et al., 2011](#).

IV.3.5 Effet de la température sur l'adsorption du BM et du CV: calcul des paramètres thermodynamiques

La température a également une grande influence sur l'adsorption: l'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution ([Dogan et al., 2006](#)). De ce fait, un changement

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

de température provoque un changement de la capacité d'adsorption à l'équilibre (*Nandi et al., 2009*).

Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption des colorants, les expériences ont été faites à différentes températures (10-40 °C) en utilisant 10 mg d'adsorbant et 10 mL d'adsorbat d'une concentration initiale de 100 mg/L.

Les paramètres thermodynamiques comme l'énergie libre de Gibbs ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° sont calculés à partir des équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq IV.6}$$

Où ΔG° et ΔH° sont exprimées en kJ/mol et ΔS° est exprimée en J/mol.K

Les valeurs de ΔH° et de ΔS° sont tirées de l'équation ci-dessous

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq. IV.7}$$

Où m est la masse de l'adsorbant (g/L) ($m = 10$ mg; $V = 10$ mL), q_e est la quantité adsorbée (mg/g), C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L) ; T est la température en Kelvin, q_e/C_e exprime l'affinité adsorbant-adsorbat ; R est la constante des gaz parfait $R = 8.314$ J/mol.K. En traçant $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $1/T$, on peut avoir la valeur de ΔH° qui sera donc la pente de la droite et la valeur de ΔS° qui n'est autre que l'ordonnée à l'origine de la droite tracée. La Figure IV.10 représente le tracé de l'équation de Van't Hoff de l'adsorption du BM et du CV sur les adsorbants PCAP et PCAP/A 1/1 billes. Les résultats obtenus à partir de ces droites ont été appliqués pour calculer l'énergie libre de Gibbs ΔG° (kJ/mol) en utilisant l'équation IV.6 (Eq. IV.6).

Pour calculer les paramètres on prend un exemple pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le PCAP.

Exemple de calcul des paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM sur le PCAP en partant de la droite $\ln q_e/C_e = f(1/T)$:

$$Y = -7.64393 + 5032.4444 X$$

$$\text{La pente} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} = 5032.4444 \text{ donc } \Delta H^\circ = -5032.4444 * 8.314 = -41.84 \text{ kJ/mole.}$$

$$\text{L'intercepte} = \frac{\Delta S^\circ}{R} = -7.64393$$

$$\text{donc } \Delta S^\circ = -7.64393 * 8.314 = -63.55 \text{ J/mole.K.}$$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, alors :

Pour $T = 10^\circ\text{C}$: $\Delta G^\circ = -41.84 - (283 * (-63.55 * 10^{-3})) = -23.86 \text{ kJ/mole}$.

Pour $T = 20^\circ\text{C}$: $\Delta G^\circ = -41.84 - (293 * (-63.55 * 10^{-3})) = -23.22 \text{ kJ/mole}$.

Pour $T = 30^\circ\text{C}$: $\Delta G^\circ = -41.84 - (303 * (-63.55 * 10^{-3})) = -22.58 \text{ kJ/mole}$.

Pour $T = 40^\circ\text{C}$: $\Delta G^\circ = -41.84 - (313 * (-63.55 * 10^{-3})) = -21.95 \text{ kJ/mole}$.

Les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° pour les processus BM sur PCAP, CV sur PCAP et BM sur PCAP/A 1/1, CV sur PCAP/A 1/1 calculés à partir la linéarisation de l'équation précédente $\ln(q_e/C_e) = f(1/T)$ sont données dans le Tableau IV.8.

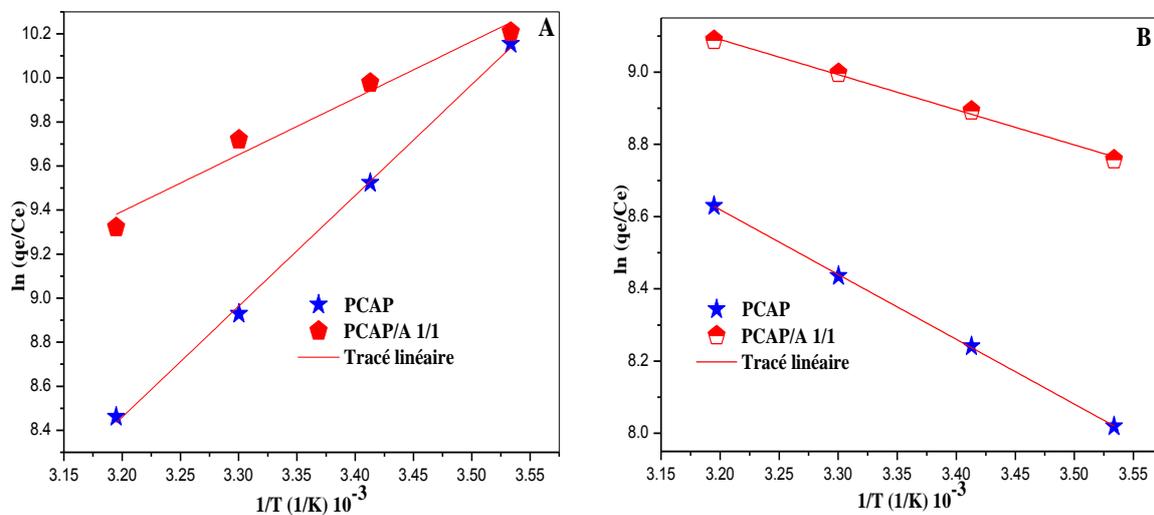


Figure IV.10. Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du (A) le BM et (B) le CV sur le PCAP et le PCAP/A 1/1.

D'après le Tableau IV.8, la valeur négative de ΔH° montre que les processus d'adsorption du BM sur PCAP et PCAP/A 1/1 billes sont exothermiques donc favorables aux basses températures et la valeur positive de ΔH° montre que les processus d'adsorption du CV sur PCAP et PCAP/A 1/1 billes sont endothermiques, ils sont donc favorables aux hautes températures. Les valeurs négatives de ΔG° de tous les processus indiquent que l'adsorption des colorants sur les matériaux est spontanée et favorable à toutes les températures. Dans le cas contraire, le système serait plutôt récepteur que moteur, il aurait besoin d'énergie supplémentaire de l'extérieur pour que l'adsorption ait lieu (*Karaoglu et al., 2010*). Dans notre cas, les liaisons adsorbant-adsorbant sont assez fortes pour s'établir seules (*Jiang et al.,*

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

2009). Les valeurs positives de ΔS° montrent que le degré de liberté des espèces adsorbées augmente créant plus de désordre en phase adsorbée.

Tableau IV.8 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et du CV sur les bio-adsorbants PCAP et PCAP/A 1/1 billes.

Colorant	adsorbant	T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
<u>BM</u>	<u>PCAP</u>	283	-23.85		
		293	-23.22		
		303	-22.58	-41.84	-63.55
		313	-21.95		
	<u>PCAP/A 1/1</u>	283	-24.12		
		293	-24.21		
		303	-21.31	-21.38	9.68
		313	-21.41		
<u>CV</u>	<u>PCAP</u>	283	-33.78		
		293	-34.97		
		303	-36.17	14.92*10 ⁻³	119.41
		313	-37.36		
	<u>PCAP/A 1/1</u>	283	-28.70		
		293	-29.72		
		303	-30.73	8.09*10 ⁻³	101.46
		313	-31.75		

IV.3.6 Etude des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les adsorbants PCAP et PCAP/A billes.

Dans la partie (IV.2.2), on a parlé de l'utilité de l'étude des isothermes d'adsorption. Dans cette partie nous allons étudier les isothermes d'adsorptions du BM et du CV sur les billes composites et les comparer aux isothermes d'adsorption des pelures de citron PCAP.

Les Figures IV.11 (A et B) montrent les isothermes d'adsorption du BM et du CV sur l'adsorbant PCAP et le composite PCAP/A 1/1 billes. Les isothermes ont une allure de type L

selon la classification de Giles (*Giles et al., 1960*). Elles sont caractérisées par une forte augmentation de la quantité adsorbée pour les faibles concentrations à l'équilibre ce qui témoigne d'une grande affinité adsorbant-adsorbat. La quantité adsorbée exprimé en milligramme par gramme d'adsorbant augmente avec la concentration à l'équilibre, puis elle diminue progressivement jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur maximum constante et former un plateau qui constitue une monocouche sur la surface de l'adsorbant. Après cela aucune molécule ne peut s'adsorber sur la surface à cause des répulsions entre les molécules adsorbées et les molécules en solution.

Sur les Figures IV.11 (A et B), on voit que le composite PCAP/A 1/1 adsorbe jusqu'à quatre (04) fois la quantité de colorant BM et jusqu'à deux fois et demi (2,5) celle du CV. Les quantités de colorants adsorbées et formant la monocouche de BM sont de 208.64 et de 841.37 mg/g respectivement pour le PCAP et le composite PCAP/A 1/1. Pour le colorant CV les quantités adsorbées sur le PCAP et le composite PCAP/A 1/1 sont respectivement de 200 et de 492 mg/g. La quantité de CV adsorbée reste toujours inférieure à celle du BM à cause de la mobilité réduite de la molécule de CV due à ses dimensions et donc sa diffusion à l'intérieur du matériau. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature (*Lezehari et al., 2010; Belhouchat et al., 2017; Oussalah et al., 2019*).

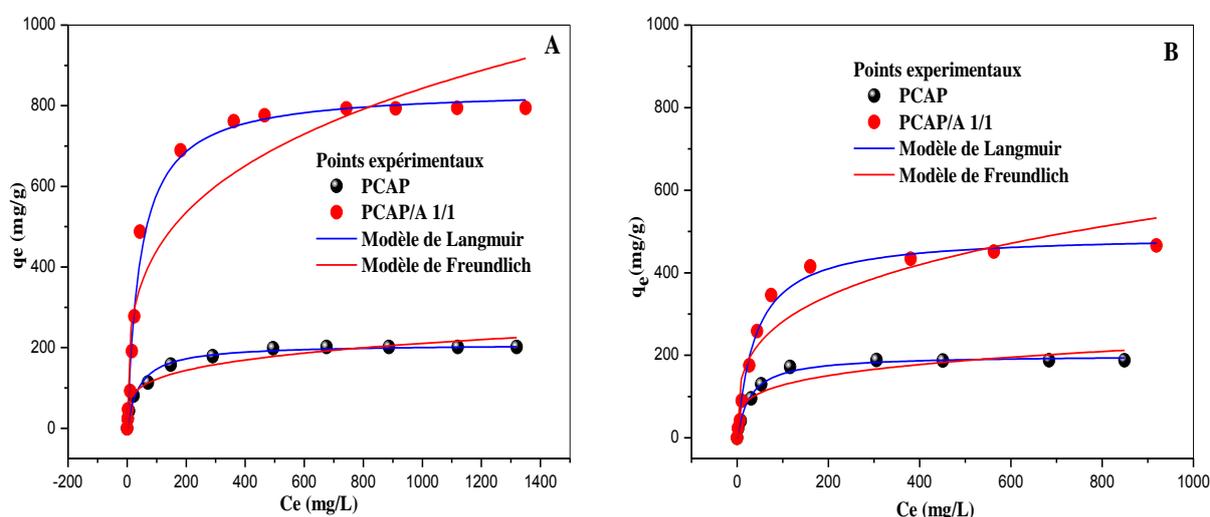


Figure IV.11. Isothermes d'adsorption du (A) BM et du (B) CV sur le PCAP et le composite PCAP/A 1/1.

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

Aux faibles concentrations et pour les deux colorants, on remarque que les courbes d'adsorption du colorant sur les matériaux, se superposent. On peut dire donc que pour les faibles concentrations l'adsorption est attribuée au matériau PCAP, lorsque le PCAP atteint sa capacité maximum d'adsorption, l'adsorption du BM et du CV se poursuit en impliquant les sites carboxylate de l'alginate introduite dans le composite.

IV.3.7 Modèles appliqués aux isothermes

IV.3.7.1 Modèles de Langmuir et de Freundlich

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Chaque modèle tient compte de plusieurs facteurs qui peuvent intervenir lors des interactions adsorbant-adsorbat. Pour cette étude, nos résultats expérimentaux ont été étudiés en utilisant deux modèles très connus et très utilisés dans l'adsorption en milieux aqueux. Ces deux modèles sont le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Ces deux modèles ont été donnés dans le chapitre II (Matériels et méthodes). Nous rappelons les équations de leur isotherme.

$$\text{Modèle de Langmuir} \quad q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq IV.8}$$

$$\text{Modèle de Freundlich} \quad q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Eq IV.9}$$

Les isothermes d'adsorption des deux colorants sur le PCAP et le PCAP/A 1/1 (billes) ont été tracés dans le modèle de Langmuir et de Freundlich en utilisant les équations non linéaires (équations non transformées) des deux modèles. Ceci nous permet de minimiser les erreurs et de nous donner de meilleurs résultats dans l'ajustement des données expérimentales et des points théoriques trouvés par les modèles. Les tracés des modèles sont donnés sur les courbes des Figures IV.11 (A et B) et les résultats trouvés par ces deux modèles sont donnés dans le Tableau IV.9. D'après les résultats donnés sur ce tableau, on voit que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire les isothermes d'adsorption avec des valeurs de $R^2 > 0.99$ et de faibles valeurs de la RMSE. Les molécules de BM et de CV forment donc à l'équilibre une monocouche sur la surface de l'adsorbant PCAP de 209 et 200 mg/g respectivement de BM et de CV et où l'adsorption des molécules se fait avec la même énergie sur chaque site actif et il n'y a qu'une seule molécule par site. La constante de Langmuir (K_L) est de 0.024 et 0.034 L/mole, la valeur de la RMSE est de 9.18 et de 320.08 pour l'adsorption du BM et du CV respectivement. Pour les billes de PCAP/A 1/1 la valeur de

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

la monocouche est de 841 et 492 mg/g mais les valeurs de K_L sont de 0.022 et 0.025 avec une valeur de la RMSE de 35 et 2347 respectivement pour le BM et le CV.

Tableau IV.9 Résultats des paramètres de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme de Freundlich.

	Adsorbant	$q_{ads,exp}$ (mg/g)	<u>Langmuir</u>				<u>Freundlich</u>			
			K_L	q_{max} (mg/g)	R^2	RMSE	K_F	n	R^2	RMSE
<u>BM</u>	PCAP	208.87	0.024	208.64	0.986	9.18	40.68	4.20	0.943	12.53
	PCAP/A 1/1	794.83	0.022	841.37	0.991	35.00	120.12	3.54	0.891	40.85
<u>CV</u>	PCAP	183.97	0.034	200.29	0.993	320.08	43.08	4.23	0.890	5071.7
	PCAP/A 1/1	468.50	0.025	492.40	0.992	2346.9	74.98	3.48	0.880	37200

On voit que les valeurs des constantes de Langmuir sont inférieures aux constantes trouvées pour le processus colorants-PCAP. Ceci est dû au fait que dans le processus colorants-billes PCAP/A 1/1 il n'y a pas qu'un seul mécanisme d'adsorption, mais deux puisque les molécules ne s'adsorbent pas avec la même énergie sur les sites actifs du PCAP et sur les ions carboxylates de l'alginate. C'est pour cette raison que la courbe associée à l'adsorption des colorants sur les composites n'est pas parfaitement décrite par le modèle de Langmuir qui préconise que toutes les molécules s'adsorbent avec la même énergie. L'équation de Langmuir nécessite que les sites d'adsorption soient équivalents.

Pour lever l'ambiguïté par rapport à l'application du modèle de Langmuir, pour en savoir un peu plus sur la valeur de l'énergie totale d'adsorption et pour confirmer les valeurs maximums obtenues par le modèle de Langmuir, nous avons utilisé deux autres modèles qui sont le modèle de Toth et le modèle Dubinin-Radushkevich (**DRK**).

IV.3.7.2 Modèle de Dubinin-Radushkevich (DRK) et le modèle de Toth

Le modèle d'isotherme DRK a été choisi pour estimer l'énergie apparente d'adsorption (*Itodo et Itodo, 2010*). Nous rappelons l'équation de l'isotherme DRK.

$$q_e = q_s \cdot e^{-B \cdot \varepsilon^2} \quad \text{Eq IV.10}$$

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Eq IV.11}$$

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

$$E = \frac{1}{\sqrt{2.B}} \quad \text{Eq IV.12}$$

Toth a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale.

L'équation de l'isotherme d Toth est la suivante :

$$Q_e = \frac{q_{\max T} \cdot C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{mT}\right)^{1/mT}} \quad \text{Eq IV.13}$$

Les paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich et de Toth sont donnés dans les Tableaux IV.10 et IV.11. Le modèle de DRK présente assez bien les résultats expérimentaux de l'adsorption des colorants sur les adsorbants préparés avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0.9$ dans les deux cas d'adsorption du CV et du BM sur le PCAP et sur les billes PCAP/A 1/1. Les énergies moyennes d'adsorption ont été trouvées égales à 76.79 et 64.55 kJ/mole; 72.78 et 61.55 kJ/mole respectivement pour l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP et l'adsorption du BM et du CV sur les billes PCAP/A 1/1. Ces valeurs de l'énergie montrent que l'adsorption du BM et du CV sur les adsorbants est physique mettant en jeu une attraction coulombienne entre les sites actifs des adsorbants et les molécules des colorants.

Tableau IV.10 Paramètres des isothermes de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du BM et du CV sur PCAP et les billes PCAP/A 1/1.

Colorant	Adsorbants	<u>Dubinin-Radushkevich</u>				
		q_s (mg/g)	B (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R^2	RMSE
<u>BM</u>	PCAP	186.12	$8.48 \cdot 10^{-5}$	76.79	0.879	7322.9
	PCAP/A 1/1	766.70	$9.44 \cdot 10^{-5}$	72.78	0.976	33141
<u>CV</u>	PCAP	185.89	$0.12 \cdot 10^{-5}$	64.55	0.946	2472.9
	PCAP/A 1/1	436.64	$0.13 \cdot 10^{-5}$	61.55	0.953	14607

Pour le modèle de Toth, il n'y a pas de restriction quant à l'énergie d'adsorption des molécules, de plus c'est un modèle qui s'applique bien aux isothermes d'adsorption en solution aqueuse. On voit sur le tableau de valeurs (Tableau IV.11) qu'il représente d'une façon satisfaisante les résultats expérimentaux dans tous les cas de figures. Les valeurs de q_{\max} (mg/g) trouvées par ce modèle sont proches des valeurs expérimentales avec un ajustement très satisfaisant (R^2 très proche de l'unité).

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

Tableau IV.11 Paramètres des isothermes de Toth pour l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP et les billes PCAP/A 1/1.

Colorant	Adsorbants	<u>Toth</u>				
		q_m mg/g)	K_T	m_T	R^2	RMSE
<u>BM</u>	PCAP	236.05	0.168	0.602	0.993	393.20
	PCAP/A 1/1	789.96	0.0008	1.713	0.995	6407.8
<u>CV</u>	PCAP	192.99	0.007	1.359	0.995	219.75
	PCAP/A 1/1	458.72	0.001	1.628	0.998	638.34

IV.3.8 Régénération de l'adsorbant PCAP/A 1/1

Même si les adsorbants sont préparés à partir de déchets alimentaires ou d'un autre produit naturel, comme les argiles, ils restent chers. Pour rendre le processus d'adsorption rentable et peu coûteux, il est très important que l'adsorbant possède des propriétés significatives telles qu'une capacité d'adsorption élevée et la capacité d'être régénéré et donc être réutilisé plusieurs fois dans le processus d'adsorption. Les adsorbants ayant ces caractéristiques sont considérés comme rentables et applicables à l'échelle industrielle. Il est clair que dans cette partie nous ne parlerons que de la régénération des billes car la poudre PCAP est beaucoup plus difficile à régénérer à cause de sa dispersion dans la solution et de sa séparation compliquée de cette dernière.

L'étude de la régénération de l'adsorbant PCAP/A 1/1 billes a été réalisée avec les mêmes conditions que la cinétique d'adsorption du BM et du CV. Une concentration initiale du bleu de méthylène et de Crystal violet de 100 mg/L, une masse égale à 100 mg d'adsorbant et un volume de solutions de colorant de 100 mL ont été utilisés pour l'adsorption et éventuellement la saturation de l'adsorbant avec le colorant.

Pour la régénération de l'adsorbant PCAP/A 1/1 billes saturées de bleu de méthylène, celui-ci a été immergé dans 100 mL de solution d'agent désorbant qui sont des solutions d'acide chlorhydrique à concentration différente 0.1 M et 0.01 M.

Pour la régénération du même adsorbant saturé en Crystal violet l'étude a été réalisée en utilisant 100 mL d'une solution d'acide acétique 0.6 M, d'une solution de KCl 0.5M, d'une solution d'éthanol 100% et d'une solution de mélange KCl 0.5 M, d'éthanol/eau distillée (50/50, V/V)). Le mélange (adsorbant saturé + agent désorbant) a été agité pendant 24 heures au bout duquel les solutions ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à 664

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

et 590 nm pour le BM et le CV respectivement. Une fois que les colorants ont été désorbés, les billes PCAP/A 1/1 ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée; séchées à l'air puis réutilisées pour adsorption à nouveau à une température de 24 ± 1 °C et à un pH de 6,5 pour le BM et 5.9 pour le CV.

L'adsorption-désorption du colorant BM sur le PCAP/A 1/1 billes a été réalisées pendant six cycles, alors que celle du CV n'a été faite qu'une seule fois. Le pourcentage d'élimination du colorant a été calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad \text{Eq IV.14}$$

Où C_0 , C_e (mg/L) sont les concentrations de MB en phase liquide aux temps initial et d'équilibre, respectivement.

Les résultats de la régénération de l'adsorbant PCAP/A 1/1 sont représentés sur la Figure IV.12. Comme le montre cette figure, il ressort que les deux agents désorbants pour le BM sont très bons; cependant la solution d'acide chlorhydrique est légèrement plus efficace. Il n'y a pas de diminution significative des performances du PCAP/A 1/1 dans l'élimination du BM au bout de six cycles d'adsorption-désorption. La raison pourrait être celle attribuée aux conditions très acides qui rendent la surface du PCAP/A 1/1 protonée par les ions H_3O^+ qui permettent la désorption des ions chargés de BM à partir de la surface des billes (*Bhatti et al., 2016*) et la laisser propre pour une deuxième utilisation en adsorption.

Après six cycles d'adsorption-désorption, les pourcentages d'élimination progressive de BM sont de 99.84 % à 80.5% pour PCAP/A 1/1 billes en utilisant HCl 0.1 M et de 99.5 % à 70 % en utilisant HCl 0.01 M.

Les pourcentages éliminés par PCAP/A de CV après adsorption-désorption pour le premier cycle uniquement sont de 25 %, 33 %, et 15% respectivement en utilisant une solution d'acide acétique 0.6 M, une solution de KCl 0.5 M et d'éthanol respectivement. Lorsque le KCl 0,5 M dans l'éthanol/eau (50/50, V/V) a été utilisé, la désorption a atteint jusqu'à 98%. Des résultats similaires ont été trouvés par *Eren et al., 2010* et *Mahdavinia et al., 2013*.

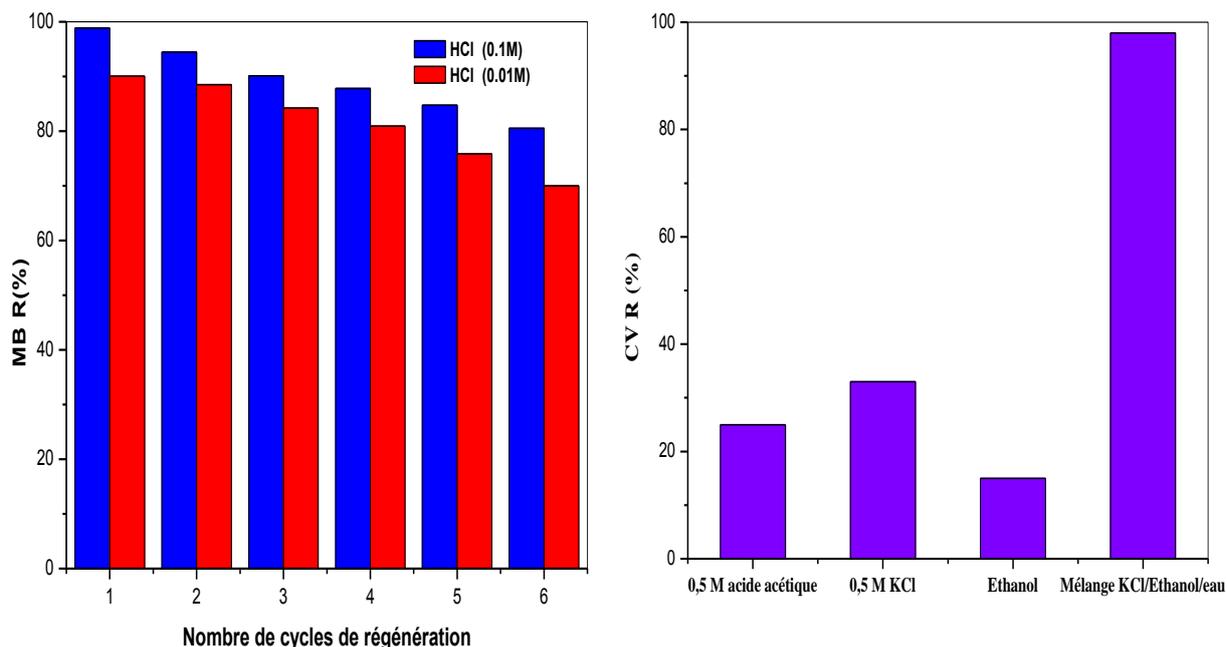


Figure IV.12. Cycles adsorption-désorption du BM et du CV sur le PCAP/A 1/1 billes.

IV.4 Etude comparative de l'élimination des colorants par la bentonite et le charbon actif

IV.4.1 Etude de la cinétique d'adsorption des colorants sur les billes bentonite activée/alginate (BentA/A 1/1)

Nous avons déjà mentionné précédemment que le temps d'équilibre est un facteur très important pour la conception d'un réacteur industriel. Plus le temps d'équilibre est court et plus le cout du procédé est réduit. Pour voir le comportement des colorants vis-à-vis des billes BenA/A 1/1, nous avons étudié la cinétique d'adsorption pour une faible concentration de colorant de 50 mg/L et une forte concentration de 300 mg/L. Les courbes de cinétique sont représentées sur la Figure IV.13.

Les courbes de cinétique de l'adsorption du BM et du CV sur les billes de bentonite activée encapsulées avec de l'alginate de calcium ont la même allure que celle qui représentent l'adsorption des deux colorants sur le composite PCAP/A 1/1. La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du temps jusqu'à l'équilibre qui est atteint au bout de 27 à 30h pour le BM aussi bien pour les fortes que les faibles concentrations, et la quantité adsorbée pour une concentration de 300 mg/L est de 277.63 mg/g, c'est-à-dire 5% de moins que pour le PCAP/A 1/1 Pour le CV le temps d'équilibre n'est atteint qu'au bout de 48h, la

quantité adsorbée pour la même concentration de 300 mg/L est de 229 mg/g soit 7% de moins que pour le PCAP/A 1/1. Des résultats similaires ont été publiés récemment concernant l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes composites de la bentonite naturelle purifiée encapsulée dans l'alginate de calcium (Oussalah et al., 2019). Le BM et le CV semblent s'adsorber de la même manière que sur le PCAP/A 1/1.

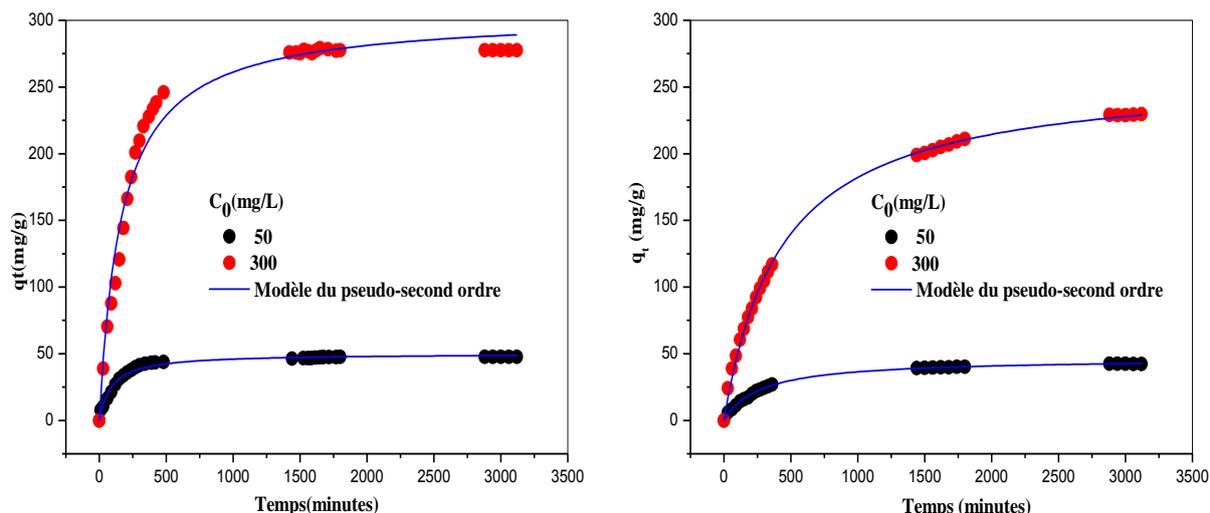


Figure IV.13. Cinétique d'adsorption du (A) BM et (B) CV sur les billes BentA/A 1/1.

IV.4.2 Etude de la cinétique d'adsorption des colorants sur les billes du charbon actif/alginate (CA/A 1/1)

Il est clair que nos adsorbants doivent être comparés à l'adsorbant de référence qui est le charbon actif industriel. La cinétique d'adsorption des deux colorants par le charbon actif encapsulé est donnée sur la Figure IV.14. Elle est donnée également pour une forte et une faible concentration. Cette figure montre aussi des courbes analogues à celles vues précédemment. On peut en déduire que le temps d'équilibre pour l'adsorption du BM sur le CA/A 1/1 est pratiquement le même que pour l'adsorption du BM sur le PCAP/A 1/1, de plus la quantité adsorbée pour le même temps d'équilibre et pour une concentration de 300 mg/L est aussi pratiquement la même. Par contre pour le CV le charbon actif adsorbe moins de CV pour la même concentration soit 192 mg/g soit 20% de moins que pour le PCAP/A 1/1 en 48h. On a toujours le BM qui s'adsorbe mieux quelque soit l'adsorbant. Benhouria et al., 2015 ont trouvés les mêmes résultats.

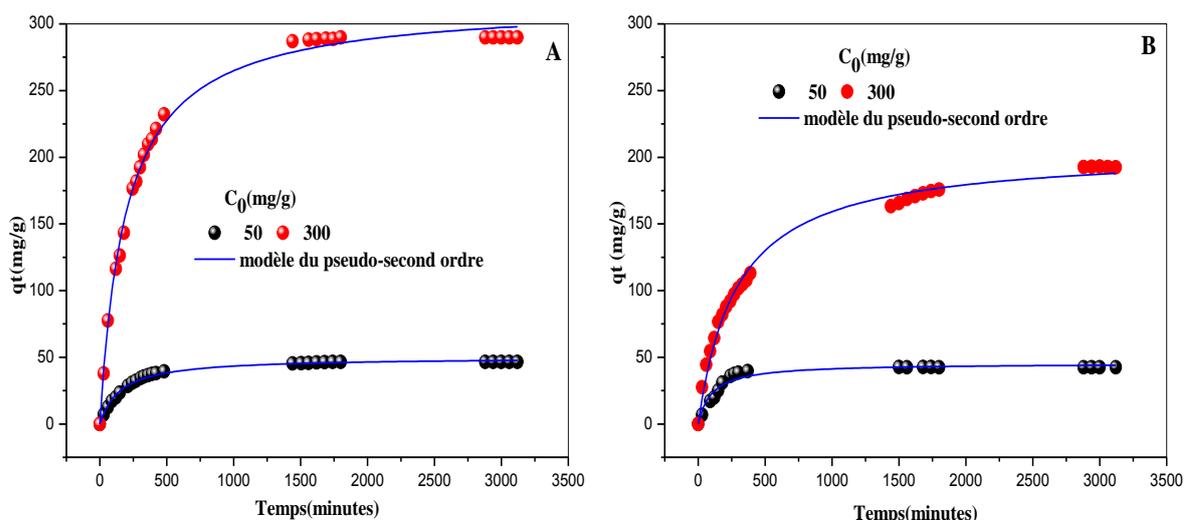


Figure IV.14. Cinétique d'adsorption du (A) BM et (B) CV sur les billes CA/A 1/1.

Ci-dessous est un tableau récapitulatif des résultats de cinétique obtenus. L'application du modèle du pseudo-second ordre à ces cinétiques d'adsorption, montre que la cinétique d'adsorption du BM et du CV sur la BentA/A 1/1 et le CA/A 1/1 suivent bien une cinétique de deuxième ordre avec un coefficient de corrélation R^2 de 0.998. Les vitesses d'adsorption des molécules sont extrêmement lentes de l'ordre de 10^{-5} , particulièrement pour les fortes concentrations.

Tableau IV.12 Résultats de cinétique pour les trois adsorbants.

Adsorbant	$q_{e,exp}$ de BM (mg/g)	Teq (h)	$q_{e,exp}$ de CV (mg/g)	Teq (h)
PCAP/A 1/1	291.22	30	246.11	48
BentA/A 1/1	277.61	27	229.05	48
CA/A 1/1	290.00	30	192.33	48

IV.4.3 Etude des isothermes d'adsorption des colorants sur les billes composites BentA/A 1/1 et CA/A 1/1

Les isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les billes BentA/A 1/1 et les billes CA/A 1/1 sont représentées sur la Figure IV.15. Cette figure représente des courbes très similaires pour les trois adsorbants. Elles montrent une grande affinité adsorbant-adsorbant dès les premières concentrations.

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle jusqu'à atteindre l'équilibre en donnant un plateau formant une monocouche moléculaire de colorants de valeur 841.37, 805.38 et 780.43 mg/g respectivement pour les billes PCAP/A 1/1, BentA/A 1/1 et CA/A 1/1.

A partir de ces résultats on voit que la surface des billes CA/A 1/1 est vite saturée avec une adsorption du BM de moins 7% par rapport aux billes PCAP/A 1/1 et de moins 4% par rapport aux billes BentA/A 1/1. Les quantités de CV adsorbées restent toujours inférieures à celle du BM sur toutes les billes, néanmoins on remarque une légère augmentation de la quantité à l'équilibre adsorbée sur les billes de bentonite activée.

Les résultats du modèle de Langmuir pour les trois adsorbants sont donnés dans le tableau IV.13.

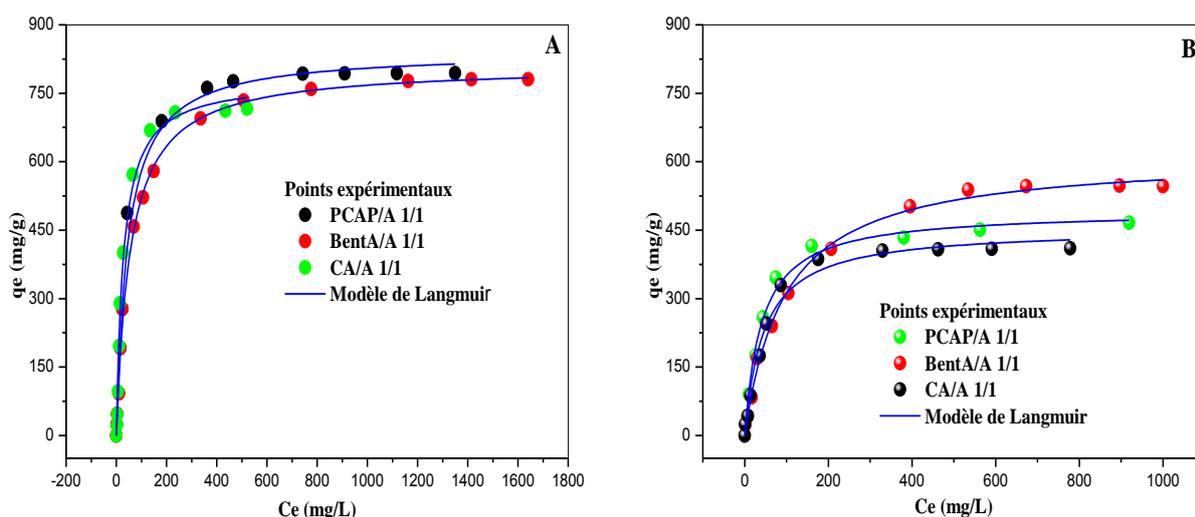


Figure IV.15. Isothermes d'adsorption du (A) BM et (B) CV sur les billes PCAP/A 1/1, BentA/A 1/1 et CA/A 1/1.

A partir des résultats du modèle de Langmuir donnés dans le tableau IV.13, on peut dire que le matériau PCAP/A 1/1 que nous avons préparé est très compétitif. Sa capacité d'adsorption de colorants cationiques dépasse celle du charbon actif, particulièrement pour les petites molécules comme le BM et surtout il est très efficace aux faibles concentrations. Il élimine à 100% le colorant. Le matériau est très peu coûteux car il est fabriqué de déchets alimentaires, donc biodégradables, non polluant et surtout le fait de collecter les pelures de citron permet de contribuer à la propreté de l'environnement et de valoriser la biomasse.

Tableau IV.13 Paramètres des isothermes obtenus par le modèle de Langmuir.

Adsorbat	Adsorbent	q _{ads, exp} (mg/g)	Langmuir			
			K _L	q _{max}	R ²	RMSE
BM	PCAP/A 1/1	794.83	0.021	841.37	0.991	35.00
	BentA/A 1/1	778.66	0.019	805.38	0.998	1586.55
	CA/A 1/1	717.29	0.036	780.43	0.989	9496.77
CV	PCAP/A 1/1	468.50	0.025	485.72	0.988	2917.75
	BentA/A 1/1	548.02	0.010	614.38	0.997	1753.04
	CA/A 1/1	411.83	0.022	453.97	0.986	4046.85

IV.5 Etude d'une éventuelle amélioration de l'adsorbant PCAP/A pour l'élimination des colorants

Dans beaucoup de cas il est possible de combiner deux adsorbants différents pour essayer d'améliorer la capacité d'adsorption de l'adsorbant mixte et aussi améliorer son affinité par rapport à d'autres polluants et trouver un adsorbant universel avec des caractéristiques importantes et efficaces dans l'élimination de tout polluant se trouvant dans le milieu aqueux. La contribution d'un adsorbant avec une grande surface spécifique et une grande porosité peut améliorer l'efficacité d'un adsorbant avec peu de surface. La combinaison des caractéristiques de l'un avec les caractéristiques de l'autre peuvent apporter une grande amélioration à l'adsorbant mixte.

Tenant compte de ce que nous venons de dire, nous avons essayé de combiner le PCAP poudre avec de l'argile activée et du charbon actif dans des proportions égales (1/1/1). Nous avons choisi l'argile activée et le charbon actif car ils ont une grande surface spécifique, alors que les pelures de citron activées ont une très petite surface spécifique. Ensuite le mélange a été encapsulé avec de l'alginate de calcium pour obtenir des billes d'adsorbant mixte PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A. Pour connaître leur efficacité par rapport à nos deux colorants, nous avons établie expérimentalement les isothermes d'adsorption du BM et du CV sur ces nouveaux matériaux. Pour cela, nous avons utilisé un temps de contact maximum de 48 heures pour établir l'équilibre aussi bien pour le PCAP que pour l'argile activée et le charbon actif.

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

Les isothermes obtenues sont données sur la Figure IV.16. D'après cette dernière, on voit que l'affinité adsorbant-adsorbant est bien prononcée dès les premières concentrations, pour les deux adsorbants. L'adsorption du BM reste toujours plus importante que celle du CV. Il y a la formation d'une monocouche de colorant à l'équilibre. Comme le modèle de Langmuir ne représente pas très bien les isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les surfaces mixtes et hétérogènes (Tableau IV.14), nous avons appliqué le modèle de DRK qui donne une estimation de l'énergie totale d'adsorption et le modèle de Toth qui permet de donner une estimation de la quantité maximum adsorbée sur les composites.

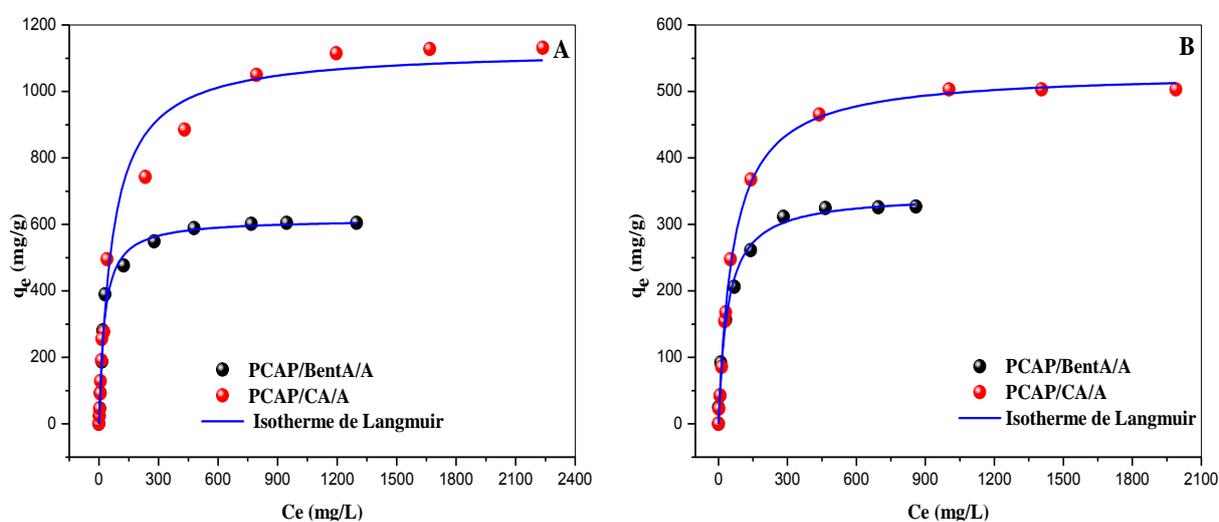


Figure IV.16. Isothermes d'adsorption du (A) BM et du (B) CV sur les billes du composite PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A.

Tableau IV.14 Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du BM et CV sur les adsorbants PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A.

Adsorbant	Adsorbant	$q_{ads;exp}$ (mg/g)	Langmuir			
			K_L	q_{max}	R^2	RMSE
BM	PCAP/BentA/A	604.91	0.037	616.69	0.987	28.25
	PCAP/CA/A	1130.97	0.015	1127.36	0.985	40291.34
CV	PCAP/BentA/A	326.71	0.025	345.50	0.991	12.65
	PCAP/CA/A	503.00	0.015	529.22	0.999	588.95

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

Les résultats trouvés par les modèles de Toth et de Dubinin-Radushkevich (DRK) sont donnés dans les Tableaux IV.15 et IV.16. A partir de ce tableau, on voit que le modèle de Toth décrit très bien les isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les composites PCAP/BentA/A et PCAP/CA/A avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.99$.

Les quantités adsorbées à l'équilibre trouvées par ce modèle sont de 600.30 et 358.72 mg/g pour le composite PCAP/BentA/A et de 1357.01 et 516.33 mg/g pour le composite PCAP/CA/A respectivement pour le BM et le CV. On voit qu'il y a une amélioration de la quantité de colorant adsorbée de 40% sur le composite PCAP/CA/A par rapport au PCAP/A pour le colorant BM et elle a augmenté de 30% pour le CV sur le même composite. Par contre pour le composite PCAP/BentA/A la quantité adsorbée a légèrement diminuée. On peut attribuer ce phénomène à la grande surface et à la porosité apporté par le charbon actif.

Tableau IV.15 Paramètres de l'isotherme de Toth pour l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP/BentA/A et les billes PCAP/CA/A.

Colorant	Adsorbant	<u>Toth</u>					
		$q_{ads, exp}(mg/g)$	$q_m (mg/g)$	K_T	m_T	R^2	RMSE
<u>BM</u>	PCAP/BentA/A	604.91	600.30	0.015	1.220	0.986	8162.29
	PCAP/CA/A	1131	1357.01	0.114	0.582	0.992	18165.13
<u>CV</u>	PCAP/BentA/A	326.71	358.72	0.050	0.852	0.990	1325.36
	PCAP/CA/A	503.00	516.33	0.007	1.164	0.999	323.00

Tableau IV.16 Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du BM et du CV sur le PCAP/BentA/A et les billes PCAP/CA/A.

Colorant	Adsorbants	<u>Dubinin-Radushkevich</u>				
		$q_s (mg/g)$	$B (mol^2/kJ^2)$	$E (kJ/mol)$	R^2	RMSE
<u>BM</u>	PCAP/BentA/A	569.47	$4.45 \cdot 10^{-5}$	106.00	0.963	46.98
	PCAP/CA/A	1005.36	$0.143 \cdot 10^{-5}$	59.13	0.906	250162
<u>CV</u>	PCAP/BentA/A	284.85	$2.88 \cdot 10^{-5}$	131.76	0.869	47.32
	PCAP/CA/A	469.57	$1.88 \cdot 10^{-4}$	51.57	0.939	323.00

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

L'énergie totale d'adsorption pour le processus BM sur PCAP/CA/A trouvée par le modèle de DRK est de 59.13 kJ/mole et de 51.57 kJ/mole pour le processus CV sur PCAP/CA/A. Les énergies trouvées sont faibles et montrent que les deux processus sont donc physiques et l'adsorption se fait par interactions entre charges.

IV.6 Adsorption compétitive dans les mélanges

L'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet a été faite en système simple, c'est-à-dire la solution du BM et du CV ont été prises séparément pour étudier leur adsorption. En fait les effluents des industries de la couleur contiennent une multitude de composés : il y a les résidus de colorants, il y aussi des résidus des fixateurs de couleurs et il y a beaucoup d'autres résidus de produits chimiques. Donc pour se situer dans un environnement réel, il est intéressant d'étudier l'adsorption des deux colorants en mélanges et éventuellement en présence d'autres colorants ou d'autres polluants. L'étude de l'adsorption pour les mélanges de polluants permet d'évaluer les interactions et la compétition entre les adsorbats pour la surface adsorbante (*Ghaedi et al., 2013*).

De nombreux problèmes doivent être résolus pour l'adsorption de multi-composants en solution. Il est important d'évaluer les interactions et la compétitivité des adsorbats. La prédiction et l'évaluation de l'équilibre d'adsorption des multi-composants est toujours très difficile. Pour les systèmes de teinture multi-composants, le problème important le plus souvent rencontré est celui de l'analyse des colorants.

L'interaction de deux composants dans un mélange binaire pourrait être évalué par le rapport de la capacité d'adsorption d'un composant dans la solution binaire au même composant lorsqu'il est seul (*Wang et al., 2017*). Dans le système multi-composants, il existe trois types d'effets, à savoir : synergique, antagonisme et non-interaction (*Agarwal et al., 2013*). Si q_{mix} est la quantité d'un colorant adsorbée dans le mélange et q_0 sa quantité adsorbée lorsqu'il est seul dans la solution alors:

1. $q_{\text{mix}}/q_0 > 1$ l'effet du composant dans la solution mixte est supérieure à son effet individuel et l'adsorption est favorable.
2. $q_{\text{mix}}/q_0 < 1$ l'effet du composant dans la solution mixte est inférieur à son effet individuel et l'adsorption est réduite.
3. $q_{\text{mix}}/q_0 = 1$ l'effet du mélange de composant en solution n'est ni plus ni moins que celle de son effet individuel.

IV.6.1 Cinétiques d'adsorption du mélange binaire de colorants sur les billes PCAP/A

Les cinétiques d'adsorption des mélanges binaires des colorants ont été étudiées en fixant la concentration du CV à 100 mg/L et en faisant varier la concentration initiale du BM de 50 et 100 mg/L afin de voir l'influence de la présence du CV sur l'adsorption du BM. Nous avons également mesuré l'absorbance du CV quand la concentration du BM est de 100 mg/L. Les absorbances d_1 et d_2 des colorants BM et CV dans le système binaire ont été mesurés à λ_{\max} de chaque colorant 664 et 590 nm à l'aide du même spectrophotomètre utilisé pour la mesure de toutes les concentrations vues précédemment. Les concentrations des colorants BM et CV dans le mélange sont déterminées en utilisant les équations suivantes (Choy et al., 2000 ; Djebri et al., 2017).

$$C_{BM} = \frac{k_{CV2} * d_1 - k_{CV1} * d_2}{k_{BM1} * k_{CV2} - k_{BM2} * k_{CV1}} \quad \text{Eq.IV.15}$$

$$C_{CV} = \frac{k_{BM1} * d_2 - k_{BM2} * d_1}{k_{BM1} * k_{CV2} - k_{BM2} * k_{CV1}} \quad \text{Eq.IV.16}$$

Où k_{BM1} , k_{BM2} , k_{CV1} , k_{CV2} sont les constantes d'étalonnage pour les colorants BM et CV en λ_1 et λ_2 respectivement. d_1 et d_2 sont les densités optiques en λ_1 et λ_2 respectivement. C_{BM} et C_{CV} sont les concentrations des composants BM et CV en solution binaire après équilibre.

Les cinétiques d'adsorption du mélange binaire sont représentées sur la Figure IV.17. L'examen de cette figure montre que l'adsorption du bleu de méthylène sur le PCAP/A 1/1 a été fortement influencée par la présence du Crystal violet et vice-versa, l'adsorption du CV est également très influencée par la présence du BM. Lorsque le colorant se trouve seul en solution son adsorption est maximale et le bleu de méthylène a plus d'affinité pour les billes PCAP/A 1/1 que le CV, cette tendance nous l'avons déjà vu précédemment du au fait que la mobilité de la molécule de CV est réduite par rapport à celle du BM à cause de sa grande taille (Abbasi et al., 2017). Lorsque les deux colorants sont en mélange il y a une forte compétitivité entre les deux colorants pour les mêmes sites d'adsorption car tous les deux sont chargés positivement, et leur adsorption est réduite à 50%. La quantité adsorbée du BM sur PCAP/A 1/1 passe de 100 mg/g à 50 mg/g et l'adsorption du CV de 90 à 59 mg/g. Plusieurs résultats similaires ont été rapportés dans l'adsorption compétitive des colorants cationiques (Wang et al., 2007 ; Fernandez et al., 2014 ; Anirudhan et Ramachandran, 2015; Sellaoui et al., 2016).

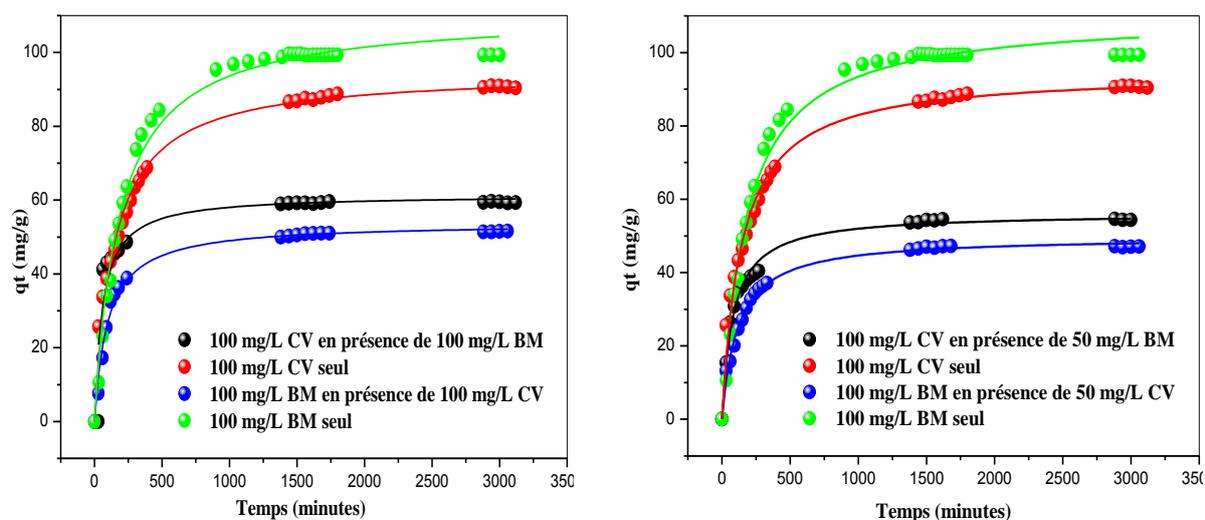


Figure IV.17. Cinétiques d'adsorption des mélanges binaires des colorants sur PCAP/A 1/1.

IV.6.2 Modèles appliqués à la cinétique d'adsorption du mélange binaire de colorants sur les billes PCAP/A

Nous avons appliqué le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre et les résultats sont regroupés dans le tableau IV.17. D'après les résultats donnés dans ce tableau, on voit que le modèle du pseudo-second-ordre décrit très bien la cinétique d'adsorption des colorants en mélange avec des coefficients de corrélation R^2 proches de 1 et une RMSE très faibles. De plus les quantités adsorbées trouvées expérimentalement sont proches de celles calculées par ce modèle.

Tableau IV.17 Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption des mélanges binaires des colorants sur PCAP/A 1/1.

Mélange binaire	Pseudo-premier-ordre					Pseudo-second-ordre			
	$q_{ads, exp}$	$q_{e cal}$	$K_1 * 10^3$	R^2	RMSE	$q_{e cal}$	$K_1 * 10^3$	R^2	RMSE
100 mg/L BM-100 mg/L CV	51.76	49.06	4.37	0.998	0.822	54.30	942.68	0.997	0.972
100 mg/L CV-100 mg/L BM	59.66	58.07	11.53	0.903	4.806	59.99	35.70	0.972	2.607
100 mg/L BM-50 mg/L CV	47.5	46.62	5.81	0.985	55.14	56.19	21.89	0.992	29.28
100 mg/L CV-50 mg/L BM	54.18	53.28	7.7	0.953	180.58	49.80	17.36	0.994	21.43

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

Tableau IV.18 Tableau regroupant les quantités maximums de BM ou CV adsorbées par d'autres biocomposites trouvées dans de récentes études.

Adsorbant	Adsorbat	Quantité adsorbée (mg/g)	Référence
Composite pelure de citron activée-alginate	BM CV	841 486	<i>Cette étude</i>
Composite pelure de citron activée-charbon actif-alginate	BM CV	1357 516	<i>Cette étude</i>
Composite de la bentonite activée-alginate	BM CV	805 614	<i>Cette étude</i>
Composite de la bentonite activée par l'acide-alginate	CV	582.40	<i>Oladipo et Gazi., 2014</i>
Composite de charbon actif- alginate	BM	994.06	<i>Benhouria et al., 2015</i>
Composite de résidu de la café-alginate	BM	622.70	<i>Jung et al., 2016</i>
Composite de la bentonite activée organophile-alginate	BM	799.43	<i>Djebri et al., 2016</i>
Composite de la bentonite activée organophile-alginate	BM	769.00	<i>Belhouchat et al., 2017</i>
Composite feuilles d'Urtica Dioica-alginate	CV	1107.00	<i>Derafa et al., 2019</i>
Composite de la bentonite brute-alginate	BM	1168.44	<i>Oussalah et al., 2019</i>

IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'élimination par les pelures de citron activées à l'acide phosphorique (PCAP) et par les billes séchées PCAP/A 1/1 de deux colorants cationiques: le bleu de méthylène et le Crystal violet. Malgré que les deux colorants soient cationiques, leur comportement vis-à-vis de PCAP et PCAP/A 1/1 sont différents.

Les cinétiques d'adsorption des pelures de citron permettent d'atteindre un temps d'équilibre de l'ordre de 2 à 4 heures, par contre les billes permettent d'atteindre l'équilibre dans des temps de l'ordre de 24 heures avec une grande quantité de colorant fixée.

Chapitre IV Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du Crystal violet par adsorption en discontinu

On peut dire que les billes PCAP/A 1/1 sont très efficaces pour l'élimination de colorants d'effluents très chargés. Les courbes expérimentales obtenues sont en bon accord avec le modèle pseudo-premier ordre ou le pseudo-second ordre. Lorsque des concentrations initiales utilisées sont très importantes, la vitesse d'adsorption apparaît comme limitée par la diffusion intraparticulaire des molécules vers les sites actifs.

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur le PCAP et les billes PCAP/A 1/1 ont permis de déterminer leur capacité d'adsorption maximum qui sont du même ordre de grandeur ou meilleures que celles observées avec le charbon actif ou certains biomatériaux utilisés de façon courante dans l'industrie, en particulier pour l'adsorption du bleu de méthylène. Les adsorbants étudiés PCAP et PCAP/A 1/1 billes sont donc compétitifs. Finalement une partie de ce travail a aboutit à la publication d'un article apparue dans le journal : « **Journal of Molecular Liquids, FI = 4.513** »

Chapitre V
Etude de l'élimination du
bleu de méthylène par
adsorption en continue

Chapitre V : Etude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption en continu

V.1 Introduction

L'adsorption en mode discontinu réalisé au niveau du laboratoire nous a fourni des informations utiles telles que la capacité d'adsorption des matériaux préparés. Elle nous a aussi permis de connaître et évaluer les différents paramètres influant le phénomène d'adsorption tels que l'effet de la concentration initiale du polluant, le temps de contact ou temps d'équilibre, le pH de la solution, la température, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant. Elle permet aussi d'optimiser un procédé et de donner une idée sur l'adsorption en continu. L'adsorption en mode discontinu est un procédé très économique lorsque les quantités à traiter sont petites et pour lesquelles on veut avoir une grande précision. Elle demande peu de moyens et surtout une infrastructure légère. L'adsorption en mode continu est largement utilisée à l'échelle industrielle pour traiter des volumes importants d'eau polluée. C'est une infrastructure lourde qui demande beaucoup d'investissements. Avant de passer à l'échelle industrielle, il est important de faire une étude du processus en continu à l'échelle du laboratoire pour avoir des informations spécifiques au processus, essayer de l'optimiser pour atteindre un semi-pilote et enfin l'application à l'échelle industrielle réelle.

Après l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents composites en mode discontinu, ce chapitre s'intéresse à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le composite PCN/A 1/1 (pelures de citron naturelles, encapsulées dans l'alginate de calcium). Le choix s'est basé sur ce matériau en raison de son coût réduit car l'étape de l'activation a été supprimée, en plus il a été testé dans l'adsorption du Crystal violet et du bleu de méthylène et sa capacité d'adsorption n'est pas négligeable.

V.2 Evolution du front de concentration dans le lit fixe

L'obtention des paramètres caractéristiques de la courbe de rupture sont nécessaires pour la conception d'un processus optimal et également pour la mise en œuvre du processus à grand échelle (*Ahmad et Haydar, 2016*).

L'évolution du front de concentration dans la colonne d'adsorption est traditionnellement représentée par une courbe de percée. Une illustration de cette évolution et de la courbe de percée correspondante sont données sur la figure II.9. (Chapitre II, page 43) Trois zones sont alors distinguées :

- une zone où l'adsorbant est saturée.

- une zone de transfert de masse (adsorbant partiellement saturé).
- une zone où l'adsorbant est à son état initial, la quantité adsorbée y est nulle.

Au cours du temps, la zone de transfert de masse ou front d'adsorption se déplace et la colonne d'adsorption se sature en adsorbat. La concentration de l'adsorbat en sortie de colonne est nulle jusqu'à ce que le front d'adsorption atteigne la sortie du lit.

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. La profondeur de la zone de transfert de masse dépend de plusieurs facteurs comme les caractéristiques de l'adsorbant, la masse (ou hauteur de lit), taille des particules de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, le pH de la solution et le débit d'écoulement de la solution. Parmi ces variables, la hauteur du lit, la concentration de l'adsorbat et le débit d'écoulement affectent considérablement la vie de la colonne (*Lopez-Cervantes et al., 2017*).

V.3 Etude de la courbe de percée : influence des différents paramètres

Plusieurs paramètres influents le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène en lit fixe ont été évalués. Nous avons étudié l'effet de la hauteur du lit (masse de l'adsorbant PCN/A 1/1), du débit de la solution et de la concentration initiale de l'adsorbat (BM). Pour chaque paramètre, nous avons choisit 3 valeurs :

- **Hauteur de lit:** 1.5 cm, 2.5 cm et 3.5 cm équivalentes a une masse de l'adsorbant (PCN/A 1/1) de 2, 3 et 4 g, respectivement.
- **Débit de la solution d'alimentation:** 2, 6 et 10 mL/mn
- **Concentration de la solution du BM:** 50, 100 et 200 mg/L.

V.3.1 Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption du BM

L'adsorption du BM en continu a été réalisée de manière a déterminer la meilleure hauteur du lit d'adsorbant. 3 masses de 2, 3 et 4 g de composites équivalentes à une hauteur du lit de 1.5, 2.5 et 3.5 cm respectivement. Les autres paramètres d'adsorption ont été pris comme suit: une concentration initiale de la solution du BM égale à 100 mg/L, un pH de la solution non ajusté qui est égale à 6.5, une température ambiante de 24 °C et un débit de 2 mL/mn. Les courbes de percée de l'influence de la hauteur du lit fixe sur l'adsorption dynamique du bleu de méthylène sont représentées sur la figure V.1.

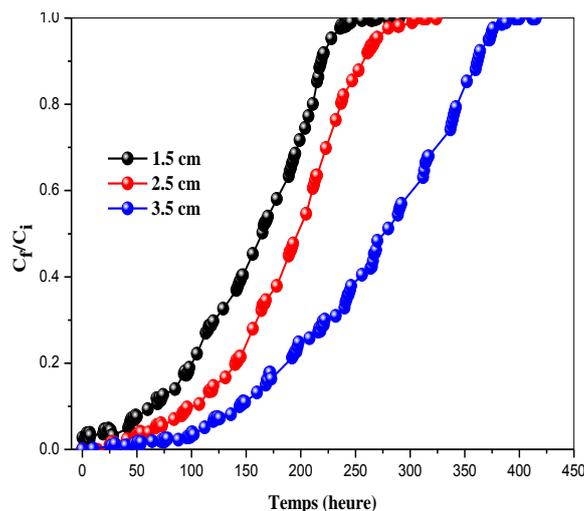


Figure V.1. Courbe de percée : influence de la hauteur du lit sur d'adsorption du BM sur le composite PCN/A 1/1 ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $Q = 2 \text{ mL/mn}$, $\text{pH} = 6.5$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$).

À partir de la figure V.1, on peut voir que la forme et la pente de chaque courbe est différente suivant la variation de la hauteur du lit. Le temps de percée augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit d'adsorbant. À mesure que la hauteur du lit augmente de 1.5 à 3.5 cm, une diminution de la pente de la courbe de pénétration est observée, ce qui a entraîné une zone de transfert de masse rapide (*Hasfalina et al., 2012*). Comme le montre la figure V.1, la courbe de percée suit une caractéristique de profil de forme « S » produite dans des systèmes d'adsorption idéaux. Un profil de forme 'S' est associé à un adsorbant dont les particules ont de petits diamètres et des structures simples. Les données d'adsorption, y compris le pourcentage d'adsorption du BM sont présentées. Une hauteur du lit plus élevée indique une plus grande quantité de BM adsorbée en raison d'une augmentation de la surface de l'adsorbant, fournissant plus de sites de liaison pour l'adsorption (*Al-Degs et al., 2009; Benhouria, 2016*). De même, le pourcentage de retrait diminue quand la profondeur du lit accroît en raison de la quantité croissante de l'adsorbant (*Han et al., 2009; Ahmad et Hameed, 2010; Futralan et al., 2011*).

Le temps de rupture augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit. Le temps de rupture est traduit par un long contact entre les billes du composite PCN/A 1/1 et le bleu de méthylène. La concentration du BM augmente en sortie de la colonne, les pentes des courbes de percée diminuent successivement avec l'augmentation de la hauteur de lit par l'effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant (*Lopez-Cervantes et al., 2017*). L'adsorption du BM dans la colonne est influencée par la hauteur de lit à cause de l'existence d'une plus

grande surface de contact, veut dire plus de sites actifs d'adsorption. De ce long contact résulte le meilleur rendement d'élimination du BM dans la colonne.

Des courbes de percée similaires ont été trouvées dans l'adsorption du Reactive rouge 120 sur le chitosan réticulé en Fe (III) (Demarchi et al., 2013) et le BM sur les microsphères de silice enrobées de nano-particules de polydopamine (Ataei-Germi et Nematollahzadeh, 2016).

V.3.2 Influence du débit de la solution du BM sur l'adsorption

Pour étudier l'effet de la variation du débit sur les courbes de percée, on prend des débits d'alimentation en solution de BM de 2, 6 et 10 mL/mn, une hauteur du lit de 3.5 cm et une concentration initiale en BM de 100 mg/L. Les résultats sont présentés sur la figure V.2. L'examen de la figure montre que l'adsorbant se sature rapidement pour le débit d'alimentation le plus élevé (10 mL/mn). En effet, pour un débit faible (débit d'entrée du BM); le PCN/A 1/1 dispose de plus de temps pour un contact avec la solution du BM; ce qui entraîne une plus grande diffusion des ions BM dans le lit d'adsorbant (Hasfalina et al., 2012). La variation dans la pente de la courbe de pénétration et la capacité d'adsorption peut être expliquée sur la base des principes fondamentaux du transfert de masse. Plus le débit augmente et plus le taux de transfert de masse augmente, c'est-à-dire que la quantité de colorant adsorbé sur la hauteur du lit augmente aussi conduisant à une saturation plus rapide. Le pourcentage de BM éliminé est plus élevé. Cet effet a également été observé par plusieurs auteurs Han et al., 2008 ; Singha et Sarkar, 2015.

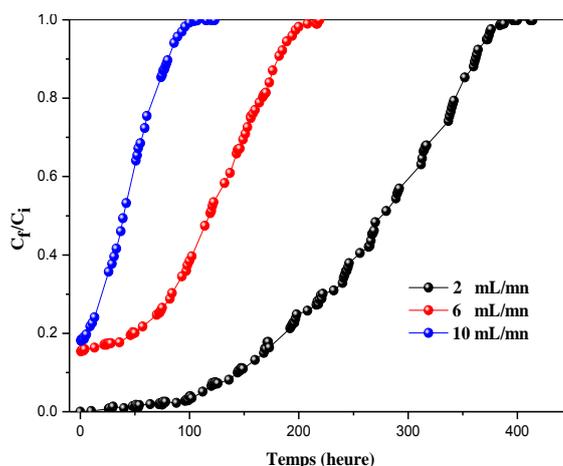


Figure V.2. Courbe de percée : influence du débit de la solution du BM sur l'adsorption ($C_0 = 100$ mg/L, $H = 3.5$ cm, $pH = 6.5$, $T = 24 \pm 1$ °C).

V.3.3 Influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption

L'effet de la concentration initiale en entrée sur les courbes de rupture a été évalué en utilisant trois solutions d'alimentation à savoir : une solution de concentration initiale de 50 mg/L, une deuxième de 100 mg/L et une troisième de 200 mg/L de bleu de méthylène, avec une hauteur du lit de 3.5 cm et un débit d'alimentation de 2 mL/mn. Les résultats d'expériences sont présentés sur la figure V.3. Sur ces courbes on peut voir que les temps de rupture diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en entrée. Pour des concentrations d'entrée faibles, la rupture se produit lentement comparée aux fortes concentrations. Cet effet a été également observé par *Han et al., 2009*. Cependant, les valeurs de q_{total} et de q_e augmentent avec l'augmentation de la concentration de colorant à l'entrée et le pourcentage d'élimination augmente de 51.78 à 93.53% avec l'augmentation de la concentration du BM de 50 à 200 mg/L.

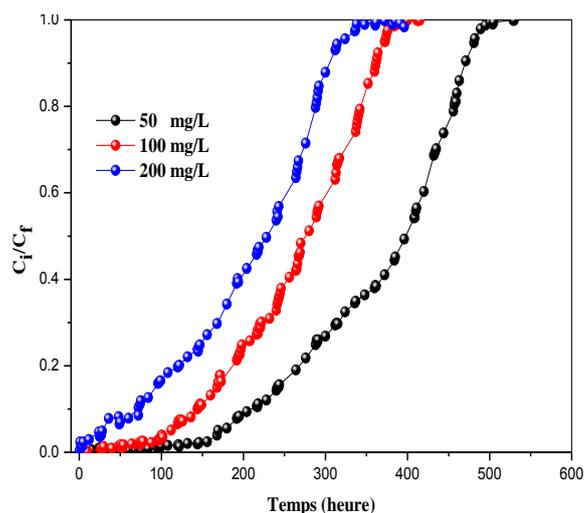


Figure V.3. Courbe de percée : influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption en lit fixe ($H = 3.5$ (m = 4g), $Q = 2$ mL/mn, $pH = 6.5$, $T = 24$ °C).

Cela peut être expliqué par le fait que pour une même masse d'adsorbant donc le même nombre de sites d'adsorption les molécules de BM en faible quantité ont plus de chance de se fixer sur un site d'adsorption et donc plus de sites disponibles pour une faible concentration que pour une plus élevée ce qui entraîne un pourcentage d'adsorption plus élevé. Le coefficient de diffusion est plus faible et il y a une diminution de la force motrice du transfert de masse (*Karimi et al., 2012*).

Les résultats expérimentaux calculés sont donnés dans le Tableau V.1 pour toutes les variations des paramètres d'adsorption. A partir des résultats trouvés précédemment, il est clair que le meilleur résultat du lit fixe est obtenu pour une concentration initiale du BM de 100 mg/L, un débit d'effluent de 10 mL/mn et une hauteur du lit de 3.5 cm (4g). Le volume total traité est de 73.80 L dans un temps total de 123 heures, la quantité adsorbée du BM est 24 mg/g et le rendement d'élimination du BM est de 68%. Mais pour une plus grande élimination du BM (94%), pour les fortes concentrations, et pour une hauteur du lit est de 3.5 cm (4g), le débit est de 2 mL/mn, le temps de contact est plus long (336h).

Tableau V.1 Les données expérimentales des paramètres de la colonne ont été déterminées à diverses concentrations d'entrée de la solution du BM à pH 6.5 et 24 °C.

C_0 (mg/L)	Q (mL/mn)	H (cm)	m (g)	t (heure)	V_{ef} (L)	q_{tot} (mg)	q_e (mg/g)	W_{tot} (mg)	R (%)
100	2	1.5	2	290	34.80	27.44	13.72	58.00	47.31
100	2	2.5	3	324	38.88	27.46	9.15	64.80	42.38
100	2	3.5	4	414	49.68	29.95	7.49	82.80	36.17
100	2	3.5	4	414	49.68	29.95	7.49	82.80	36.17
100	6	3.5	4	219	78.84	66.63	16.66	131.40	50.71
100	10	3.5	4	123	73.80	83.38	20.85	123.00	67.79
50	2	3.5	4	482	57.84	24.96	6.24	48.20	51.78
100	2	3.5	4	414	49.68	29.95	7.49	82.80	36.17
200	2	3.5	4	336	40.32	125.78	31.45	134.4	93.59

V.4 Modélisation des courbes de percée

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire le design et la conception de l'adsorption en lit fixe. Le modèle de Thomas et le modèle de Yoon et Nelson ont été largement employés pour ajuster les données expérimentales de l'adsorption en continu.

V.4.1 Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas (*Thomas, 1944*) 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 qu'elle est contrôlée par le transfert de masse à l'interface. L'expression de ce modèle est la suivante :

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

L'équation linéaire du modèle de Thomas est :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} * q_0 * m}{Q} - k_{Th} * C_0 * t \quad \text{Eq. V.2}$$

Où: k_{Th} est le constante de Thomas (mL/mn.mg) ; q_0 la concentration maximale en soluté à la surface de l'adsorbant (mg/g) ; m est la masse d'adsorbant (g) et Q est le débit volumique d'alimentation de l'effluent (mL/mn).

V.4.2 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. L'expression du modèle de Yoon et Nelson est la suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN} * (\tau - t))} \quad \text{Eq. V.3}$$

L'équation linéaire de modèle de Yoon et Nelson est

$$\ln \frac{C_t}{(C_0 - C_t)} = k_{YN} * t - k_{YN} * \tau \quad \text{Eq.V.4}$$

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

La forme non linéaire des modèles de Thomas et de Yoon et Nelson a été utilisée pour estimer les paramètres inconnus k_{Th} et q_0 , k_{YN} et τ . Les valeurs des paramètres de Thomas et de Yoon et Nelson et les coefficients de corrélation de la régression non linéaire (R^2) sont présentés dans les tableaux V. 2 et V. 3 respectivement.

D'après les résultats présentés sur ces deux tableaux, on voit que pour le modèle de Thomas, l'augmentation de la hauteur du lit, et de la concentration initiale du bleu de méthylène augmentent les quantités adsorbées maximales et réduisent les constantes de Thomas (K_{Th}). Les constantes de Thomas diminuent et les quantités adsorbées maximales augmentent avec l'augmentation des débits volumiques du BM. D'après les résultats trouvés

par le modèle de Thomas, il apparaît clairement que ce modèle est bien appliqué dans l'adsorption du BM en continu.

Les données du modèle de Yoon et Nelson sont présentées dans le tableau V.3. Elles montrent que le temps τ augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit et diminue avec l'augmentation du débit volumique et la concentration initiale du BM. Les valeurs de constante de Yoon et Nelson (K_{YN}) diminuent proportionnellement avec l'augmentation de la hauteur du lit et augmentent avec l'augmentation du débit volumique et la concentration initiale du BM. Les valeurs des coefficients de corrélations R^2 trouvées par le modèle de Yoon et Nelson sont assez proches à 1 $R^2 > 0.97$ pour la régression non linéaire ce qui montre la bonne applicabilité de ce modèle.

Tableau V.2. Paramètres du modèle de Thomas pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le PCN/A 1/1 en lit fixe à pH = 6.5, T = 24 °C.

C (mg/L)	H (cm)	Q (mL/mn)	m (g)	Non linéaire			
				K_{Th} (mL/mg.mn)	q_0 (mg/g)	R^2	RMSE
100	1.5	2	2	0.2731	15.69	0.988	0.042
100	2.5	2	3	0.2896	12.69	0.995	0.028
100	3.5	2	4	0.1975	13.47	0.988	0.039
100	3.5	2	4	0.1975	13.47	0.988	0.039
100	3.5	6	4	0.2402	16.70	0.972	0.051
100	3.5	10	4	0.4793	9.36	0.994	0.024
50	3.5	2	4	0.316	9.37	0.979	0.048
100	3.5	2	4	0.1975	13.47	0.988	0.039
200	3.5	2	4	0.0891	21.46	0.984	0.046

Tableau V.3. Paramètres du modèle de Yoon et Nelson pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le PCN/A 1/1 en lit fixe à pH =6.5, T = 24 °C.

C (mg/L)	H (cm)	Q (mL/mn)	m (g)	Non linéaire			
				K_{YN} (mL/mg.mn)*10 ³	τ	R ²	RMSE
100	1.5	2	2	27.35	156.86	0.987	0.042
100	2.5	2	3	29.03	190.37	0.994	0.028
100	3.5	2	4	19.78	269.41	0.988	0.039
100	3.5	2	4	19.74	269.46	0.988	0.039
100	3.5	6	4	24.07	111.36	0.972	0.051
100	3.5	10	4	47.96	37.45	0.994	0.024
50	3.5	2	4	15.86	375.05	0.979	0.048
100	3.5	2	4	19.78	269.41	0.988	0.039
200	3.5	2	4	17.86	214.54	0.983	0.046

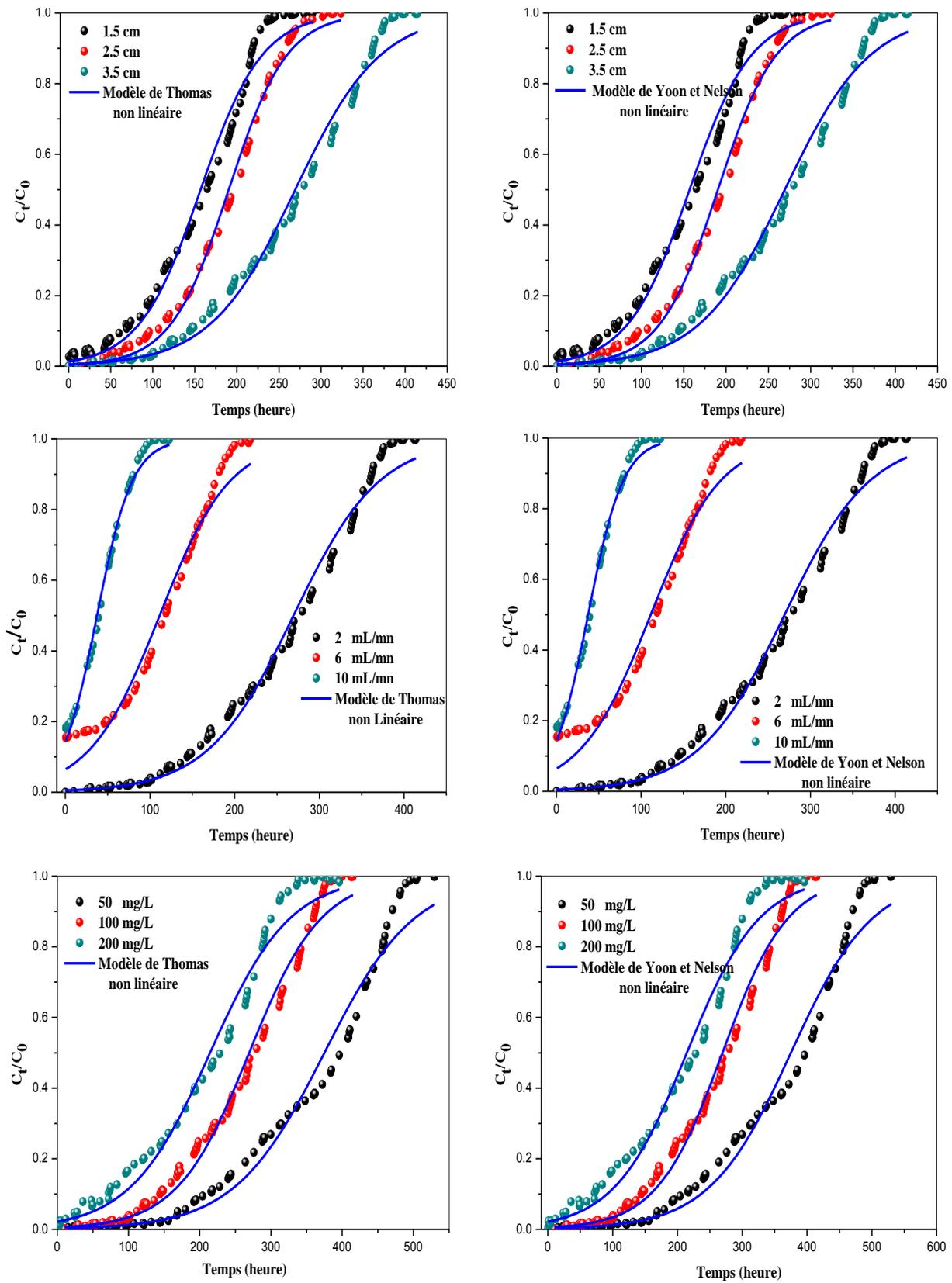


Figure V.4. Modèles de Thomas et de Yoon et Nelson non linéaire pour l'adsorption dynamique du bleu de méthylène sur PCN/A 1/1.

V.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'élimination de bleu de méthylène par le composite de la pelure de citron naturelle encapsulée dans les billes d'alginate de calcium PCN/A 1/1 en lit fixe. Nous avons choisis les trois paramètres les plus connues et les plus importants dans l'étude de l'adsorption en continu qui sont l'effet de la hauteur du lit, l'effet du débit d'effluent et l'effet de la concentration d'effluent. La performance de la colonne a été fortement influencée par les conditions opératoires. Les résultats des courbes de percée du BM sur le composite PCN/A 1/1 ont montré les points suivants :

- Les quantités adsorbées augmentent en fonction de la hauteur du lit et de la concentration initiale de l'effluent.
- Les quantités adsorbées diminuent en fonction du débit d'alimentation.
- Les résultats de la modélisation indiquent que les modèles de Thomas et de Yoon et Nelson sont applicables et décrivent bien l'adsorption dynamique du bleu de méthylène sur le composite PCN/A 1/1.

*Conclusion générale et
perspectives*

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était la réalisation de biomatériaux innovants et originaux permettant l'élimination de polluants organiques dans les effluents avec une très grande facilité et une très grande efficacité. Dans la continuité du travail de thèse de Melle Belhouchat Norel-Houda concernant la préparation de billes de bentonite activée organophile pour l'élimination de colorants cationiques et anioniques, nous avons mis au point le protocole de synthèse de différents matériaux composites constitués par des billes de polymère encapsulant simultanément des particules issues de la biomasse.

Pour se conformer aux exigences de la chimie pour le développement durable, la matrice des billes est constituée d'un polymère d'origine naturelle, l'alginate, de pelure de citron, de nanoparticules de bentonite activée ou non et de particules de charbon actif. L'alginate est un polysaccharide extrait d'algues brunes, la bentonite provient d'un gisement naturel et les pelures de citron proviennent de résidus alimentaires. L'utilisation de ressources naturelles renouvelables, de faible coût, et disponibles en grandes quantités permet de développer un produit ayant un impact positif sur l'environnement et réduit sa pollution.

L'alginate est un copolymère binaire linéaire dont les monomères mannuronate et guluronate sont organisés en blocs. Les fonctions carboxylate 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 pelure de citron, la bentonite et le charbon actif sont des composés très utilisés pour l'adsorption de polluants organiques et inorganiques du fait de la grande capacité d'échange cationique de la bentonite, de la grande porosité et surface spécifique du charbon actif, et des diverses fonctions de surface de la pelure de citron. D'une part leur encapsulation dans les billes d'alginate augmente leur capacité d'adsorption vis-à-vis de ces polluants et d'autre part, leur encapsulation permet de pallier un inconvénient majeur lié à leur utilisation.

En effet, la récupération de ces matériaux chargés en polluant s'avère difficile du fait de leur dispersion dans les effluents lors du traitement. L'extraction des matériaux sous forme de billes des milieux à dépolluer permet de récupérer la totalité des matériaux et évite la formation de déchets secondaires.

Pour préparer les billes d'alginate et les billes composites alginate-matériaux naturels, nous avons utilisé une méthode de synthèse par extrusion en adaptant les protocoles décrits dans la littérature et déjà utilisée par Melle Belhouchat. Cette méthode simple et rapide facilitera le passage à une plus grande échelle pour la production des billes. La formulation

des billes est maintenant tout à fait contrôlée. Nous avons fait varier leur composition pour comprendre le rôle de chacun des constituants.

Les billes d'alginate et les billes composites ont été soigneusement caractérisées. Les billes humides sont sphériques avec une faible polydispersité en taille, leur diamètre est de l'ordre de 3 mm. Sous l'effet du séchage, elles prennent une forme plus petite. L'observation par microscopie électronique à balayage montre une structure interne poreuse. On obtient par des mesures d'adsorption d'azote à 77K effectuées sur des billes séchées une surface spécifique très faible ($\approx 2 \text{ m}^2/\text{g}$)

Les propriétés d'adsorption à l'équilibre des billes composites ont été analysées en construisant les isothermes d'adsorption de deux colorants cationiques de taille différente choisis comme modèles de polluants organiques : le bleu de méthylène et le crystal violet. La comparaison de ces isothermes avec celles obtenues avec les bioadsorbants non encapsulés a permis de proposer des mécanismes d'adsorption. Les colorants cationiques s'adsorbent plus fortement par les billes composites puisqu'ils s'adsorbent non seulement sur les bioadsorbants mais aussi par échange ionique avec les contre-ions des sites carboxylate des billes qui proviennent de l'alginate. Notre mécanisme d'adsorption a été conforté en augmentant la quantité d'alginate dans les billes et en étudiant l'effet du pH sur l'adsorption. En effet, à pH acide, l'adsorption par échange ionique n'est plus majoritaire en raison de la protonation des sites carboxylate. Nous avons montré que le modèle de Langmuir était parfaitement adapté pour décrire nos résultats expérimentaux d'une manière générale.

Les cinétiques d'adsorption des deux colorants par les deux types d'adsorbants ont été étudiées pour différentes concentrations initiales en colorant. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend des adsorbants. Ainsi, les adsorbants non encapsulés peuvent adsorber les deux colorants avec un temps d'équilibre très court de l'ordre de 2h alors que sous forme de billes composites le temps d'équilibre est de 30 heures pour les deux colorants. Dans tous les cas étudiés, les courbes expérimentales sont globalement bien décrites par une équation de pseudo-second ordre. Nous avons également montré, en utilisant un modèle de diffusion intraparticulaire, que la diffusion des colorants au sein des billes est l'étape déterminant la vitesse aux temps courts.

Dans le tableau IV.18, les résultats obtenus pour nos billes composites d'alginate-biomatériaux sont comparés avec les données tirées de la littérature dans le cas de l'adsorption de molécules organiques par d'autres adsorbants.

Les cinétiques d'adsorption des colorants par les billes d'alginate-bioadsorbants sont plus lentes que celles trouvées pour les bioadsorbants non encapsulés dans notre étude. Les mêmes résultats ont été trouvés pour d'autres auteurs suivant le tableau IV.18.

La taille du polluant adsorbé apparaît comme un paramètre important, les polluants les plus grands comme le Crystal violet étant adsorbés plus lentement que ceux de petites tailles (phénol, nitrophénol ou le bleu de méthylène). Les capacités d'adsorption que nous avons trouvées sont très compétitives par rapport aux systèmes existants.

Dans l'étude en système binaire, nous avons trouvés que l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes a été fortement influencée par la présence du Crystal violet et vice-versa.

L'adsorption du bleu de méthylène en mode continu sur l'adsorbant PCN/A 1/1 a été également étudiée en fonction de différents paramètres opérationnelles. L'adsorption du BM dans la colonne est influencée par la hauteur du lit à cause de l'existence d'une plus grande surface de contact, ce qui veut dire plus de sites actifs d'adsorption. De ce long contact résulte le meilleur rendement d'élimination du BM dans la colonne. Les résultats des courbes de percée du BM sur le composite PCN/A 1/1 ont montré que les quantités adsorbées augmentent avec la hauteur du lit et la concentration initiale et diminuent avec l'augmentation du débit d'alimentation. Les résultats de la modélisation indiquent que les modèles de Thomas et de Yoon et Nelson sont applicables et décrivent bien l'adsorption dynamique du bleu de méthylène sur le composite PCN/A 1/1.

L'ensemble des résultats obtenus concernant l'adsorption de polluants organiques par nos billes d'alginate-bioadsorbants sont encourageants. En effet, nous avons conçu des matériaux originaux qui possèdent d'une part des propriétés adsorbantes très importantes permettant l'extraction de polluants avec une grande efficacité et d'autre part une grande facilité de leur séparation et leur régénération en fin d'opération diminuant ainsi les coûts du processus d'adsorption et la formation de déchets secondaires. Enfin l'emploi de biopolymères issus de ressources renouvelables et de matériaux issus de la biomasse devrait permettre de diminuer considérablement les coûts de fabrication des matériaux, contribuant ainsi à renforcer l'attractivité du procédé. Certains problèmes environnementaux pourraient donc être résolus par l'utilisation dans un procédé d'adsorption utilisant des billes de biomatériaux qui présentent les caractéristiques suivantes :

- Pas de solvants organiques contrairement à l'extraction liquide-liquide.
- Pas de réactifs toxiques ou dangereux contrairement aux méthodes de précipitation ou d'oxydation.

Conclusion générale et perspectives

- Peu de déchets secondaires, ceux-ci se limitent aux polluants eux-mêmes qui sont concentrés dans les billes biomatériaux. Ils sont donc facilement transportables et récupérables par désorption et du même coup régénération des billes.
- Grande sécurité de manipulation du matériau dépolluant lui même puisque les espèces actives (nanomatériaux) sont encapsulées dans une matrice non toxique issue de la biomasse permettant ainsi de valoriser des ressources naturelles.

Il reste toutefois un certain nombre de problèmes à régler avant de préparer les billes d'alginate magnétiques à une échelle industrielle pour les utiliser dans un procédé de dépollution.

Lors de ce travail, nous avons tenté de caractériser au mieux nos matériaux et de comprendre les mécanismes d'adsorption. Certains points restent cependant à approfondir, notamment les cinétiques d'adsorption doivent être davantage étudiées afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués. Il faudra également une étude plus détaillée de la structure interne des billes.

D'autre part, jusqu'à présent, l'efficacité des billes a été testée en solution aqueuse. Il faut maintenant envisager d'étudier le comportement des billes dans des milieux plus complexes proches des effluents réels. Lors de cette étape, il faudra vérifier la résistance des billes vis-à-vis des microorganismes présents dans les eaux résiduaires qui pourraient dégrader la matrice d'alginate et s'assurer de la stabilité des billes face à des milieux de salinité ou d'acidité élevées. Pour remédier à ce problème, la formulation des billes peut être modifiée en fonction de l'effluent à traiter en jouant sur le choix de la matrice. On pourrait par exemple envisager des composés hybrides faisant intervenir une source de silice qui renforcerait nos matériaux. La résistance de la matrice est en effet cruciale pour éviter la dispersion des particules de bentonite, de pelure de citron ou de charbon actif dans le milieu à dépolluer.

Cependant, il est important de s'assurer que les modifications apportées à la formulation des billes restent compatibles avec la démarche d'écoconception suivie lors de la mise au point des matériaux.

Enfin, dans un système de dépollution il est important de pouvoir régénérer les matériaux utilisés. Un procédé de régénération efficace et non destructif doit être mis au point pour désorber les polluants ou les détruire de façon à pouvoir réutiliser les mêmes billes au cours de cycles successifs. L'étude de l'influence du pH a montré qu'une acidification permet de désorber les polluants liés aux fonctions carboxylate. Toutefois, une partie du polluant reste fixé à la surface des biomatériaux, le mécanisme d'adsorption n'étant pas dans ce cas

Conclusion générale et perspectives

sensible au pH. Une simple acidification du milieu ne permet donc pas le recyclage complet des billes. Des études très récentes montrent que l'utilisation d'ultrasons constitue une piste intéressante et un travail envisageable. En effet, l'application d'ultrasons à la fréquence de 125 kHz pendant 30min à 40°C avec une puissance de 500 W permet de retrouver une capacité d'adsorption des polluants inférieure de seulement 10 % à la capacité d'adsorption originale.

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la résistance des billes d'alginate-bioadsorbants à ce traitement permettra d'optimiser ce traitement.

Il faut également envisager la faisabilité de la séparation magnétique des billes-biomatériaux en incorporant des nanoparticules magnétiques au sein des billes ce qui permet la réalisation de matériaux composites magnétiques. Ceci permettra une extraction des billes du milieu à dépolluer par séparation magnétique et donc contourner les procédés compliqués de décantation-floculation et de filtration.

La finalité de ce projet concernant la dépollution des effluents par adsorption est d'obtenir une gamme de billes de biomatériaux dont la formulation est adaptée au milieu à traiter et au polluant visé. L'objectif est de suivre une démarche d'écoconception pour la formulation de billes performantes sans dommage pour l'environnement.

Pour répondre à la contrainte liée à la nature des polluants (charge positive et négative, domaine de précipitation différents pour les métaux...) différentes voies pourront être envisagées. L'utilisation d'un seul type de billes permettant l'extraction simultanée de tous les polluants quelque soient l'acidité et la salinité du milieu sera privilégiée. Toutefois il peut également être envisagé de travailler sur un mélange de billes de formulation différente permettant à chacune d'extraire une classe de polluants, les proportions du mélange étant adaptées au milieu à traiter. Une troisième voie à envisager est une extraction par étape dans des réacteurs contenant des billes de nature différente visant une classe de polluant.

Si les résultats obtenus sont probants, il est envisageable de valider les propositions suggérées avec d'autres doctorants, de valider notre procédé de dépollution, en développant un semi-pilote industriel multifonctions permettant à la fois la dépollution des effluents et la régénération des billes en s'appuyant sur le savoir faire et les compétences des chercheurs du Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques.

Références bibliographique

Références Bibliographiques

A

- Abbasi, A.R., Karimi, M., Daasbjerg, K.,** 2017. Efficient removal of crystal violet and methylene blue from wastewater by ultrasound nanoparticles Cu-MOF in comparison with mechanosynthesis method. *Ultrason. Sonochem.* 37, 182-191.
- Aboul-Hrouz, S., Oumam, M., Barakat, A., Solhy, A., Zahouily, M.,** 2014. Propriétés adsorbantes des billes de lignine: application au traitement des eaux usées (Adsorbent properties of lignin beads: application to wastewater treatment). *Mater. Environ. Sci.* 5 (S1), 2198-2204.
- AbouTaleb, M.F., Hegazy, D.E., Ismail, S.A.,** 2012. Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate–organophilic montmorillonite nanocomposite. *Carbohydr. Polym.* 87, 2263–2269.
- Adak, A., Bandyopadhyay, M., Pal, A.,** 2005. Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina. *Sep. Purif. Technol.* 44, 139–144.
- Agarwal, B., Balomajumder, C., Thakur, P.K.,** 2013. Simultaneous co-adsorptive removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon. *Chem. Eng. J.* 228, 655–664.
- Aguiar, J.E., de Oliveira, J.C.A., Silvino, P.F.G., NetoI, J.A., SilvaJr, J., Lucena, S.M.P.,** 2015. Correlation between PSD and adsorption of anionic dyes with different molecular weights on activated carbon. *Colloids and Surfaces A.* 496, 125-131.
- Ahmad, R.,** 2009. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *J. Hazard. Mater.* 171, 767–773.
- Ahmad, A.A., Hameed, B.H.,** 2010. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.* 175(1–3), 298–303.
- Ahmad, M.A., Puad, N.A.A., Bello, O.S.,** 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. *Water Resour. Ind.* 6, 18-35.
- Ahmad, M.F., Haydar, S.,** 2016. Evaluation of a newly developed biosorbent using packed bed column for possible application in the treatment of industrial effluents for removal of cadmium ions. *Taiwan Inst. Chem. Eng. J.* 000, 1–10.

- Ahmed, M.J., Dhedan, S.K.,** 2012. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*. 317, 9–14.
- Alcântara, A.C.S., Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E.,** 2014. Polysaccharide–fibrous clay bionanocomposites. *Appl Clay. Sci.* 96, 2-8.
- Al-Degs, Y.S., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.,** 2010. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 175, 298–303.
- Amimeur, D., Guergazi, S., Achour, S.,** 2012. Possibility of elimination of organic material type humic adsorption on different materials of a water surface area of Bejaia, *Water resources and wetlands. Conference Proceedings.* 536-540.
- Anirudhan, T.S., Ramachandran M.,** 2015. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Saf. Environ. Prot.* 95, 215–225.
- Arslanoglu, H., Altundogan, H.S., Tumen, F.,** 2008. Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals. *Bioresour. Technol.* 99, 2699–2705.
- Ataei-Germi, T., Nematollahzadeh, A.,** 2016. Bimodal porous silica microspheres decorated with polydopamine nano-particles for the adsorption of methylene blue in fixed-bed columns. *J Colloid Interface Sci.* 460, 172-182.
- Attouti, S., Bestani, B., Benderdouche, N., Laurent, D.,** 2013. Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. *Water Res.* 47, 3375-3388.
- Auta, M., Hameed, B.H.,** 2011. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. *Chem. Eng. J.* 171, 502– 509.

B

- Bagane, M., Guiza, S.,** 2000. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 25, 615-626.

- Barka, N.**, 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat. Université Ibn Zohr. Agadir. Maroc.
- Barreca, S., Colmenares, J.J.V., Pace, A., Orecchio, S., Pulgarin, C.**, 2014. Neutral solar photo-Fenton degradation of 4-nitrophenol on iron-enriched hybrid montmorillonite-alginate beads (Fe-MABs). *J. Photochem. Photobiol. A.* 282, 33–40.
- Belhouchat, N.**, 2017. Synthèse et caractérisation de billes composites biopolymère-argile : application à l'élimination de polluants du milieu aqueux. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif 1. Algérie.
- Belhouchat, 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 Fredj, I., Mihoubi, D.**, 2008. Séchage par Infrarouge de la bentonite et du kaolin partie 1: Caractérisation physico-chimique et cinétique de séchage. *Revue des Energies Renouvelables SMSTS'08.* Alger. 79–88.
- Benhouria, A.**, 2015. Synthèses des composites smectites/biopolymères comme adsorbants des micropolluants: Caractérisation et modélisation. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif 1. Algérie.
- Benhouria, A., Islam, Md.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.
- Berrios, M., Martin, M., Martin, A.**, 2012. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 780-784.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Minocha, A.K., Jeon, B-H., Song, H., Seo, Y-C.**, 2009. Removal of anionic dyes from water using citrus limonum (Lemon) peel: Equilibrium studies and kinetic modeling. *Sep. Sci. Technol.* 44, 316–334.
- Bhatnagar, A., Sillanpaa, M.**, 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chem. Eng. J.* 157, 277–296.

- Bhatti, H.N., Zaman, Q., Kausar, A., Noreen, S., Iqbal, M.,** 2016. Efficient remediation of Zr (IV) using citrus peel waste biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Ecol. Eng.* 95, 216-228.
- Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I., Tsiridis, V.,** 2006. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *J. Hazard. Mater.* 136, 85–94.
- Boehm, H.P.,** 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon.* 40, 145–149.
- Bouafia, S.,** 2010. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat. Université de Saàd Dahlab, Blida. Algérie.
- Boualla, N., Benziane, A.,** 2011. Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebka d'Oran. *Afrique Science.* 07 (2), 56-73.
- Bouchemal, F., Achour, S.,** 2007. Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. *Larhyss Journal.* 06, 81-89.
- Boukhalfa, N., Boutahala, M., Djebri, N., Idris, A.,** 2019. Maghnite-alginate functionalized multiwalled carbon nanotubes beads for methylene blue removal: Adsorption and desorption studies. *J. Mol. Liq.* 275, 431-440.
- Bouna, L.,** 2012. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse. France.
- Bouras, O.,** 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat. Université de Limoges.

C

- Canizares, P., Martinez, F., Lobato, C.J., Rodrigo, M.A.,** 2006. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6418-6424.
- Cataldo, S., Cavallaro, G., Gianguzza, A., Lazzara, G., Pettignano, A., Piazzese, D., Villaescusa, I.,** 2013. Kinetic and equilibrium study for cadmium and copper removal

- from aqueous solutions by sorption onto mixed alginate/pectin gel beads. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 1252–1260.
- Cazetta, A.L., Vargas, A.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martins, A.C., Silva, T.L., Moraes, J.G., Almeida, V.C.,** 2011. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174, 117–125.
- Chebli, D.,** 2012. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas. Sétif. Algérie.
- Chen, J.P., Wu, S., Chong, K.H.,** 2003. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon.* 41, 1979–1986.
- Chen, Y., He, F., Ren, Y., Peng, H., Huang, K.,** 2014. Fabrication of chitosan/PAA multilayer onto magnetic microspheres by LbL method for removal of dyes, *Chem. Eng. J.* 249, 79–92.
- Cheng, Y., Lu, L., Zhang, W., Shi, J., Cao, Y.,** 2012. Reinforced low density alginate-based aerogels: Preparation, hydrophobic modification and characterization. *Carbohydr. Polym.* 88, 1093-1099.
- Choi, I.S., Lee, Y.G., Khanal, S.K., Park, B.J., Bae, H-J.,** 2015. A low-energy, cost-effective approach to fruit and citrus peel waste processing for bioethanol production. *Appl Energy.* 140, 65–74.
- Choy, K.K.H., Porter, J.F., McKay, G.,** 2000. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *J. Chem. Eng. Data.* 45, 575-584.
- 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.
- Cordoba, A.L., Deladino, L., Martino, M.,** 2013. Effect of starch filler on calcium-alginate hydrogels loaded with yerba mate antioxidants. *Carbohydr. Polym.* 95, 315– 323.
- Crini, G., Morin-Crini, N., Fatin-Rouge, N., Déon, S., Fievet, P.,** 2014. Metal removal from aqueous media by polymer-assisted ultrafiltration with chitosan. *Arab j Chem.* 10 (2), 3826-3839.

Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., M-Crini, N., De Giorgi, F., Badot, P.M., 2008. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *J. Hazard. Mater.* 153, 96–106.

D

Daglioglu, O., Tasan, M., Tuncel, B., 2002. Determination of fatty acid composition and total Trans fatty acids in cereal-based turkish foods, *Turk. J. Chem.* 26, 705-710.

Demarchi, C.A., Campos, M., Rodrigues, C.A., 2013. Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan-Fe (III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 1(4), 1350–1358.

Danel, V., Barriot, P., *Intoxications aiguës en réanimation*; Groupe liaisons S.A. 2ème édition (1999).

Derafa, G., Zaghouane-Boudiaf, H., 2019. *Urtica dioica* leaves-calcium alginate as a natural, low cost and very effective bioadsorbent beads in elimination of dyes from aqueous medium: Equilibrium isotherms and thermodynamic studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 124, 915-921.

Djabbar, M., 2013. *Argile de Maghnia: purification et adsorption de polluants*. Thèse de Doctorat. Université d'Oran. Algérie.

Djebri, N., Boutahala, M., Chelali, N.E., 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. Macromol.* 92, 1277–1287.

Djilani, C., Zaghdoudi, R., Djazia, F., Bouchekimad, B., Lallame, A., Modarressif, A., Rogalski, M., 2015. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stone and commercial activated carbon. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 53, 112–121.

Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, O., Ozdemir, Y., Ozmetin, C., 2006. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 124, 89–101.

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

Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B., 2001. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *J. Hazard. Mater.* B84, 57–71.

Dutta, S., Bhattacharyya, A., Ganguly, A., Gupta, S., Basu, S., 2011. Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue. *Desalination.* 275, 26–36.

E

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.

Ely, A., Baudu, M., Ould Sid'Ahmed Ould Kankou, M., Basly, J.P., 2011. Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads. *Chem. Eng. J.* 178, 168–174.

Eren, E., Cubuk, O., Ciftci, H., Eren, B., Caglar, B., 2010. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Desalination.* 252, 88–96.

Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., Morvan, G., 2011. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination.* 275, 74–81.

F

Futalan, C.M., Kan, C.C., Dalida, M.L., 2011. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydr. Polym.* 83(2), 697–704.

Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mater.* 185, 49–54.

Fernandez, M.E., Ledesma, B., Roman, S., Bonelli, A.L., Cukierman, P.R., 2015. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresour. Technol.* 183, 221–228.

Fernandez, M.E., Nunell, G.V., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., 2014. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Ind Crops Prod.* 62, 437–445.

Francisco, R., Valenzuela, D., Persio, D.E.S., 2001. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. *Quim. Nova.* 24 (3), 345-353.

Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, 385–471.

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.

G

Gálvez, A.R., 2016. Préparation et application de biosorbants activés chimiquement pour l'élimination du plomb des médias aqueux. Thèse de Doctorat. Université de Granada. Espagne.

Ghaedi, M., Hajati, S., Barazesh, B., Karimi, F., Ghezlbash, G., 2013. *Saccharomyces cerevisiae* for the biosorption of basic dyes from binary component systems and the high order derivative spectrophotometric method for simultaneous analysis of Brilliant green and Methylene blue. *Ind. Eng. Chem.* 19, 227–233.

Giles, C.H., MacEwan, T., Nakhwa, S., Smith, D., 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 786, 3973-3993.

Gomri, F., Boutahala, M., Zaghouane-Boudiaf, H., Korili, S.A., Gil, A., 2016. Removal of acid blue 80 from aqueous solutions by adsorption on chemical modified bentonites. *Desalination and Water Treatment.* 1–10.

Gomri, F., Fingueneise, G., Zimny, T., Korili, S.A., Gil, A., Boutahala, M., 2018. Adsorption of Rhodamine 6G and humic acids on composite bentonite–alginate in single and binary systems. *Appl. Water Sci.* 8, 156-166.

H

Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., 2008. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. *Colloids Surf., A.* 316, 78–84.

- Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., Zou, L.,** 2008. Use of rice husk for the adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol.* 99(8), 2938–2946.
- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., Tang, M.,** 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination.* 245, 284–297.
- Hasfalina, C.M., Maryam, R.Z., Luqman, C.A., Rashid, M.,** 2012. Adsorption of Copper (II) from aqueous medium in fixed bed column by Kenaf fibres, *APCBEE Procedia.* 3, 255-263.
- Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M., Fouda, M.M.G.,** 2014. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydr. Polym.* 102, 192–198.
- Ho, Y.S., McKay, G.,** 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451-465.
- Huang, R., Cao, M., Guo, H., Qi, W., Su, R., He, Z.,** 2014. Enhanced ethanol production from pomelo peel waste by integrated hydrothermal treatment, multienzyme formulation, and fed-batch operation. *J. Agric. Food Chem.* 62, 4643–4651.

I

- Itodo, A.U., Itodo, H.U.,** 2010. Sorption energies estimation using Dubinin-Radushkevich and Temkin adsorption isotherms. *Life Science Journal.* 7 (4), 31-39.

J

- Jiang, M., Wang, Q.P., Jin, X.Y., Chen, Z.L.,** 2009. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Hazard. Mater.* 170, 332–339.
- John, I., Yaragarla, P., Muthaiah, P., Ponnusamy, K., Appusamy, A.,** 2017. Statistical optimization of acid catalyzed steam pretreatment of citrus peel waste for bioethanol production. *Res. Eff. Technol.* 000, 1–5.
- 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

- Karaoglu, M.H., Dogan, M., Alkan, M.,** 2010. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination*. 256, 154-165.
- Karimi, M., Shojaei, A., Nematollahzadeh, A., Abdekhodaie, M.J.,** 2012. Column study of Cr (VI) adsorption onto modified silica-polyacrylamide microspheres composite. *Chem. Eng. J.* 210, 280–288.
- Kerboua, M.,** 2002. L'agrumiculture en Algérie, Options Méditerranéennes: Série B. Etudes et Recherches. 43, 21-26.
- Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V.,** 1997. Synthesis and characterization of Al pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite. *Microp. Mesop. Mater.* 8, 141-150.
- Khataee, A.R., Movafeghi, A., Torbati, S., SalehiLisar, S.Y., Zarei, M.,** 2012a, Phytoremediation potential of duckweed (*Lemna minor* L.) in degradation of C.I. Acid Blue 92: artificial neural network modeling. *Ecotoxicol. Environ.Saf.* 80, 291-298.
- Khataee, A.R., Safarpour, M., Zarei, M., Aber, M.,** 2012b, Combined heterogeneous and homogeneous photodegradation of a dye using immobilized TiO₂ nanophotocatalyst and modified graphite electrode with carbon nanotubes. *J. Mol. Catal. A Chem.* 363 (364), 58-68.
- Khataee, A.R., Safarpour, M., Naseri, M., Zarei, M.,** 2012c. Photoelectro fenton/nanophotocatalysis decolorization of three textile dyes mixture: response surface modeling and multivariate calibration procedure for simultaneous determination. *J. Electroanal. Chem.* 672, 53-62.
- Kuppusamy, S., Venkateswarlu, K., Thavamani, P., Lee, Y.B., Naidu, R., Megharaj, M.,** 2017. Quercus robur acorn peels as a novel coagulating adsorbent for cationic dye removal from aquatic ecosystems. *Ecol. Eng.* 101, 3–8.
- Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., Mitropoulos, A.C.,** 2012. Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chem. Eng. J.* 189, 148-159.

L

- Lagergren, S.,** 1989. Zur theorie der sogenannten Adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 24 (4), 1-39.

- Langmuir, I.**, 1918. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc. 40, 1361-1403. 7
- Lezehari, M., Baudu, M., Bouras, O., Basly, J.P.**, 2012. Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads. Journal of Colloid and Interface Science. 379, 101-106.
- Lopez-Cervantes, J., Sanchez-Machado, D.I., Sanchez-Duarte, R.G., Correa-Murrieta, M.A.**, 2017. Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. Adsorpt. Sci. Technol. 0(0), 1–18.
- Luckham, P.F., Rossi, S.**, 1999. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92.
- Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y., Liu, J.**, 2010. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, water res. 44, 1489-1497.

M

- Macedo, J.D.S., Júnior, N.B.D.C., Almeida, L.E., Vieira, E.F.D.S., Cestari, A.R., Gimenez, I.D.F., Carreño, N.L.V., Barreto, L.S.**, 2006. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. J. Colloid. Interface. Sci. 298, 515–522.
- Mahdavinia, G.R., Aghaie, H., Sheykhloie, H., Vardini, M.T., Etemadi, H.**, 2013. Synthesis of CarAlg/MMt nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic Crystal violet. Carbohydr. Polym. 98, 358– 365.
- Mahmoodi, N.M., Salehi, R., Arami, M., Bahrami, H.**, 2011. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. Desalination. 267, 64-72.
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Gupta, V.K.**, 2010. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials. J. Colloid Interface Sci. 344, 497–507.

N

- Namasivayam, C., Sangeetha, D.**, 2006. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. J. Hazard. Mater. B135, 449–452.

Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K., 2009. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazard. Mater.* 161, 387-395.

Nguemtchouin, M.M.G., 2012. Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et d'*Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées. Thèse de doctorat. Université de Ngaoundere.

O

Oickle, A.M., Goertzen, S.L., Hopper, K.R., Abdalla, Y.O., Andreas, H.A., 2010. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant, *Carbon.* 48, 3313-3322.

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

Onal, Y., Akmil-Basar, C., Eren, D., Sarıcı-Ozdemir, C., Depci, T., 2006. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tuncbilek lignite. *J. Hazard. Mater.* B128, 150–157.

Ouakouak, A., 2017. Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra. Algérie.

Oun, A., Tahri, N., Mahouche-Chergui, S., Carbonnier, B., Majumdar, S., Sarkar, S., Sahoo, G.C., Amar, R.B., 2017. Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal. *Sep. Purif. Technol.* 188, 126-133.

Oussalah, A., Boukerroui, A., Aichour, A., Djellouli, B., 2019. Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 124, 854-862.

P

Peng, Q., Liu, M., Zheng, J., Zhou, C., 2015. Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan–halloysite nanotubes composite hydrogel beads. *Microporous Mesoporous Mater.* 201, 190–201.

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.* B139, 122–131.

R

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 177, 70–80.

Razaee, A., Masoumbeigi, H., Soltani, R.D.C., Khataee, A.R., Hashemiyan, S., 2012. Photocatalytic decolorization of methylene blue using immobilized ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method. *Desalin. Water Treat.* 44, 174-179.

Rehm, B.H.A., 2009. *Alginates: Biology and Applications.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 13.

Reffas, A., 2010. Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir marc de café. Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine. Algérie.

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 de Pierre et Marie Curie. France.

S

Saeed, A., Sharif, M., Iqbal, M., 2010. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *J. Hazard. Mater.* 179, 564–572.

Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Abdul Karim, W.A.W., Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination.* 280, 1–13.

Sellaoui, L., Franco, D.S.P., Dotto, G.L., Lima, E.C., Ben Lamine, A., 2016. Single and binary adsorption of cobalt and methylene blue on modified chitin: Application of the Hill and exclusive extended Hill models. *J. Mol. Liq.* 233, 543-550.

Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Subburaam, C.V., 2006. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *J. Hazard. Mater.* B136, 800–808.

- Shakoor, S., Abu Nasar,** 2016. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Taiwan Inst. Chem. Eng. J.* 66, 154-163.
- Sharma, S., Hasan, A., Kumar, N., Pandey, L.M.,** 2018. Removal of methylene blue dye from aqueous solution using immobilized *Agrobacterium fabrum* biomass along with iron oxide nanoparticles as biosorbent. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 21605-21615.
- Singh, B., Sharma, D.K., Gupta, A.,** 2009. A study towards release dynamics of thiram fungicide from starch–alginate beads to control environmental and health hazards. *J. Hazard Mater.* 161 (1), 208–216.
- 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.
- Singha, S., Sarkar, U.,** 2015. Analysis of the dynamic column using semi-empirical models: Case studies with removal of hexavalent chromium from effluent wastewater. *Korean Chem. Eng. J.* 32(1), 20–29.
- Slasli, M.A.,** 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel.
- Soleimani, K., Tehrani, A.D., Adeli, M.,** 2018. Bioconjugated graphene oxide hydrogel as an effective adsorbent for cationic dyes removal. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147, 34–42.
- Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D.,** 2001. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon.* 39, 1103-1116.
- Sukumaran, V.S., Ramalingam, A.,** 2001. Third order optical non linearities and spectral characteristics of methylene blue. *J. Quantum info Sci.* 1, 69-72.

T

- The Environmental Pollution Panel President's Science Advisory Committee, P. S. A. C.** 1965. Restoring our environment. Rapport technique, The White House.
- Tiar, C., Boutahala, M., Benhouria, A., Zaghouane-Boudiaf, H.,** 2015. Synthesis and physicochemical characterization of ZnMgNiAl-CO₃-layered double hydroxide and evaluation of its sodium dodecylbenzenesulfonate removal efficiency. *Desalination and Water Treatment.* 1-12.

Tiwari, S., Hasan, A., Pandey, L.M., 2017. A novel bio-sorbent comprising encapsulated agrobacterium fabrum (SLAJ731) and iron oxide nanoparticles for removal of crude oil co-contaminant. lead Pb(II). J Environ Chem Eng. 5, 442–452.

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, C.H., 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. J. Am. Chem. Soc. 66, 1664–1666.

Toth, J., 1962. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. Akademiai Kiado, Budapest. Hungary. 32, 39–45.

U

Uddin, M.T., Islam, Md, A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, Md., 2009. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. J. Hazard. Mater. 164, 53–60.

Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O., Olu-Owolabi, B.I., 2007. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. J. Hazard. Mater. 144, 386–395.

V

Venceslau, M.C., Tom, S., Simon, J.J., 1994. Characterization of a textile wastewater- a review. Environ. Technol. 15, 917–929.

Vijaya, Y., Popuri, S.R., Boddu, V.M., Krishnaiah, A., 2008. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. Carbohydr. Polym. 72, 261–271.

W

Wang, S., Ariyanto, E., 2007. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. Journal of Colloid and Interface Science. 314, 25–31.

Wang, Y., Wang, W., Wang, A., 2013. Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay. Chem. Eng. J. 228, 132-139.

- Wang, F., Pan, Y., Cai, P., Guo, T., Xiao, H.,** 2017. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. *Bioresour. Technol.* 241, 482–490.
- Weber, W.J., Morris, J.C.,** 1962. *Water Pollution Symposium. Proc. Int. Conf. vol. 2,* Pergamon, Oxford. 231-266.
- Wei, J., Zhu, R., Zhu, J., Ge, F., Yuan, P., He, H., Ming, C.,** 2009. Simultaneous sorption of crystal violet and 2-naphthol to bentonite with different CECs. *J. Hazard. Mater.* 166, 195–199.
- Wibowo, N., Setyadi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., Ismadji, S.,** 2007. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *J. Hazard. Mater.* 146, 237–242.

Y

- 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.
- Yu, J., Tong, M., Sun, X., Li, B.,** 2007. A simple method to prepare poly (amic acid)-modified biomass for enhancement of lead and cadmium adsorption. *Biochem. Eng. J.* 33, 126–133.
- Yunus, O.,** 2006. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *J. Hazard. Mater. B.* 137, 1719-1728.

Z

- Zaghouane-Boudiaf, H.,** 2011. *Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile Algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques. Thèse de Doctorat. Université de Ferhat Abbas Sétif 1. Algérie.*
- Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M.,** 2011. 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.,** 2011. 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., Arab, L., 2012. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). Chem. Eng. J. 187, 142–149.

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.

Résumé (Abstract)

Résumé: Cette étude a pour objectif de préparer des billes de bio-adsorbants e à partir de la pelure de ciron, de la bentonite algérienne, du charbon actif et de l'alginate de calcium pour l'élimination de deux colorants cationiques issus de l'industrie textile en modes discontinu et en mode continu. L'identification des bioadsorbants a été effectuée par différentes analyses à savoir, l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la détermination de la surface spécifique (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les propriétés adsorbantes des matériaux ont été évaluées par l'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet. Le processus d'adsorption a été effectué en fonction de différents paramètres influant tels que la concentration initiale de l'adsorbat, le pH de la solution d'adsorbat et la température. Les isothermes et les cinétiques d'adsorption ont également été étudiées et traités avec différents modèles mathématiques. Les résultats ont montré que les cinétiques sont de pseudo-second ordre et les isothermes sont bien décrites par le modèle de Langmuir justifiant une adsorption en monocouche, homogène et une même énergie sur chaque cite actif. L'effet de la hauteur du lit, du débit d'effluent et de la concentration initiale d'adsorbat ont aussi été étudiés pour le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur le composite PCN/A 1/1 en mode continu. Les résultats ont bien montré que les biomatériaux préparés et les composites en particulier sont d'excellents adsorbants pour l'élimination des colorants cationiques.

Mots clés: Adsorption, composite, alginate, bentonite, pelure de citron, bleu de méthylène, Crystal violet.

Abstract: The purpose of this study is to prepare bio-adsorbent beads based on citrus peel waste, Algerian bentonite, activated carbon and calcium alginate for the removal of two cationic dyes from textile industry in discontinuous and continuous modes. The identification of adsorbents was carried out by various analyzes: elemental analysis, FTIR spectroscopy, X-rays diffraction (DRX), BET, and SEM. The adsorption of methylene blue and crystal violet by the bio-adsorbents was carried out according to various parameters which influence the process such as, the initial concentration of the adsorbate, the pH of the adsorbate solution and temperature. Isotherms and adsorption kinetics have also been studied and treated with different mathematical models. The results showed that the kinetics followed the pseudo-second-order model and the isotherms are well described by the Langmuir model, justifying monolayer and homogeneous adsorption having the same energy on each active site. The effect of bed height, flow-rate of the adsorbate and initial adsorbate concentration was also studied for the methylene blue adsorption process on PCN/A 1/1 composite in continuous mode. It can be said that the prepared materials and the composites in particular are excellent adsorbents for the removal of cationic dyes.

Key words: Adsorption, composite, alginate, bentonite, lemon peel, batch adsorption, methylene blue, Crystal violet.

الخلاصة: الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مواد ماصة بيولوجية تعتمد على ، قشور الليمون ، البنتونيت الجزائري والكربون المنشط وتغليفها في الجينات الكالسيوم لإزالة صباغين كاتيونيين من لصناعة النسيج في أوضاع متقطعة ومستمرة. وقد تم تحديد المواد الممتزة من خلال تحليلات مختلفة وهي تحليل العناصر ، FTIR ، DRX ، BET و SEM. تم تنفيذ امتزاز الميثيلين الأزرق والبنفسجي البلوري من قبل الممتزات الحيوية المعدلة من قبل الأحماض المختلفة والمغويات الحيوية المغلفة وفقا لمختلف المعايير التي تؤثر على العملية مثل ، التركيز الأولي لل adsorbate ، درجة الحموضة من محلول كثف ، ودرجة الحرارة. كما تم دراسة ومعالجة متساوي الحرارة وحركية الامتزاز مع نماذج رياضية مختلفة. أوضحت النتائج أن حركية العمليات ثنائية الزائفة و متساوي الحرارة موصوفة بشكل جيد من قبل نموذج Langmuir ، الذي يبرر امتزاز أحادي الطبقة والتجانس ونفس الطاقة في كل مدينة نشطة. كما تم دراسة تأثير ارتفاع السرير وتدفق النفايات السائلة والتركيز الأولي للامتصاص في عملية الامتصاص الأزرق للميثيلين على المركب PCN/A 1/1 في الوضع المستمر. يمكن القول أن المواد المحضرة والمركبات على وجه الخصوص هي ممتازات جيدة للغاية لإزالة الصبغات الكاتيونية في الوضع البسيط والثنائي

الكلمات الرئيسية : الامتزاز ، المركب ، الجينات ، البنتونيت ، قشور الليمون ، امتزاز الدفعات ، الامتزاز المستمر ، الأزرق الميثيلي ، البنفسج البلوري.