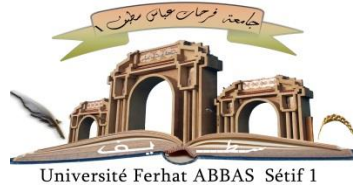


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Chimique

Par

DERAFA Garmia

THÈME

**Synthèse et caractérisation des billes composites
pour l'élimination de polluants organiques en milieu
aqueux**

Soutenue le: 09/ 01/ 2021 devant le Jury:

BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ZAGHOUANE-BOUDIAF Hassina	Professeure	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
BOUREMMAD Farida	Professeure	Univ. Md S. Benyahia, Jijel	Examineur
BAKIRI Zahir	M.C.A	Univ. Constantine-3-	Examineur

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.

En premier lieu, C'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon père qui aurait tant aimé voir ce jour.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à ma très chère maman qui m'a beaucoup encouragée à poursuivre le bon chemin, qui ma donnée l'amour, la tendresse et la volonté et qui m'a beaucoup soutenu le long de mes études. Merci et que Dieu te garde et te bénisse.

Je tiens à remercier profondément ma famille et belle famille. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.

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 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 remercie vivement **Pr Boutahala Mokhtar** 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: **Pr. Guellal Messaoud, Dr. Bouremmad Farida et le Dr. Bakiri Zahir.**

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.

Enfin, Je remercie toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin.

Liste des figures

- Figure I.1:** Représentation schématique de la structure d'une smectite.
- Figure I.2:** Pelures de citron.
- Figure I.3:** Urtica Dioica leaves.
- Figure I.4:** Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques M et G, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs GG, MM et MG.
- Figure I.5:** Mécanisme de gélification des alginates.
- Figure I.6:** Groupements chimiques pouvant exister en surface des charbons actifs.
- Figure I.7:** Représentation schématique des microstructures du charbon actif.
- Figure II.1:** Schéma représentatif du résumé du protocole de synthèse des billes d'alginate.
- Figure II.2:** Schéma représentatif du résumé du protocole de synthèse des matériaux composites.
- Figure II.3:** Courbes d'étalonnages à pH de solution : (A) le Crystal Violet, (B) le 2,4dichlorophénol.
- Figure II.4:** Courbe de percée.
- Figure II.5:** Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption du Crystal violet sur lit fixe.
- Figure III.1:** Points isoélectriques (pHpzc) des adsorbants.
- Figure III.2:** Spectres infrarouges des bentonites organophile non encapsulés et encapsulés dans l'alginate de calcium.
- Figure III.3:** Spectres infrarouges des charbons actifs non encapsulés et encapsulés dans l'alginate de calcium.
- Figure III.4:** Spectres infrarouges de UDL et leur composite UDL/A 1/1.
- Figure III.5:** Diffractogramme DRX des adsorbants.
- Figure III.6:** Microscopie électronique à balayage des adsorbants.
- Figure IV.1:** Cinétique d'adsorption (A) du CV et (B) du 2,4-DCP sur les bentonites organophiles ($C_0=100$ mg/L, $m = 10$ mg, $V_{sol} = 10$ mL, $V_{agit} = 250$ tr/mn, $T = 24 \pm 1$ °C, $pH_{CV} = 6.6$, $pH_{2,4-DCP} = 5.4$).
- Figure IV.2:** Isothermes d'adsorption (A) du CV et (B) du 2,4-DCP sur les adsorbants non encapsulés.

Figure IV.3: Cinétiques d'adsorption (A) du CV et (B) du 2,4-DCP sur les bentonites organophiles encapsulées ($m = 100$ mg, $C_0 = 100$ mg/L, $V_{\text{sol}} = 100$ mL, $V_{\text{agit}} = 250$ tr/mn, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{CV}} = 6.6$, $\text{pH}_{2,4\text{-DCP}} = 5.4$).

Figure IV.4: Isothermes d'adsorption (A) du CV et (B) du 2,4-DCP sur les adsorbants préparés (AS, PTMA-Bent/A 1/1, HDTMA-Bent/A 1/1 et ODTMA-Bent/A 1/1).

Figure IV.5: Isothermes d'adsorption (A) du CV et (B) du 2,4-DCP sur les adsorbants ODTMA/A 1/1, ODTMA/A 2/1, ODTMA/A 4/1.

Figure IV.6: Cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1 en fonction de la concentration initiale.

Figure IV.7: Diffusion intraparticulaire de l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1.

Figure IV.8: Modèle de la diffusion par film pour l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1.

Figure IV.9: Effet du pH sur l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1.

Figure IV.10: Effet de la masse du ODTMA-Bent/A 4/1 sur l'élimination du 2,4-DCP ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 10$ mL, $\text{pH} = 5.4$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$, temps de contact = 78h).

Figure IV.11: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1.

Figure IV.12: Cinétiques d'adsorption du CV (A) et du 2,4-DCP (B) sur les charbons actifs synthétisés à partir de la pelure de citron et non encapsulés ($m = 100$ mg, $C_0 = 100$ mg/L, $V_{\text{sol}} = 100$ mL, $V_{\text{agit}} = 250$ tr/mn, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{CV}} = 6.6$, $\text{pH}_{2,4\text{-DCP}} = 5.4$).

Figure IV.13: Isothermes d'adsorption du CV (A) et du 2,4-DCP (B) sur les charbons actifs synthétisés à partir de la pelure de citron et non encapsulés.

Figure IV.14: Cinétique d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les billes CAH_3PO_4 /Alginate 1/1.

Figure IV.15: Isothermes d'adsorption du CV (A) et du 2,4-DCP (B) sur les billes composites en fonction du rapport CAH_3PO_4 /Alginate.

Figure IV.16: Cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sur CAH_3PO_4 /A 4/1 en fonction de la concentration initiale.

Figure IV.17: Modèles de la diffusion intraparticulaire (A) et de la diffusion du film (B) de l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH_3PO_4 /A 4/1.

Figure IV.18: Effet du pH de la solution sur l'adsorption du 2,4-DCP sur le $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A } 4/1$.

Figure IV.19: Effet de la masse du $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A } 4/1$ sur l'élimination du 2,4-DCP ($C_0 = 200 \text{ mg/L}$, $V = 10 \text{ mL}$, $\text{pH} = 5.4$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$, temps de contact = 78h).

Figure IV.20: Cycles de régénération des matériaux composites en billes chargés en CV (A) et en 2,4-DCP (B).

Figure V.1: Courbe de percée : étude de l'influence de la hauteur du lit sur l'adsorption du CV sur l'UDL (A) et l'UDL/A1/1 (B) ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $Q = 2 \text{ mL/mn}$, $\text{pH} = 6.6$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$).

Figure V.2: Courbes de percée : étude de l'influence du débit d'alimentation sur l'adsorption du CV sur l'UDL (A) et l'UDL/A 1/1 (B) ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $H_{\text{UDL}} = 11.6 \text{ cm}$, $H_{\text{UDL/A } 1/1} = 3.2 \text{ cm}$, $\text{pH} = 6.6$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$).

Figure V.3: Courbe de percée : étude de l'influence de la concentration initiale du CV sur l'adsorption pour l'UDL (A) et l'UDL/A 1/1 (B) ($Q = 2 \text{ mL/ mn}$, $H_{\text{UDL}} = 11.6 \text{ cm}$, $H_{\text{UDL/A } 1/1} = 3.2 \text{ cm}$, $\text{pH} = 6.6$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$).

Liste des tableaux

- Tableau I.1:** Structure et propriétés physico-chimiques du 2,4-dichlorophénol.
- Tableau I.2:** Caractéristiques physico-chimiques du Crystal Violet.
- Tableau II.1:** Les différents adsorbants préparés et leurs dénominations.
- Tableau III.1 :** Points isoélectriques (pH_{Hpzc}) des adsorbants.
- Tableau III.2:** Les fonctions de surfaces des adsorbants.
- Tableau III.3:** Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).
- Tableau III.4:** Composition des pelures de citron naturelles.
- Tableau IV.1:** Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les adsorbants non encapsulés.
- Tableau IV.2:** Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les adsorbants préparés (AS, PTMA-Bent/A 1/1, HDTMA-Bent/A 1/1 et ODTMA-Bent/A 1/1): modèle de Langmuir.
- Tableau IV.3:** Résultats des paramètres du modèle de Langmuir.
- Tableau IV.4:** Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du 2,4-DCP fonction de concentration initiale.
- Tableau IV.5:** Paramètres de la cinétique : modèle de Weber et Morris et Boyd.
- Tableau IV.6:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du 2,4-DCP sur ODTMA-Bent/A 4/1.
- Tableau IV.7:** Les résultats de la modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les adsorbants préparés (PCN, CAHCl, CAH₂SO₄ et CAH₃PO₄).
- Tableau IV.8:** Résultats des paramètres de Langmuir des isothermes d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les billes composites CAH₃PO₄/A 1/1, CAH₃PO₄/A 2/1 et CAH₃PO₄/A 4/1).
- Tableau IV.9:** Paramètres des modèles non linéaires de cinétique pour l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1 à 24°C.
- Tableau IV.10:** Paramètres de la diffusion intraparticulaire et la diffusion par film pour l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1.
- Tableau IV.11:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1.

Tableau IV.12: Comparaison de la capacité d'adsorption de certains matériaux trouvés dans la littérature vis-à-vis des chlorophénols avec celles obtenues dans notre étude.

Tableau IV.13: Comparaison de la capacité d'adsorption de certains matériaux trouvés dans la littérature vis-à-vis du Crystal Violet avec celles obtenues dans notre étude.

Tableau V.1: Paramètres expérimentaux de l'adsorption en lit fixe de CV sur l'UDL et leur composite UDL/A 1/1.

Tableau V.2: Paramètres du modèle de Thomas pour l'adsorption du Crystal Violet sur l'UDL et l'UDL/A 1/1 en lit fixe.

Tableau V.3: Paramètres du modèle de Yoon et Nelson pour l'adsorption du Crystal Violet sur l'UDL et l'UDL/A 1/1 en lit fixe.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction.....	5
I.2 Les adsorbats	5
I.2.1 Les chlorophénols.....	5
I.2.2 Les colorants.....	7
I.3 Les adsorbants.....	10
I.3.1 Les argiles	10
I.3.1.1 Structure des argiles	10
I.3.1.2 Propriétés des argiles	12
I.3.1.3 Les argiles organophiles	12
I.3.2 Les pelures de citron.....	13
I.3.3 Les feuilles d'ortie: Urtica Dioica Leaves (UDL).....	14
I.3.4 L'alginatè	15
I.3.4.1 Structure de l'alginatè	16
I.3.4.2 Propriétés de l'alginatè.....	16
I.3.5 Les charbons actifs	18
I.3.5.1 Structure des charbons actifs.....	19
I.3.5.2 Propriétés des charbons actifs	20
I.3.5.3 Activation des charbons	21
I.3.6 Les matériaux composites à base d'alginates.....	22
I.4 Objectifs de la thèse.....	22
I.5 Travaux effectués au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) de 2014 jusqu'à aujourd'hui.....	23
I.6 Conclusion.....	27

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1 Introduction.....	28
II.2 Réactifs et matériaux utilisés	28
II.3 Préparation des matériaux.....	28
II.3.1 Préparation des matériaux à base de l'argile	28
II.3.2 Préparation des matériaux à base de la biomasse.....	29
II.3.2.1 Activation des pelures de citron.....	30
II.3.2.2 Préparation de l'adsorbant: Urtica Dioica	30
II.3.3 Préparation des billes d'alginate et des matériaux composites.....	30
II.4 Caractérisation des adsorbants.....	35
II.4.1 Détermination des points isoélectriques (pHpzc).....	35
II.4.2 Détermination des fonctions de surface.....	35
II.4.3 L'analyse élémentaire.....	36
II.4.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTf).....	36
II.4.5 La diffraction des rayons X(DRX).....	36
II.4.6 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
II.5 Solutions et dosages.....	37
II.5.1 Préparation des solutions.....	37
II.5.2 Spectroscopie UV-Visible.....	38
II.5.3 Etalonnage des solutions.....	38
II.6 Etude de l'adsorption du Crystal violet et du 2,4dichlorophénol en mode discontinu.....	39
II.6.1 Cinétiques d'adsorption.....	39
II.6.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	40
II.6.2.1 Pseudo-premier-ordre (PPO).....	40
II.6.2.2 Pseudo-second-ordre (PSO).....	41
II.6.2.3 La diffusion intraparticule.....	41
II.6.3 Isotherme d'adsorption.....	41
II.6.4 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	42
II.6.4.1 Modèle de Langmuir.....	42
II.6.4.2 Modèle de Freundlich.....	42
II.6.5 Effet de certains paramètres sur l'adsorption.....	43

II.6.5.1 Effet de la concentration initiale.....	43
II.6.5.2 Effet du pH.....	43
II.6.5.3 Effet de la masse de l'adsorbant.....	43
II.6.5.4 Effet de la température.....	44
II.7 Etude de l'adsorption du Crystal violet en mode continu.....	45
II.7.1 Données expérimentale de l'adsorption en continue.....	45
II.7.2 Le dispositif expérimental de l'adsorption en continue à l'échelle du laboratoire.....	47
II.7.3 L'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption en continue....	48
II.7.4 Modèles mathématiques relatives à la cinétique d'adsorption en continu...	49
II.7.4.1 Modèle de Thomas.....	49
II.7.4.2 Modèle de Yoon-Nelson.....	50
II.8 Conclusion.....	50

Chapitre III : Caractérisation des adsorbants: résultats et discussion

III.1 Introduction.....	51
III.2 Détermination des points isoélectriques des adsorbants (pHpzc).....	51
III.3 Détermination des fonctions de surface.....	54
III.4 L'analyse élémentaire.....	54
III.5 La spectroscopie infrarouge IRTF.....	56
III.6 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	60
III.7 La microscopie électronique à balayage (MEB).....	62
III.8 Conclusion.....	63

Chapitre IV : Etude de l'élimination du CV et du 2,4-DCP par adsorption en discontinu

IV.1 Introduction.....	65
IV.2 Etude de l'élimination du CV et du 2,4-DCP par les bentonites organophiles 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'élimination du CV et du 2,4-DCP par les bentonites organophiles encapsulées.....	69
IV.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les matériaux encapsulés.....	70
IV.3.2 Etude des isothermes d'adsorption.....	71
IV.3.3 Etude de l'effet de rapport ODTMA-Bent /A sur l'adsorption du CV et du 2,4-DCP.....	73
IV.3.4 Etude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale.....	76
IV.3.5 Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1.....	80
IV.3.6 Etude de l'effet de la masse du ODTMA-Bent/A 4/1 sur l'adsorption du 2,4-DCP.....	82
IV.3.7 Etude de l'influence de la température sur l'adsorption du 2,4-DCP sur les billes ODTMA-Bent/A : calcul des paramètres thermodynamiques liés au processus.....	83
IV.4 Etude de l'élimination du CV et du 2,4-DCP par les charbons actifs synthétisés à partir de la pelure de citron non encapsulée.....	86
IV.4.1 Etude de la cinétique d'adsorption.....	86
IV.4.2 Etude des isothermes d'adsorption.....	88
IV.5 Etude de l'élimination du CV et du 2,4-DCP par les billes CAH ₃ PO ₄ /Alginate	90
IV.5.1 Etude de la cinétique d'adsorption.....	90
IV.5.2 Etude des isothermes d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les billes CAH ₃ PO ₄ /A en fonction du rapport CAH ₃ PO ₄ /alginate.....	91
IV.5.3 Etude de la cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sur le CAH ₃ PO ₄ /A 4/1 en fonction de la concentration initiale.....	93
IV.5.4 Etude du mécanisme d'adsorption du 2,4-DCP sur CAH ₃ PO ₄ /A 4/1....	94
IV.5.5 Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH ₃ PO ₄ /A 4/1.....	97
IV.5.6 Etude de l'effet de la masse du CAH ₃ PO ₄ /A 4/1 sur l'adsorption du 2,4-DCP.....	99

IV.5.7 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH ₃ PO ₄ /A 4/1.....	99
IV.6 Etude de l'élimination du CV par l'Urtica Dioica Leaves (UDL) naturelle et encapsulée.....	101
IV.7 Régénération des matériaux composites.....	109
IV.8 Conclusion.....	111

Chapitre V : Etude de l'élimination du CV et du 2,4DCP par adsorption en continu

V.1 Introduction.....	114
V.2 Etude des courbes de rupture.....	115
V.3 Influence des variables d'adsorption en continu	116
V.3.1 Effet de la hauteur du lit (masse de l'adsorbant) sur la courbe de percée... 116	
V.3.2 Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée.....117	
V.3.3 Influence de la concentration initiale du CV sur la courbe de percée.....119	
V.4 Modélisation des courbes de percée.....	120
Conclusion générale et perspectives.....	123
Références bibliographiques.....	128

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est une ressource indispensable à tout être vivant sur terre (humains, animaux, plantes et microorganismes). L'eau entre dans différents usages, du plus élémentaire comme la consommation ou l'agriculture au plus avancé comme les différentes industries. Sa répartition étant non homogène à la surface du globe, elle représente à la fois un enjeu politique, économique et stratégique. Lors de son utilisation dans les différentes industries ou lors de son utilisation domestique, ses rejets ne sont pas contrôlés.

Les principaux polluants de l'eau proviennent essentiellement de l'activité humaine qui peut être sous forme locales, ponctuelles, accidentelles, diffuses, chroniques, génétiques, volontaires, involontaires etc., (rejets de produits chimiques, de matières radioactives, de métaux, d'hydrocarbures, de pesticides, d'engrais chimiques, de produits phytosanitaires, de détergents, de matières organiques, de substances médicamenteuses et cosmétiques). Les zones urbaines sont à l'origine d'une part importantes de la pollution de l'eau, causée par ses habitations et ses activités. Certains de ces composés polluants sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes comme par exemple les phénols et leurs dérivés, les colorants et leurs sous produits de dégradation, où peuvent aussi interférer avec le système hormonal causant des perturbations endocriniennes.

On distingue trois grands groupes de polluants: inorganiques, organométalliques et organiques (Obeid et al., 2014)

- ✓ Les polluants inorganiques ou minéraux sont les métaux lourds et les métalloïdes comme As, Cr, Fe, Mn, Cd, Pb, Se,... ou des composés anioniques comme les nitrates, fluorures, cyanures....
- ✓ Les polluants organométalliques sont des molécules mixtes dans lesquelles un ion métallique est lié à un groupement organique (méthylmercure). Les grandes familles sont les organostanniques, les organomagnésiens, les organolithiens, les organocuvreux et cuprates, les organozinciques et les organomercuriels.
- ✓ Les polluants organiques comme les chlorophénols et les colorants ont des effets très variables qui dépendent de leur nature. Certains sont biodégradables et d'autres persistants. Chaque famille de polluants a des caractéristiques physico-chimiques différentes qui conditionnent leur devenir dans les milieux aquatiques et dans l'environnement. Ce sont des polluants prioritaires en raison de leur grande toxicité

et de leur persistance dans les milieux environnementaux et dans ce sens il est nécessaire de traiter les eaux chargées de ces composés nuisibles à tout être vivant.

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...) 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 actuellement le plus utilisé dans la purification des eaux. C'est un procédé très simple et très efficace. Son seul inconvénient est le choix de l'adsorbant. Le charbon actif est actuellement l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux potables à travers le monde, cependant, l'utilisation de ce matériau se heurte à différents problèmes. Son coût de fabrication est très élevé, sa régénération est très difficile. De ce fait, les recherches se dirigent aujourd'hui vers de nouveaux adsorbants naturels, peu coûteux et facilement régénérables.

Avec leur grande capacité à échanger des ions, leur surface, les argiles sont depuis longtemps utilisées comme matières premières dans la préparation de plusieurs types d'adsorbants. Les argiles ont montré une haute capacité d'adsorption, une grande efficacité pour l'adsorption des substances à faibles concentrations, une sélectivité élevée et un prix peu élevé.

Une attention particulière aussi a été portée ces dernières années aux adsorbants à base de biomasse provenant des activités agroalimentaires comme les pelures de fruits (d'agrumes et autres), de noyaux de fruits (olives, pêches, abricots...), des plantes et des polymères naturels (alginate, cellulose, carraghénane, amidon, cyclodextrine, chitosane). Ces résidus présentent de nombreux avantages par rapport au charbon actif. Leur faible coût, leur biocompatibilité, leur biodégradabilité et leur pouvoir coagulant/floculant et surtout leur modification chimique facile, leur large disponibilité ont fait qu'ils soient un choix très judicieux pour remplacer le charbon actif industriel (Crini et Badot, 2008).

Généralement deux problèmes surviennent lors de la mise en œuvre du processus d'adsorption : la séparation adsorbant-adsorbat particulièrement lorsque le processus est continu (lit fixe) et la régénération de l'adsorbant lorsque celui est en grains de petites tailles ou en poudre. Pour corriger ces deux problèmes, il est recommandé aujourd'hui d'utiliser des billes d'adsorbant, qui permettent de faciliter la séparation et la régénération.

Aujourd'hui les adsorbants granulés ou en poudre sont encapsulés avec des co-polymères comme les alginates ou les chitosanes pour former des billes composites. Les billes composites obtenues sont d'une part facile à utiliser et à être régénérer et d'autre part leur capacité d'adsorption augmente dans beaucoup de cas grâce à la contribution de l'encapsulant. En plus de leur capacité d'adsorption non négligeable vis-à-vis des cations, les alginates se révèlent intéressants pour l'encapsulation des adsorbants.

Les alginates sont des polysaccharides très abondants dans la nature et ils ont été largement utilisés comme adsorbants dans des solutions aqueuses grâce à leur faible coût de préparation, leur biodégradabilité et l'absence de toxicité (Errais et al., 2012). Les billes composites adsorbant/alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate dans les divers procédés d'adsorption. Ces billes composites peuvent être, après usage et saturation, récupérés ou régénérés par des opérations simples.

Dans ce contexte, nous nous sommes fixés comme principal objectif de cette thèse le développement de matériaux composites à base d'une argile ou d'un charbon actif encapsulés dans un gel d'alginate pour l'élimination du Crystal Violet et du 2,4-dichlorophénol du milieu aqueux.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui concerne les adsorbants et les adsorbats choisis comme molécules de tests. Des généralités sur les différents types d'adsorbants et les différentes méthodes de mise en forme des matériaux composites, notamment dans des gels d'alginate ainsi que leur mise en œuvre en mode discontinu et continu, sont présentés.

Le second chapitre présente les matériaux utilisés et les méthodes sélectionnées pour leurs préparation et les diverses techniques de caractérisation structurales les plus utiles et les plus répandues pour leurs identification et leurs caractérisation ainsi que les protocoles expérimentaux.

Le troisième chapitre rassemble les résultats et la discussion concernant les caractérisations des adsorbants synthétisés.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude en système « batch » de l'adsorption du Crystal Violet et du 2,4-dichlorophénol. Une étude importante de la régénération des adsorbants est présentée à la fin de ce chapitre.

Dans le cinquième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du procédé d'adsorption en lit fixe. Les essais ont été menés avec le Crystal Violet comme adsorbat choisi et les billes composites

Ce travail se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus lors de cette étude.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique est proposée. Elle débute par la présentation des deux polluants organiques que nous avons choisis : les chlorophénols et les colorants et positionne l'adsorption parmi les méthodes conventionnelles de traitement de effluents contaminés. Les principales propriétés des matériaux précurseurs (argile, biomasse, charbon actif) sont ensuite rappelées. Ensuite une description des propriétés de gélification des alginates, les méthodes d'encapsulation qui peuvent être envisagées et les matériaux encapsulés.

I. 2 Les adsorbats

I. 2.1 Les chlorophénols

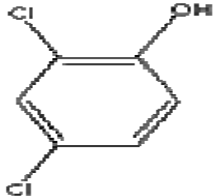
La pollution de l'eau par les chlorophénols pose de sérieux problèmes. Du fait de leur haute toxicité et de leur persistance dans l'eau, ils sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Ils proviennent de sources naturelles et anthropiques. Les chlorophénols d'origine naturelle résultent de la chloration de la matière organique naturelle, de la dégradation des acides fluviqes chlorés naturels et de l'activité biologique dans certains types de sol par les champignons, les lichens et les insectes (Matafonova et al., 2006). Les sources anthropiques sont principalement d'origine industrielle, agricole et domestique. Les chlorophénols sont des phénols chlorés renfermant un nombre variable de chlore dans leur molécule, depuis le monochlorophénol (MCP) jusqu'au pentachlorophénol (PCP) (Ramade, 2000). Les chlorophénols sont largement utilisés en tant qu'insecticides, herbicides et fongicides et ils sont aussi générés comme sous produits de la dégradation des acides phénoxyalkaloïques par les microorganismes.

Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C) à l'exception du 2-chlorophénol qui est un liquide dont le point de fusion se trouve à 9°C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains comme le pentachlorophénol (solubilité 9,6 mg/L à 20°C). Leur pression de vapeur est faible. C'est des composés à poids moléculaire élevé, leur

coefficient de partage octanol-eau (K_{oe}) augmente avec le nombre d'atomes de chlore passant de 2,15 pour le 2-chlorophénol à 0,5 pour le pentachlorophénol (Gomri, 2010).

Le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) est le polluant chlorophénolique le plus fréquemment rencontré dans l'environnement. Il est inclus depuis longtemps dans la liste des polluants majeurs par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unis (US-EPA) et par l'Union européenne (UE) (Monferran et al., 2005). Il est largement utilisé dans la production de pesticides, dans la préservation du bois, dans la production des pentachlorophénols (PCP) et des chlorophénols méthylés qui sont utilisés comme antimites, antiseptiques et désinfectants (Ziagova et al., 2007) et il contribue aussi dans la production de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) (Chu et al., 2005) et ses dérivés et dans beaucoup d'autres applications industrielles. Le 2,4-dichlorophénol, à la température ambiante, se trouve sous forme de cristaux ou d'aiguilles. C'est un solide incolore, blanc ou jaune pâle et a une forte odeur phénolique qui sert comme un bon indicateur de sa présence. L'odeur du 2,4-dichlorophénol peut être sentie à des taux de 0,35 $\mu\text{g/L}$ dans l'eau et de 1,4 mg/m^3 dans l'air (Noumeur, 2008). La structure et les propriétés physico-chimiques du 2,4-dichlorophénol sont mentionnées dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1: Structure et propriétés physico-chimiques du 2,4-dichlorophénol (Noumeur, 2008).

Structure chimique	
Formule brute	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$
Masse molaire g/mole	163
Point d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	210
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	45
Densité (50°C)	1.388
Pression de vapeur (Pa)	8,6 à 20°C 16 à 25°C 133,000 à 53°C
Solubilité dans l'eau $20\text{-}25^{\circ}\text{C}$ (g/L)	4,5
Solubilité dans les solvants organiques	Tétrachlorure de carbone, éthanol, benzène, éthyle d'éther. Chloroforme.
Constante de Henry (Pa. m^3/mole) à $20\text{-}25^{\circ}\text{C}$	$4 \cdot 10^{-1}$

Log Kow	3.2
----------------	-----

Comme tous les chlorophénols, les symptômes les plus fréquents observés lors de l'exposition aiguë, accidentelle ou volontaire au 2,4-dichlorophénol sont des convulsions, une ataxie, des maux de tête et une diminution de la température corporelle. Par inhalation, la sensation de brûlure s'accompagne d'une toux avec irritation de la gorge. Des crampes abdominales sont aussi fréquemment ressenties lors de l'ingestion de ce micropolluant (Noumeur, 2008).

En milieu professionnel, quelques cas de chloracné et de porphyrie résultent d'une exposition dermique au 2,4-dichlorophénol avec une augmentation de l'excrétion de coproporphyrines. Dans une autre étude, réalisée sur des travailleurs exposés non exclusivement au 2,4-dichlorophénol, une augmentation significative de l'incidence de cancers du poumon, cancers du rectum et sarcomes des tissus conjonctifs ont été observée chez les hommes. Chez les femmes, les tumeurs se situent au niveau de la sphère ORL (Contreras Iglesias, 2002).

I.2.2 Les colorants

La pollution des eaux par les colorants est un problème mondial dont la portée est évidemment différente selon le niveau de développement des pays. Les colorants sont représentés aujourd'hui comme un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne que ce soit dans le domaine du textile ou de l'alimentaire. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place importante. Les rejets de ses effluents font partis des eaux usées les plus mal traitées. Elles sont caractérisées par une forte concentration en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Un colorant design est un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, il est caractérisé par un assemblage des composés organiques insaturés (chromophores, auxochromes) et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée.

Les chromophores sont constitués de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro (-NO₂), le diazo (-N=N-), le nitroso (-N=O), le thiocarbonyl (-C=S), le carbonyl (-C=O) et les alcènes (-C=C-). La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils

sont appelés les groupements auxochromes. (Brown et Deviti, 1993). Ces groupes auxochromes permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH, SO₃ ou OH) ou basiques (NH₂, NHR ou NR₂).

Certains des colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques, affectant la santé des êtres vivants. La faune aquatique est très concernée. Par le biais de sa chaîne alimentaire, nous ingurgitons ces mêmes polluants toxiques sans le savoir, en consommant la chair de ces organismes vivants en consommant des végétaux, des fruits et légumes.

Parmi tous les colorants, il y en a des centaines, nous avons choisi pour tester nos matériaux, un colorant cationique qui est le Crystal Violet.

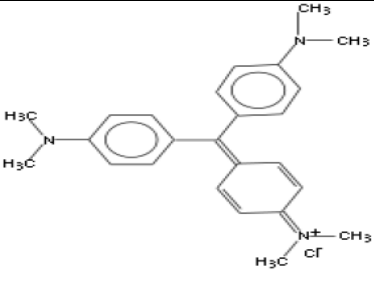
Le Crystal Violet est un colorant cationique synthétique connu sous les noms de Violet de Gentiane, Violet de méthyle 10B ou de Basic Violet 3. Il appartient au groupe des triarylméthanes et il est le colorant le plus couramment utilisé dans différents domaines de l'industrie. Il est largement utilisé dans la teinture du coton et de la soie et il trouve également une application dans la fabrication des peintures et d'encre d'imprimerie (Mittal et al., 2010, Senthilkumar, 2006).

Dans la communauté médicale, il est utilisé comme colorant histologique dans le procédé de classification des bactéries de Gram et suite à ses propriétés antibactériennes, antifongiques, vermifuges et antiseptiques, il est utilisé comme un agent bactériostatique dans les médicaments destinés aux animaux (Mittal et al., 2010). C'est aussi un désinfectant de la peau externe chez l'homme, et un additif pour l'alimentation de la volaille pour empêcher la propagation des moisissures, des parasites intestinaux et les champignons (Kumar et Ahmad, 2011). L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques du Crystal Violet sont récapitulés dans le **Tableau I.2**.

Le Crystal Violet a été classé comme une molécule cancérigène puisqu'elle est peu métabolisée par les microbes, n'est pas biodégradable et peut persister dans l'environnement. Il est responsable d'irritation oculaire modérée, ce qui provoque une sensibilisation douloureuse à la lumière. Il peut aussi causer la conjonctivite et des lésions permanentes de la cornée. Le produit étant cationique, il est hautement toxique pour les cellules de mammifères et s'il est absorbé en quantités nocives à travers la peau, il peut causer une irritation de la peau et une irritation du tube digestif. Dans les cas extrêmes, il peut aussi conduire à des échecs respiratoires et rénaux (Ahmad, 2009, Mittal et al., 2010, Saeed, 2010). L'exposition à la matière pendant des périodes prolongées peut provoquer des malformations physiques dans

l'embryon en développement (tératogénèse). Il peut provoquer aussi des nausées, des maux de tête, des vomissements et des saignements du nez.

Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimiques du Crystal Violet (Mittal et al., 2010).

<p>Structure chimique</p>	
<p>Nom chimique Famille Formule brute Masse molaire (g/mol) Température de fusion (°C) Pureté(%) Solubilité dans l'eau à 25°C(g/L) λ_{max} (nm)</p>	<p>Crystal violet, Violet de Gentiane, 42 555 (I.C) Colorant basique $C_{25}H_{30}N_3Cl$ 408 205 99% 16 589-594</p>

I.3 Les adsorbants

L'adsorption est connue comme l'un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques mais encore faut-il choisir le bon adsorbant pour réaliser cette élimination. En théorie tous les solides sont des adsorbants. Les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques. Ces deux caractéristiques texturales (porosité et surface spécifique) jouent un rôle important dans les capacités et les cinétiques d'adsorption.

Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants. Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels, le charbon actif aussi est un excellent adsorbant. Sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variés. L'adsorption sur le charbon est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées, mais son coût est un handicap car il reste très coûteux (Djaberi, 1996). Les recherches sont actuellement axées sur l'utilisation d'un adsorbant de

faible coût, disponible localement, biodégradable et fabriqué à partir de sources naturelles. Les matériaux naturels (les argiles) et les résidus de l'agriculture (les pelures de citron, les plantes sauvages, les noyaux de fruits et de légumes...) représentent un choix judicieux pour contrer l'utilisation effrénée du charbon actif dans le traitement des eaux résiduaires.

Dans cette partie, nous allons présenter quelques généralités sur les matériaux de base qui ont été choisis pour notre étude afin de préparer des charbons actifs et des biocomposites. Ces matériaux sont les argiles, les pelures de citron, l'*Urtica Dioica* (orties) et l'alginate de sodium, puis quelques méthodes d'obtention d'un charbon actif et ses propriétés importantes acquises.

I.3.1 Les argiles

Les argiles naturelles sont utilisées souvent comme des matériaux adsorbants en raison de leur coût faible et leur abondance dans la nature. Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$). Sa formation est liée aux altérations et aux transformations hydrothermales de cendres des tufs volcaniques riches en verre. La composition chimique des roches argileuses formées est très semblable à la composition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, de carbonates, de quartz, etc. Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. En Algérie, les gisements des minéraux argileux les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes.

I.3.1.1 Structure des argiles

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium, entourés d'oxygènes et d'hydroxyles constituent le réseau cristallin fondamental. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres constitue une couche correspondante (Voir **Figure I.1**):

- ❖ **Couches tétraédriques:** principalement siliceuses SiO_4 . L'épaisseur est de 3\AA , l'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé de Si ou d'Al (Caillère et al., 1982).
- ❖ **Couches octaédriques:** principalement alumineuses $\text{Al}(\text{OH})_6$. L'épaisseur est de 4\AA , les octaèdres ont leurs sommets occupés par des O ou des OH et leur centre est occupés par un atome d'Al ou bien par le Mg (Caillère et al., 1982).
 - Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} ou un autre ion métallique trivalent, la structure est dénommée dioctaédrique.
 - Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique (Caillère et al., 1982).
- ❖ **Espace interfoliaire:** qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. Il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} , Al^{+2} , Fe^{3+}) et dans les couches octaédriques (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Mg^{2+} , Li^+). Ces substitutions entraînent un déficit de charges positives qui confèrent aux feuillets une charge négative. Celle-ci est compensée à l'extérieur du feuillet par des cations compensateurs (Moore et Renolds, 1989).

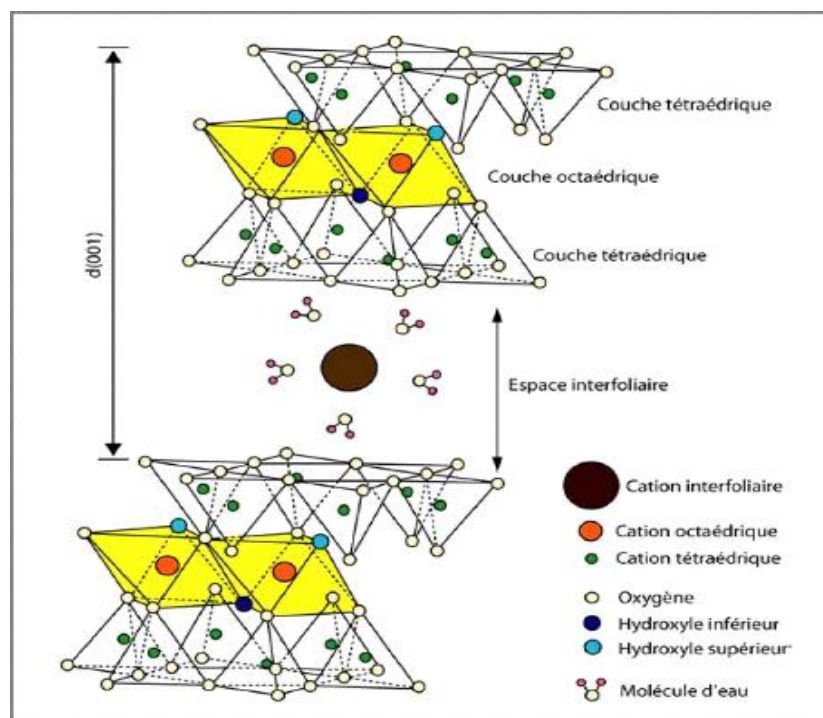


Figure I.1: Représentation schématique de la structure d'une smectite (Grim, 1968).

I.3.1.2 Propriétés des argiles

Les argiles comptent parmi les constituants les plus importants de la croûte terrestre. Elles jouent un rôle fondamental dans divers domaines de l'environnement que ce soit en géologie, en pédologie ou encore en dépollution de l'eau. Leurs propriétés résultent, à la fois, des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent. De par leurs conséquences sur les phénomènes aux interfaces, leur taille, leur forme et leur surface spécifique sont les caractéristiques morphologiques les plus importantes (Morel, 1989). Elles dépendent de la granulométrie, de la structure minéralogique et de la répartition des charges. La granulométrie confère aux argiles des propriétés analogues à celles des substances colloïdales. La structure des argiles-organisées en feuillets et en espaces interfoliaires de dimensions variables conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes:

- ❖ Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Cette capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure des feuillets. Elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou Mg^{2+}) susceptibles d'être substitués par d'autres cations pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles.
- ❖ Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une très grande surface spécifique (somme de la surface externe et de la surface interne). Cette propriété est un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.
- ❖ Généralement, toutes les argiles sont caractérisés par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement. Les minéraux gonflants ont un espace interfoliaire de base de 10 Å. Cette distance est variable selon l'état d'hydratation. Ainsi, elle est d'environ 12,5 Å pour l'incorporation d'une couche d'eau au tour du cation interfoliaire et de 15 Å pour deux couches. Cette hydratation conduit à une augmentation du volume pouvant atteindre 95%. Par ailleurs, il y a des minéraux argileux contenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement, il s'agit des argiles fibreuses par exemple.

I.3.1.3 Les argiles organophiles

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes. Ces modifications qui sont de types physicochimique ou thermique basées essentiellement sur l'échange ionique avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination etc. La modification d'argiles par greffage de molécules tensioactives cationiques conduira à la transformation du caractère hydrophile initial en un caractère hydrophobe et organophile ainsi qu'une augmentation de la distance basale du minéral argileux. Cette distance basale de l'argile organophile dépend de la nature de la molécule tensioactive et augmente avec la taille de celle-ci. Les surfactants (molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile. La nature de la tête polaire est variable. Elle inclue des cations ammonium ou des cations phosphonium (Lagaly, 1986).

I.3.2 Les pelures de citron

L'autre adsorbant issu de la biomasse que nous avons utilisé est les pelures d'un résidu alimentaire qui est le citron. Les pelures de citron sont des résidus lignocellulosiques attrayants pour la production du bioéthanol dû à ses richesse en hydrates de carbone et le pourcentage bas de lignine (John et al., 2017).

Sur la surface des matériaux lignocellulosiques, il existe beaucoup de 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 très efficaces dans l'élimination de différents polluants organiques du milieu aqueux.

Une quantité importante de pelures de citron est produite par la consommation du fruit (citron) pour la fabrication des jus, des conserves, des produits cosmétiques, des déchets alimentaires etc.

En Algérie, la production du citron représente environ 6% de la totalité des agrumes cultivés. Il est surtout utilisé pour la fabrication des jus. Ses résidus sont souvent jetés dans les décharges publiques ce qui produit une grande source de dégradation de l'environnement. Il est donc urgent de pouvoir valoriser cette biomasse et l'utiliser dans plusieurs secteurs comme

l'alimentation des animaux, la production des biocarburants ou alors produire des bioadsorbants pour la purification des eaux.



Figure I.2: Pelures de citron.

I.3.3 Les feuilles d'ortie: *Urtica Dioica* Leaves (UDL)

L'utilisation de biomasse de faible coût en particulier les plantes en tant qu'adsorbants alternatifs ont été étudiées pour leur simplicité de préparation, la forte vitesse d'adsorption et la grande efficacité pour l'élimination des polluants organiques à faibles et fortes concentrations. Ces plantes sont capables de fixer dans leurs cellules des composés organiques polluants et d'autres produits indésirables et elles produisent des enzymes qui dégradent ces polluants en des produits moins toxiques ou non toxiques. La plante de l'*Urtica Dioica* a été choisie comme un deuxième adsorbant issu de l'agriculture. L'ortie appartient à la très grande famille des Urticales, sous groupe de la classe des angiospermes, et plus particulièrement à l'une des cinq sous familles : les Urticacées, cette dernière comprend une cinquantaine de genres et près de 700 espèces réparties à travers le monde (Bougar et Belkacem Kourmi , 2015). Les Urticacées sont, d'un point de vue botanique, presque toutes identiques. Ce sont généralement des plantes herbacées, rarement arbustives, rampantes ou arborescentes. Le nom de la famille est dû à la présence, sur la tige et les feuilles, de poils urticants sécrétant de substances qui irritent la peau. L'*Urtica Dioica* est une plante herbacée vivace, vigoureuse et à longue durée de vie. Sa taille peut atteindre plus d'un mètre. Elle est présente dans pratiquement toutes les régions du monde. Les feuilles de l'*Urtica Dioica* sont d'un vert frais, velues sur les deux faces. Les tiges sont plus ou moins raides et couvertes de poils urticants (Fontaine, 2010). Les feuilles contiennent des alcaloïdes, les polyphénols et

des tannins. Elles sont également riches en acétylcholine, histamine, sérotonine, acide formique et vitamines A et C. La plante de l'Urtica Dioica utilisée pour ses vertus dans la médecine traditionnelle, en tant que diurétique et afin de traiter l'arthrite et les maladies rhumatismales (Bougar et Belkacem Kourmi , 2015).



Urticaceae



Figure I.3: Urtica Dioica leaves.

I.3.4 L'alginat

L'alginat est l'un des polymères les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse grâce à leur faible coût de préparation, leur biodégradabilité et l'absence de toxicité (Errais et al., 2012). En plus de sa capacité d'adsorption non négligeable, l'alginat se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents. Les propriétés

d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation et la réalisation de matériaux composites pouvant être mis en œuvre dans des procédés du traitement des eaux. Ces billes composites permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate afin d'augmenter la capacité d'adsorption dans les divers procédés.

I.3.4.1 Structure de l'alginate

L'alginate est un polysaccharide naturel relativement abondant puisqu'il constitue le composant structurel des algues brunes marines et des bactéries. Ce polysaccharide a été découvert par le chimiste britannique Standford en 1881 (Ely, 2010). Il a réussi à préparer de l'alginate par extraction d'acide alginique à partir d'algues brunes avec du carbonate de sodium. L'acide alginique est constitué de deux chaînes linéaires de l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G) (Grasdalen et al., 1981, Rafiee et al., 2014). Les motifs M et G sont principalement organisés en blocs, et forment des séquences répétitives. Il existe trois types de blocs : les blocs M et blocs G, qui sont constitués respectivement uniquement par le monomère M et G. Le troisième type de bloc est le bloc MG constitué d'une alternance de blocs M et G. Les propriétés physiques des alginates vont être influencées par la composition en monomères M et G (Smidsrod, 1974).

I.3.4.2 Propriétés de l'alginate

❖ La solubilité

La solubilité de l'alginate de sodium dépend de plusieurs facteurs comme la nature du sel, la présence des ions et le pH (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 chimique 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.

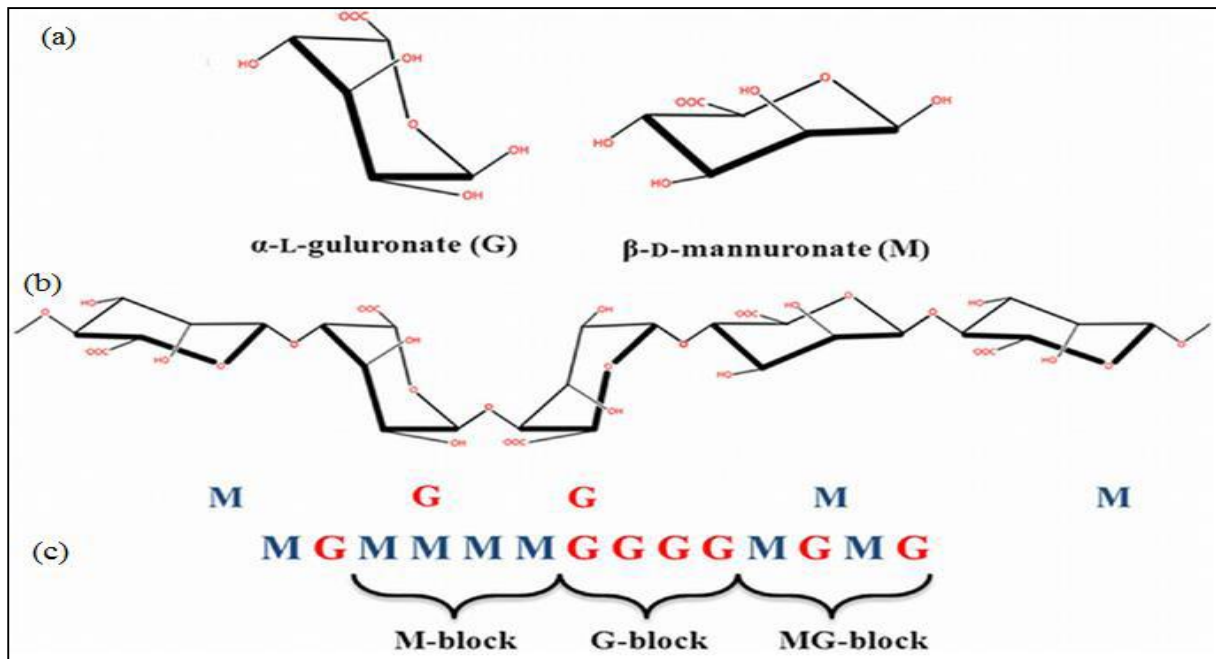


Figure I.4: Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques M et G, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs GG, MM et MG (Juárez et al., 2014).

❖ Gélification

La gélification est un phénomène qui résulte de l'association intermoléculaire. Le rôle des constituants mineurs est essentiel. 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 susceptible de neutraliser les charges répulsives des carboxylates. Donc les alginates peuvent former des hydrogels au contact de cations divalents ou trivalents, Cette réaction de gélification est réalisée par des interactions électrostatiques entre les cations et les fonctions carboxylates portées par les monomères mannuronates (M) ou guluronates (G) des chaînes d'alginate (**Figure I.4**). Plusieurs cations peuvent être utilisés pour la gélification, tels que Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} ... (Agulhon et al., 2014, Bierhalz et al., 2014, Das et al., 2014, Kaklamani et al., 2014). Parmi ces cations, le cation Ca^{2+} est le plus souvent employé.

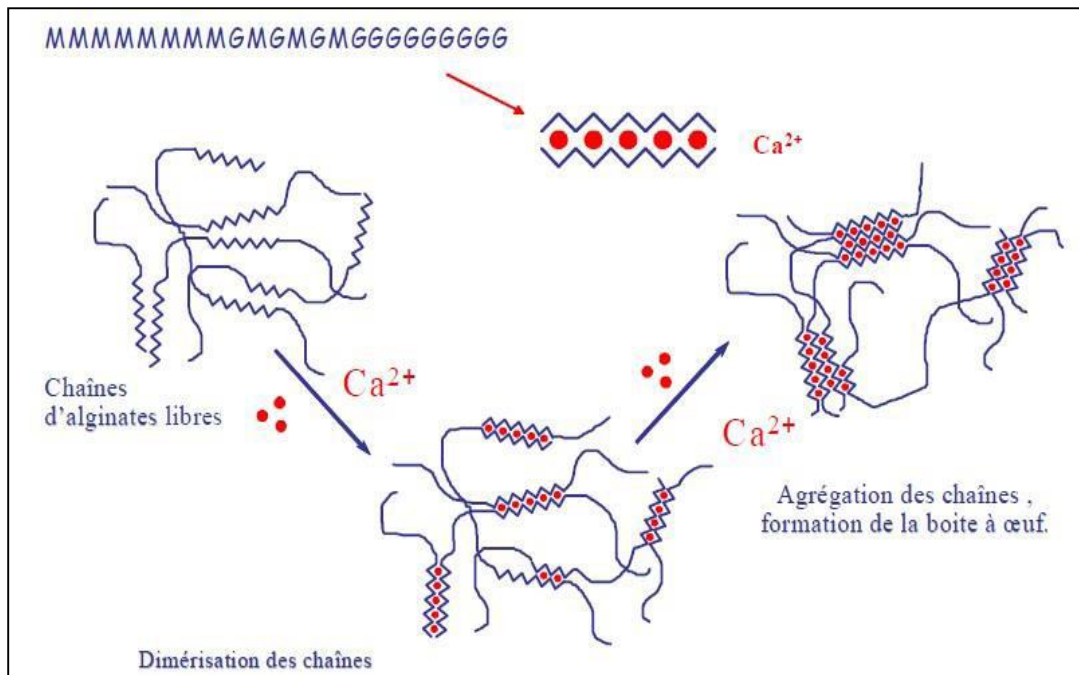


Figure I.5: Mécanisme de gélification des alginate.

La structure de gel produit une résistance au cisaillement et cette viscosité des alginate 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 croit 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.3.5 Les charbons actifs

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et le plus utilisés industriellement. Ce sont des matériaux noirs principalement sous forme granulaire ou pulvérulente contenant essentiellement un fort pourcentage de carbone et un très faible pourcentage de matière inorganique. D'une manière générale, la composition élémentaire des charbons actifs est de : 88% C, 0.5% H, 0.5% N, 1% S, et 6 à 7 % O, le reste représente la matière minérale. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, de charbon, de coques de noix de coco, de noyaux de fruits et d'anthracite. Ils sont caractérisés par une très forte porosité qui leur permet de développer une grande surface de contact avec le milieu extérieur (Rocher, 2008).

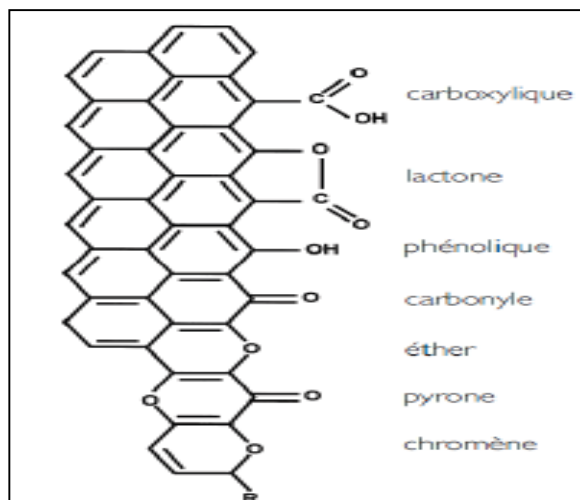


Figure I.6: Groupements chimiques pouvant exister en surface des charbons actifs
(Rodriguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1998).

I.3.5.1 Structure des charbons actifs

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (**Figure I.7**).

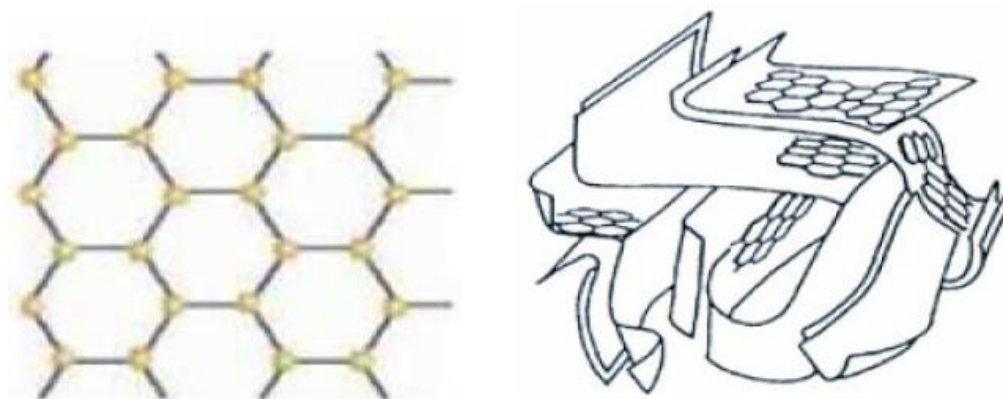


Figure I.7: Représentation schématique des microstructures du charbon actif (Crini et Badot, 2007).

I.3.5.2 Propriétés des charbons actifs

De part leur porosité accessible développée et leur fonctionnalité de surface, ils possèdent une grande capacité d'adsorption. Leurs propriétés physicochimiques dépendent de la matière première sélectionnée, le bois, la noix de coco, la lignite, la tourbe, résidus pétroliers et rejets issus de la biomasse... (Benhouria, 2015), des conditions utilisées pendant la carbonisation, température, vitesse de progression de la température, durée de carbonisation et aussi du mode d'activation mis en œuvre.

❖ Les propriétés texturales

La structure d'un charbon est caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores accessible aux molécules par unité de masse de charbon. Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif. Sa surface spécifique est généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre inférieur à 2 nm), des mésopores (de diamètre entre 2 et 50 nm) et des macropores (de diamètre supérieur à 50 nm). Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques.

❖ Les propriétés chimiques

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption du charbon actif. D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un charbon préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres sont les silicates, les aluminosilicates, les oxydes de calcium, de magnésium, de fer, de potassium et de sodium. Ces composés sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du charbon actif et l'adsorbat (Rodriguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1998).

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés

chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution.

I.3.5.3 Activation des charbons

L'activation consiste à développer la texture poreuse et à accéder à des surfaces spécifiques élevées en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. L'activation peut être réalisée selon un procédé physique qui permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres ou par un procédé chimique.

- ❖ L'activation physique est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂ ou encore d'un mélange de ces gaz ([Ahmed et Dhedan, 2012](#)). Lors de l'activation, la teneur en carbone de l'adsorbant croît, l'oxygène et l'hydrogène sont éliminés sous l'effet de la chaleur. Cette activation entraîne également une évolution de la structure de l'adsorbant vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau: plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices: c'est la porosité primaire du matériau carbonisé ([Shirsath et al., 2013](#)).
- ❖ L'activation chimique est utilisée surtout avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Cette activation chimique présente l'avantage de conduire à une distribution en taille de pores plus contrôlée comprenant des mésopores. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation ([Tavlieva et al., 2013](#)).

I.3.6 Les matériaux composites

L'utilisation pour le traitement des eaux usées de matériaux adsorbants à base d'argile et de la biomasse a fait l'objet de nombreuses études. Malgré la bonne performance de ces matériaux dans l'adsorption des polluants organiques et inorganiques, la taille de leurs particules (du nanomètre au micromètre) constitue une limite à leur utilisation dans les procédés de dépollution. De plus, ces matériaux finement divisés engendrent des difficultés de séparation dans un procédé d'adsorption. Par conséquent, la mise en forme de ces matériaux afin d'obtenir des agrégats plus grossiers et une taille de particules uniforme est un enjeu important et une étape pratiquement indispensable dans leur utilisation industrielle. L'encapsulation d'un matériau dans une matrice polymère (alginate) est un procédé économique et écologique pour immobiliser un matériau dans une matrice d'hydrogel, tout en conservant ses propriétés d'adsorption. Les billes gélifiées de tailles uniformes offrent des avantages liés à la teneur élevée en composants actifs et aussi à leur facilité d'utilisation en système continu et discontinu. Les matériaux composites peuvent être, après usage et saturation, récupérés par une simple séparation et régénérés. Ces matériaux composites permettent de diminuer de façon importante le coût du procédé.

I.4 Objectifs de la thèse

Notre travail est une continuité des travaux qui ont été fait au laboratoire de Génie des Procédés Chimiques. Ces derniers sont axés sur la préparation de matériaux de plus en plus innovants et performants dans la dépollution des eaux.

Le premier objectif de ce travail est donc l'élaboration de nouveaux bioadsorbants peu coûteux, efficaces, dont la source est un produit naturel, non polluant et respectueux de l'environnement. Les matrices adsorbantes sont constituées soit de poudre seule ou encapsulées avec de l'alginate de calcium, un polymère naturel pour la formulation de billes composites. La formulation de billes est l'un des points importants de ce travail. 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.

Pour élaborer nos matériaux nous avons choisis de travailler avec l'argile algérienne et deux biomasses qui sont la pelure de citron et la plante *Urtica Dioica leaves* (feuilles d'ortie).

Les différents matériaux qui en découleront vont servir d'adsorbants dans deux processus d'adsorption : le processus continu et le processus discontinu. Leur efficacité est étudiée dans l'adsorption de polluants organiques modèles : le Crystal violet et le 2,4-dichlorophénol.

Depuis déjà une vingtaine d'années beaucoup d'adsorbants à base d'argile algérienne, à base de résidus alimentaire ou de l'agriculture ont été préparés et tester dans la dépollution des eaux. Parmi ces travaux, beaucoup ont été valorisés par des publications nationales et internationales, des colloques, des séminaires...dont nous citerons quelques uns ([Zaghouane, 2011](#), [Zaghouane et Boutahala , 2011](#), [Zaghouane et al., 2012](#), [2014](#)).

I.5 Travaux effectués au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) de 2014 jusqu'à aujourd'hui

2014

[Loubna Arab, Mokhtar Boutahala, Brahim Djellouli, Thierry Dintzer, Véronique Pitchon, 2014](#). Characteristics of gold supported on nickel-containing hydrotalcite catalysts in CO oxidation. *Applied Catalysis A: General* 475, 446-460.

[Loubna Arab, Mokhtar Boutahala, Brahim Djellouli, 2014](#). Equilibrium and kinetic studies on chromium (VI) removal by a mixed oxide derived from MgAl layered double hydroxide. *Comptes Rendus Chimie. Comptes Rendus Chimie* 17(7-8), 860-868.

2015

[Chafia Tiar, Mokhtar Boutahala, Assia Benhouria, Hassina Zaghouane-Boudiaf, 2015](#). Synthesis and physicochemical characterization of ZnMgNiAl-CO₃-layered double hydroxide and evaluation of its sodium dodecylbenzenesulfonate removal efficiency. *Desalination and Water Treatment*. 57, 13132-13143.

[Benhouria, Assia., Md Azharul Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, B.H. Hameed, 2015](#). Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. 270, 621-630.

[Sousna Sahnoun, Mokhtar Boutahala, Hassina Zaghouane-Boudiaf, Larbi Zerroual, 2015](#). Trichlorophenol removal from aqueous solutions by modified halloysite: kinetic and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment*. 57, 15941-15951.

2016

[Nassima Djebri, Mokhtar Boutahala, Nacer-Eddine Chelali, Nadia Boukhalfa, Larbi Zeroual, 2016](#). Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: Modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecular*. 92, 1277-1287.

N. Belhouchat, H. Zaghouane-Boudiaf, César Viseras, 2016. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Applied Clay Science*.135, 9-15.

Fatima Gomri, Mokhtar Boutahala, Hassina Zaghouane-Boudiaf, Sophia A. Korili, Antonio Gil, 2016. Removal of acid blue 80 from aqueous solutions by adsorption on chemical modified bentonites. *Desalination and Water Treatment*. 57, 26240-26649.

Nadia Boukhalfa, Mokhtar Boutahala, 2016. Synthesis and characterization of ZnAl-layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution. *Adsorption Science and Technology*. 35, 20-36.

H. Atout, A. Bouguettoucha, D. Chebli, J. M. Gatica, H. Vidal, M. Pilar Yeste, A. Amrane, 2016. Integration of adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue using TiO₂ supported on granular activated carbon. *Arab Journal Science Engineering*. 42, 1475-1486.

2017

Nassima Djebri, Nadia Boukhalfa, Mokhtar Boutahala, Didier Hauchard, Nacer-Eddine Chelali, Abdelkrim Kahoul, 2017. Calcium alginate-organobentonite-activated carbon composite beads as a highly effective adsorbent for bisphenol A and 2,4,5-trichlorophenol: kinetics and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment*. 83, 294-305.

Nassima Djebri, Mokhtar Boutahala, Nacer-Eddine Chelalia, Nadia Boukhalfa, Zerroual Larbi, 2017. Adsorption of bisphenol A and 2,4,5-trichlorophenol onto organo-acid-activated bentonite from aqueous solutions in single and binary systems. *Desalination and Water Treatment*. 66, 383-393.

Fazia Agueniou, Derradji Chebli, Abdallah Bouguettoucha, Abdelbaki Reffas, Mohammed Lamine sekirifa, Lotfi Baameur, Abdeltif Amrane, 2017. Removal of tiemoniummethylsulfate, from aqueous solutions using activated carbon prepared from date stones. *Particulate Science and Technology*. 37, 190-199.

2018

Fatima Gomri, Gisèle Fingueneisel, Thierry Zimny, Sophia A. Korili, Antonio Gil, Mokhtar Boutahala, 2018. Adsorption of Rhodamine 6G and humic acids on composite bentonite-alginate in single and binary systems. *Applied Water Science : Appl. Water Sci*. 8, 156-166.

Sousna Sahnoun, Mokhtar Boutahala, Chafia Tiar, Abdelkrim Kahoul, 2018.: Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. *Comptes Rendus Chimie*. 21, 391-398.

Sousna Sahnoun, Mokhtar Boutahala, 2018. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. *Biological Macromolecular*. 114, 1345-1353.

Sousna Sahnoun, Mokhtar Boutahala, Gisèle Finqueneisel, Thierry Zimny, Abdelkrim Kahoul, 2018. Adsorption studies of an azo dye using polyaniline coated calcined layered double hydroxides. *Desalination and Water Treatment*. 129, 255-265.

Nadia Boukhalfa, Mokhtar Boutahala, Nassima Djebri, Ani Idris, 2018. Maghemite/alginate/functionalized multiwalled carbon nanotubes beads for methylene blue removal: Adsorption and desorption studies. *Molecular Liquids*. 275, 431-440-

Nadia Boukhalfa, Mokhtar Boutahala, Nassima Djebri, Ani Idris, 2018. Kinetics, thermodynamics, equilibrium isotherms, and reusability studies of cationic dye adsorption by magnetic alginate/oxidized multiwalled carbon nanotubes composites. *Biological Macromolecular*. 123, 539-578.

Meryem Bounaas, Abdallah Bouguettoucha, Derradji Chebli, Abdelbaki Reffas, Intisar Harizi, Farid Rouabah, Abdeltif Amrane : High efficiency of methylene blue removal using a novel low-cost acid treated forest wastes, *Cupressus sempervirens* cones: Experimental results and modeling. *Particulate Science and Technology*. 37,504-513.

Intissar Harizi, Derradji Chebli, Abdallah Bouguettoucha, Sohrab Rohani, Abdeltif Amrane, 2018. A New Mg–Al–Cu–Fe-LDH Composite to Enhance the Adsorption of Acid Red 66 Dye: Characterization, Kinetics and Isotherm Analysis. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 44, 5245-5261.

Amina Aichour, Hassina Zaghouane-Boudiaf, César Viseras Iborra, Manuel Sanchez Polon 2018. Bioadsorbent beads prepared from activated biomass/alginate for enhanced removal of cationic dye from water medium: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids* 256, 533-540.

Garmia Derafa, Hassina Zaghouane-Boudiaf, Cesar Viseras: Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calcium

alginate for removal of 2,4- dichlorophenol from aqueous medium. *Biological Macromolecular*. 115, 257-265.

Garmia Derafa, Hassina Zaghouane-Boudiaf: 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. *Biological Macromolecular*. 124, 915-921.

Khadra-Hanane Toumi, Yacine Benguerba, Alessandro Erto, Guilherme L. Dotto, Mohamed Khalfaoui, Chafia Tiar, Saci Nacef , Abdeltif Amrane, 2018. Molecular modeling of cationic dyes adsorption on agricultural Algeria olive cake waste. *Journal of Molecular Liquids*. 264, 127-133.

Khadra–Hanane Toumi, Manel Bergaoui, Mohamed Khalfaoui, Yacine Benguerba, Alessandro Erto, Guilherme L. Dotto, Abdeltif Amrane, Saci Nacef, Barbara Ernst, 2018. Computational study of acid blue 80 dye adsorption on low cost agricultural Algerian olive cake waste: Statistical mechanics and molecular dynamic simulations. *Journal of Molecular Liquids*. 271, 40-50.

Khadra-Hanane Toumi; Yacine Benguerba, Alessandro Erto, Guilherme L. Dotto, Chafia Tiar, Saci Nacef, Abdeltif Amrane, Barbara Ernst, 2018. Efficient removal of cationic dyes from aqueous solutions using the low-cost algerian olive cake waste adsorbent. *Metals and Materials Society*. 71, 791-800

Asma Oussalah, Abdelhamid Boukerroui, Amina Aichour, Brahim Djellouli, 2018. Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/ natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *Biological Macromolecular*. 124, 854-862.

2019

Meryem Bounaas, Abdallah Bouguettoucha, Derradji Chebli, Abdelbaki Reffas, José Manuel Gatica, Abdeltif Amrane, 2019. Batch adsorption of synthetic dye by maclura pomifera, a new eco-friendly waste biomass: Experimental studies and modeling. *Chemical Reactor Engineering*: <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0063>.

Amina Aichour, Hassina Zaghouane-Boudiaf, 2019. Highly brilliant green removal from wastewater by mesoporous adsorbents: Kinetics, thermodynamics and equilibrium isotherm studies. *Microchemical Journal*. 146, 1255-1262.

Amina Aichour, Hassina Zaghouane-Boudiaf, Fathiah Binti Mohamed Zuki, Mohamed Kheireddine Aroua, 2019. Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7, 103409.

I.6 Conclusion

Au terme de cette partie bibliographique, il ressort que les composés organiques bio récalcitrants font partie des polluants émergents des eaux dans le contexte contemporain. La démultiplication de ces polluants persistants et toxiques représente un sérieux problème pour les être vivants, Parmi ces polluants organiques, deux polluants cibles seront retenus dans la suite de cette étude en raison de leur dangerosité et de leur fréquence dans les eaux souterraines. Il s'agit d'un chlorophenol qui est le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) et d'un colorant cationique qui est le Crystal Violet (CV).

L'adsorption est une technique qui apparaît souvent peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. Il est devenu aussi indispensable d'avoir des adsorbants produits à faibles coûts et qui soient capables d'éliminer simultanément tous les polluants de l'eau et en même temps préserver l'environnement. L'utilisation de ressources naturelles, renouvelables, et disponibles en grandes quantités permet de développer un produit dont la production présente un impact réduit sur l'environnement. Certains problèmes se posent néanmoins lorsque ces matériaux veulent être utilisés comme adsorbant et en particulier dans leur mise en œuvre avec une difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de bio polymère permet de pallier ce problème et de maintenir la propriété d'adsorption du matériau encapsulé. Donc le développement de méthodes de préparation simples et surtout peu coûteuses représente aujourd'hui un enjeu majeur pour la vulgarisation de l'utilisation de ces matériaux innovants dans la dépollution de l'eau.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1 Introduction

Dans ce chapitre il sera question de donner les différents protocoles de synthèse des matériaux adsorbants que nous avons choisis et de donner aussi les méthodes de leur caractérisation.

Les différents matériaux synthétisés sont les billes composites et les matériaux entrant dans leur composition qui sont la bentonite, le charbon actif synthétisé à partir des pelures de citron, les feuilles d'une plante sauvage qui est l'*Urtica Dioica* et l'alginate de sodium.

Les diverses techniques de caractérisation les plus utiles et répandues pour l'identification de ces matériaux qui seront données sont : la détermination des fonctions de surface, la détermination des points isoélectriques, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2 Réactifs et matériaux utilisés

Les matériaux précurseurs employés dans ce travail sont de deux sources principales:

- ❖ L'argile algérienne provenant de gisement de Maghnia (Ouest Algérien), cette dernière se trouve sous sa forme extraite en petits blocs de diamètre moyen 1 à 10 cm et contient de part sa formation, des impuretés telles que la silice libre, le quartz, la cristobalite et une certaine quantité d'oxydes dont du fer.
- ❖ La biomasse utilisée comporte deux catégories : les résidus alimentaires qui sont les pelures de citron collectées localement et les feuilles d'une plante sauvage qui est l'*Urtica Dioica* (orties).
- ❖ L'alginate de sodium, le chlorure de calcium (CaCl_2), l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) ont été fournis par Sigma Aldrich Chemicals. Le colorant **Crystal Violet (CV)** et le composé organique **2,4-dichlorophénol (2,4-DCP)** ont été achetés de R&M Chemicals.

II.3 Préparation des matériaux

II.3.1 Préparation des matériaux à base d'argile

La bentonite est un matériau peu onéreux et facilement accessible qui présente d'excellentes propriétés d'échange de cations et de gonflement en raison de la petite taille de ses particules, la structure en feuillets et leur charge négative (Besson et al., 1990). Par conséquent ce minéral est considéré comme un puits naturel vis-à-vis des polluants organiques. Le

traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste au concassage des roches en morceaux par un mortier puis le broyage et le tamisage. Après ces trois étapes un lavage successif avec l'eau distillée est nécessaire pour enlever les impuretés cristallines et les sels résiduels et ensuite une récupération de la partie minérale ($<2 \mu\text{m}$) par sédimentation. La partie du dessus est récoltée puis séchée dans l'étuve à 60°C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène nommée **Bent**.

La bentonite peut être modifiée par l'intercalation entre ses feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir un matériau microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. On peut citer également le traitement organophile où les cations échangeables inorganiques de l'espace interfoliaire sont remplacés par des cations contenant une longue chaîne alkyle (les sels d'ammoniums quaternaires) (Schwarzenbach et al., 2006). Les alkyl-ammoniums que nous avons utilisé dans cette étude sont trois surfactants: l'octadecyltrimethyl ammonium (ODTMA), hexadecyltrimethyl ammonium (HDTMA) et le phényltriméthyl-ammonium (PTMA) bromide.

Le traitement organophile par ces trois amines séparément est réalisé par la procédure suivante: 10 mL d'acide chlorhydrique (HCl 1M) sont versés dans des erlens de un litre. Le volume est complété avec l'eau distillée. Les solutions sont portées à une température de 80°C sous une agitation très lente pour éviter la formation de mousse. Des quantités bien déterminées d'ODTMA, HDTMA et de PTMA sont ajoutées séparément à chaque erlen. Après 3h d'agitation, on introduit une quantité bien déterminée de bentonite purifiée (Bent). Les suspensions sont agitées pendant 3h, puis lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'au test négatif aux ions bromure par AgNO_3 , puis centrifugées. Les échantillons organophiles obtenus sont séchés à 80°C , broyés (Boeglin et al., 2001) et nommés: **ODTMA-Bent**, **HDTMA-Bent** et **PTMA-Bent**.

II.3.2 Préparation des matériaux à base de biomasse

Le charbon actif largement utilisé en traitement des eaux polluées est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement. Mais, compte tenu des inconvénients rencontrés lors de sa mise en œuvre ainsi que de son coût élevé, il nous a semblé intéressant d'étudier la rétention de polluants organiques par adsorption sur des charbons activés issus de la biomasse.

Plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs sont possibles. La synthèse des charbons actifs par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études (Bendou, 2009). Le choix de l'activation chimique vient du fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température avec un coût peu élevé. En plus, ce procédé permet

d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surfaces spécifiques (N'guessan, 2010). Cette étude repose sur la proposition de deux déchets agricoles qui sont les pelures de citron et les feuilles d'une plante sauvage qui est l'*Urtica Dioica* (orties).

II.3.2.1 Activation des pelures de citron

Les pelures de citron ont été collectées localement, lavées plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage claire. Elles sont ensuite séchées dans une étuve pendant 24 heures à une température de 50°C. Elles sont broyées et tamisées afin d'obtenir une poudre fine de 0.1mm de diamètre nommée **PCN**.

Le traitement chimique a été effectué sur la poudre fine obtenue par attaque acide avec trois acides: l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide chlorhydrique (HCl). L'activation par ces trois acides a été réalisée avec la même procédure. À titre d'exemple, l'activation avec l'acide phosphorique consiste à mélanger dans un bécher de 250 mL de l' H_3PO_4 (0.6 M) avec 10 g de PCN. La suspension est maintenue sous agitation lente pendant 30 mn (150 tr/mn) à une température ambiante. Après centrifugation, la pelure de citron activée obtenue est mise à l'étuve pendant 24 heures à 50°C, puis à 120°C pendant 90 minutes. Elle est broyée, tamisée jusqu'à l'obtention d'une poudre de taille de particules homogène. Dans le but d'éliminer complètement les traces d'acide, les échantillons obtenus ont été lavés plusieurs fois avec l'eau distillée froide. Ils sont séchés encore dans le four à 50°C pendant 24 heures. Afin d'améliorer la surface spécifique des échantillons, ils sont mis dans un four à calcination pendant une heure (1h) à 600°C. Les charbons actifs obtenus sont nommés : **CAH₃PO₄**, **CAH₂SO₄** et **CAHCl**.

II.3.2.2 Préparation de l'adsorbant: *Urtica Dioica*

Les feuilles de l'*Urtica Dioica* ont été collectées localement, le traitement préliminaire de ces feuilles consiste à des lavages successifs avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de la poussière et des substances accrochées et jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage claire. Elles sont ensuite séchées à l'air libre, broyées et tamisées pour obtenir une poudre fine nommée **UDL**.

II.3.3 Préparation des billes d'alginate et des matériaux composites

Les adsorbants sous forme de petits grains ou poudre fine sont très peu employés. Ils sont indésirables parce qu'il est très difficile de les récupérer ou de les séparer de la suspension

après le processus d'adsorption. Afin de résoudre ce problème, il a été plus judicieux d'encapsuler la poudre adsorbante dans des copolymères comme l'alginate. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation et la réalisation de matériaux composites pouvant présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution.

La solution d'alginate est préparée en versant progressivement 2g d'alginate de sodium dans 100 mL d'eau distillée sous agitation jusqu'à l'obtention d'un gel bien homogène. L'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue. Pour la formation des billes, la solution d'alginate est introduite goutte à goutte dans 200 mL de chlorure de calcium CaCl_2 (4%) à l'aide d'une burette sous l'effet de l'agitation. La réaction rapide entre l'alginate et les ions divalents à la surface permet de former du gel sous forme sphérique. Le mélange (billes d'alginate et solution de chlorure de calcium) est laissé au repos pendant 10h, durée largement suffisante pour une gélification complète. Après 10h de réticulation, les billes sont filtrées puis rincées 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) (**Figure II.1**). Les billes n'ont pas été séchées à l'étuve afin d'éviter la fermeture du volume poreux et la forte réduction de la taille des pores de la matrice d'alginate, ils sont séchées à l'air libre et nommées **AS** (Ely, 2010).

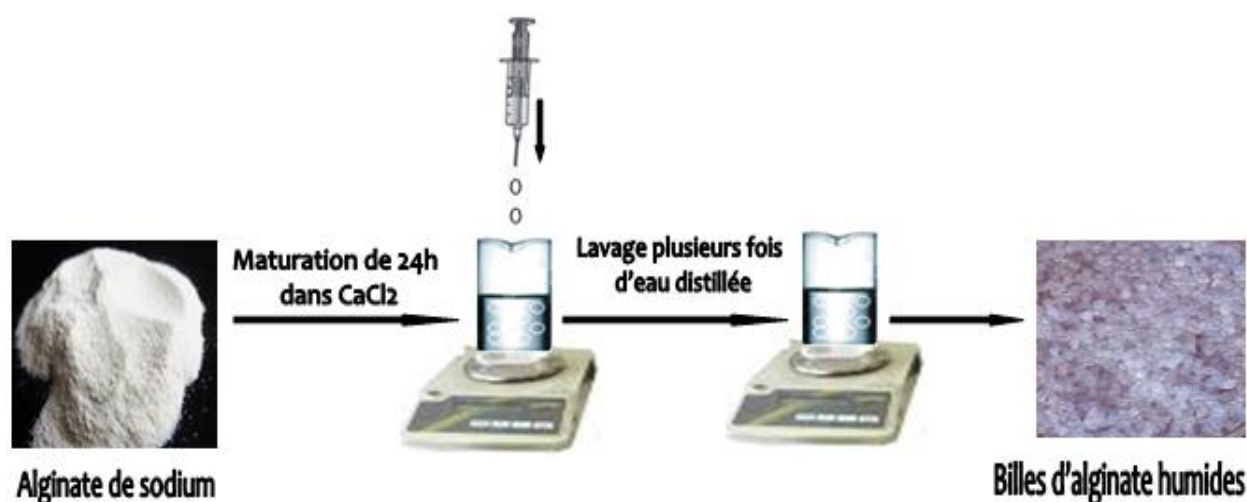


Figure II.1: Schéma représentatif du résumé du protocole de synthèse des billes d'alginate.

Pour la préparation des billes mixtes de poudre-alginate (bentonites organophile-alginate, charbon actif synthétisé-alginate ou l'Urtica Dioica-alginate) avec un rapport en masse de 1/1, une masse de 2g d'alginate de sodium est ajoutée à 100 mL d'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à sa solubilité, puis une masse de 2g de poudre de chaque adsorbant préparé précédemment est dispersée dans la suspension maintenu sous agitation rapide jusqu'à ce qu'elle soit homogène. Le mélange poudre-alginate est ensuite introduit goutte à goutte à l'aide d'une burette dans 200 mL d'une solution de chlorure de calcium CaCl_2 (4%) sous agitation moyenne et continue (**Figure II.2**). Les billes de composite ainsi obtenues sont filtrées et lavées à l'eau distillée après 3 heures de maturation dans la solution de chlorure de calcium. L'opération de lavage est répétée autant de fois jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Les composites obtenus sont séchés à l'air libre pendant 24 h. Les billes obtenues avec un rapport en masse poudre-alginate 1/1 sont nommées:

- Pour les billes bentonites organophile-alginate: **ODTMA-Bent/A 1/1**, **HDTMA-Bent/A 1/1** et **PTMA-Bent/A 1/1**.
- Pour les billes charbon actif synthétisé-alginate: **$\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 1/1**, **$\text{CAH}_2\text{SO}_4/\text{A}$ 1/1** et **CAHCl/A 1/1**.
- Pour les billes Urtica Dioica-alginate: **UDL/A 1/1**.

Pour les billes mixtes de poudre-alginate avec un rapport en masse de 2/1 et de 4/1, le protocole de préparation est le même que celui décrit précédemment, sauf en maintenant une masse constante de 2 g d'alginate et en variant la masse de la poudre (ODTMA-Bent et CAH_3PO_4) de 4g pour le rapport 2/1 et 8g pour le rapport 4/1. Les billes obtenues avec ces rapports sont nommées:

- Pour les billes bentonites organophile-alginate: **ODTMA-Bent/A 2/1** et **ODTMA-Bent/A 4/1**.
- Pour les billes charbon actif synthétisé-alginate: **$\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 2/1** et **$\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1**.

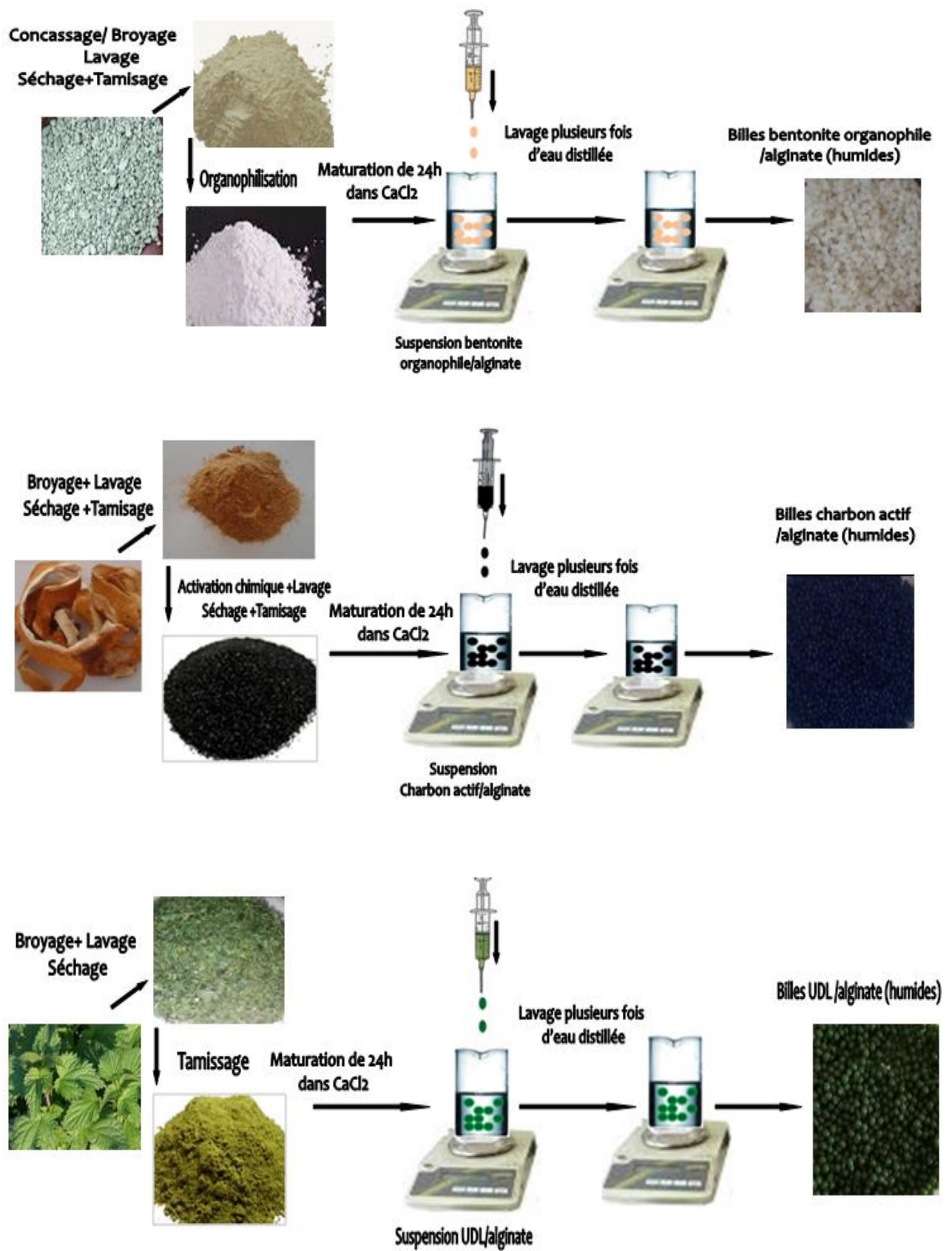


Figure II.2: Schéma représentatif du protocole de synthèse des matériaux composites.

Tous les adsorbants préparés dans ce travail sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau II.1: Les adsorbants préparés et leur dénomination.

L'adsorbant	Dénomination
Bentonite purifiée	Bent
Bentonite organophile échangée avec l'ODTMA	ODTMA-Bent
Bentonite organophile échangée avec l'HDTMA	HDTMA-Bent
Bentonite organophile échangée avec le PTMA	PTMA-Bent
Bille d'alginate de calcium	AS
PTMA-Bent encapsulée dans l'alginate de calcium avec un rapport de 1/1	PTMA-Bent/A 1/1
HDTMA-Bent encapsulée dans l'alginate de calcium avec un rapport de 1/1	HDTMA-Bent/A 1/1
ODTMA-Bent encapsulée dans l'alginate de calcium avec un rapport de 1/1	ODTMA -Bent/A 1/1
ODTMA-Bent encapsulée dans l'alginate de calcium avec un rapport de 2/1	ODTMA-Bent/A 2/1
ODTMA-Bent encapsulée dans l'alginate de calcium avec un rapport de 4/1	ODTMA-Bent/A 4/1
Pelure de citron non activée	PCN
Pelure de citron activée par HCl et calcinée à 600°C	CAHCl
Pelure de citron activée par H ₂ SO ₄ et calcinée à 600°C	CAH₂SO₄
Pelure de citron activée par H ₃ PO ₄ et calcinée à 600°C	CAH₃PO₄
CAHCl encapsulé dans l'alginate de calcium dans un rapport 1/1	CAHCl /A 1/1
CAH ₂ SO ₄ encapsulé dans l'alginate de calcium dans un rapport 1/1	CAH₂SO₄ /A 1/1
CAH ₃ PO ₄ encapsulé dans l'alginate de calcium dans un rapport 1/1	CAH₃PO₄/A 1/1
CAH ₃ PO ₄ encapsulé dans l'alginate de calcium dans un rapport 2/1	CAH₃PO₄/A 2/1
CAH ₃ PO ₄ encapsulé dans l'alginate de calcium dans un rapport 4/1	CAH₃PO₄/A 4/1
Urtica Dioica Leaves	UDL
Urtica Dioica encapsulé dans l'alginate de calcium dans un rapport 1/1	UDL/A 1/1

II.4 Caractérisation des adsorbants

Après avoir synthétisé les différents matériaux adsorbants, nous nous intéresserons à leurs propriétés physicochimiques ainsi qu'à leur efficacité dans l'adsorption vis-à-vis des polluants organiques. Diverses techniques physico-chimiques de caractérisation texturales et structurales ont été utilisées, les techniques de caractérisation les plus utiles et les plus répandues pour identifier nos matériaux sont les suivantes:

II.4.1 Détermination des points isoélectriques (pHpzc)

Le pHpzc ou pH du point de charge zéro, correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, pour l'interprétation du mécanisme quand des forces électrostatiques y sont impliquées (Luo et al., 2010). Une façon simple et rapide pour déterminer le pHpzc : 10 mL d'eau distillée est versée dans des erlenmeyers avec 10 mg de l'adsorbant à caractériser. Le pH est ajusté pour chaque suspension (pH varie entre 2 et 12) par l'addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 heures pour les adsorbants en poudre et 48 heures pour les adsorbants sous forme de billes. Le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$. L'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par zéro donne la valeur du point isoélectrique.

II.4.2 Détermination des fonctions de surface

Les fonctions de surface ont été déterminées par la méthode de Boehm (Boehm, 2002) qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Pour la détermination des fonctions de surface de type acide, nous avons mis en contact 0.1g de l'adsorbant à caractériser avec 50 mL d'une solution de 0,1M de l'une des trois bases (NaHCO₃, Na₂CO₃ ou NaOH) permettant de classer les groupements de surface de type: acide forts (-COOH), acide moyen (-COO-) et acide faible (-OH). Tandis que pour les fonctions basiques, 0.1g de l'adsorbant est mis en contact avec 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1M. La solution est agitée pendant 48 heures à une vitesse constante 250 tr/min à la température ambiante, laissée décanter puis filtrer. 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 phénolphtaléine comme indicateur de couleur.

II.4.3 L'analyse élémentaire

L'analyse chimique élémentaire est une méthode directe qui permet d'évaluer la composition chimique en termes de pourcentages d'oxydes de certains éléments contenus dans la structure d'un matériau comme le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre. Cette technique d'analyse repose sur le principe de maintenir du matériau dans un four à la température de 1100°C chargé d'oxygène afin de générer une combustion très rapide et complète. Différents oxydes comme le CO₂, H₂O, N_xO_y, SO_x, etc. se forment. Ces oxydes peuvent être déterminés par plusieurs méthodes on cite : la colorimétrie et la chromatographie (Nguemtchouin, 2012). L'analyse chimique élémentaire des matériaux préparés a été réalisée à l'université de Grenade en Espagne, Département de Pharmacie.

II.4.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est l'un des outils les plus puissants pour identifier les composés organiques et inorganiques purs. Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque FTIR 8400S SHIMADZU piloté par un microordinateur. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 et 400 cm⁻¹ et tous les spectres infrarouges ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et de KBr.

II.4.5 La diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification des minéraux dans les argiles naturelles ainsi que les phases minérales impuretés associées. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante:

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

Eq II. 1

Avec:

λ est la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda=1,5418$), θ est l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants, le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80°.

d est la distance réticulaire entre les plans diffractants.

Les distances interfolaires (d_{001}) 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 matériaux préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à poudre.

II.4.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une méthode d'analyse de surface et de morphologie des matériaux solides (forme, apparence, porosité, etc.). Cette méthode d'analyse permet de réaliser des observations morphologiques tout en distinguant des détails de l'ordre du centième du nanomètre, grâce à la profondeur du champ. Celui de « balayage » traduit le fait que c'est au cours du déplacement du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon que se construit l'image de l'échantillon sur l'écran, à l'échelle microscopique. 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.5 Solutions et dosages

II.5.1 Préparation des solutions

Les solutions du CV et du 2,4-DCP ont été préparées à des concentrations inférieures à leur solubilité dans l'eau. Nous préparons nos différentes solutions dans des fioles jaugées fermées et renouvelées à chaque fois que c'est nécessaire, c.-à-d. qu'à chaque fois qu'on veut utiliser la solution mère, on prélève une petite quantité de cette dernière, on l'analyse par UV visible pour vérifier si sa concentration est toujours la même.

II.5.2 Spectroscopie UV-Visible

C'est une technique de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans des régions du spectre correspondant aux rayonnements visible et ultraviolet. Les différentes concentrations des solutions du CV et du 2,4-DCP ont été déterminées par analyse à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu Spectrophotomètre UV-Vis 1700) à la longueur d'onde maximum (λ_{\max}) pour le Crystal violet de 590 nm et pour le 2,4-dichlorophénol de 284 nm à pH de la solution. 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. La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que lorsque la lumière utilisée est monochromatique, les concentrations sont faibles, la solution doit être homogène et le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques (Zhou et al., 2007, Madejova et al., 1998). Elle s'exprime par l'équation suivante:

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon l C \quad \text{Eq II. 2}$$

A : désigne l'absorbance (sans unité), I_0 : intensité de la lumière incidente, I: intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur de I_0), T: transmittance, souvent exprimée en %.

l : l'épaisseur de la solution traversée (cm), C : la concentration molaire du composé i (mol/L), ϵ : coefficient d'absorption ou d'extinction molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

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

La linéarité de la loi de Beer-Lambert ne peut être appliquée que dans un certain domaine de concentrations appelé domaine de validité de la méthode déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$

II.5.3 Etalonnage des solutions

Les solutions aqueuses du Crystal Violet et du 2,4-dichlorophénol étudiés ont été préparées en tenant compte de leur solubilité, par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée. Nous avons utilisé la même méthode pour les deux molécules, qui consiste à préparer tout d'abord une solution mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées à pH de la solution. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption en fonction de la concentration des solutions aqueuses du CV et du 2,4-DCP obéissant ainsi à la loi de Beer- Lambert et serviront à déterminer les

concentrations inconnues des solutions après chaque expérience d'adsorption. Les courbes d'étalonnages sont représentées sur la **Figure II.3**.

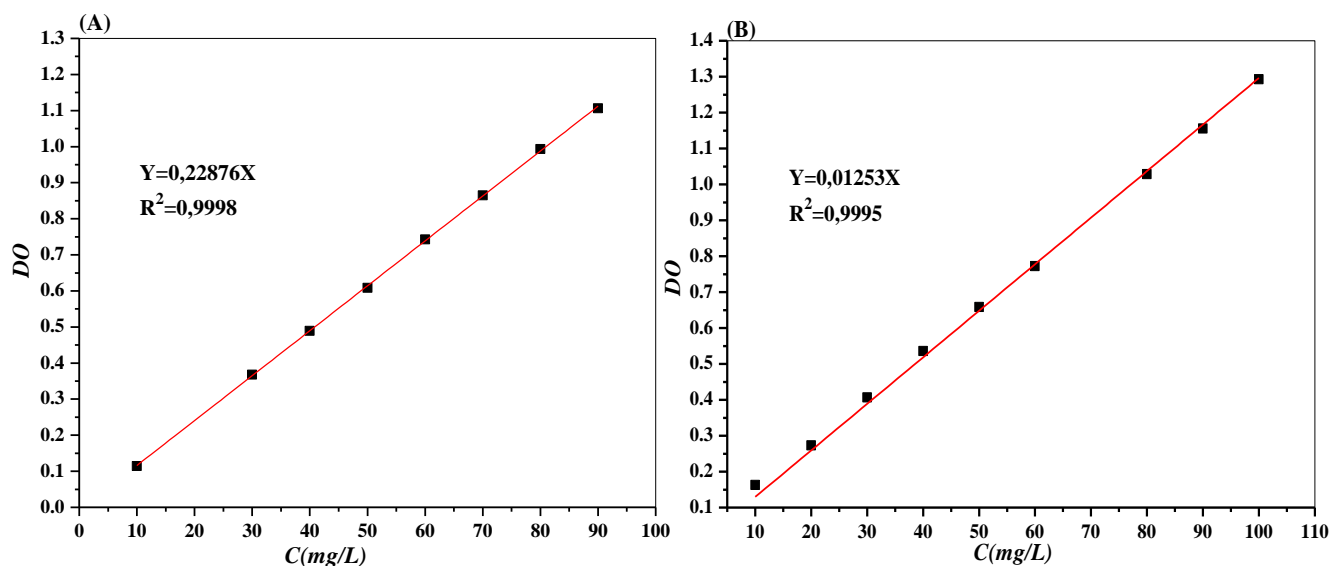


Figure II.3: Courbes d'étalonnages à pH de la solution : (A) le Crystal Violet, (B) le 2,4-dichlorophénol.

II.6 Etude de l'adsorption du CV et du 2,4-DCP en mode discontinu

II.6.1 Cinétique d'adsorption

La capacité d'adsorption est le paramètre principal relatif à un matériau adsorbant. Elle se définit comme la quantité d'adsorbat fixé sur la surface par unité de masse du matériau. Au cours d'une expérience d'adsorption, cette quantité change au cours du temps et permet de représenter la cinétique d'adsorption. Donc la cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat. L'étude cinétique du processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable. Elle donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) vers la phase solide (adsorbant). Dans ce travail, l'étude de la cinétique d'adsorption a été menée de manière à déterminer les quantités fixées du CV ou du 2,4-DCP depuis leur mise en contact avec l'adsorbant jusqu'à l'équilibre sous l'effet de l'agitation avec une vitesse constante de 250 tr/mn à une température ambiante ($T=24 \pm 1^\circ\text{C}$), un volume de 100 mL d'adsorbat et une masse de 100 mg d'adsorbant pour les

matériaux encapsulées avec l'alginate de calcium et un volume de 10 mL d'adsorbat et une masse de 10 mg d'adsorbant pour les matériaux non encapsulés. Les échantillons de solution ont été prélevés à intervalles de temps bien définis jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Pour déterminer les concentrations instantanées du CV et du 2,4-DCP en fonction de temps, des échantillons ont été prélevés de la solution, centrifugés puis les filtrats sont immédiatement analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de chaque adsorbat. Les quantités adsorbées ont été calculées par la relation suivante:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{Eq II. 3}$$

Avec:

q_t (mg/g) est la quantité d'adsorbat fixé en un temps t , C_0 (mg/L) est la concentration initiale de la solution de l'adsorbat, C_t (mg/L) est la concentration résiduelle de la solution à un temps t . V (L) : le volume de la solution d'adsorbat, m (g): la masse de l'adsorbant.

On peut également quantifier les quantités adsorbées en pourcentage d'adsorption ($R\%$) qui est le rendement d'élimination de l'adsorbat défini par:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq II. 4}$$

Tous les résultats de la cinétique d'adsorption obtenus sont représentés sous forme de: $q_t = f(t)$.

II.6.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour étudier le mécanisme d'adsorption, la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire le processus. Pour cela nous avons adopté les modèles de cinétique les plus utilisés qui sont : le modèle de pseudo-premier-ordre et le modèle de pseudo-second-ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire

II.6.2.1 Modèle du pseudo-premier-ordre (PPO)

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1889. Il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps. Ce modèle est donné par l'expression:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq II. 5}$$

Avec:

q_e et q_t (mg/g) sont les quantités respectives d'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t , t (mn) est le temps de contact, k_1 (mn⁻¹) est la constante de vitesse.

II.6.2.2 Modèle du pseudo-second ordre (PSO)

Le modèle de pseudo-second ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules du soluté sur la surface solide du matériau. Ce modèle est donné par l'expression suivante (Ho et McKay, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq II. 6}$$

Avec : k_2 (g/mg.mn): constante de vitesse du pseudo-second ordre.

II.6.2.3 La diffusion intraparticulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intraparticulaire. Ce modèle de la diffusion intraparticulaire est proposé par Weber et Morris par l'équation suivante:

$$q_t = k_i \times t^{0,5} + C \quad \text{Eq II. 7}$$

Avec:

K_i est la constante de la diffusion intraparticulaire, C est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

II.6.3 Isotherme d'adsorption

Une isotherme est une courbe qui donne la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbant et en particulier des propriétés physicochimiques de l'espèce adsorbée et de la nature de l'adsorbant.

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{Eq II. 8}$$

Avec:

C_0 et C_e exprimées en mg/L sont les concentrations initiales et à l'équilibre du soluté.

m est la masse de l'adsorbant en g. V est le volume de la solution en L.

q_e est la quantité de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant en mg/g.

L'étude de l'isotherme d'adsorption consiste à mettre en contact dans une série d'erbans de 100 mL des volumes de 10 mL de solution du CV ou du 2,4-DCP avec une masse de 10 mg de chaque adsorbant à une température ambiante de $24 \pm 1^\circ\text{C}$ et à pH de la suspension. Le tout est agité jusqu'au temps d'équilibre prédéfini par la cinétique d'adsorption. Lorsque l'équilibre est atteint, les contenus des erbans sont centrifugés et les surnageants sont analysés par UV-visible. Les résultats obtenus sont représentés sous forme de: $q_e = f(C_e)$.

II.6.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe une grande variété de modèles d'isotherme basés sur différentes hypothèses théoriques et se composent d'un nombre différent de paramètres. Les plus utilisés en littérature sont le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

II.6.4.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) repose sur les hypothèses suivantes : (i) le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_{\max}), (ii) tous les sites actifs sont identiques (même énergie), ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption en monocouche), (iii) il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Ce modèle est représenté par la relation suivante:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq II. 9}$$

Avec :

q_{\max} est la capacité d'adsorption maximale représentant une monocouche en mg/g, K_L est la constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir en L/mg.

II.6.4.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est le plus ancien. Il est appliqué à de nombreux cas notamment dans l'adsorption en multicouches avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes caractérisés par le facteur $1/n$. La formule empirique du modèle est: (Freundlich, 1906, 1926)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq II. 10}$$

Avec:

K_F et n sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

II.6.5 Effet de certains paramètres sur l'adsorption

L'adsorption du CV et du 2,4-DCP va dépendre de plusieurs facteurs tels que la concentration initiale de l'adsorbat, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la force ionique, l'agitation et la température du milieu. Certains de ces paramètres (les plus importants) vont être étudiés de façon à situer l'efficacité des supports préparés et d'optimiser le processus.

II.6.5.1 Effet de la concentration initiale

Les expériences ont été faites à une température ambiante de $24 \pm 1^\circ\text{C}$ dans une série d'erlens de 250 mL. Des volumes de 100 mL de solution du CV ou du 2,4-DCP et des masses de 100 mg pour les adsorbants encapsulés. Pour les adsorbants non encapsulés, on a utilisé des volumes de 10 mL de solution du CV ou du 2,4-DCP et des masses de 10 mg de chaque adsorbant non encapsulé. Les suspensions obtenues ont été agitées à une vitesse constante permettant d'assurer un bon contact adsorbant-adsorbat et une homogénéisation des solutions pendant un temps nécessaire jusqu'à atteindre l'équilibre. Pour déterminer les concentrations résiduelles des deux substrats, des échantillons sont prélevés, centrifugés pendant 10 minutes, puis sont immédiatement dosés par un spectrophotomètre UV-visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_t = f(t)$ pour chaque concentration initiale étudiée.

II.6.5.2 Effet du pH

Le pH joue un rôle capital dans le processus d'adsorption. Il impose directement la charge superficielle des solides et celle du soluté. L'étude de l'influence du pH de la solution a été réalisée pour un intervalle de pH allant de 2 à 11 pour le 2,4-DCP et de 3 à 11 pour le CV en additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) suivant le pH désiré. Dans une série des erlens nous introduisons une masse de 10 mg de chaque adsorbant, nous ajoutons le même volume de 10 mL de solution de chaque adsorbat. Ces erlens sont placés sous agitation à une température ambiante de $24 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant un temps d'équilibre déterminé en cinétique. Le contenu des différents erlens est centrifugé et le surnageant est analysé par UV-visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_e = f(\text{pH})$.

II.6.5.3 Effet de la masse de l'adsorbant

Pour cela nous avons adopté le même protocole expérimental sans ajustement du pH, de volume et de concentration initiale pour chaque adsorbat. L'agitation des suspensions

(adsorbant + adsorbat) a été faite à une température ambiante de $24 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant le temps d'équilibre. Les masses suivantes: 10, 20, 30, 70, 120, 150, et 200 mg ont été utilisées. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_e = f(m)$.

II.6.5.4 Effet de la température

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Elle affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption et suivant la variation de ce paramètre, le processus d'adsorption peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les processus d'adsorption. L'influence de la température a été étudiée sous les mêmes conditions expérimentales indiquées précédemment. Cette étude a été réalisée à différentes températures 10, 20, 30 et 40°C et les résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_e = f(T)$.

- **Paramètres thermodynamiques**

L'étude de l'effet de la température permet d'accéder au calcul des paramètres thermodynamiques comme l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'entropie (ΔS°) et l'enthalpie (ΔH°) en utilisant les équations suivantes (Purkait et al., 2004):

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T\Delta S_{\text{ads}}^0 \quad \text{Eq II. 11}$$

$$\log\left(\frac{q_e \times m}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^0}{2,303 \times R} + \frac{-\Delta H^0}{2,303 \times R \times T} \quad \text{Eq II. 12}$$

Avec:

ΔG° (J/mol.K): celle-ci représente l'énergie libre de Gibbs. Sa valeur négative signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

ΔH° (kJ/mol) représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, une valeur négative de ΔH° implique que le processus d'adsorption est exothermique et une valeur positive indique que le processus d'adsorption est endothermique.

ΔS° (kJ/mol) représente l'entropie. C'est une grandeur qui mesure l'ordre ou le désordre à l'interface solide-liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant.

m (g/L) est la masse de l'adsorbant, q_e (mg/g) est la quantité adsorbée, C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre, T est la température en Kelvin, q_e/C_e exprime l'affinité de l'adsorption, R est la constante des gaz parfaits ($R=8,314\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Le tracé de la courbe $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de déterminer ΔH° (pente de la droite) et ΔS° (ordonnée à l'origine).

II.7 Etude de l'adsorption du colorant CV en mode continu

L'efficacité de l'abattement de la pollution dépend des propriétés des adsorbants et des conditions expérimentales. La quantité adsorbée à l'équilibre est déterminée en batch avec les isothermes, c'est le cas idéal où le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est prolongé jusqu'à ce qu'aucune variation de concentration en phase liquide ne soit observée. Dans une utilisation pratique de dépollution en continu, c'est une colonne qui est employée pour purifier l'eau. Le principe général est le passage d'un flux d'adsorbat en entrée de la colonne contenant un lit d'adsorbant. A la sortie de la colonne, le flux sortant est décontaminé. L'objectif final de ces expériences est d'obtenir une base de données pouvant être utilisée pour dimensionner un procédé industriel. Il s'agit donc de tester les colonnes de laboratoire dans les conditions les plus proches possibles des procédés industriels. Dans la partie précédente, l'ensemble du travail a été mené en système batch et il apparaissait important d'évaluer les possibilités de mise en œuvre en système continu dans le cadre d'un usage plus généralisé. Par conséquent, nous sommes intéressés dans la partie suivante à tester les colonnes de laboratoire dans les conditions les plus proches possibles des procédés industriels pour obtenir une base de données pouvant être utilisée dans le dimensionnement d'un procédé industriel optimal défini par une utilisation maximale des adsorbants, par un volume traité le plus grand possible et par un temps de fonctionnement le plus court possible.

II.7.1 Données expérimentale de l'adsorption en continu

Les colonnes d'adsorption sont généralement de forme cylindrique et placées verticalement avec une hauteur de lit généralement comprise entre 0,5 et 3,0 m. L'écoulement de l'adsorbat à traiter peut être gravitaire ou forcé par une pompe avec un flux ascendant ou descendant à travers le lit d'adsorbant.

Les courbes de percée sont la mesure clé pour définir les performances d'une colonne. Elles représentent le tracé de la concentration de sortie C_e divisée par la concentration en entrée C_0 en fonction du temps. La forme de la courbe de percée constitue une indication qualifiant l'affinité du couple adsorbant/adsorbat. Le temps de percée (temps à partir duquel la concentration à la sortie atteint plus de 50% de la concentration initiale) et le temps d'épuisement (le temps auquel la concentration à la sortie atteint 95% de la concentration

initiale) sont des caractéristiques importantes pour l'appréciation du fonctionnement d'une colonne d'adsorption (Lezehari et al., 2012).

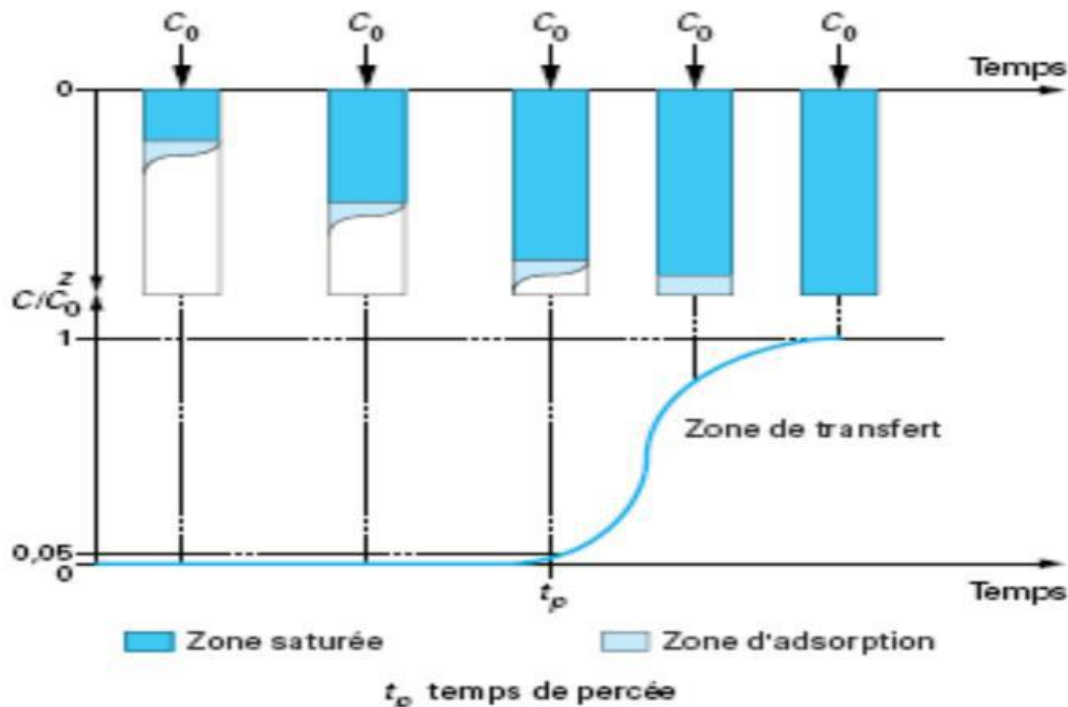


Figure II.4: Courbe de percée.

Au début, tout le polluant est adsorbé dans les premiers centimètres de la colonne, puis peu à peu, la section proche de l'entrée de la colonne atteint un équilibre avec la solution entrante. La zone où a lieu le transfert de matière se déplace graduellement vers la sortie de la colonne. Au bout d'un certain temps on pourra détecter le polluant à la sortie de la colonne, d'abord très dilué puis à des concentrations de plus en plus élevées. Finalement, tout l'adsorbant dans la colonne se trouvera en équilibre avec la solution qui le traverse et la concentration de polluant mesurée à la sortie de la colonne sera la même que celle à l'entrée. La colonne est alors à l'équilibre et ne sépare plus aucun polluant. Lorsque la colonne est à l'équilibre, l'adsorbant a fixé une quantité de polluant à l'équilibre avec la concentration dans le liquide définie par l'isotherme. A partir de la courbe de percée, plusieurs paramètres peuvent être calculés:

- on peut calculer, le volume d'effluent traité V_t

$$V_t = Q * t_e$$

Eq II. 13

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

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

$$q_{\text{totale}} = \frac{Q * A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=\text{totale}} Cdt \quad \text{Eq II. 14}$$

Avec t_{totale} (mn) est le temps d'écoulement total, A est la surface sous la courbe de percée.

- On peut calculer la quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre $q_{e,\text{exp}}$ (mg/g) à l'aide de l'équation suivante:

$$q_{e,\text{exp}} = \frac{q_{\text{totale}}}{m} \quad \text{Eq II. 15}$$

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

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

$$W_{\text{totale}} = \frac{C_0 * Q * t_{\text{totale}}}{1000} \quad \text{Eq II. 16}$$

- La concentration de l'adsorbat à l'équilibre C_e (mg/L) est donnée par l'expression suivante:

$$C_e = \frac{W_{\text{totale}} - q_{\text{totale}}}{V_{\text{ef}}} * 1000 \quad \text{Eq II. 17}$$

- Le pourcentage d'élimination de l'adsorbat $R(\%)$ est calculé comme suit:

$$R(\%) = \frac{q_{\text{totale}}}{W_{\text{totale}}} * 100 \quad \text{Eq II. 18}$$

II.7.2 Le dispositif expérimental de l'adsorption en continu à l'échelle du laboratoire

Les essais d'adsorption en lit fixe ont été réalisés sur le dispositif expérimental suivant:

1. Colonne en plastique de 1.9 cm de diamètre.
2. Un réservoir d'alimentation et de stockage de la solution de Crystal Violet à traiter.
3. Une pompe péristaltique de type « Master Flex » de circulation de la solution à traiter dans la colonne.
4. Un support.
5. Des tamis pour éviter le déplacement des grains d'adsorbant.
6. Lit de l'adsorbant (les billes du composite UDL/A 1/1).
7. Un réservoir de récupération.

La colonne est remplie par les billes du composite (UDL/A 1/1) à une hauteur donnée, à travers laquelle on laisse passer la solution de Crystal Violet à traiter. On suit la variation de la concentration à la sortie de la colonne. Après chaque temps (5 à 10 mn), on prélève un échantillon de 4 mL de solution à la sortie de la colonne dans un tube d'essai puis on l'analyse par spectrophotométrie UVvis à la longueur d'onde de 592 nm. La saturation est obtenue quand l'évolution de la concentration du CV à la sortie de la colonne est très proche de la concentration initiale C_0 . Le tracé de C/C_0 en fonction du temps donne une courbe de percée du processus. La **Figure II.5** montre le dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption du Crystal Violet sur lit fixe.



Figure II.5: Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption du Crystal violet sur lit fixe.

II.7.3 L'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption en continu

Plusieurs facteurs influent sur le phénomène d'adsorption en lit fixe comme la nature et les caractéristiques de l'adsorbant, sa masse (ou hauteur du lit), dimension de ses particules, la concentration et le pH de la solution de l'effluent et son débit. Parmi ces variables, la hauteur du lit, la concentration et le débit de l'adsorbat affectent considérablement la vie de la colonne d'adsorption (Lopez-Cervantes et al., 2017).

Pour chaque paramètre étudié, nous avons choisit trois valeurs:

- **Hauteur de lit:** 1.4, 2.4 et 3.2cm équivalentes à une masse de l'adsorbant de 2, 3 et 4 g respectivement pour l'UDL/A 1/1 et de 5.6, 8.5 et 11.6cm équivalentes à une masse de l'adsorbant de 2, 3 et 4 g respectivement pour l'UDL.
- **Débit de l'adsorbat:** 2, 3 et 4 mL/mn.
- **Concentration de l'adsorbat:** 50, 100 et 150 mg/L.

II.7.4 Modèles mathématiques relatives à la cinétique d'adsorption en continu

Divers modèles mathématiques simples tels que le modèle de Thomas et le modèle de Yoon et Nelson ont été développés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer les données expérimentales obtenues à partir des études dynamiques réalisées sur lit fixe données par les courbes de percée.

II.7.4.1 Modèle de Thomas

Le modèle le plus cité dans la littérature pour décrire l'adsorption à travers une colonne à lit fixe est celui de Thomas. Il a été utilisé pour l'adsorption des composés organiques, inorganiques et métaux lourds (Tufenkji et Elimelech, 2004). L'expression de ce modèle est la suivante:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[\left(\frac{K_{Th} * q_0 * m}{Q} \right) - K_{Th} * C_0 * t \right]} \quad \text{Eq II. 19}$$

L'équation linéaire de modèle de thomas est:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{Th} * q_0 * m}{Q} - K_{Th} * C_0 * t \quad \text{Eq II. 20}$$

Avec:

C_0 (mg/L) est la concentration initiale de l'effluent, C_t (mg/L) est sa concentration au temps (t) en sortie de la colonne, m (g) est la masse du l'adsorbant, K_{Th} (mL/mn.mg) est la constante de Thomas.

q_0 (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale du soluté à la surface de l'adsorbant, Q (mL/min) est le débit volumique d'alimentation (de l'effluent), t (mn) est le temps de percée relative à la concentration C_t en sortie de la colonne.

II.7.4.2 Modèle de Yoon-Nelson

Yoon et Nelson ont proposé un autre modèle pour décrire les courbes de percée relatives à l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur une colonne remplie de charbon. Il se présente sous la forme suivante (Gupta et Babu, 2009)

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_{YN} * (\tau - t)]} \quad \text{Eq II. 21}$$

Le modèle de Yoon-Nelson n'est qu'une forme modifiée de celui de Thomas. Il est appliqué pour déterminer les valeurs du temps (τ) correspondant à l'adsorption de 50% de l'adsorbat.

Les paramètres de Yoon-Nelson sont donnés par la forme linéaire suivante (Jeon et Park, 2005)

$$\ln \frac{C_t}{(C_0 - C_t)} = K_{YN} * t - K_{YN} * \tau \quad \text{Eq II. 22}$$

Avec:

K_{YN} (mn^{-1}) est constante de Yoon-Nelson, τ (mn) est le temps au bout duquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de la colonne.

II.8 Conclusion

Au cours de ce chapitre relatif à la description des protocoles de synthèse et des techniques de caractérisation de différents matériaux étudiés dans cette étude. Les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les différents matériaux synthétisés en système discontinu ont été étudiés et les informations thermodynamique sur la structure poreuse de différents matériaux synthétisés ont été apportées par la modélisation des isothermes d'adsorption.

L'adsorption du CV en système continu est réalisée avec une colonne en lit fixe remplie par l'UDL et leur composite UDL/A 1/1. Les conditions opératoires, et en particulier la hauteur du lit fixe, le débit d'écoulement du colorant et la concentration de ce dernier sur l'adsorption sont notamment examinés. Les modèles de Thomas et Yoon et Nelson ont été étudiés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne.

Chapitre III

Caractérisation des adsorbants: résultats et discussion

Chapitre III : Caractérisation des adsorbants, résultats et discussion

III.1 Introduction

La caractérisation des adsorbants est une étape fondamentale pour comprendre les mécanismes physico-chimiques impliqués dans le processus d'adsorption, qui dépend, d'une part, de la composition et de la réactivité chimique (propriétés chimiques), qui déterminent et conditionne les mécanismes de rétention des adsorbats, et d'autre part, des propriétés physiques de l'adsorbant, telles que la surface spécifique, la porosité, la taille et la forme des particules. Pour toutes ces raisons, la caractérisation, la connaissance du matériau utilisé est très importante. Par conséquent, plus la caractérisation du matériau est détaillée, mieux nous pouvons comprendre tous les processus physico-chimiques impliqués. Ainsi, par exemple, les groupements actifs qui sont présents viennent des propriétés acido-basiques de l'adsorbant, ce qui permet de prédire l'élimination des polluants à différentes pH. A partir des propriétés morphologiques, texturales (surface, volume des pores), on peut dire si la molécule peut diffuser ou non dans l'adsorbant vers sa surface interne. Par conséquent, pour une bonne caractérisation du matériau, une caractérisation à la fois physique et chimique sera nécessaire.

Ce présent chapitre s'intéresse à l'interprétation des résultats de la caractérisation des matériaux préparés au cours de cette étude. Les différentes techniques physico-chimiques 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) et la détermination des points isoélectriques et les fonctions de surface.

III.2 Détermination des points isoélectriques des adsorbants (pHpzc)

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge nulle de l'adsorbant est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point pour lequel l'adsorbant possède un potentiel de charge nulle sur sa surface. La présence des ions OH⁻ et H⁺ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants. Pour

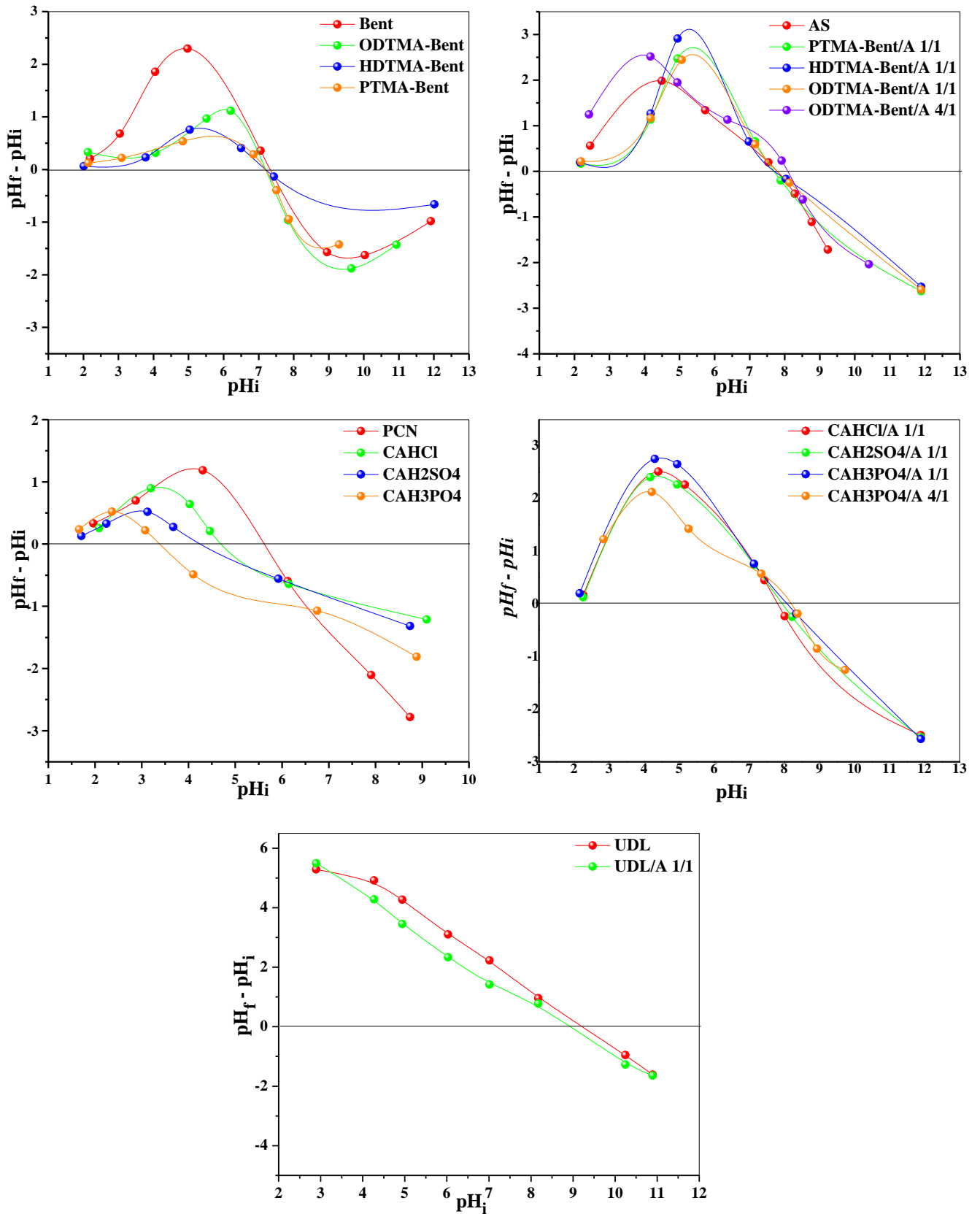


Figure III.1: Points isoélectriques (pH_{pzc}) des adsorbants.

déterminer les points isoélectriques des adsorbants préparés dans cette étude, on trace les courbes $pH_f - pH_i = f(pH_i)$. Celles-ci sont représentées sur la **Figure III.1** et dans le **Tableau III.1** nous avons donné les valeurs des points isoélectriques. Selon le pH de la solution, ces matériaux seront échangeurs cationiques ou anioniques. 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 l'adsorbant 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 l'adsorbant devient alors échangeur cationique. L'équation qui traduit ces phénomènes se présente comme suit :

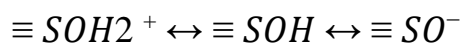


Tableau III.1: Points isoélectriques (pH_{pzc}) des adsorbants.

L'adsorbant	pH _{pzc}
Bent	7.42
ODTMA-Bent	7.02
HDTMA-Bent	7.13
PTMA-Bent	7.30
AS	7.74
PTMA-Bent/A 1/1	7.88
HDTMA-Bent/A 1/1	7.78
ODTMA -Bent/A 1/1	7.85
ODTMA-Bent/A 4/1	7.91
PCN	5.60
CAHCl	4.70
CAH ₂ SO ₄	4.20
CAH ₃ PO ₄	3.35
CAHCl /A 1/1	7.82
CAH ₂ SO ₄ /A 1/1	7.91
CAH ₃ PO ₄ /A 1/1	8.08
CAH ₃ PO ₄ /A 4/1	8.10
UDL	8.91
UDL/A 1/1	9.2

Les adsorbants ont des pH_{pzc} compris entre 3.35 et 9.2. Selon les pH_{pzc}, la surface de ces adsorbants peut être acide, neutre ou basique. Les points isoélectriques des bentonites sont 7.42, 7.02, 7.13 et 7.30 pour Bent, ODTMA-Bent, HDTMA-Bent et PTMA-Bent respectivement. La surface de ces adsorbants est neutre. Pour la pelure de citron naturelle PCN et les adsorbants CAHCl, CAH₂SO₄ et CAH₃PO₄ préparés à partir de la pelure de citron, activés avec des acides et calcinés à 600°C, les points

isoélectriques sont 5.60, 4.70 ,4.20 et 3.35 respectivement et la surface de ces adsorbants est très acide. Le point isoélectrique de la plante aquatique de l'Urtica Dioica est de 8.91. Après encapsulation avec l'alginate de calcium qui a le pH_{pzc} de 7.74, tous les composites (matériaux encapsulés) sont neutre grâce a l'alginate.

III.3 Détermination des fonctions de surface

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 charbons ont été mis en contact une 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 la température ambiante, 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.

Le **Tableau III.2** mentionné ci dessous montre l'ensemble des résultats expérimentaux des fonctions de surface trouvés après analyse.

Tableau III.2: Les fonctions de surface des charbons.

Adsorbents	PCN	CAH ₃ PO ₄	CAH ₂ SO ₄	CAHCl
Acidité (mmol/g)	1.491	1.503	1.871	1.633
Basicité (mmol/g)	0.931	0.856	0.833	0.812

La charge de la surface a un grand effet sur l'adsorption des polluants, en effet, plus de sites acides sur la surface de l'adsorbant, plus de groupements oxygénés permettant une grande rétention de l'adsorbat. Les résultats de titrage de Boehm montrent que la surface des adsorbants a une acidité relativement forte supérieure à 1 et une basicité faible inférieure à 0.9 mmol/g.

III.4 L'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de différents matériaux précurseurs utilisés dans ce travail (la bentonite, les pelures de citron naturelles et les feuilles de la plante Urtica Dioica)

permet de déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique présent dans la composition de chaque matériau.

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia, fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux). L'analyse élémentaire de cette bentonite a été faite par plusieurs chercheurs (khalaf et al., 1997, Zaghouane-Boudiaf et al., 2011, Belhouchat et al., 2017), sa composition chimique est donnée dans le **Tableau III.3**. A partir du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui est proche de 3.1, on peut dire que la bentonite utilisée est une smectite de type montmorillonite.

Tableau III.3: Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia) (Zaghouane-Boudiaf et al., 2011).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PAF	Total	SiO ₂ /AlO ₃
%	56,84	18,57	2,91	0,03	3,74	0,53	1,63	1,41	0,18	0,04	13.6	99,53	3,061

L'analyse chimique des pelures de citron naturelles a été réalisée à l'université de grenade en Espagne, département de pharmacie. Les résultats sont donnés dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4: Composition des pelures de citron naturelles.

PCN	% Carbone	% Hydrogène	% Azote
	40.69	7.37	0.84

D'après les résultats du **Tableau III.4**, les pelures de citron ont une teneur en matière carbonique très supérieure à celle de l'hydrogène et de l'azote.

L'étude photochimique de la plante *Urtica Dioica* n'a pas été faite par nous, mais à partir de la bibliographie, les auteurs qui ont travaillé sur cette plante ont montré qu'elle contient des métabolites secondaires, essentiellement des flavonoïdes, des tanins et des composés volatiles, mais aussi des acides gras, des polysaccharides, des stérols, des terpènes des protéines, des vitamines et des minéraux (Wetherlit, 1992, Rafajlovska et al., 2001, Krystofova et al., 2010, Gul et al., 2012). Les parties aériennes de l'*Urtica Dioica* (les feuilles) contiennent de la chlorophylle, plusieurs vitamines (vitamine C, K, B1 et B2...), caroténoïdes, huiles essentielles et des minéraux parmi lesquels le Fer, le Cuivre, le Manganèse et le Nickel. Quant aux polyphénols présents dans cette plante, il s'agit principalement du kaempferol, de l'isorhamnetine, de la quercitine, de l'isoquercitine et de l'astragaline qui confèrent à

cette plante ses propriétés antioxydantes (Bhuwan et al., 2014). En plus de la composition des feuilles, les poils contiennent de l'acétylcholine, de l'histamine, 5-hydroxytripamine (sérotonine), des leukotrienes et de l'acide formique qui sont responsables de l'effet urticant de la plante (Collier et al., 1956, Fu et al., 2006).

III.5 La spectroscopie infrarouge IRTF

Sur la **Figure III.2** sont présentés les spectres infrarouges des bentonites organophiles non encapsulées et encapsulées dans l'alginate de calcium.

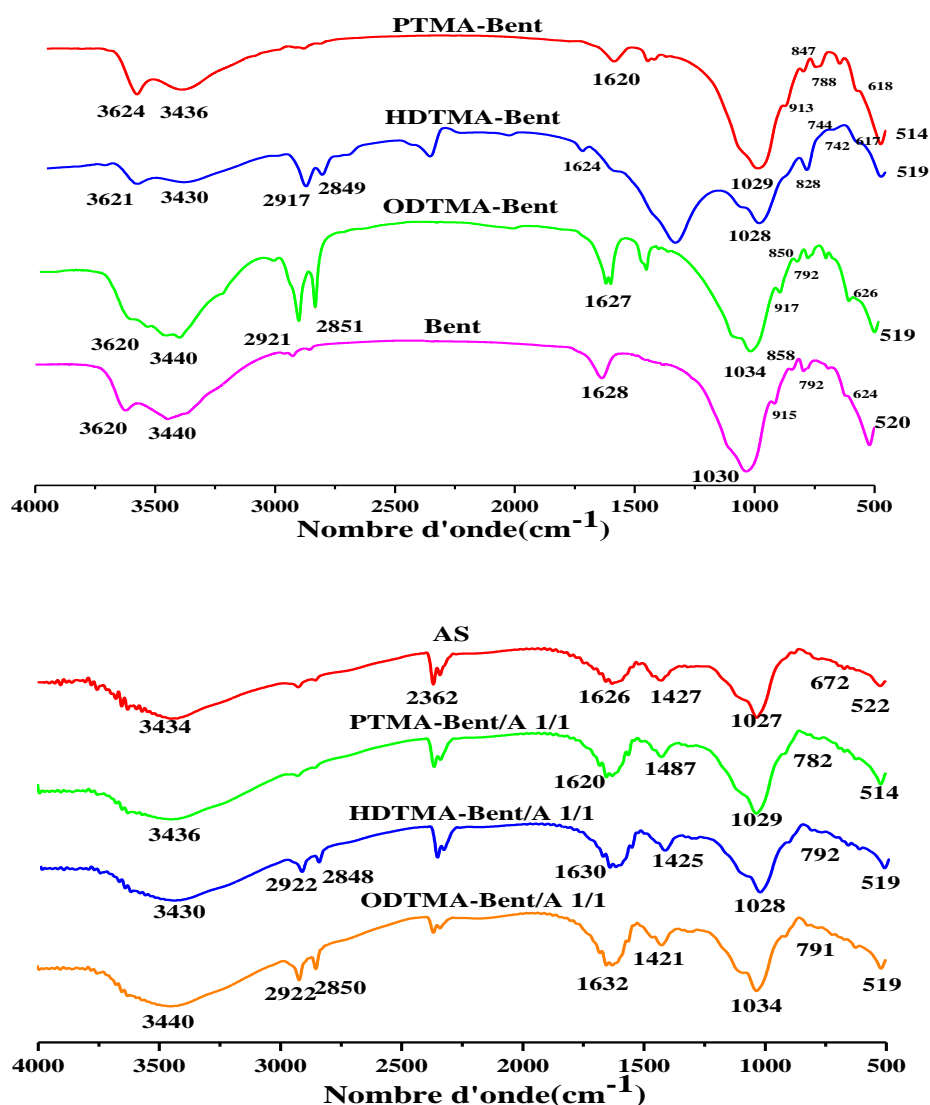


Figure III.2: Spectres infrarouges des bentonites organophile non encapsulés et encapsulés dans l'alginate de calcium.

L'examen des spectres infrarouges de la bentonite purifiée Bent, des bentonites organophile ODTMA-Bent, HDTMA-Bent et PTMA-Bent représentés sur la **Figure III.2** montrent les principales bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels tels que:

- Une large bande centrée à $3624-3620\text{cm}^{-1}$ due aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) (Huang et al., 2014) et la bande à $3440-3430\text{cm}^{-1}$ est due de vibrations de valence OH- Fe^{+3} qui élargie la bande d'adsorption.
- La bande centrée à $1628-1620\text{cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eau.
- Une bande intense observée à $1034-1028\text{cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan.
- La bande centrée à $913-917\text{cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al et à la présence de kaolinite (Dutta et al, 2001).
- Les bandes centrées à $858-847$, $792-788$, $626-617$, $520-514\text{cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation de la liaison Si-O-Al/Al-OH-Mg, de la Cristobalite, de la liaison Si-O-Mg et la liaison Mg-OH (Onal, 2002).
- L'examen des spectres des bentonites organophiles (ODTMA-Bent, HDTMA-Bent et PTMA-Bent) nous permet de dire que les tensioactifs sont bien sur dans les bentonites à cause de l'apparition des bandes de vibration de valence symétrique, allant de 2858 à 2850cm^{-1} , et antisymétrique allant de 2928 à 2921cm^{-1} du groupement CH_2 . Ces deux bandes n'apparaissent pas sur le spectre de la PTMA-Bent. Ceci est du probablement à leur dissimulation derrière d'autres nuages électroniques plus intenses.

Pour le spectre infrarouge des billes d'alginate on observe:

- Une bande d'absorption à 3434cm^{-1} qui est assignée aux vibrations des groupements OH (Cordoba et al., 2013, Cheng et al., 2012).
- Les bandes entre 1626 et 1427cm^{-1} sont attribuées aux bandes asymétriques et symétriques de la liaison C-O-O respectivement (Singh et al., 2009 a, b).
- La bande à 1027cm^{-1} est assignée aux vibrations du C-O des groupes alcooliques (Vijaya et al., 2008, Aboutaleb et al., 2012).
- Les composites ODTMA-Bent/A 1/1, HDTMA-Bent/A 1/1 et PTMA-Bent/A 1/1 gardent les mêmes bandes que celles des bentonites organophiles

seules et de l'alginate seul. On remarque sur les spectres infrarouges l'apparition de deux bandes à $1635-1620\text{cm}^{-1}$ et $1427-1420\text{cm}^{-1}$ caractérisant la fonction carboxylate asymétrique et symétrique de l'alginate (Barreca et al., 2014). Ceci montre que l'alginate est bien sur l'argile et qu'il n'y pas de réaction entre l'argile et l'alginate. Chaque constituant a gardé ses propres fonctions, mais dans un environnement électronique différent.

L'analyse des spectres infrarouges des matériaux PCN, CAH_3PO_4 , CAH_2SO_4 et CAHCl (Figure III.3) montrent les principales bandes d'absorption suivantes:

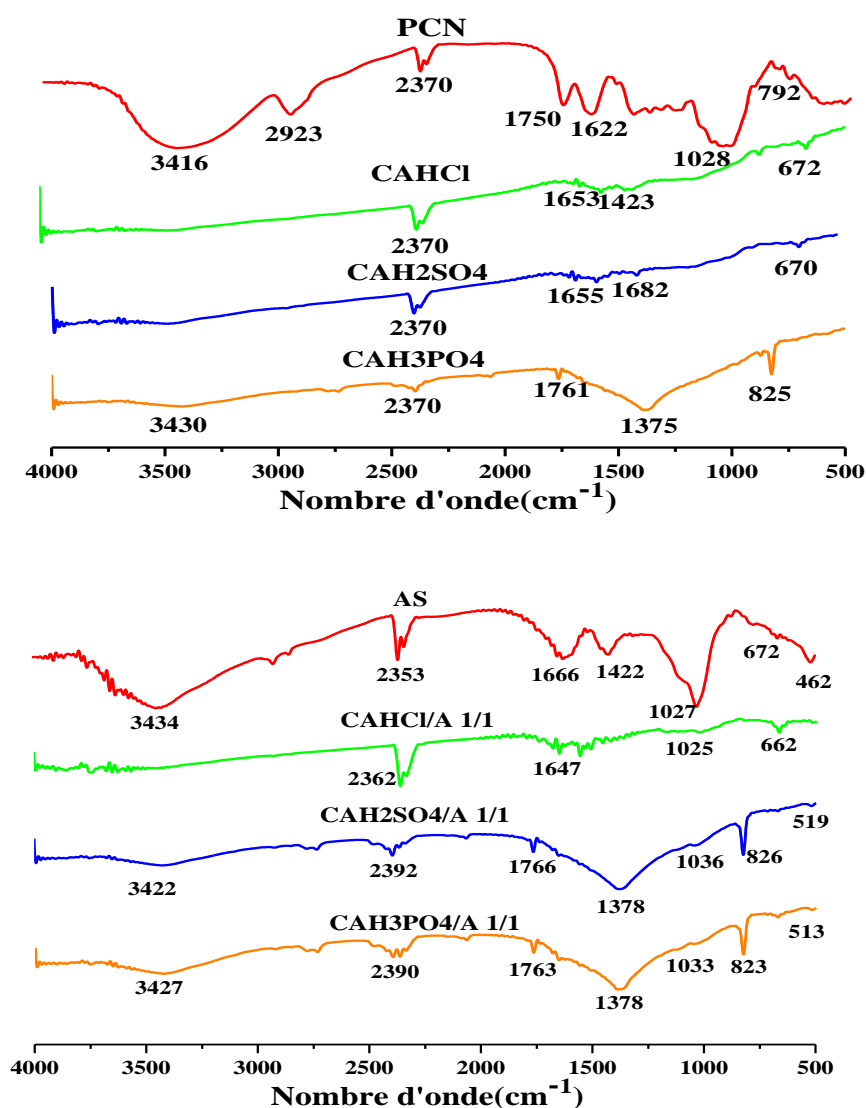


Figure III.3: Spectres infrarouges des charbons actifs non encapsulés et encapsulés dans l'alginate de calcium.

- Une large bande centrée à $3430-3416\text{cm}^{-1}$ est attribuée aux fonctions hydroxyles liées aux groupes phénoliques.
- la bande aux alentours de $1682-1622\text{cm}^{-1}$ est attribuée aux liaisons C-H appartenant aux groupes méthyl et méthylène (Macedo et al., 2006).
- La bande intense centrée à 1028cm^{-1} est attribuée à la liaison C-O des alcools et des acides carboxyliques.

Les spectres infrarouges des composites $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 1/1, $\text{CAH}_2\text{SO}_4/\text{A}$ 1/1 et CAHCl/A 1/1 sont semblables à ceux des charbons actifs seuls avec des changements dans les bandes d'absorption, diminution de certaines ou augmentation d'autres.

La **Figure III.4** montre l'analyse des spectres infrarouges de l'UDL et le composite où on observe:

- Une bande intense observée dans la région entre $3200-3400\text{cm}^{-1}$ indique la présence des fonctions hydroxyles (-OH) liées aux groupes phénoliques et des fonctions amines (-NH) et (-COOH) (Priyanka et al., 2017).
- la bande centrée à 2927 et 2853cm^{-1} est attribuée aux liaisons C-H appartenant aux groupes CH_2 et CH_3 .
- La bande intense centrée à 1642cm^{-1} est relative à la vibration de déformation du groupe carboxyle (-C = O).
- La bande d'absorption située à $1101-1075\text{cm}^{-1}$ est assignée à la liaison C-O des alcools et des acides carboxyliques (Perez-Marin et al., 2007) et la bande observée à 623cm^{-1} est attribuée à des composés aromatiques d'alcanes.

D'autres bandes ont été également observées dans la région $871-1423\text{cm}^{-1}$ correspondant à des composés organiques, aromatiques et les dérivés de ces composés (Fazlzadeh et al., 2016).

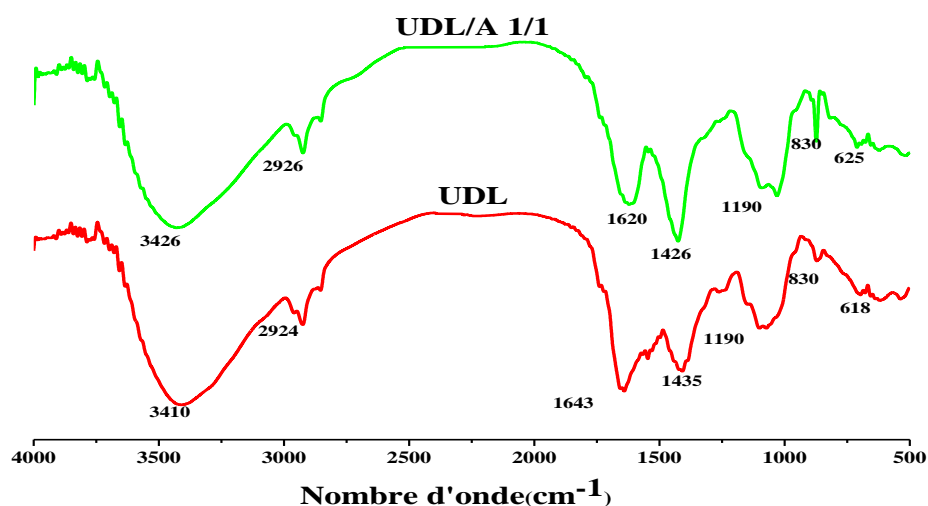


Figure III.4: Spectres infrarouges de UDL et leur composite UDL/A 1/1.

III.6 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide, Les résultats de diffraction des rayons X des adsorbants préparés sont représentés sur les **Figures III.5 (A et B)**.

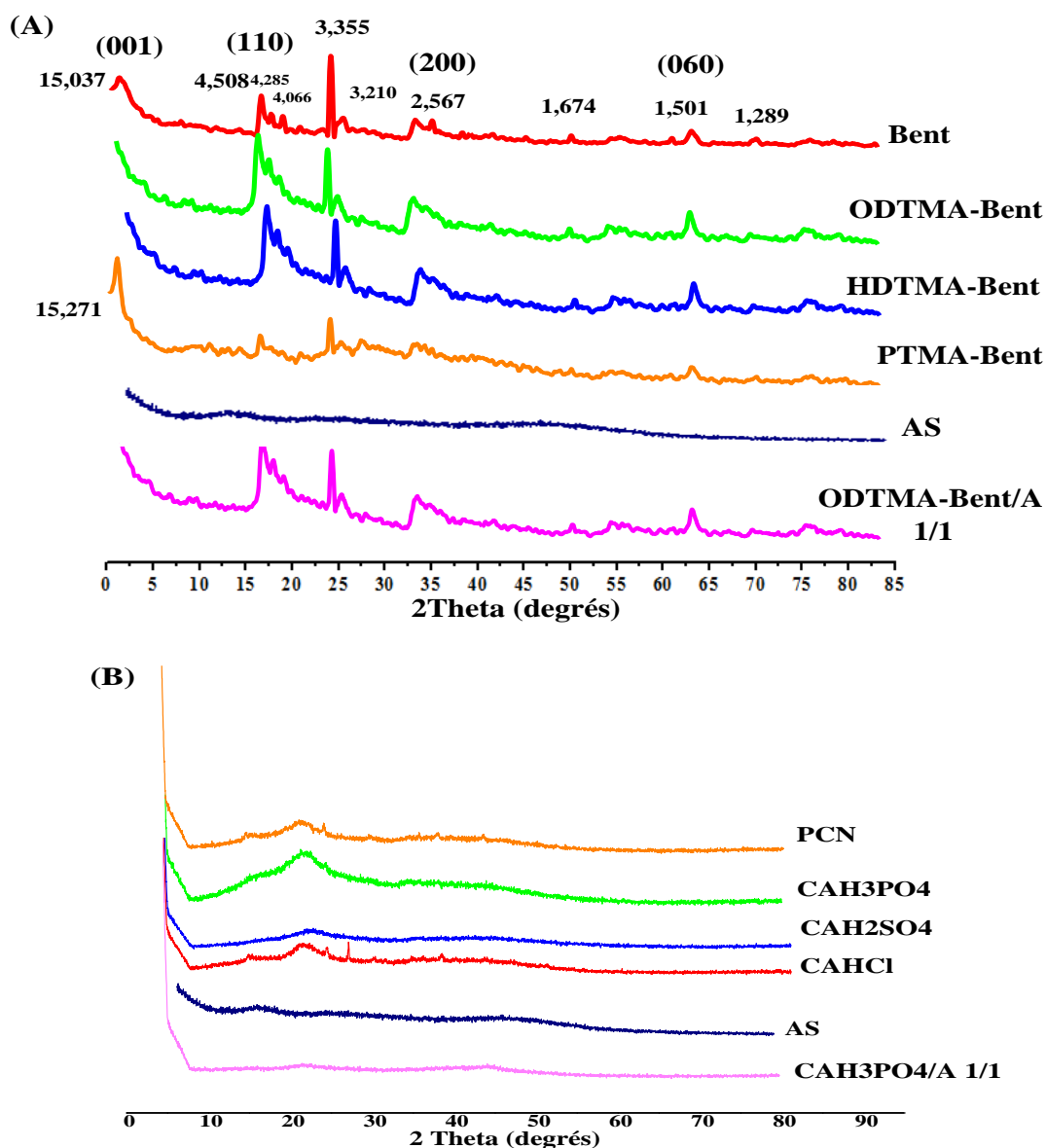


Figure III.5: Diffractogramme DRX des adsorbants.

Les résultats de la **Figure III.5 (A)** montre que les adsorbants Bent, ODTMA-Bent, HDTMA- Bent et PTMA- Bent sont des matériaux cristallisés:

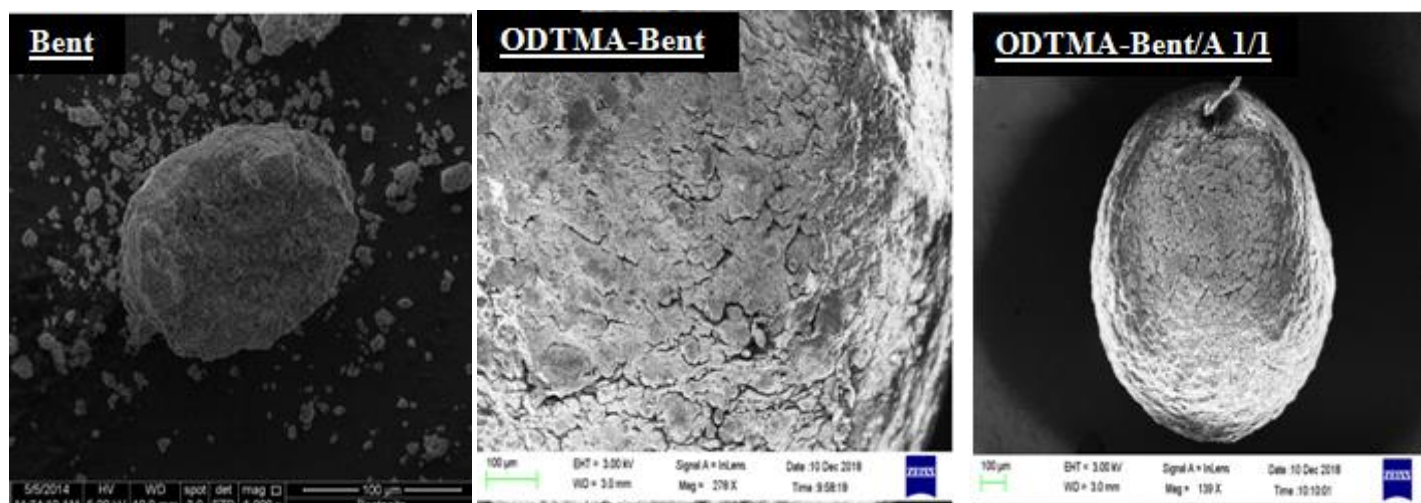
- La bentonite (Bent) est caractérisée par quatre pics fondamentaux. Le premier est situé à 15.037 Å (**001**) et les trois autres sont à 4.508Å (**110**), 2.567 Å (**200**) et 1.501Å (**060**).
- Les minéraux non argileux présents en quantités variables d'un adsorbant à l'autre sont principalement du quartz avec des réflexions caractéristiques à $d_{001}=3.35$ Å et 4.28 Å, de la calcite ($d_{001}=3.21$ Å), et des feldspaths ($d_{001}=4.06$ Å).
- L'intercalation des alkylamines (ODTMA, HDTMA et PTMA) dans les galeries interfoliaires des bentonites organophiles conduit à l'expansion de l'espace interfoliaire montrant l'intercalation des tensioactifs utilisés.
- La **Figure III.5 (B)** montre une structure amorphe de tous les adsorbants PCN, CAH_3PO_4 , CAH_2SO_4 et $CAHCl$ et une très faible cristallinité dans le domaine allant de 10 à 43°.
- Pour les pelures de citron naturelles, les diagrammes de diffraction présentent un pic à 22° qui est attribué à la présence de la cellulose native. Et pour les charbons actifs CAH_3PO_4 , CAH_2SO_4 et $CAHCl$, les diagrammes de diffraction montrent presque la même allure et présentent les mêmes pics de diffraction à 24 et 41° qui sont attribués respectivement à la présence du carbone/graphite et l'hémicellulose déshydratée.
- D'autre part nous constatons aussi qu'après activation des pelures de citron naturelles par l' H_3PO_4 , l' H_2SO_4 et l' HCl , le pic principal se déplace de 22 à 24° et l'apparition d'un pic à 43°, qui montre que le processus d'activation a été bien réalisé et réussi.
- L'examen du spectre DRX de l'alginate de sodium montre que sa structure est amorphe par contre les diagrammes de diffraction des adsorbants encapsulés ODTMA-Bent/A 1/1, CAH_3PO_4/A 1/1 font apparaître des pics de diffraction similaires à ceux des adsorbants non encapsulés, ce qui assure qu'il n'y a aucune réaction lors de l'encapsulation. Des résultats similaires ont été trouvées par [Aichour et al., 2018](#) [Belhouchat et al., 2017](#).

III.7 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Il est connu que la microscopie électronique à balayage (MEB) est l'un des outils de diagnostic de surface les plus utilisés. De nombreux auteurs utilisent cette technologie pour analyser les changements de surface des bioadsorbants après les avoir soumis à des traitements chimiques. Elle permet l'observation de la morphologie de surface avec une profondeur de champ importante qui permet de donner un aperçu sur l'état de surface et particulièrement la porosité du matériau. Les images de MEB des adsorbants Bent, ODTMA-Bent, ODTMA-Bent /A 1/1, PCN, CAH_3PO_4 , $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 1/1, AS, UDL et UDL/A 1/1 sont montrées sur la **Figure III.6**. D'après cette figure, on remarque une différence dans la morphologie (aspect de surface) de la Bent et de la ODTMA-Bent. Celle de la Bent présente des agrégats dispersés et une distribution de particules non homogène, par contre la bentonite organophile (ODTMA-Bent) paraît plus compacte. Ceci est dû probablement à l'intercalation de l'alkyl amine ODTMA dans l'espace entre les feuillets.

Les images MEB des biomasses AS, UDL et PCN révèlent une structure lisse en surface et un système poreux peu visible. Après activation avec l'acide phosphorique H_3PO_4 et calcination à 600°C pendant une heure, les molécules d'eau restées de la structure de CAH_3PO_4 se sont complètement évaporées, entraînant une diminution de la taille des particules et créent une grande porosité dans le matériau.

Après l'encapsulation avec l'alginate de calcium, la porosité des matériaux composites $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 1/1, ODTMA-Bent /A 1/1 et UDL/A 1/1 devient régulière et apparaît similaire à celle d'une éponge. La répartition de ces composites dans l'alginate semble homogène.



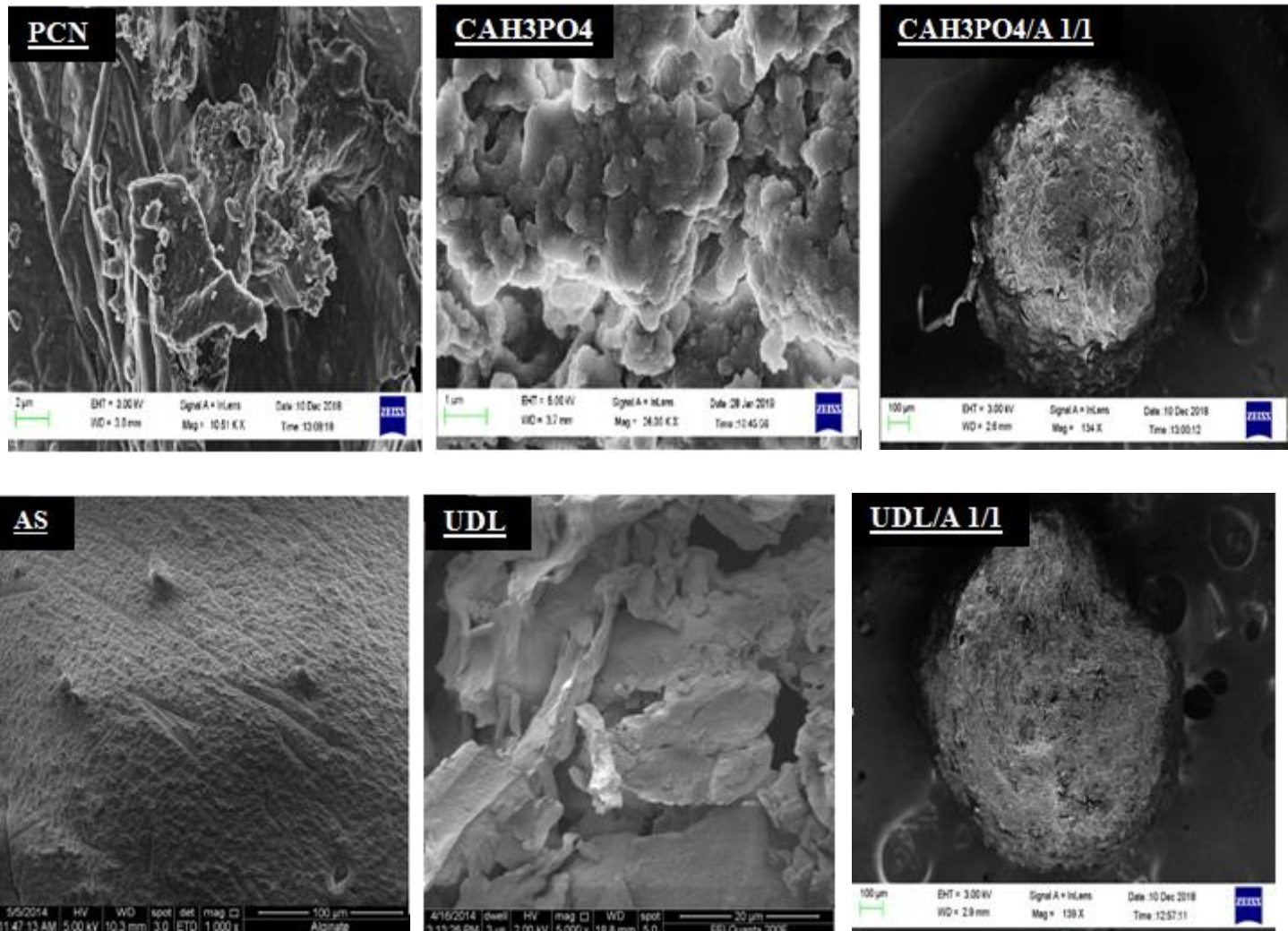


Figure III.6: Microscopie électronique à balayage des adsorbants.

III.8 Conclusion

La caractérisation des adsorbants avant et après les traitements est un point très important.

L'amélioration de la capacité d'adsorption des matériaux est très liée aux changements physico-chimiques qui se produisent lors de l'activation organophile, acide et thermique. D'abord, à l'œil nu nous avons pu voir après le traitement à l'acide que la couleur de la pelure de citron (PCN) a complètement changé de couleur. Après traitement thermique, l'aspect et la granulométrie des particules ont aussi changé.

Les principales conclusions qui ont été obtenues dans ce chapitre sont:

- Les spectres infrarouges des composites matériau/alginate indiquent l'appariation des bandes caractéristiques de polysaccharide (alginate) et les matériaux de bentonite organophile, de charbon actif synthétisé à partir de pelure de citron et de la biomasse de l'Urtica dioica.
- Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X montrent des structures cristallines pour les bentonites organophiles non encapsulés et encapsulés dans l'alginate de calcium et des structures amorphes pour les charbons actifs non encapsulés et encapsulés dans l'alginate de calcium.
- Les résultats de microscopie électronique à balayage révèlent une structure relativement lisse pour la pelure de citron et pour l'UDL et une structure poreuse pour la bentonite et la pelure de citron activée. Ce dernier résultat va contribuer certainement à l'efficacité des adsorbants dans l'élimination des polluants

Chapitre IV

Etude de l'élimination du CV et du 2,4-DCP par adsorption en discontinu

Chapitre IV : Etude de l'élimination du CV et du 2,4DCP par adsorption en discontinu

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons l'étude de l'élimination de deux polluants organiques : le colorant Crystal Violet (CV) et le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) par la technique de l'adsorption en discontinu sur des matériaux synthétisés à partir de l'argile et de la biomasse. Nous présentons en premier lieu, les résultats relatifs à l'adsorption du CV et du 2, 4-DCP sur :

- ✓ Les bentonites organophiles traitées par les trois agents d'organophilisation: l'octadecyltriméthylammonium (ODTMA), hexadecyltriméthylammonium (HDTMA) et le phényltriméthylammonium (PTMA) bromide et sur les bentonites organophiles et encapsulées dans l'alginate de calcium.
- ✓ Les charbons actifs synthétisés à partir des pelures de citron non encapsulées, activées avec les trois acides : phosphorique (H_3PO_4), sulfurique (H_2SO_4) et chlorhydrique (HCl) et calcinées à la température de $600^\circ C$ pendant une heure, puis sur les charbons actifs synthétisés cités précédemment et encapsulés dans l'alginate de calcium.
- ✓ L'Urtica Dioica naturelle (UDL) et encapsulés dans l'alginate de calcium (UDL/A 1/1).

IV.2 Etude de l'élimination du CV et du 2,4-DCP par les bentonites organophiles non encapsulées

IV.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption

La procédure expérimentale de la cinétique d'adsorption du CV et du 2,4-DCP a été donnée dans le **Chapitre II : matériel et méthodes**. On rappelle que l'expérience a été faite à une température ambiante de $24 \pm 1^\circ C$, dans une série des flacons de 10 mL de solution de chaque substrat de concentration initiale égale à 100 mg/L à pH= 6.6 pour le Crystal Violet et à pH=5.4 pour le 2,4-dichlorophénol (il est à noter que l'adsorption est effectuée à pH de la solution) et avec une masse constante de 10 mg de chaque adsorbant.

Les **Figures IV.1 (A)** et **IV.1 (B)** représentent la variation de la quantité adsorbée du CV et du 2,4-DCP respectivement sur les adsorbants organophiles.

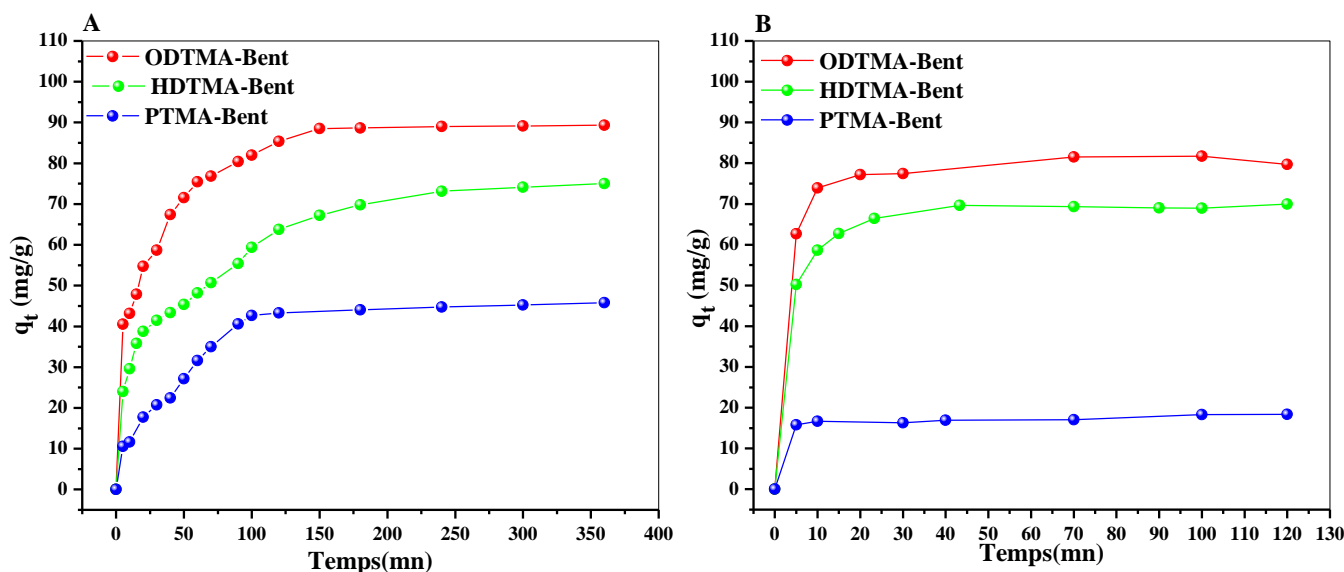


Figure IV.1: Cinétique d'adsorption (A) du CV et (B) du 2,4-DCP sur les bentonites organophiles ($C_0=100$ mg/L, $m = 10$ mg, $V_{sol} = 10$ mL, $V_{agit} = 250$ tr/mn, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{CV} = 6.6$, $\text{pH}_{2,4\text{-DCP}} = 5.4$).

D'après ces figures, pour la même concentration de 100 mg/L, la capacité d'adsorption du CV et du 2,4-DCP augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. Ce palier représente la quantité maximum fixée par chaque adsorbant. Elle est de 90, 70 et 45 mg de CV et de 80, 70 et 15 mg de 2,4-DCP par gramme d'ODTMA-Bent, HDTMA-Bent et PTMA-Bent respectivement. Ces valeurs montrent que dans tous les cas de figures le matériau bentonite échangée avec l'ODTMA est celui qui présente la meilleure capacité d'adsorption. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que, cette amélioration est attribuée à l'augmentation du caractère organophile et de l'augmentation de l'espacement interfoliaire due à l'intercalation du tensioactif qui a la plus longue chaîne alkyle (18 atomes de carbone : l'octadécyltriméthylammonium).

L'hydrophobie et l'organophilie augmentent avec l'augmentation de la chaîne alkyle, ainsi l'adsorbant ODTMA-Bent est le plus hydrophobe et le plus organophile que les autres échantillons et améliore l'adsorption. Dans tous les échantillons, les interactions hydrophobes du 2,4-DCP et du CV sont impliquées à la fois avec les

alkylammoniumions et la partie non couverte restante de la surface externe (Zaghouane-Boudiaf et al., 2014).

La fixation du 2,4-DCP est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption pour les trois bentonites organophiles. Le temps d'équilibre est assez court pour les trois adsorbants. Il est de 5, 10 et 20 mn respectivement pour le PTMA-Bent, ODTMA-Bent et HDTMA-Bent. Cette fixation rapide de molécules d'adsorbat sur les adsorbants s'explique par la grande affinité des supports à la rétention des molécules organiques.

IV.2.2 Etude des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, elle fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité maximale d'adsorption. Elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : en monocouche, en multicouches, interaction latérales entre molécules ou non (Jiang et al., 2009). Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

Pour établir les isothermes relatives aux six processus adsorbant/adsorbats, nous avons utilisé 10 mL de solution du CV de concentration initiale variant de 10 à 500 mg/L et pour le 2,4-DCP une concentration qui varie de 10 à 700 mg/L avec une masse de 10 mg d'adsorbant. Le contact est maintenu sous agitation pendant 24 h pour assurer totalement l'équilibre adsorbant/adsorbat. Pour s'assurer des résultats chaque concentration est répétée trois fois.

Les isothermes d'adsorption sont données par les tracés graphiques de la relation q_e en fonction de C_e . Les courbes obtenues sont illustrées sur les **Figures IV.2 (A et B)**.

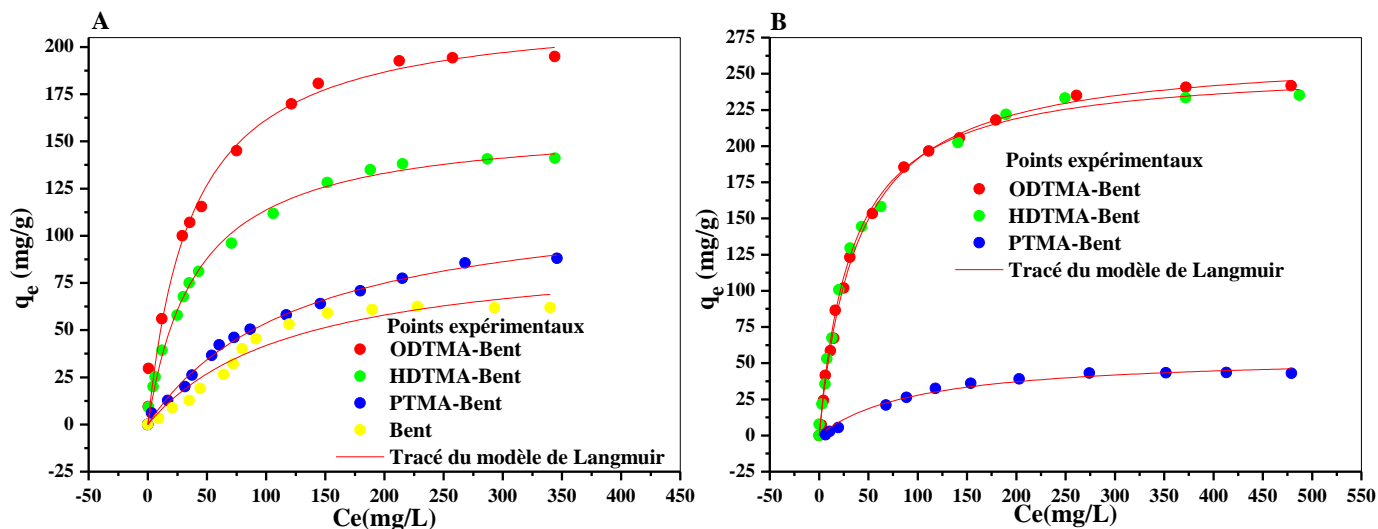


Figure IV.2: Isothermes d'adsorption (A) du CV et (B) du 2,4-DCP sur les adsorbants non encapsulés.

Les figures ci-dessus montrent que pour tous les processus la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle jusqu'à l'obtention d'un équilibre. Les isothermes d'adsorption montrent une forme L selon la classification de Giles, indiquant une affinité élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant. Elles montrent aussi un premier domaine, pour les faibles concentrations résiduelles, dans lequel la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration en solution et un deuxième domaine sous forme de palier dans lequel la quantité adsorbée reste constante quelle que soit la concentration résiduelle. La présence du palier de saturation traduit les capacités maximales d'adsorption des matériaux.

Pour plus d'informations sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbant, on utilise des modèles mathématiques. Le modèle à deux paramètres le plus couramment employé est le modèle de Langmuir. Les résultats des constantes de Langmuir obtenus sont donnés dans le **Tableau IV.1**

D'après ces résultats, nous constatons d'abord qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir pour tous les processus. Ce qui indique que ce modèle décrit bien l'adsorption du Crystal Violet et du 2,4-dichlorophénol sur les adsorbants préparés. Ce modèle montre que leurs surfaces sont énergiquement homogènes. Il y a adsorption mono-moléculaire et formation d'une

Tableau IV.1: Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les adsorbants non encapsulés.

	<u>Crystal Violet</u>				<u>2,4-dichlorophénol</u>			
	q_{exp}	q_{max}	K_L	R^2	q_{exp}	q_{max}	K_L	R^2
Bent	62.49	94.5	0.008	0.945	–	–	–	–
PTMA-Bent	87.61	123.6	0.008	0.995	43.25	55.8	0.01	0.978
HDTMA-Bent	141.04	160.6	0.024	0.995	235.13	255.53	0.03	0.996
ODTMA-Bent	194.32	221.5	0.028	0.985	241.81	265.14	0.026	0.997

q_{exp} (mg/g), q_{max} (mg/g), K_L (L/mg)

monocouche dont la capacité est de 221.5, 160.6, 123.6 et 94.5 mg de CV par gramme d'adsorbent respectivement pour ODTMA-Bent, HDTMA-Bent, PTMA-Bent et Bent.

Pour le 2,4-DCP, l'adsorption sur la bentonite est quasiment nulle et la courbe n'a pas été donnée. Pour les adsorbents organophiles, les capacités d'adsorption sont assez importantes. On a 265.14, 255.53 et 55.8 mg de 2,4-DCP par gramme d'adsorbent respectivement pour ODTMA-Bent, HDTMA-Bent et PTMA-Bent.

Pour les deux adsorbats, il apparaît de façon évidente que pour toutes les concentrations employées de CV et de 2,4-DCP, les adsorbants argileux utilisés n'adsorbent pas avec les mêmes capacités d'adsorption. La bentonite traitée par le surfactant octadecyltriméthylammonium-bromide (ODTMA) a la plus grande capacité d'adsorption égale à 221.5 mg/g pour le CV et de 265.14 mg/g pour le 2,4-DCP.

IV.3 Etude de l'élimination du CV et du 2,4-DCP par les bentonites organophiles encapsulées

Les billes composites matériau/alginat permettent d'associer, à la fois, les propriétés du matériau d'origine (argile, pelure de citron) encapsulé ainsi que celles du gel d'alginat dans les divers procédés d'adsorption. De plus, non seulement l'encapsulation dans l'alginat permet d'améliorer l'adsorption, mais aussi elle permet de rendre le processus plus facile surtout dans la phase de séparation adsorbant-adsorbat et permet également la récupération de l'adsorbant sous forme de billes ce

qui permet sa régénération et diminuer le cout du procédé. Pour ce, nous avons donc encapsulé les adsorbants ODTMA-Bent, HDTMA-Bent, PTMA-Bent.

IV.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les matériaux encapsulés

La **Figure IV.3 (A et B)** représente l'évolution de la quantité adsorbée du CV et du 2,4-DCP en fonction du temps. Une solution d'adsorbat de 100 mg/L est préparée à pH 6.6 pour le CV et de pH 5.4 pour le 2,4-DCP. Les mesures sont effectuées pendant un temps déterminé par l'équilibre.

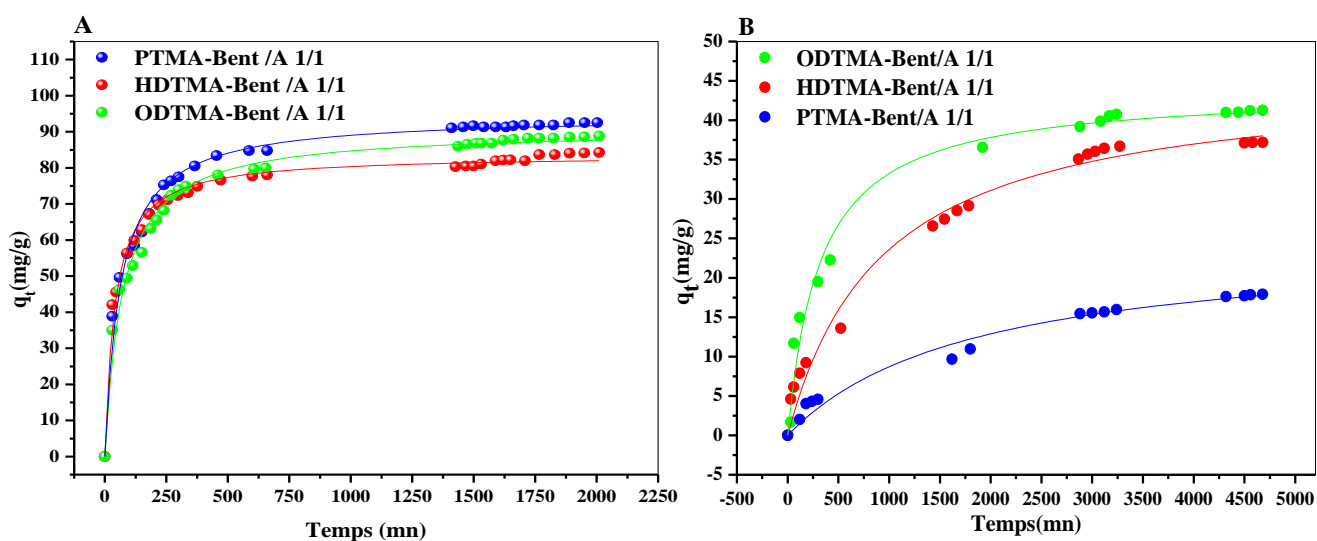


Figure IV.3: Cinétiques d'adsorption (A) du CV et (B) du 2,4-DCP sur les bentonites organophiles encapsulées ($m = 100$ mg, $C_0 = 100$ mg/L, $V_{sol} = 100$ mL, $V_{agit} = 250$ tr/mn, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{CV} = 6.6$, $\text{pH}_{2,4\text{-DCP}} = 5.4$).

On constate d'après les figures que la quantité adsorbée par les trois composites augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre du processus. On remarque aussi que le CV s'adsorbe plus rapidement sur les composites que le 2,4-DCP. Ceci est dû au fait qu'il y a de fortes attractions entre le CV dont les molécules en solution sont chargées positivement et la surface du composite enrobé d'alginate chargé négativement (carboxylates), ceci crée une charge supplémentaire pour l'adsorption du CV avec un pourcentage d'élimination de 98%. Contrairement au 2,4-DCP qui est beaucoup plus attiré par une

surface organophile et à peu d'affinité avec l'alginate, il s'adsorbe plus lentement avec un pourcentage d'élimination de 40 % uniquement. Les charges négatives de l'alginate repoussent le 2,4-DCP, il ne s'adsorbe que par attractions dispersives et hydrophobes-hydrophobes sur l'argile organophile. Le temps d'équilibre pour le processus CV/composites est de 10 heures alors que pour le processus 2,4-DCP/composites il est de 3.5 jours (soit ≈ 83 heures) soit huit fois plus que le temps d'équilibre du processus CV/composites.

Au début, les molécules de chaque adsorbant sont adsorbées sur la surface externe des billes, la vitesse d'adsorption est alors rapide. Quand elle arrive à saturation, les molécules du CV et du 2,4-DCP entrent dans les pores des composites et seront adsorbées à l'intérieur de la surface des particules. Dans ce cas un temps plus long est nécessaire.

Les courbes montrent aussi que le CV s'adsorbe très bien sur l'alginate et c'est pour cela qu'on voit que les trois composites présentent pratiquement la même quantité de CV adsorbée pour la même concentration de 100 mg/L. Par contre pour le 2,4-DCP, on voit que la quantité de 2,4-DCP adsorbée est la plus grande pour le composite ODTMA-Bent/A. Ce phénomène a été expliqué précédemment : le 2,4-DCP s'adsorbe plus facilement sur un matériau très hydrophobe, c'est le cas du matériau ODTMA-Bent/A.

IV.3.2 Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les composites ont été étudiées dans une gamme des concentrations initiales variant de 10 jusqu'à 800 mg/L. Les résultats sont représentés sur la **Figure IV.4 (A et B)**.

Comme le montre dans la **Figure IV.4**, la quantité de CV et de 2,4-DCP adsorbée sur la surface des adsorbants à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du CV et du 2,4-DCP, jusqu'à atteindre une valeur constante. Les données d'adsorption obtenues ont été analysées avec les équations non linéaires de Langmuir. Les résultats sont donnés dans le **Tableau IV.2**. Les quantités maximales de CV et de 2,4-DCP fixées sur les composites obtenus par l'isotherme de Langmuir sont respectivement de 594, 590 et 789 mg/g pour le CV et de 142, 185 et 334.65 mg/g pour le 2,4-DCP respectivement sur les billes composites PTMA-Bent/A, HDTMA-Ben/A et ODTMA-Bent/A.

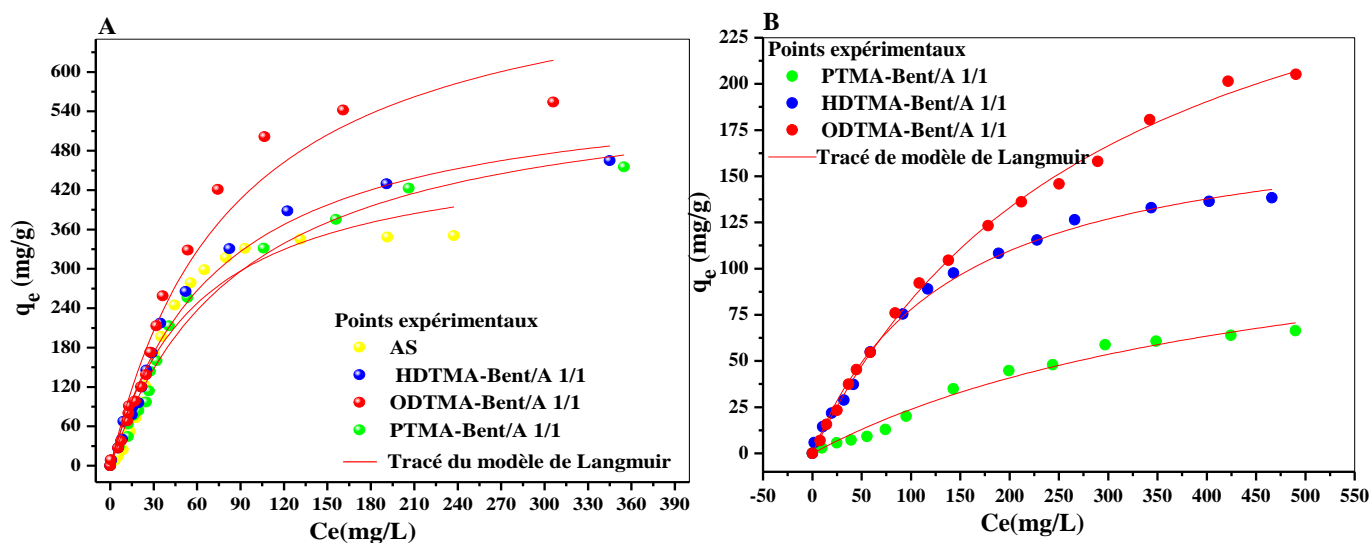


Figure IV.4: Isothermes d'adsorption (A) du CV et (B) du 2,4-DCP sur les adsorbants préparés (AS, PTMA-Bent/A 1/1, HDTMA-Bent/A 1/1 et ODTMA-Bent/A 1/1).

On voit clairement que la quantité de CV fixée sur les billes composites est nettement supérieure à celle fixée sur les adsorbants non encapsulés. Ceci montre bien la grande contribution de l'alginate dans l'adsorption du CV. Pour le 2,4-DCP, la quantité fixée sur les composites a augmenté mais de manière moins significative.

Sur la base de l'évaluation préliminaire des différents composites en termes de capacité d'adsorption maximale du CV et du 2,4-DCP sur les composites, le composite ODTMA-Bent/A 1/1 présente la meilleure capacité d'adsorption aussi bien pour le CV que pour le 2,4-DCP. L'adsorption du 2,4-DCP sur ODTMA-Bent/A est due aux interactions hydrophobe-hydrophobes et dispersives π - π entre la surface organophile d'ODTMA-Bent/A et le 2,4-DCP. Comme nous l'avons déjà mentionné pour les matériaux organophiles non encapsulés, l'hydrophobie et l'organophilie augmentent avec l'augmentation de la chaîne alkyle du tensioactif utilisé pour la modification de la bentonite, ainsi le matériau ODTMA-Bent/A est le plus hydrophobe et le plus organophile que les autres échantillons et donc a amélioré l'adsorption des composés organiques. Avec de grandes capacités d'adsorption, les trois adsorbants sont très efficaces dans l'adsorption du CV et du 2,4-DCP par rapport aux autres adsorbants.

Tableau IV.2: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les adsorbants préparés (AS, PTMA-Bent/A 1/1, HDTMA-Bent/A 1/1 et ODTMA-Bent/A 1/1): modèle de Langmuir.

	Crystal Violet				2,4-dichlorophénol			
	q_{exp}	q_{max}	K_L	R^2	q_{exp}	q_{max}	K_L	R^2
AS	350.6	493.15	0.016	0.939	34.4	78.65	0.0003	0.973
PTMA-Bent/A 1/1	455.26	594.22	0.011	0.983	69.18	142.00	0.0020	0.979
HDTMA-Bent/A 1/1	465.08	589.9	0.013	0.986	183.63	185.00	0.0072	0.995
ODTMA-Bent/A 1/1	554.14	788.84	0.011	0.965	205.96	334.65	0.0033	0.998

q_{exp} (mg/g), q_{max} (mg/g), K_L (L/mg)

Partant des résultats mentionnés précédemment, il a été convenu d'étudier plus profondément l'adsorbant ODTMA-Bent/A 1/1 de telle manière à mieux le maîtriser et donc mieux l'utiliser dans l'adsorption du CV et du 2,4-DCP. Celui-ci a été encapsulé dans de l'alginate de calcium avec différents rapports argile organophile/alginate (ODTMA-Bent/A 1/1, ODTMA-Bent/A 2/1, ODTMA-Bent/A 4/1) de façon à mieux apprécier la contribution dans l'adsorption des matériaux qui forme le composite.

IV.3.3 Etude de l'effet du rapport ODTMA-Bent/A sur l'adsorption du CV et du 2,4-DCP

Il est intéressant de connaître la contribution des différents adsorbants dans le composite. Dans ce qui suit nous allons étudier l'effet du rapport bentonite organophile/alginate dans l'adsorption des deux polluants. Pour cela l'examen de l'influence du rapport massique ODTMA-Bent/A, a été étudié en faisant varier la quantité du l'adsorbant ODTMA-Bent de 2, 4, et 8 g et en gardant la quantité de l'alginate constante de 2 g.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées sans ajustement du pH avec une concentration initiale du CV et du 2,4-DCP variant de 10 à 800 mg/L et à la température ambiante $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus sont présentées sur la **Figure IV.5 (A et B)**.

Les **Figures IV.5A** et **IV.5B** montrent que pour les faibles concentrations du CV et du 2,4-DCP lorsque la masse d'ODTMA-Bent varie de 1 à 8 g, la quantité adsorbée est pratiquement la même pour tous les adsorbants. Pour les fortes concentrations du CV, lorsque le rapport ODTMA-Bent augmente, la quantité de colorant adsorbée diminue. On voit encore ici la grande contribution de l'alginate dans l'adsorption du CV. Lorsqu'on augmente la quantité d'argile organophile et que la quantité d'alginate reste la même, une partie des ions de bordure (silonoxes) de l'argile se lient aux anions carboxylates de l'alginate ce qui diminue l'adsorption du CV (molécules cationiques).

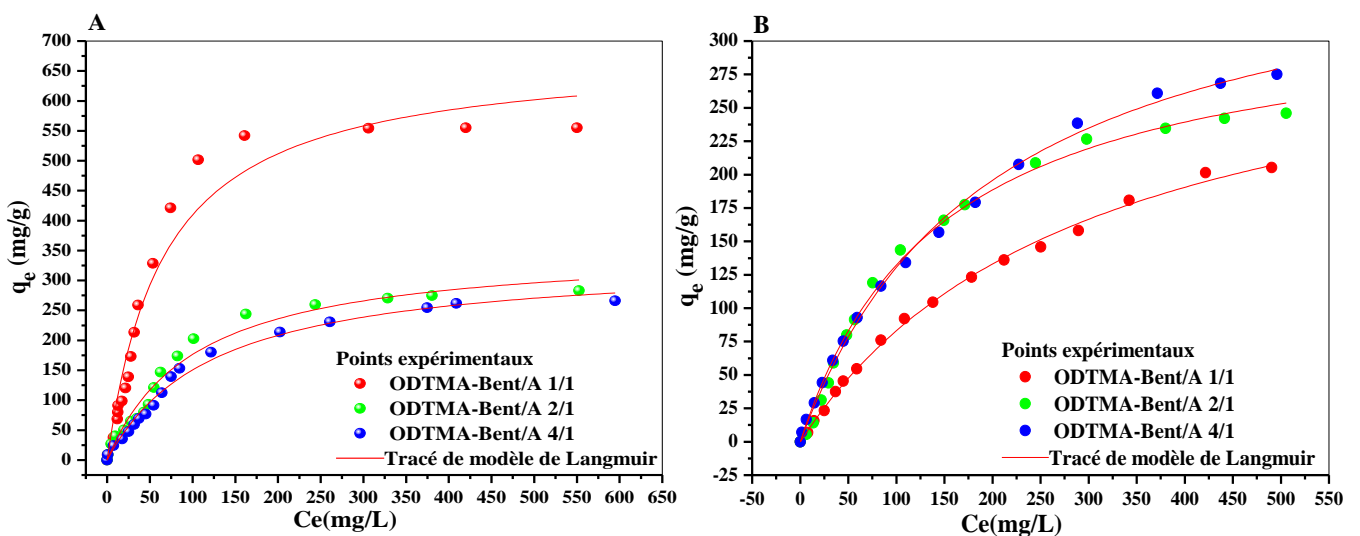


Figure IV.5: Isothermes d'adsorption (A) du CV et (B) du 2,4-DCP sur les adsorbants ODTMA/A 1/1, ODTMA/A 2/1, ODTMA/A 4/1.

Cette diminution pourrait être expliquée aussi par une diminution de la diffusion du CV dans les billes. Il est à noter que la quantité d'eau diminue avec l'augmentation de la quantité d'ODTMA-Bent dans les billes, la diffusion du CV devient plus difficile. Cela entraîne une limitation plus importante de l'accès du CV à la surface de l'argile. Des résultats similaires ont été observés par [Ely et al., 2010](#), [Lezehari et al., 2012](#), [Djebri et al., 2017](#), [Belhouchat et al., 2017](#) et [Aichour et al., 2019](#). Par contre pour le 2,4-DCP, on voit que lorsque l'alginate se trouve en moindre quantité par rapport à l'ODTMA-Bent, l'organophilie et l'hydrophobie du composite augmente et par conséquent la quantité adsorbée de du 2,4-DCP augmente.

Le modèle de Langmuir a été choisi pour analyser les résultats expérimentaux. Les capacités d'adsorption des billes avec différents rapports massiques ODTMA-Bent/alginate (1/1, 2/1, 4/1) ont été déterminées et sont données dans le **Tableau IV.3**.

Les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir trouvés avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.99 confirment que le matériau ODTMA-Bent/Alginate 1/1 possède une meilleure capacité d'adsorption pour le CV (788.75mg/g) et une meilleure capacité d'adsorption du 2,4-DCP (392.00 mg/g) a été observée pour le rapport 4/1.

Tableau IV.3: Résultats des paramètres du modèle de Langmuir.

	q_{exp}	Crystal Violet			R^2	2,4-dichlorophénol			R^2
		q_{max}	K_L			q_{exp}	q_{max}	K_L	
ODTMA-Bent /A 1/1	454.1	788.75	0.0118	0.965	206.0	334.65	0.0033	0.998	
ODTMA-Bent /A 2/1	282.9	356.33	0.0098	0.974	239.7	337.51	0.0067	0.993	
ODTMA-Bent /A 4/1	265.9	337.42	0.0080	0.989	261.0	392.00	0.0050	0.998	

q_{exp} (mg/g), q_{max} (mg/g), K_L (L/mg)

Tenant compte des résultats obtenus dans la précédente étude, il en sort que l'adsorbant ODTMA-Bent/A 4/1, c'est-à-dire l'argile échangée avec l'octadécyltriméthylammonium et encapsulée avec l'alginate de calcium avec quatre fois plus d'argile que d'alginate dans les billes, est l'adsorbant le plus approprié pour éliminer simultanément les polluants colorants cationiques comme le CV et les micropolluants organiques comme le 2,4-DCP. Mais si l'eau à traiter est plus chargée en colorants qu'en chlorophénols il serait plus judicieux d'utiliser l'adsorbant billes ODTMA-Bent/A 1/1 (789 mg/g soit $\approx 90\%$ d'élimination du CV) que les deux autres, car ODTMA-Bent/A 1/1 adsorbe deux fois plus et élimine en même temps une bonne proportion de chlorophénols. Reste que l'ODTMA-Bent/A 4/1 élimine mieux les chlorophénols, mais beaucoup moins de colorants soit 392 mg/g de 2,4-dichlorophénol et 337 mg/g de Crystal Violet. De ce fait nous avons choisi d'étudier en détail l'adsorption du 2,4-DCP sur l'adsorbant ODTMA-Bent /A 4/1.

Ce choix est basé sur le fait que peu de travaux ont été faits sur une argile organophile échangée avec l'ODTMA et encapsulée avec de l'alginate sur laquelle on étudie l'élimination d'un polluant très toxique et largement présent dans les eaux qui est le 2,4-DCP.

IV.3.4 Etude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale du 2,4-DCP sur le taux d'adsorption sur l'ODTMA-Bent/A 4/1 a été étudié et les résultats sont présentés sur la **Figure IV.6**. La quantité de 2,4-DCP adsorbée augmente avec l'augmentation du temps pour toutes les concentrations initiales et elle a augmenté de 21.9 à 84.7 mg/g avec une augmentation de la concentration initiale du 2,4-DCP de 30 à 150 mg/L. Aux faibles concentrations initiales, l'équilibre est atteint plus rapidement qu'aux concentrations initiales élevées. Il est de 30 heures et de 78 heures et plus, respectivement pour les faibles et les fortes concentrations.

Cette observation peut s'expliquer par l'existence de nombreux sites vacants disponibles sur la surface externe pour une faible quantité de molécules de 2,4-DCP. Une capacité d'adsorption élevée pour à une concentration initiale élevée est due à la génération de forces motrices importantes provoquées par le gradient de concentration.

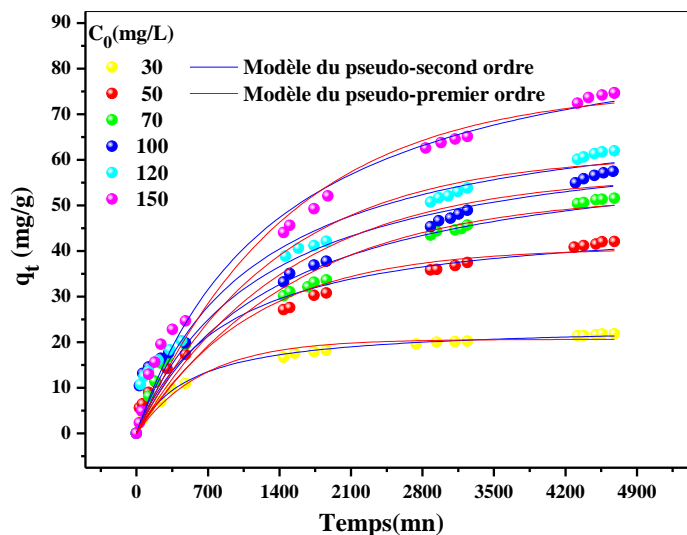


Figure IV.6: Cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1 en fonction de la concentration initiale.

De plus il est à noter que pour les fortes concentrations, les molécules s'adsorbent d'abord en surface et lorsque celle-ci arrive à saturation, les molécules diffusent à l'intérieur de la surface et cela demande un temps plus long.

Divers modèles de cinétique peuvent être utilisés pour examiner le mécanisme qui contrôle l'adsorption du 2,4-DCP à la surface des billes ODTMA-Bent/A. Pour cette étude de cinétique, nous avons utilisé les modèles les plus connus:

- 1- Le modèle de pseudo-premier ordre établi par Lagergren
- 2- Le modèle de pseudo-second ordre établi par Ho et McKay
- 3- Le modèle de la diffusion intraparticulaire établi par Weber et Morris

Ces trois modèles ont été donnés et détaillés dans le **Chapitre II « Matériel et méthodes, section II.6.2 »**. Les résultats obtenus par la régression non linéaire des modèles cités plus haut sont donnés dans les **Tableaux IV.4 et IV.5**

Le coefficient de corrélation R^2 va permettre de déterminer le modèle qui sera le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sur l'adsorbant billes ODTMA-Bent/A. L'examen du **Tableau IV.4** montre des coefficients de corrélation $R^2 > 0.96$ pour le modèle de pseudo-second ordre pour toutes les cinétiques étudiées. De plus on remarque que les valeurs expérimentales de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) concordent bien avec celles calculées à partir de modèle du pseudo-second ordre. Ainsi, on peut dire que l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMABent/A 4/1 peut être expliquée par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Le même résultat a été trouvé dans la littérature pour l'adsorption du 2,4-DCP sur d'autres matériaux par d'autres auteurs (Guo et al., 2017, Xu et al., 2013).

Tableau IV.4: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du 2,4-DCP fonction de concentration initiale.

C_0	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre		
	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	K_1	R^2	$q_{e,cal}$	K_2	R^2
30	21.88	20.64	$15.11 \cdot 10^{-4}$	0.977	23.81	$7.87 \cdot 10^{-5}$	0.995
50	42.09	40.65	$8.92 \cdot 10^{-4}$	0.956	47.92	$2.38 \cdot 10^{-5}$	0.977
70	51.58	52.50	$6.52 \cdot 10^{-4}$	0.952	64.86	$1.11 \cdot 10^{-5}$	0.969
100	57.49	56.78	$6.78 \cdot 10^{-4}$	0.918	68.37	$1.20 \cdot 10^{-5}$	0.968
120	61.93	61.21	$7.25 \cdot 10^{-4}$	0.948	74.18	$1.15 \cdot 10^{-5}$	0.965
150	84.69	75.63	$6.75 \cdot 10^{-4}$	0.978	94.64	$7.54 \cdot 10^{-6}$	0.978

$q_{e,exp}$, $q_{e,cal}$ (mg/g), C_0 (mg/L), K_1 (mn^{-1}), K_2 ((mg. mn) $^{-1}$)

Le mécanisme de diffusion de l'adsorbant sur l'adsorbant lorsque le processus se fait sous agitation pourrait être expliqué en utilisant le modèle de la diffusion intraparticulaire. Les données de cinétique de l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1 ont été étudiées en utilisant le modèle de la diffusion intraparticulaire de Weber et Morris (Weber et Morris, 1962) en utilisant l'équation suivante:

$$q_t = K_{id}t^{0.5} + C \quad \text{Eq IV. 1}$$

Où C est l'ordonnée à l'origine liée à l'effet de la couche limite et K_{id} est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$) qui peut être évaluée à partir de la pente des courbes linéaires de q_t en fonction de $t^{0.5}$ (Figure IV.7). Si la diffusion intraparticulaire se produit, $q_t = f(t^{0.5})$ serait linéaire et si le tracé passe par l'origine, alors le processus de limitation de vitesse n'est dû qu'à la diffusion intraparticulaire. La Figure IV.7 montre que les tracés de $q_t = f(t^{0.5})$ se composent de deux régions linéaires distinctes.

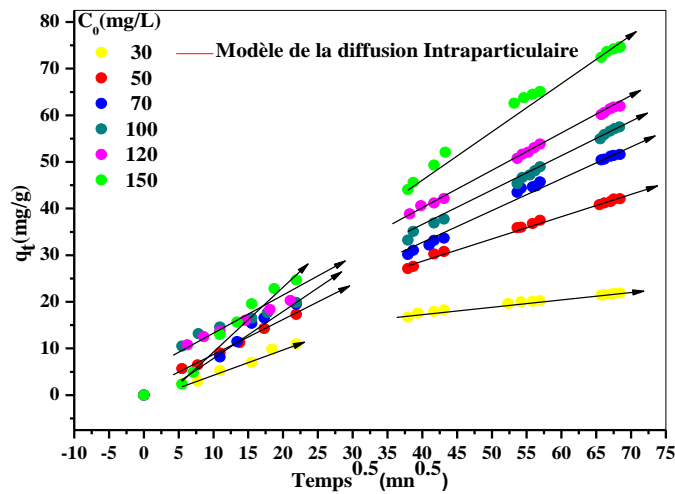


Figure IV.7: Diffusion intraparticulaire de l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1.

La première peut être attribuée à l'adsorption de surface externe où le taux d'adsorption est élevé en raison du grand nombre de sites disponibles sur la surface externe et de la faible concurrence entre les molécules de 2,4-DCP qui sont transportées du film limite à la surface externe de l'ODTMA-Bent/A 4/1. La deuxième partie du graphique indique la diffusion intraparticulaire: transfert des molécules de

2,4-DCP de la surface vers les sites actifs intraparticulaires. Elle décrit l'étape lente de l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1 causée par les faibles gradients de concentration et finalement atteint d'équilibre. D'autre part, il a également été observé que la première partie du tracé ne passe pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption. On peut conclure que l'adsorption de surface et la diffusion intraparticulaire opèrent simultanément pendant le processus d'interactions du 2,4-DCP et l'ODTMA-Bent/A 4/1 (Zaghouane-Boudiaf et Boutahala., 2011).

Pour vérifier si le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intraparticulaire ou par une diffusion de film, le processus peut être identifié en utilisant l'équation cinétique de Boyd (Boyd et al., 1947):

$$-\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = k_{fd}t \quad \text{Eq IV. 2}$$

Où k_{fd} est la constante de diffusion du film liquide. Pour l'étape initiale du processus d'adsorption (film diffusion), les tracés de $-\ln(1 - q_t/q_e)$ en fonction de t à différentes concentrations initiales de 2,4-DCP sont linéaires mais ne passent pas par l'origine (Figure IV.8), expliquant l'influence du mécanisme de diffusion du film sur le taux d'adsorption. En revanche, en comparant les données présentées dans le Tableau IV. 5, les valeurs de R^2 pour le modèle de diffusion de film sont plus élevées que celles du modèle de diffusion intraparticulaire, suggérant que la diffusion de film contrôle le taux d'adsorption du 2,4-DCP sur les billes ODTMA-Bent/A.

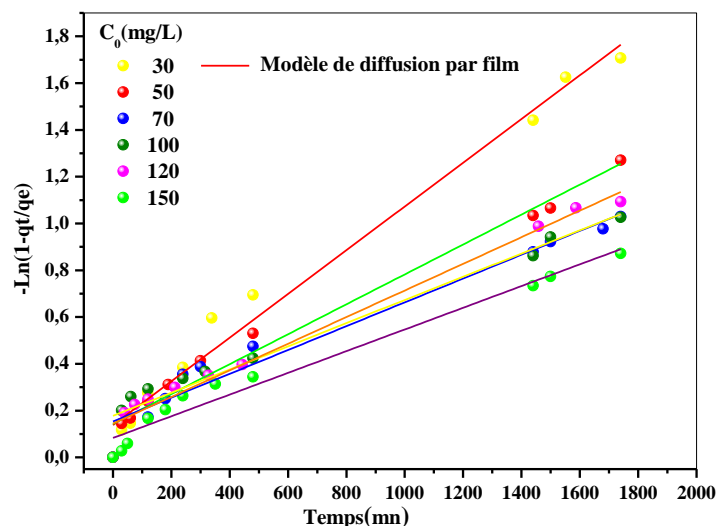


Figure IV.8: Modèle de la diffusion par film pour l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1.

Tableau IV.5: Paramètres de la cinétique : modèle de Weber et Morris et Boyd.

C	<u>Diffusion intraparticulaire</u>				<u>Diffusion de film</u>	
	<u>Etape 1</u>		<u>Etape 2</u>		K _{fd}	R ²
	K _{id}	R ²	K _{id}	R ²		
30	0.523	0.994	0.197	0.910	9.34.10 ⁻⁴	0.981
50	0.778	0.993	0.511	0.975	3.39.10 ⁻⁴	0.975
70	0.903	0.983	0.718	0.959	5.09.10 ⁻⁴	0.959
100	0.838	0.889	0.791	0.956	4.95.10 ⁻⁴	0.959
120	0.860	0.916	0.835	0.978	5.69.10 ⁻⁴	0.978
150	1.178	0.985	1.334	0.968	4.63.10 ⁻⁴	0.968

C (mg/L), K_{id} (mg.g⁻¹.mn^{-0.5})

IV.3.5 Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1

Le pH de la solution affecte généralement l'adsorption dans une large mesure, car il influence les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat. L'adsorbat en solution est principalement sous forme protonée (espèces anioniques) à $\text{pH} > \text{pK}_a$ et sous forme moléculaire à $\text{pH} < \text{pK}_a$ et la charge de surface de l'adsorbant dépend du pH de la solution et de son point isoélectrique pH_{PZC} : la surface est chargée positivement à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ et chargée négativement à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$. Les billes ODTMA-Bent/A ont un $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7.91$. Lorsque $\text{pH}_{\text{sol}} < 7.91$, les billes ODTMA-Bent/A ont une charge de surface positive et attirent plus les anions et lorsque $\text{pH}_{\text{sol}} > 7.91$, les billes ODTMA-Bent/A ont une charge de surface négative et attirent fortement les charges positives. L'effet du pH sur l'adsorption du 2,4-DCP sur les billes ODTMA-Bent/A a été étudié à 100 mg/L de concentration initiale de 2,4-DCP entre une valeur de pH de 2 et 10 et le pH initial a été ajusté avec des solutions de NaOH ou de HCl.

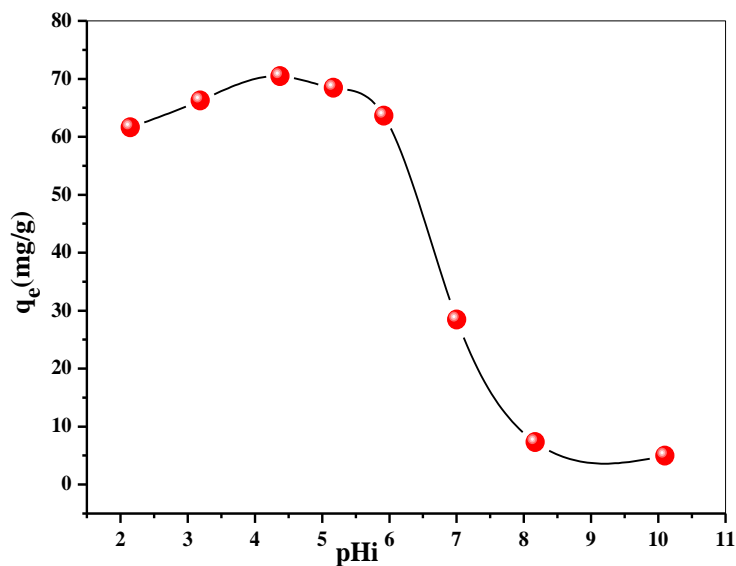


Figure IV.9: Effet du pH sur l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1.

Comme le montre la **Figure IV.9**, la quantité de 2,4-DCP adsorbée sur l'ODTMA-Bent/A 4/1 est passée de 61,6 à 70,5 mg/g lorsque le pH est passé de 2 à 4,5, puis a diminuée lentement avec une augmentation du pH de 4,5 à 6,5 et de manière significative avec des augmentations supplémentaires du pH de 6,5 à 10 (5,1 mg/g). La variation de l'absorption du 2,4-DCP par rapport au pH initial de la solution peut être expliquée sur la base des points isoélectriques (pH_{PZC}) de l'ODTMA-Bent/A 4/1 et de la structure des molécules de 2,4-DCP.

La quantité de 2,4-DCP adsorbée est liée à sa constante de dissociation pK_a qui est de 7,85. Lorsque le pH est $< 7,85$, la majeure partie du 2,4-DCP existe sous forme moléculaire, qui est plus hydrophobe que la forme ionique et s'adsorbe bien sur l'ODTMA-Bent/A 4/1 organophile.

Cependant, lorsque le pH est supérieur au pK_a , la forme dissociée du 2,4-DCP (existe principalement sous forme d'anions phénolates) augmente et devient dominante avec l'augmentation du pH de la solution et les billes ODTMA-Bent/A acquièrent une surface négative entraînant une diminution de l'adsorption du 2,4-DCP par répulsion entre les anions du 2,4-DCP et la surface négative.

IV.3.6 Etude de l'effet de la masse du ODTMA-Bent/A 4/1 sur l'adsorption du 2,4-DCP

L'effet de la masse du ODTMA-Bent/A 4/1 sur l'adsorption du 2,4-DCP a été étudié à 100 mg/L de concentration initiale de 2,4-DCP à pH de 5.4 et avec des quantités variables (entre 10 et 200 mg) dans un volume de 10 mL de la solution et une température de $24 \pm 1^\circ \text{C}$. La **Figure IV.10** présente l'effet de la masse sur le taux d'adsorption et sur la quantité adsorbée.

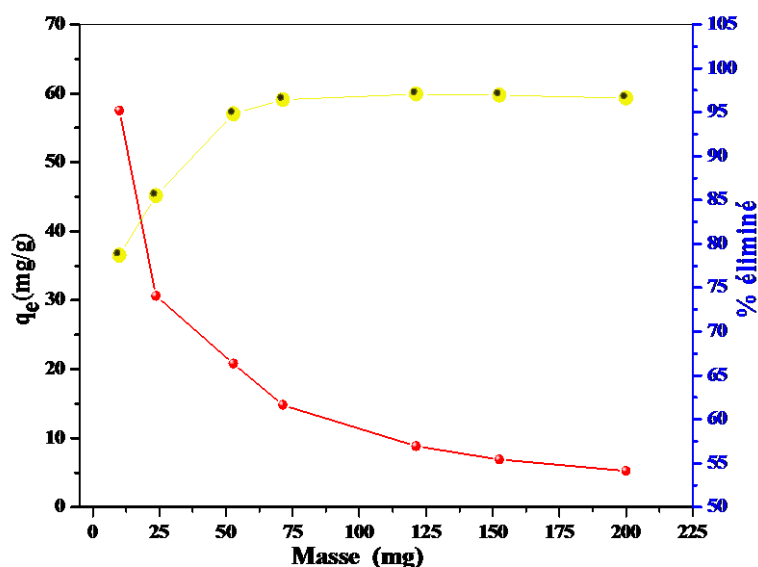


Figure IV.10: Effet de la masse du ODTMA-Bent/A 4/1 sur l'élimination du 2,4-DCP ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $V = 10 \text{ mL}$, $\text{pH} = 5.4$, $T = 24 \pm 1^\circ \text{C}$, temps de contact = 78h).

Il apparaît à travers les résultats de la **Figure IV.10** qu'il y a un effet important de la masse du ODTMA-Bent/A 4/1 sur la capacité et sur le pourcentage d'élimination du 2,4-DCP. Une augmentation de la masse de 10 à 200 g entraîne une diminution de la quantité adsorbée exprimée en mg par gramme d'adsorbant (de 57.50 jusqu'au 5.24mg/g) et une augmentation de rendement d'élimination (de 80 % jusqu'au 98 %). L'augmentation du rendement d'élimination peut être expliqué par le fait que lorsque on augmente la masse du ODTMA-Bent/A 4/1, on augmente la surface spécifique et le nombre de sites d'adsorption.

IV.3.7 Etude de l'influence de la température sur l'adsorption du 2,4-DCP sur les billes ODTMA-Bent/A : calcul des paramètres thermodynamiques liés au processus.

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Pour observer l'effet de ce paramètre sur la capacité d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes températures 10, 20, 30 et 40°C. L'augmentation de la température a augmenté la capacité d'adsorption du 2,4-DCP sur ODTMA-Bent/A 4/1, ce qui implique que l'adsorption est de nature endothermique. Les paramètres thermodynamiques, la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 , de l'entropie ΔS^0 et de l'enthalpie ΔH^0 pour l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1 ont été déterminés en utilisant les équations (Purkait et al., 2004):

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T\Delta S_{\text{ads}}^0 \quad \text{Eq IV. 3}$$

$$\log\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^0}{R} + \frac{-\Delta H^0}{RT} \quad \text{Eq IV. 4}$$

Où m est la masse de l'adsorbant (g/L), R est la constante de gaz universelle (8,314 J/K.mol), T (K) la température absolue, q_e est la quantité de 2,4-DCP adsorbée par unité de masse d'organo-bentonite encapsulée (mg/g), C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L) et q_e/C_e est appelé l'affinité de l'adsorption. Les valeurs de ΔS^0 et ΔH^0 ont été déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite $\log((q_e \times m)/C_e)$ en fonction de $1/T$. Les résultats sont donnés sur la **Figure IV.11** et dans le **Tableau IV.6**. Pour toutes les températures utilisées, les valeurs de ΔG^0 sont négatives montrant que les processus d'adsorption du 2,4-DCP sur les billes ODTMA-Bent/A sont spontanés et sont physiques. De plus, ces valeurs diminuent avec une augmentation de la température de 283 à 313K suggérant que l'adsorption du 2,4-DCP est favorable à haute température. La valeur de l'enthalpie ΔH^0 est positive indiquant que le processus d'adsorption est endothermique. La valeur de ΔH^0 est inférieure à 84 KJ/mol ce qui confirme une physisorption (Dawood et Tushar Kanti, 2012). La valeur positive de ΔS^0 montre l'augmentation du désordre à l'interface solide/solution pendant l'adsorption. Les résultats sont similaires aux résultats rapportés dans l'élimination du 2,4-DCP rapportés dans la littérature (Zhou et al., 2011, Zain et al., 2015, Guo et al., 2017).

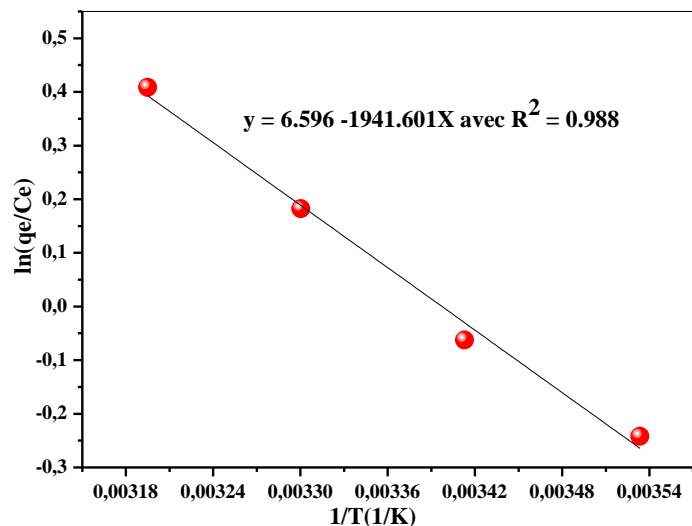


Figure IV.11: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du 2,4-DCP sur l'ODTMA-Bent/A 4/1.

Tableau IV.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du 2,4-DCP sur ODTMA-Bent/A 4/1.

T(K)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ. mol ⁻¹)
283	8.65	31.3	-0,36
293			-0,67
303			-0,98
313			-1,30

Une partie du travail qui a été présenté précédemment a fait l'objet d'une publication internationale dans le journal : **International Journal of Biological Macromolecules** **IF = 4.784**. Les détails de la publication sont donnés ci-dessous.

International Journal of Biological Macromolecules 115 (2018) 257–265

IF = 4.784



ELSEVIER

International Journal of Biological
Macromolecules



Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calcium alginate for removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous medium.

Derafa Garmia, H. Zaghouane-Boudiaf, César Viseras Ibbora

Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Sétif 19000, Algeria.

Department of Pharmacy and Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmacy, university of Granada, Campus Universitario de Cartuja s/n, E-18071 Granada, Spain.

IV.4 Etude de l'élimination du CV et du 2,4-DCP par les charbons actifs synthétisés à partir de la pelure de citron non encapsulée

Après l'argile comme précurseur, nous avons préparé et étudié d'autres adsorbants issus d'une autre biomasse qui est la pelure de citron. Dans un travail antérieur fait au laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), cette biomasse a déjà été utilisée naturelle ou activée avec un acide et encapsulée dans de l'alginate. Ses propriétés adsorbantes ont été testées dans l'élimination de deux colorants cationiques de tailles différentes ayant une réactivité différente vis-à-vis de la pelure de citron. Les adsorbants préparés à partir de la pelure de citron, ont montré une très grande efficacité dans l'élimination des deux colorants, particulièrement les billes ont montré une grande efficacité, une utilisation facile dans le procédé d'adsorption en réacteur discontinu ou continu. Leur régénération a montré leur grande efficacité après plusieurs cycles adsorption-désorption. Bien que ces adsorbants soient très efficaces dans l'adsorption des colorants cationiques, ils restent peu efficaces vis à vis des micropolluants organiques comme les composés phénoliques et particulièrement les chlorophénols qui sont très toxiques. Pour améliorer les adsorbants préparés précédemment, améliorer leur surface spécifique et en faire des adsorbants universels pouvant éliminer une grande partie de polluants et micropolluants, en plus de l'activation par les acides, les adsorbants ont été calcinés à une température de 600°C dans un four à calcination.

La méthode de préparation des adsorbants a été décrite dans la partie « **Matériel et méthodes** » (Chapitre II, section II.3.2.1)

IV.4.1 Etude de la cinétique d'adsorption

Nous procédons de la même manière que pour les cinétiques vues précédemment. L'étude de la cinétique d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les charbons actifs synthétisés à partir de la pelure de citron, activés et calcinés à 600°C qui ont été nommés CAHCl, CAH₂SO₄ et CAH₃PO₄, sont menées en déterminant la quantité adsorbée pour des temps de contact variables jusqu'à obtention de l'équilibre. Les résultats sont représentés sur la **Figure IV.12 (A et B)**.

En étudiant cette cinétique, nous allons essayer de dégager l'adsorbant le plus performant. Sachant que nous avons activé la pelure de citron avec la même

procédure, il est intéressant aussi de connaître l'acide qui a amélioré le plus l'adsorbant précurseur.

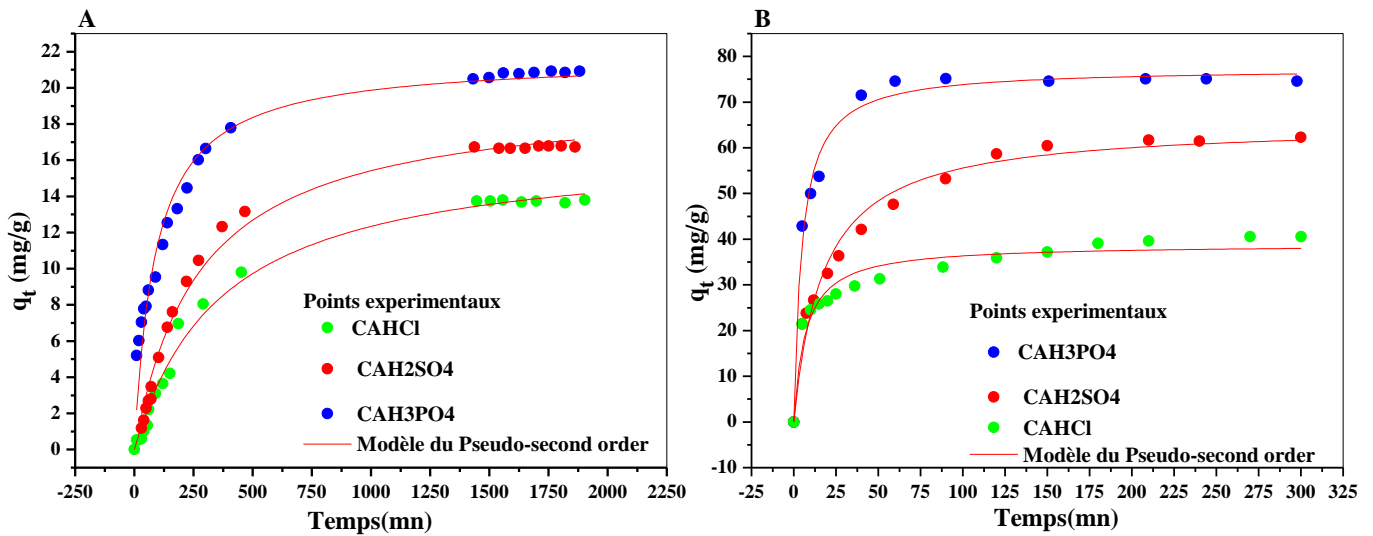


Figure IV.12: Cinétiques d'adsorption du CV (A) et du 2,4-DCP (B) sur les charbons actifs synthétisés à partir de la pelure de citron et non encapsulés ($m=100$ mg, $C_0=100$ mg/L, $V_{\text{sol}}=100$ mL, $V_{\text{agit}}=250$ tr/mn, $T=24 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{CV}}=6.6$, $\text{pH}_{2,4\text{-DCP}}=5.4$).

L'allure des courbes (**Figure IV.12**) présente une première période caractérisée par une grande vitesse d'adsorption due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface des matériaux utilisés. Une deuxième période, quant à elle, est caractérisée par une faible vitesse d'adsorption due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et celles adsorbées.

D'après ces résultats, on peut aussi dire que les phénomènes d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sont différents. L'adsorption du 2,4-DCP est plus rapide que celle du CV sur tous les charbons issus de la pelure de citron. Le temps d'équilibre pour le processus CV/adsorbants est de 1121mn soit 19 heures, tandis que celui du 2,4-DCP/adsorbants n'est que de 151mn soit 2h 30 mn uniquement soit à peu près dix fois moins de temps que pour le processus CV/adsorbants. De plus on voit que la quantité de 2,4-DCP adsorbée est trois fois plus grande que celle du CV pour la même concentration et sur

tous les adsorbants. Elle est donc de 13.70, 16.71 et 20.88 mg/g pour le CV et de 38.40, 61.51 et 74.54 mg/g pour le 2,4-DCP respectivement sur les adsorbants CAHCl, CAH₂SO₄ et CAH₃PO₄. Ce phénomène peut être expliqué d'une part par le fait que la molécule de CV est plus volumineuse que la molécule de 2,4-DCP, donc cette dernière aura plus de facilité à accéder aux pores de l'adsorbant et donc une vitesse de diffusion beaucoup plus rapide et une meilleure adsorption, et d'autre part les pHPZC des adsorbants CAHCl, CAH₂SO₄ et CAH₃PO₄ sont 4.65, 4.25 et 3.36 respectivement, donc ces charbons ont tous des supports acides ce qui favorise plutôt l'adsorption du 2,4-DCP. De plus on remarque que la plus grande quantité de polluants adsorbée est attribuée à l'adsorbant pelure de citron activé à l'acide phosphorique et calciné à 600°C. Probablement que l'activation à l'acide phosphorique améliore l'adsorption en créant plus de sites d'adsorption et plus de porosité et de plus c'est le support dont la surface est la plus acide.

IV.4.2 Etude des isothermes d'adsorption

Pour confirmer les résultats obtenus avec la cinétique d'adsorption, nous avons également étudié les isothermes qui vont nous permettre de balayer plusieurs concentrations et ainsi de déterminer la capacité maximale d'adsorption pour chaque adsorbant. Les résultats expérimentaux sont donnés sur la **Figure IV.13 (A et B)**.

Le modèle de Langmuir a été appliqué avec succès à ces courbes avec un coefficient de corrélation de **0.98**, les paramètres de Langmuir trouvés sont donnés dans le **Tableau IV.7**.

Les isothermes de la **Figure IV.13**, montre que dans le cas du CV, l'adsorption de celui-ci est beaucoup plus importante sur la pelure de citron non traitée, comme il a été déjà montré dans les travaux précédents (Aichour Amina, thèse de Doctorat, 2019) que sur les charbons activés issus de cette biomasse. Par contre, on remarque que le 2,4-DCP s'adsorbe beaucoup mieux sur les charbons activés et particulièrement sur le charbon actif traité avec l'acide phosphorique (CAH₃PO₄). On note aussi que la meilleure adsorption du CV sur les charbons activés est attribuée aussi à l'adsorbant CAH₃PO₄ comme pour le 2,4-DCP. Les quantités maximums de CV et de 2,4-DCP adsorbées données par le modèle de Langmuir sont: 148.08, 78.04, 94.06 et 124.36 mg/g, 53.09, 163.09, 181.44 et 297.80mg/g respectivement pour PCN, CAHCl, CAH₂SO₄ et CAH₃PO₄.

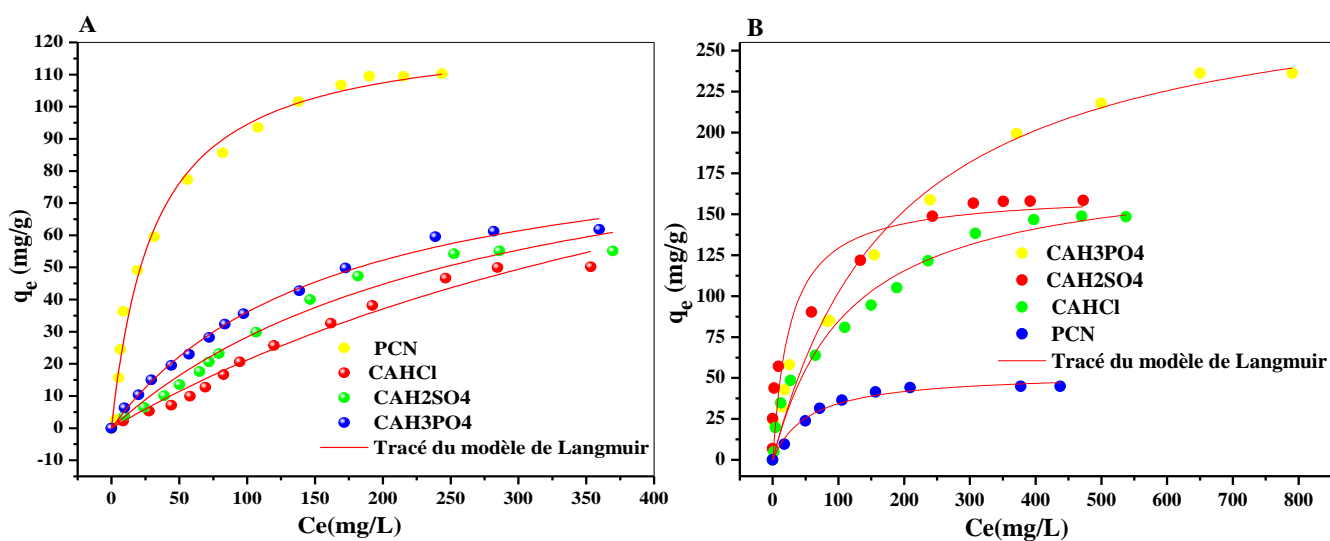


Figure IV.13: Isothermes d'adsorption du CV (A) et du 2,4-DCP (B) sur les charbons actifs synthétisés à partir de la pelure de citron et non encapsulés.

A partir de cette étude qui nous a permis de mettre un terme à l'activation acide de la pelure de citron calcinée à 600°C, la suite de notre étude se concentrera sur l'adsorbant activée à l'acide phosphorique et calciné à 600°C. Mis à part le PCN qui montre une bonne adsorption du CV, on considère que pour les charbons activés, l'adsorbant CAH₃PO₄ serait le meilleur pour les deux polluants s'ils se trouvaient en même temps dans une eau à traiter. De plus l'encapsulation ne sera faite que sur l'échantillon CAH₃PO₄.

Tableau IV.7: Les résultats de la modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les adsorbants préparés (PCN, CAHCl, CAH₂SO₄ et CAH₃PO₄).

	<u>CV</u>				<u>2,4-DCP</u>			
	q _{exp}	q _{max}	K _L	R ²	q _{exp}	q _{max}	K _L	R ²
PCN	110.26	148.08	0.0061	0.994	44.88	53.09	0.018	0.981
CAHCl	50.17	78.04	0.0036	0.976	148.39	163.09	0.038	0.983
CAH₂SO₄	55.15	94.06	0.0316	0.989	158.35	181.44	0.009	0.973
CAH₃PO₄	61.82	124.36	0.0016	0.980	236.19	297.80	0.005	0.981

q_{exp}(mg/g), q_{max}(mg/g), K_L(L/mg)

IV.5 Etude de l'élimination du CV et du 2,4-DCP par les billes CAH₃PO₄/Alginate

IV.5.1 Etude de la cinétique d'adsorption

Comme nous l'avons déjà évoqué, la cinétique est une expérience importante pour déterminer le temps d'équilibre d'un processus d'adsorption donné. Les courbes cinétiques donnant l'évolution de la quantité de polluants éliminée par les billes CAH₃PO₄/A en fonction du temps sont présentées dans la **Figure IV.14**. Dans cette étude l'adsorbant CAH₃PO₄ est encapsulé dans un rapport CAH₃PO₄/Alginate 1/1.

Les courbes données sur la **Figure IV.14** montrent une allure semblable à celle vue pour les adsorbants non encapsulés. On voit que l'affinité adsorbant-adsorbat est très prononcée, mais le temps d'équilibre est beaucoup plus important pour les deux processus. Il est de 2000 mn soit à peu près de 33heures, soit approximativement 1.5 fois le temps du processus CV/CAH₃PO₄ et 16 fois le temps du processus 2,4-DCP/CAH₃PO₄.

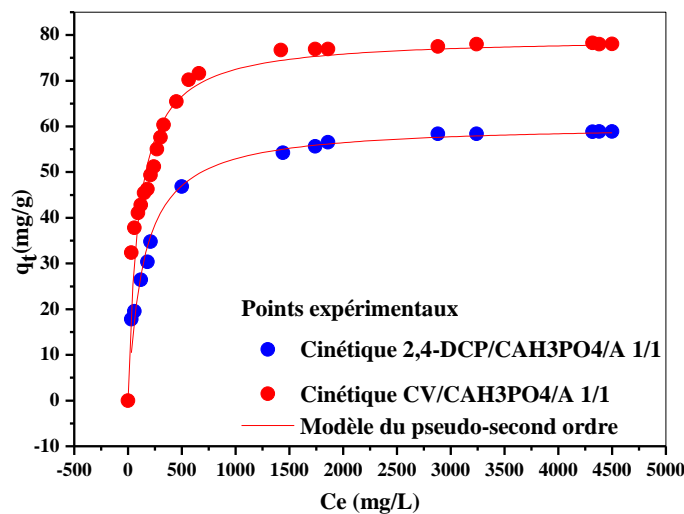


Figure IV.14: Cinétique d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les billes CAH₃PO₄/Alginate 1/1.

La quantité adsorbée pour la même concentration de 100 mg/L d'adsorbat est de 80 mg de CV et de 60 mg de 2,4-DCP par gramme de billes CAH₃PO₄. Si on compare ces deux quantités avec celles trouvées pour le même adsorbant non encapsulé (pour

le CV 20.88 mg/g et pour le 2,4-DCP 74.54 mg/g), on voit que le phénomène est inversé. Dans le cas du CV, on voit que l'alginate contribue à son adsorption et l'améliore, par contre pour le 2,4-DCP, son adsorption est légèrement diminuée. Ceci est dû à la forte attraction entre les ions carboxylates de l'alginate chargés négativement et les molécules de CV chargées positivement en plus de l'adsorption sur les sites négatifs portés par le charbon. Tandis que le 2,4-DCP ne s'adsorbe que sur le charbon actif et difficilement car probablement il peut y avoir une répulsion momentanée entre les carboxylates de l'alginate et les charges négatives momentanées créées par le cycle benzénique du DCP.

Tenant compte du temps d'équilibre trouvés par la cinétique, nous allons étudier les isothermes d'adsorption des deux molécules sondes sur les billes CAH_3PO_4 /alginate, mais cette fois-ci on fait varier la quantité de charbon activé encapsulé.

IV.5.2 Etude des isothermes d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les billes CAH_3PO_4 /A en fonction du rapport CAH_3PO_4 /alginate

Pour cette étude, nous avons gardé les mêmes proportions d'alginate (2g) pour des quantités variées de CAH_3PO_4 soit 2, 4 et 8g. La **Figure IV.15 (A et B)** montre les isothermes d'adsorption du CV (**A**) et celles du 2,4-DCP (**B**) sur les adsorbants CAH_3PO_4 /A 1/1, CAH_3PO_4 /A 2/1 et CAH_3PO_4 /A 4/1.

L'examen des courbes de la **Figure IV.15** montre que l'adsorption du CV sur les billes composites est nettement améliorée grâce à la contribution de l'alginate dans l'adsorption du CV. Cette tendance a été montrée dans la partie cinétique vue précédemment. De plus on voit que l'augmentation du charbon encapsulé défavorise l'adsorption du CV. Elle est de 484.45, 554.01 et 743.32 mg/g respectivement pour les adsorbants CAH_3PO_4 /A 4/1, CAH_3PO_4 /A 2/1 et CAH_3PO_4 /A 1/1. Contrairement pour le 2,4-DCP, la quantité maximum trouvée par le modèle de Langmuir s'améliore avec l'augmentation de la masse de charbon encapsulé. Nous savons que les chlorophénols d'une manière générale s'adsorbent par interactions dispersives et hydrophobes, donc il aura plus tendance à s'adsorber sur le charbon actif que sur l'alginate et de plus il diffuse plus facilement vers la porosité du charbon actif vu sa petite taille. La quantité maximum trouvée par le modèle de Langmuir est de 448.06, 515.6 et 564.2mg/g respectivement pour les adsorbants CAH_3PO_4 /A 1/1, CAH_3PO_4 /A 2/1 et CAH_3PO_4 /A 4/1.

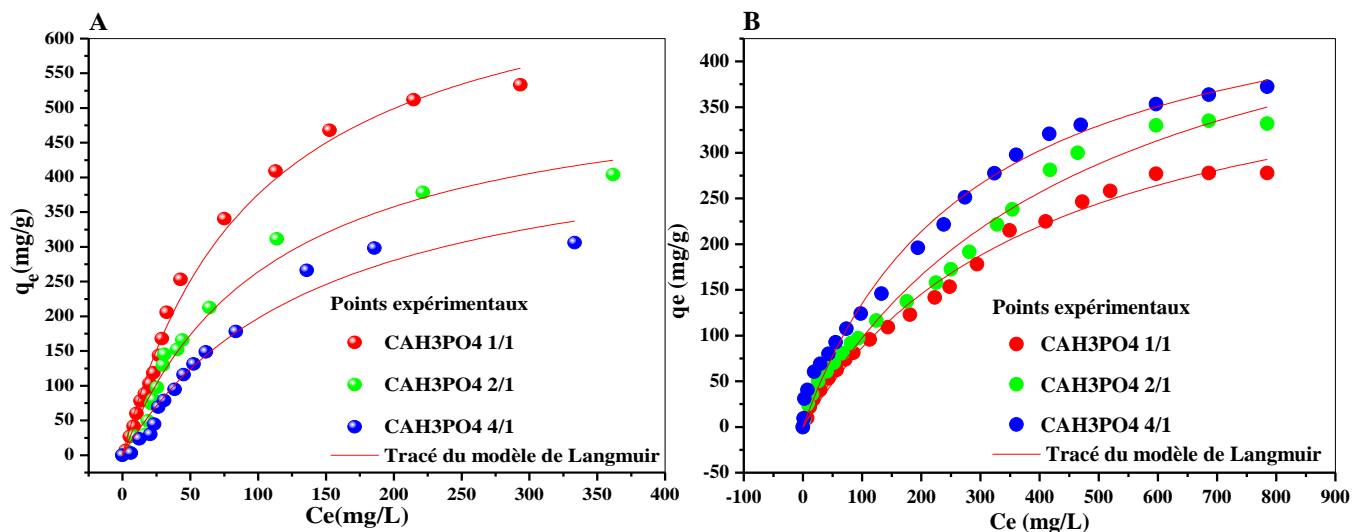


Figure IV.15: Isothermes d'adsorption du CV (A) et du 2,4-DCP (B) sur les billes composites en fonction du rapport $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{Alginate}$.

Tous les paramètres d'adsorption du 2,4-DCP et du CV sur les billes composites sont donnés dans le **Tableau IV.8**.

En examinant le **Tableau IV.8**, on voit que tous les adsorbants préparés ont une grande efficacité dans le traitement d'une eau chargée en chlorophénols et en colorants. On remarque pour le CV, que la plus grande partie de son adsorption est due à l'alginate. Pour l'adsorbant où il y a autant d'alginate que de charbon ($\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A } 1/1$) la quantité maximum adsorbée est de 743.31mg/g.

Pour finir cette étude, on a choisi de continuer le travail avec l'adsorption du 2,4-DCP car peu de travaux ont été faits sur les micropolluants comme le 2,4-DCP contrairement aux travaux liés aux colorants. La suite de l'étude se rapporte aux facteurs qui influent sur l'adsorption du 2,4-DCP sur l'adsorbant $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A } 4/1$ car ce dernier présente la plus grande quantité de 2,4-DCP adsorbée (**564.2 mg/g**).

Tableau IV.8: Résultats des paramètres de Langmuir des isothermes d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les billes composites $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A } 1/1$, $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A } 2/1$ et $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A } 4/1$.

	<u>CV</u>				<u>2,4-DCP</u>			
	q_{exp}	q_{max}	K_L	R^2	q_{exp}	q_{max}	K_L	R^2
CAH₃PO₄ /A 1/1	533.55	743.31	0.010	0.990	278.32	448.06	0.002	0.989
CAH₃PO₄ /A 2/1	404.03	554.01	0.009	0.973	300.13	515.6	0.0035	0.987
CAH₃PO₄ /A 4/1	305.95	484.45	0.007	0.965	330.65	564.2	0.0020	0.981

q_{exp} (mg/g), q_{max} (mg/g), K_L (L/mg)

IV.5.3 Etude de la cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sur le CAH₃PO₄/A 4/1 en fonction de la concentration initiale

L'effet de cet important paramètre a été étudié avec des concentrations de 2,4-DCP de 50, 100, 150 et 200 mg/L. Les expériences ont été suivies jusqu'à atteindre le temps d'équilibre. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV.16**. L'augmentation de la concentration du 2,4-DCP de 50 à 200 mg/L entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption de 38 à 120 mg/g. L'augmentation de la concentration initiale du 2,4-DCP augmente la force motrice du transfert de masse et donc la vitesse à laquelle les molécules du 2,4-DCP passent à travers la solution pour aller vers la surface des particules (Hameed, 2007). Il en résulterait une adsorption plus élevée du 2,4-DCP. Dès le premier contact, l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est forte due au grand nombre de sites actifs vacants disponibles sur la surface de l'adsorbant, donc l'adsorption est relativement rapide au cours des cinq premières heures pour toutes les concentrations, ensuite, la capacité d'adsorption varie lentement jusqu'à atteindre l'équilibre, puis reste pratiquement constante avec forte réduction de la vitesse d'adsorption. Cet effet est probablement dû à la gêne électrostatique entre les molécules du 2,4-DCP et les carboxylates de l'alginate et entre les molécules du 2,4-DCP adsorbées et les molécules en solution. Ceci peut être dû aussi ainsi à la diffusion lente du soluté dans les pores de l'adsorbant. On peut dire que le 2,4-DCP est adsorbé d'abord sur la surface extérieure de l'adsorbant et lorsque celle-ci arrive à saturation, le 2,4-DCP entre dans les pores de l'adsorbant et est adsorbé sur la surface intérieure des particules (Zaghouane-Boudiaf et al., 2011). Ainsi, le temps de contact est très long et l'équilibre n'est atteint qu'après environ 33 heures à deux jours.

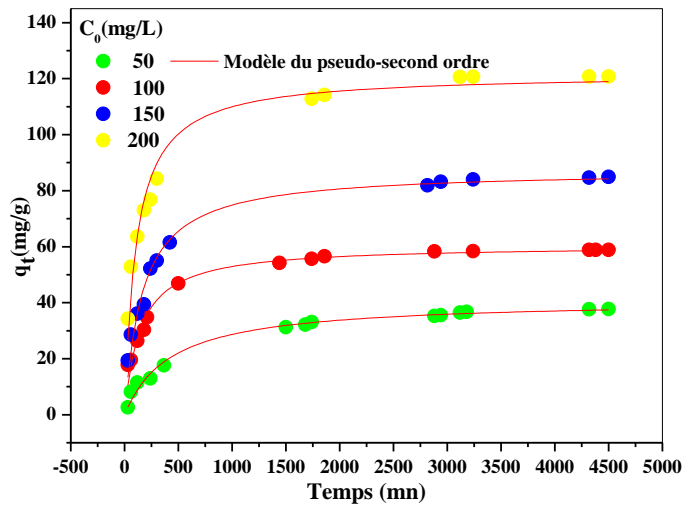


Figure IV.16: Cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1 en fonction de la concentration initiale.

IV.5.4 Etude du mécanisme d'adsorption du 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1

Afin d'étudier le mécanisme cinétique, qui contrôle le processus d'adsorption du 2,4-DCP sur la surface du CAH₃PO₄/A 4/1, le modèle de pseudo-premier, le pseudo-deuxième ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire ont été utilisés pour étudier les données expérimentales.

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est donné par l'équation suivante (Lagergren, 1989):

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-K_1 t}) \tag{Eq IV. 5}$$

Où K₁ (mn⁻¹) est la constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre, q_e, q_t (mg/g) sont la quantité du 2,4-DCP adsorbée à l'équilibre et au temps t(mn), respectivement.

Le modèle d'adsorption cinétique du pseudo-second ordre est basé sur l'hypothèse que la l'adsorption chimique est l'étape limitante. Il est exprimé sous la forme non linéaire par l'équation suivante (Ho et McKay, 1999):

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2} \tag{Eq IV. 6}$$

Où K₂ (g/mg.mn) est la constante de vitesse d'adsorption.

Selon le **Tableau IV.9**, où apparaissent les résultats des modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre, on voit que les valeurs des coefficients de corrélation du modèle de pseudo-deuxième ordre sont plus proches de l'unité que ceux du pseudo-premier ordre. Pour cela, on peut dire que le modèle de pseudo-deuxième ordre est le plus approprié pour décrire l'adsorption de 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1. Les valeurs de la capacité d'adsorption calculées à partir de ce modèle ($q_{e,cal}$) sont très proches de celles obtenues expérimentalement ($q_{e,exp}$). Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature pour l'adsorption du 2,4-DCP sur la bentonite activée encapsulée avec de l'alginate de calcium (Derafa et al., 2018) du charbon actif dérivé du bambou (Wu et al., 2013), du nanocomposite magnétique Fe₃O₄@graphène (Liu et al., 2016) et du charbon actif provenant de la graine de goyave (Anisuzzaman et al., 2011).

Tableau IV.9: Paramètres des modèles non linéaires de cinétique pour l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1 à 24°C.

C ₀ (mg/L)	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre		
	q _{e,exp}	q _{e,cal}	K ₁	R ²	q _{e,cal}	K ₂	R ²
50	37.82	37.89	0.0013	0.964	41.02	5.67 10 ⁻⁵	0.988
100	58.84	63.06	0.0031	0.901	60.49	11.54. 10 ⁻⁵	0.977
150	84.94	81.50	0.0040	0.895	87.35	6.89. 10 ⁻⁵	0.982
200	121.16	122.49	0.0051	0.873	121.77	7.67. 10 ⁻⁵	0.972

K₁(1/mn), K₂(g/mg.mn), q_e (exp, cal) (mg/g).

Étant donné que les modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre ne peuvent pas identifier le mécanisme de diffusion, le modèle de la diffusion intraparticulaire et diffusion à travers un film ont été également utilisés pour étudier les valeurs expérimentales de la cinétique. Selon Weber et Morris, le coefficient de diffusion intraparticulaire K_{id} est donné par l'équation suivante (Weber et Morris, 1962):

$$q_t = k_i \times t^{0,5} + C \tag{Eq IV. 7}$$

Où K_{id} (mg.g⁻¹.mn^{-0,5}) est la d'adsorption contrôlée par la diffusion intraparticulaire et C est l'ordonnée à l'origine liée à l'effet de la couche limite.

Si la diffusion intraparticulaire est également impliquée dans l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1, le tracé de q_t en fonction de t^{0,5} pour diverses concentrations initiales du 2, 4-DCP donnerait une droite et la diffusion intraparticulaire serait l'étape

dominante si celle-ci passait par l'origine. Comme on peut le voir sur la **Figure IV.17 (A)**, $q_t = f(t^{0.5})$ présente deux régions différentes et qu'aucune ne passe par l'origine ($C \neq 0$), ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'était pas la seule étape limitante (Zaghouane-Boudiaf et Boutahala., 2011, Arinjay et al, 2003). Le premier droit est relatif à l'étape de l'adsorption de surface externe ou l'adsorption instantanée et la deuxième partie est l'étape de l'adsorption progressive où la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante. Le taux d'adsorption est initialement légèrement plus rapide et l'adsorbat est transporté vers les macropores et les mésopores, puis ralentit lorsque la diffusion de l'adsorbat est dans les micropores (Arinjay et al, 2003). Il se peut que la diffusion par film et la diffusion intraparticulaire opèrent simultanément pendant le processus d'adsorption. Peut-être aussi que la diffusion par film a été impliquée dans tout le processus et a joué un rôle dominant dans le contrôle de la vitesse (Zaghouane-Boudiaf et Boutahala., 2011). Tous ces résultats confirment que la diffusion intraparticulaire a été impliquée dans le processus d'adsorption mais n'est pas la seule étape limitante de la vitesse d'adsorption.

Pour vérifier si le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intraparticulaire ou la diffusion par film, le processus peut être identifié par la cinétique de Boyd en utilisant l'équation ci-dessus Eq IV. 8.

$$-\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = k_{fd}t \quad \text{Eq IV. 8}$$

Où K_{fd} est la constante de diffusion du film liquide.

Si les tracés de $-\ln(1 - q_t/q_e)$ en fonction de t aux concentrations initiales sont linéaires ou non linéaires mais ne passe pas par l'origine, le processus d'adsorption suit le mécanisme de diffusion du film. La **Figure IV. 17 (B)** montre que les tracés linéaires ne passent pas par l'origine, expliquant que la diffusion par film contrôle l'adsorption du 2,4-DCP sur $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1. De plus on remarque que les valeurs des coefficients de corrélation du modèle de diffusion du film sont plus élevées que celles du modèle de la diffusion intraparticulaire (voir le **Tableau IV.10**), indiquant également que la diffusion du film contrôle la vitesse d'adsorption du 2,4-DCP sur les billes $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1.

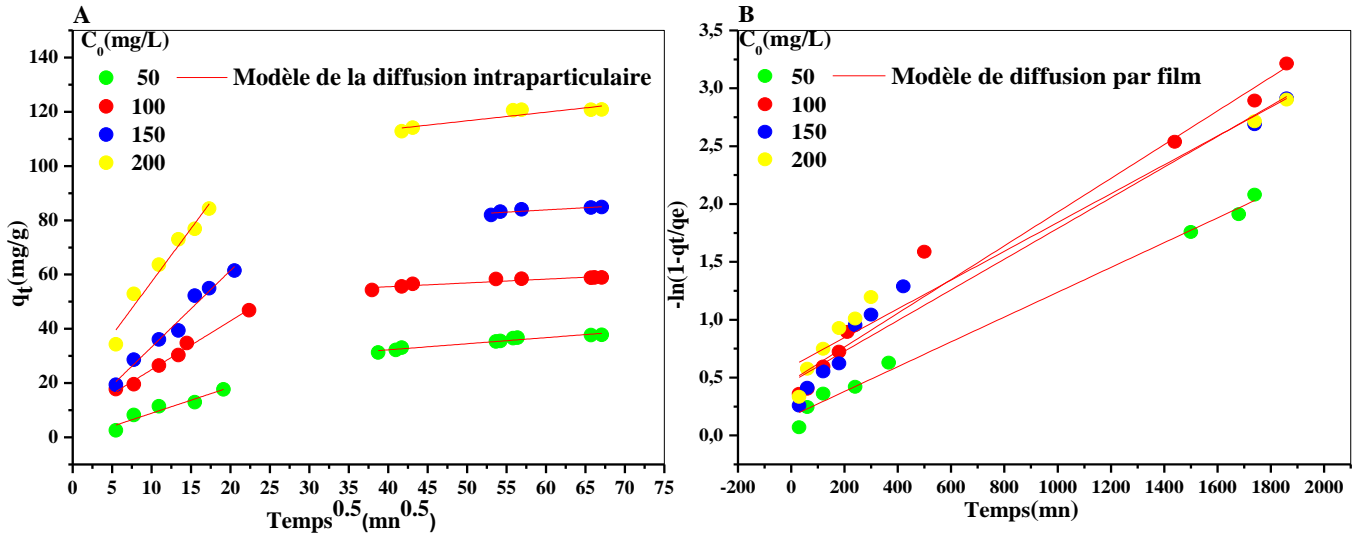


Figure IV.17: Modèles de la diffusion intraparticulaire (A) et de la diffusion par film (B) de l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1.

Tableau IV.10: Paramètres de la diffusion intraparticulaire et la diffusion par film pour l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1.

C ₀	Diffusion Intraparticulaire				Diffusion par film			
	K _{id}	Etape 1		Etape 2		R ²	K _{fd}	R ²
		C	R ²	K _{id}	C			
50	0.962	-----	0.890	0.225	23.24	0.941	0.0011	0.992
100	1.797	6.992	0.985	0.140	49.89	0.856	0.0015	0.974
150	2.823	5.084	0.972	0.165	73.94	0.738	0.0013	0.965
200	3.924	18.048	0.950	0.318	100.77	0.794	0.0012	0.968

C (mg.L⁻¹), K_{id} (mg.g⁻¹.min^{-0.5})

IV.5.5 Eude de l'effet du pH sur l'adsorption du 2,4-DCP sur CAH₃PO₄/A 4/1

Nous avons déjà vu dans les études précédentes que le pH de la solution joue un très grand rôle sur le procédé d'adsorption. Pour cela nous avons fait varier le pH de la solution de 2 à 10 et le pH initial a été ajusté avec des solutions de NaOH ou de HCl. L'effet de cet important facteur sur l'adsorption a été étudié pour une concentration du 2,4-DCP de 200 mg/L. La **Figure IV.18** montre que la capacité d'adsorption du 2,4-DCP augmente avec le pH de 2 à 6, une légère diminution a été observée pour le pH

7, puis diminue fortement de pH 8 à 10. L'effet du pH pourrait être expliqué en considérant la présence de formes ioniques et moléculaires du 2,4-DCP en solution et par la charge de surface de l'adsorbant (points de charge nulle pH_{PZC}). Le point de charge nulle du CAH_3PO_4/A 4/1 est de 7.71 et la constante de dissociation pK_a du 2,4-DCP est de 7.85. Ainsi, pour $pH_{sol} > 7.71$, la surface de l'adsorbant est chargée négativement et il est attracteur de cations et comme à ce pH les espèces ioniques du 2,4-DCP (phénolates) sont plus nombreuses que les espèces moléculaires, alors il y a une forte répulsion entre les phénolates et le support chargé négativement et entre les anions chlorophénolate-chlorophénolate dans la solution (Zaghouane-Boudiaf et Boutahala., 2011). De ce fait l'adsorption du 2,4-DCP diminue.

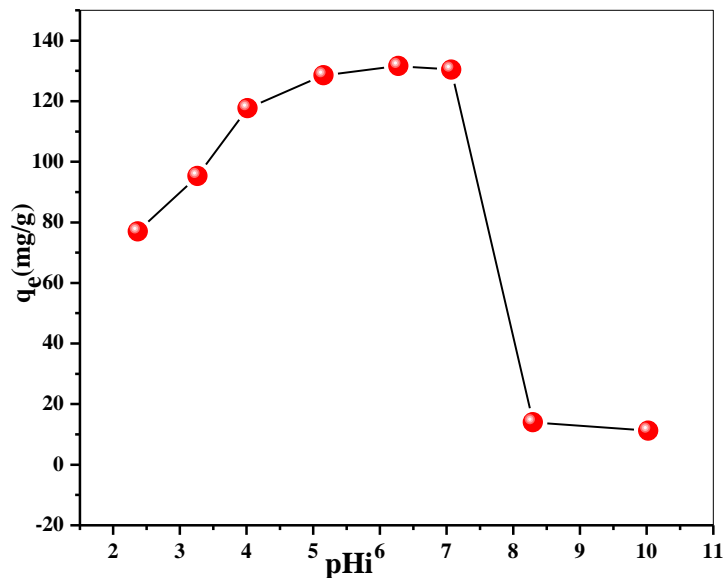


Figure IV.18: Effet du pH de la solution sur l'adsorption du 2,4-DCP sur le CAH_3PO_4/A 4/1.

Elle diminue davantage avec l'augmentation du pH car les phénolates augmentent avec l'augmentation du pH. Pour les pHs inférieurs à pH_{PZC} et inférieur au pK_a du 2,4-DCP, la capacité d'adsorption est plus élevée car le 2,4-DCP sous forme moléculaire et dans ce sont les interactions dispersives et hydrophobes qui dominent. Des résultats similaires ont été rapportés par Hameed, 2007.

IV.5.6 Etude de l'effet de la masse du $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1 sur l'adsorption du 2,4-DCP

L'influence de la masse de l'adsorbant $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1 sur le pourcentage d'élimination du 2,4-DCP et la capacité d'adsorption a été étudiée en faisant varier la masse d'adsorbant de 10 à 200 mg. D'après la courbe présentée sur la **Figure IV.19**, on voit que lorsque la masse de $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1 passe de 10 à 200 mg, le pourcentage d'élimination du 2,4-DCP passe de 38% à 90%. Cela peut être dû à une augmentation de la surface active, nombre de sites actifs, avec une quantité croissante de l'adsorbant.

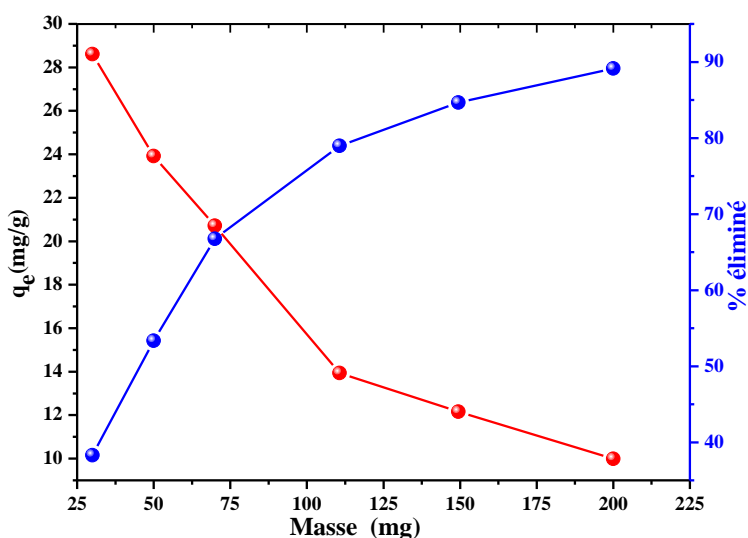


Figure IV.19: Effet de la masse du $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1 sur l'élimination du 2,4-DCP ($C_0 = 200$ mg/L, $V = 10$ mL, $\text{pH} = 5.4$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$, temps de contact = 78h).

IV.5.7 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption du 2,4-DCP sur $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1

Comme nous l'avons déjà dit, la température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Pour observer l'effet de ce paramètre sur la capacité d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes températures 10, 20, 30 et 40°C . On observe, comme pour le processus précédent, l'augmentation de la température a augmenté la capacité d'adsorption du 2,4-DCP sur $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1, ce qui implique que l'adsorption est de nature endothermique. Les paramètres thermodynamiques, l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 , de l'entropie ΔS^0 et de l'enthalpie ΔH^0 pour l'adsorption du 2,4-DCP sur $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1 ont été déterminés en utilisant

les équations qu'on a vues précédemment et les résultats sont donnés dans le **Tableau IV.11**.

Pour toutes les températures utilisées, les valeurs de ΔG^0 sont négatives montrant que les processus d'adsorption du 2,4-DCP sur les billes $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ sont spontanés et sont physiques. De plus, ces valeurs diminuent avec une augmentation de la température de 283 à 313K suggérant que l'adsorption du 2,4-DCP est favorable à haute température. La valeur de l'enthalpie ΔH^0 est positive indiquant que le processus d'adsorption est endothermique. La valeur de ΔH^0 est inférieure à 84 kJ/mol ce qui confirme une physisorption (Weber et Morris, 1962). La valeur positive de ΔS^0 montre l'augmentation du désordre à l'interface solide/solution pendant l'adsorption. Les résultats sont similaires aux résultats rapportés dans la littérature dans l'élimination du 2,4-DCP (Lagergren, 1889, Ho et McKay, 1999, Boyd et al., 1947).

Tableau IV.11: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du 2,4-DCP sur $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1.

T(K)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (KJ.mol ⁻¹ . K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ. mol ⁻¹)
283			- 1.64
293	16.14	0.07	- 1.59
303			- 2.07
313			- 2.28

Les résultats du travail présenté ci-dessus ont été présentés dans une publication au journal « **DESWATER** » et qui est à ce jour 03/05/2020 « **Under review** »

Titer: New eco-friendly composite nano-beads from biomass activated carbon for removal high toxic 2, 4-dichlorophenol from aqueous medium: equilibrium, modeling and thermodynamic studies

Garmia Derafa, Hassina Zaghouane-Boudiaf

IV.6 Etude de l'élimination du CV par l'Urtica Dioica Leaves (UDL) naturelle et encapsulée

Toujours à la recherche de nouveaux matériaux biodégradables, pas chers et qui contribuent à la protection de l'environnement, il nous a semblé intéressant de tester les propriétés d'une plante abondante sur nos terres et qui est souvent utilisée pour ses vertus thérapeutiques. Cette plante s'appelle l'ortie ou feuilles d'ortie, de son nom scientifique **Urtica Dioica Leaves** qu'on nomme dans la thèse **UDL**. Cette plante sauvage va être utilisée sans aucune activation, elle est donc naturelle, elle subira juste un lavage à l'eau distillée, ensuite elle sera encapsulée.

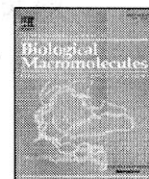
Nous avons d'abord fait des tests d'adsorption du 2,4-DCP sur cette plante et nous n'avons pas obtenu de résultats intéressants. Par contre pour le CV, les quantités adsorbées sont spectaculaires aussi bien sur l'**UDL** en poudre que sur les billes UDL (**UDL/A**).

Tous les résultats de ce travail ont été valorisés par une publication internationale dans le journal « **International Journal of Biological Macromolecules** » **IF = 4.787**. La publication est présentée ci-dessous



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Biological Macromolecules

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/ijbiomac>

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

Garmia Derafa, Hassina Zaghouane-Boudiaf*

Laboratory of Chemical Engineering Processes, Faculty of Technology, Ferhat Abbas University Sétif-1, Sétif 19000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 October 2018

Received in revised form 20 November 2018

Accepted 26 November 2018

Available online 28 November 2018

Keywords:

Urtica dioica leaves

Sodium alginate

Composite beads

Adsorption

Crystal violet

ABSTRACT

A very effective and low cost bioadsorbents derived from *Urtica dioica* leaf powder (UDL) and composite beads UDL encapsulated with calcium alginate (UDL/A) were used in removal of cationic dye crystal violet (CV) from aqueous medium. The new adsorbents were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and isoelectric points (pHpzc). Adsorption was studied in batch system according to initial CV concentration (30–150 mg/L), contact time, pH (2–11), temperature (10 to 40 °C) and adsorbent mass (10 to 200 mg). UDL and UDL/A beads showed maximum CV adsorption of 137.8 and 121.8 mg/g for 150 mg/L initial CV dye concentration, pH 6.5, 1 g/L adsorbent dose, temperature of 23 ± 1 °C and contact time of 6 h. Analysis of kinetics data shows that adsorption of CV onto adsorbents was well described by pseudo-second order model. The equilibrium adsorption data fitted the Langmuir isotherm well with a maximum adsorption capacity of 1790 and 1107 mg/g respectively for UDL and UDL/A beads. Results of thermodynamic studies showed negative values of ΔG° ; positive values of ΔH° 10.30 and 6.54 kJ/mol for CV onto UDL and UDL/A beads respectively. Adsorption processes are spontaneous, physical and endothermic in nature.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Various industries, such as textile, leather, paper, plastic and rubber are widely rejected a large volume of colored aqueous effluents. Their presence in water, even with infinitesimal quantities has more or less serious incidents to life in aqueous medium as well as dangerous to humans [1–3]. So water of rejections is strongly concentrated in these toxic pollutants of which the low biodegradation makes the biological treatment not easily applicable. Crystal violet (CV) also known as Gentic Violet, Methyl Violet 10B and Basic Violet is typical one of the dye colored effluents. It is an example of a cationic synthetic dye, belonging to the group of triarylmethanes [4]. This group is widely used in textile industries for dyeing cotton, leather, nylon, acrylic, paper, wool, plastics and silk [5]. The Crystal Violet is a carcinogenic that has been classified among the recalcitrant molecules. It may be absorbed through the skin causing irritation and is harmful by inhalation and ingestion. In extreme cases, can lead to kidney failure, severe eye irritation leading to permanent blindness and cancer [6].

Wastewaters containing dyes are very difficult to be treated, since the dyes are recalcitrant organic molecules, resistant to aerobic digestion, and stable to light, heat and oxidizing agents. As a result, the

removal of these harmful dyes from wastewater has become environmentally important. Proper treatment of dyes containing effluents is normally required before discharge into environment. Various methods for the removal of dyes from wastewater (ion exchange, membrane filtration, chemical precipitation, carbon adsorption...) have disadvantages such as secondary pollution and high cost. Adsorption has appeared as a sustainable and more effectiveness process for cleaning up water [6,7]. Cheap, abundant and renewable adsorbents derived from biomass, agricultural, and industrial wastes have been examined [8–12]. The use of low cost biomasses in particular the plants as an popular alternative adsorbents have been investigated for their simplicity of design, high velocity of adsorption and desorption, great efficiency for dye removal at low concentration, potential for biosorbent regeneration, limited generation of secondary residues and more environmentally friendly life cycle [13,14].

Urtica dioica leaf was chosen as low cost adsorbent for removal of dyes. This plant belong to the plant family Urticaceae, often called common or stinging nettle, is a herbaceous perennial flowering plant, native to North Africa, North America, Europe, Asia, and is the best-known member of the nettle genus *Urtica* [15].

The leaves contain triterpenoids, alkaloids, polyphenols and tannins [16]. *Urtica dioica* leaves are also rich in acetylcholine, histamine, serotonin, formic acid and vitamins A and C [17]. It is a plant used for its virtues in traditional medicine [18], as a diuretic and as a means of treating

* Corresponding author.

E-mail address: boudiafhassina2000@yahoo.fr (H. Zaghouane-Boudiaf).

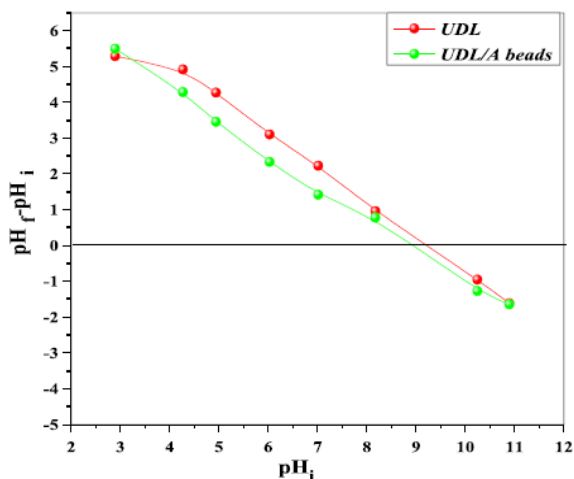


Fig. 1. Points of zero charge of UDL and UDL/A beads.

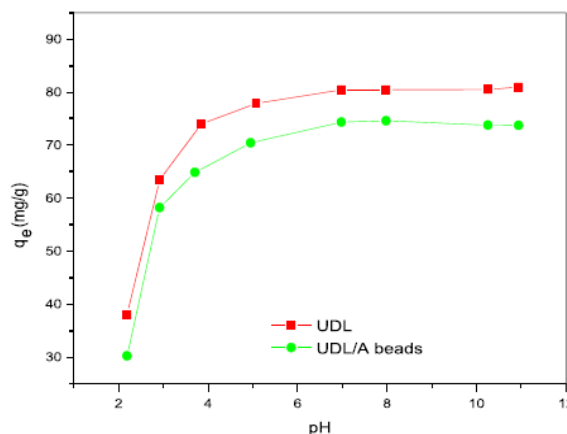


Fig. 3. Effect of pH on removal of CV onto UDL and UDL/A beads ($C_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $V = 10 \text{ mL}$, $m = 10 \text{ mg}$, $T = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, contact time = 6 h).

arthritis and rheumatic diseases [19]. Nowadays, powder as adsorbent is very little used and undesirable because it is very difficult to recover or separate the adsorbent powder from the suspension after adsorption process, which can impede a lot its advantageous utilization on an industrial scale [20,21].

In order to solve this problem, a natural polysaccharide extracted from brown seaweed (alginate), has newly had substantial regard. Researchers have sought to trap powdered adsorbent by cross-linking the powder to the matrix. One of the most significant properties of alginate solution is the facility to shape hydrogels (egg-box structure) by selective ionic interactions with divalent metals [22]. Their high bioavailability and easy extraction process explain their used.

This work investigates a good and very interesting method to prepare adsorbents from *Urtica dioica* leaves. *Urtica dioica* leaves beads (UDL/A) were prepared by entrapping powdered UDL in calcium-alginate. The as prepared adsorbents were used in removal of dyes from an aqueous medium. Cationic dye crystal violet (CV) was chosen as model pollutant to evaluate adsorption properties of UDL and UDL/A beads.

2. Materials and methods

The used *Urtica dioica* leaves were picked locally. All the materials used in this study were purchased by Sigma Aldrich Chemicals. Crystal Violet (CI = 42,555, dye content 90%; with molecular formula $C_{25}H_{30}Cl$ and MW 407.98 was provided by AppliChem Panreac ITW Companies.

2.1. Preparation of bioadsorbents UDL and composite beads UDL/A

The collected *Urtica dioica* leaves were washed several times to eliminate all unwanted residues on the leaves and dried at ambient temperature. After that, UDL was ground to a fine powder and kept in air tight bottle. The adsorbent UDL/A beads were synthesized as seen in literature [23–26]. Briefly, UDL/A beads were prepared by adding 2 g of sodium alginate to 100 mL of distilled water under magnetic stirring, after the completely dissolution of sodium alginate, 2 g of UDL powder were added. When the mixture became homogeneous, it was dropped from a burette in a solution of calcium chloride (4%) to form beads named UDL/A. Fast reaction between sodium alginate and reticulated agent (CaCl_2) makes it possible to solidify the spherical shape of the

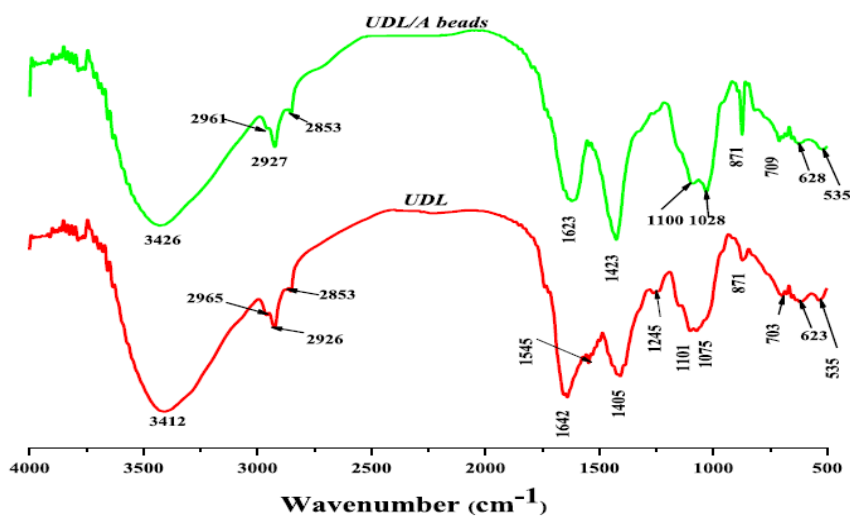


Fig. 2. FTIR spectrum of UDL and UDL/A beads.

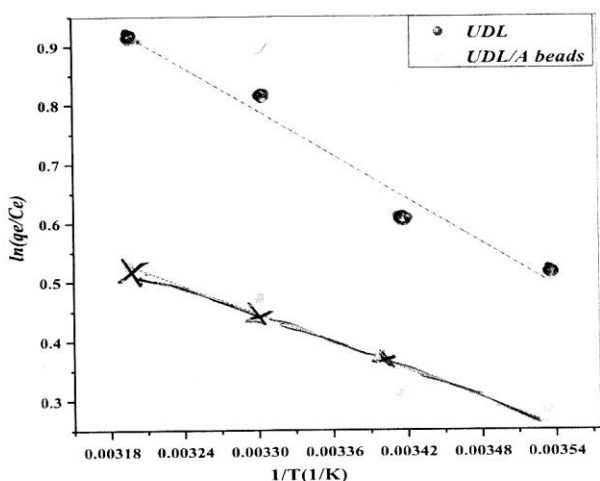


Fig. 4. Van't Hoff plot for the adsorption of CV onto UDL and UDL/A beads.

drop within the solution. This method leads to the formation of millimetric-diameter size. Mixture of beads and calcium chloride was left at magnetic agitation for 10 h to insure the maturation of beads. After maturation, beads were filtered and washed several times with distilled water to eliminate the excess of calcium chloride and negative test was confirmed by AgNO_3 . At the end, the pH of washing water was measured; it was between 6.5 and 7. Finally the beads were dried at room temperature one day to obtain clean and dried UDL/A beads which were used in CV adsorption experiments.

2.2. Characterization of UDL and UDL/A

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of the adsorbent was carried out in KBr pellets in the range of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ with using FTIR 8400S Shimadzu having a standard mid-IR DTGS detector.

Isoelectric point (pH_{PZC}) was examined by using the method described by Nandi [27]. Initially 50 mL of distilled water was adjusted to pH_i from 2 to 12 using 0.1 M HCl or NaOH. 0.5 g of adsorbent was added to each solution. Mixtures were agitated during 48 h at temperature of $24\text{ }^\circ\text{C}$ and the final pH of the solutions (pH_f) was measured. The isoelectric point was determined by plotting $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ versus pH_i .

2.3. Study of batch adsorption

Effect of pH from 2 to 11, temperature from 10 to $40\text{ }^\circ\text{C}$ and initial CV concentration C_0 from 30 to 150 mg/L were studied. The initial pH was adjusted by adding drops of NaOH or HCl (0.1 M). An amount of UDL or UDL/A beads was added in volume of CV solution and agitated with a speed of 150 rpm. After 10, 15, 20 min... of contact time, 1 mL of solution was taken and centrifuged. The residual adsorbate concentrations were determined using a UV-1700 UV spectrophotometer at 590 nm.

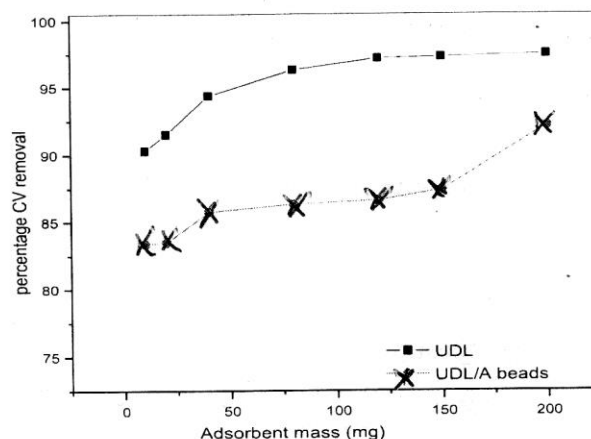


Fig. 5. Effect of adsorbent dosage on removal of CV onto UDL and UDL/A ($C_0 = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V = 10\text{ mL}$, $T = 23 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, contact time = 6 h).

The quantity of adsorbate removed was derived from their initial and final concentrations in the liquid phases and calculated as:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \tag{1}$$

Equilibrium isotherms were studied using initial concentration of 20 to 1500 mg/L, temperature of $24\text{ }^\circ\text{C}$ and at $\text{pH} = 6.6$. The quantity of removal CV at equilibrium, q_e (mg/g) was calculated by:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \tag{2}$$

C_0 , C_t and C_e (mg/L) are the liquid-phase concentrations of CV at initial, at time t and at equilibrium respectively. V (mL) is the volume of the solution and m is the weight of adsorbent (g).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of UDL and UDL/A

Isoelectric points of adsorbents were shown in Fig. 1. They are 9.2 and 8.91 respectively for UDL powder and UDL/A beads. The pH_{PZC} values indicate that the surface of UDL and UDL/A beads are basic.

FTIR spectra analysis (Fig. 2) was carried out in order to gives information about the nature of various functional groups present on the surface of UDL and UDL/A beads. In the spectrum, the highest peak was appeared in the region between 3200 and 3400 cm^{-1} indicates the presence of hydroxyl ($-\text{OH}$), amine ($-\text{NH}$) and ($-\text{COOH}$) groups of the biomass [28]. The band at 2927 and 2853 cm^{-1} indicates the C—H stretching vibration of CH_2 and CH_3 respectively. The strong peak which appeared at 1642 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration of carboxyl group ($-\text{C}=\text{O}$), the band at $1101\text{--}1075\text{ cm}^{-1}$ indicate the (C—H) stretching vibration of carboxylic acid and alcohols and the peak between the range of 623 cm^{-1} indicating aromatic compounds

Table 1 Thermodynamic parameters for CV adsorption onto UDL and UDL/A beads.

T (K)	UDL powder			UDL/A beads		
	ΔH^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^0 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^0 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ·mol ⁻¹)
283			-1.178			-0.622
293	10.30	40.56	-1.584	6.54	25.31	-0.875
303			-1.989			-1.128
313			-2.395			-1.382

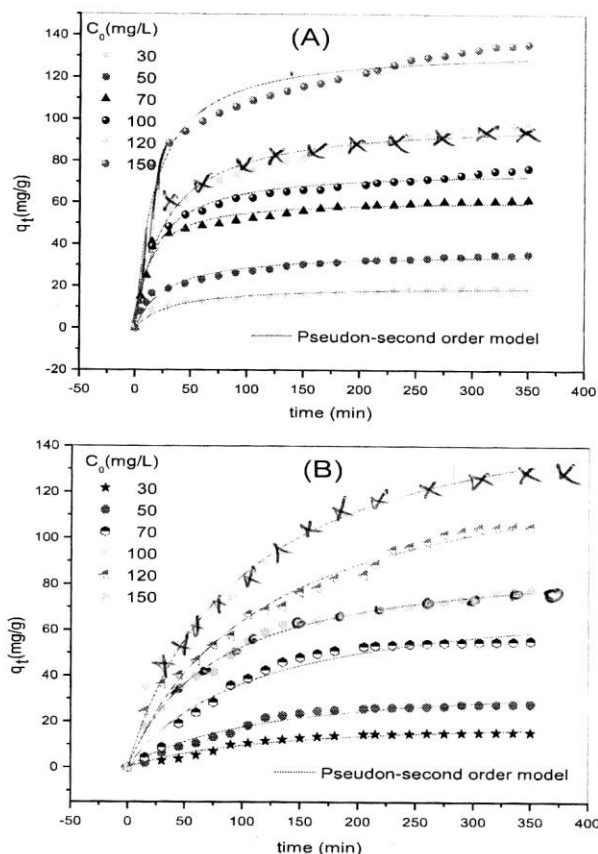


Fig. 6. Effect of initial concentration on removal of CV onto (A) UDL and (B) UDL/A beads ($m = 10 \text{ mg}$, $V = 10 \text{ mL}$, $T = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, contact time = 6 h).

of alkanes. Other peaks can also be seen in regions between 871 cm^{-1} and 709 cm^{-1} and 1423 cm^{-1} which all correspond to organic, aromatic compounds and also derivations of these compounds including polyphenols, alcohol or terpenoids, proteins and organic acids in plant [29].

3.2. Effect of solution pH onto adsorption

pH of the solution is a very important parameter. It can change the load of adsorbent surface, degree of dissociation of the functional groups of adsorbent [27] and ionization of adsorbate [30]. Fig. 3 shows the quantity of CV fixed onto UDL and UDL/A beads. The amount of CV increased from 38 to 80 mg/g and from 30 to 74 mg/g with increasing of pH from 2 to 11 respectively for UDL and UDL/A beads. CV adsorption

increased then reached a plateau at pH 7 and remained constant up to pH 11. The points of zero charge (pH_{PZC}) were found to be 9.2 and 8.91 for UDL and UDL/A beads respectively. Surface charge of UDL and UDL/A beads are positive for all pH of solution below 8.91 and 9.2 respectively. At $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ values, the surface of UDL and UDL/A anion attractors due to the excess of H^+ cations which cause electrostatic repulsion between CV molecules and adsorbent surfaces. On the other hand, for UDL/A beads, excess of H^+ protonates the carboxylate groups of alginate, forms a positively charged double layer at the surface, repels the CV molecules from the active sites and decreases the quantity of adsorbed CV [21].

In basic medium, the number of H^+ ions decreases, thus making the process more favorable [31]. High adsorption capacity of CV onto adsorbents is due to the strong electrostatic interaction between the positively charged CV ions and the more negatively surface charged of adsorbents ($\text{pH}_{\text{sol}} > \text{pH}_{\text{PZC}}$). It may be due also to chemical reaction between the surface adsorbents and dye. Same results have been founded by other researchers [30,32,33].

3.3. Temperature effect and thermodynamic data

The temperature is another important parameter in adsorption process. It has two major effects: it increases the diffusion rate of adsorbate molecules through the outer boundary layer within the pores of the adsorbent particles, causing the reduction of the viscosity of the solution and it increases the solubility of the adsorbate [34]. Effect of temperature on CV adsorption onto adsorbents showed that the amount of CV onto adsorbents increased from 150.60 to 201.71 mg/g and from 144.10 to 178.71 mg/g respectively for UDL and UDL/A beads with increasing temperature from 10 to 40 °C. This result showed that CV adsorption process is endothermic in nature. The enhancement in adsorption may be due to increase of the mobility of the dye molecules with an increase in their kinetic energy and enhanced rate of intraparticle diffusion of the dye.

Thermodynamic parameters Gibbs's free energy change ΔG° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), enthalpy change ΔH° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) and entropy change ΔS° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) were calculated using equations below (Eqs. (3) and (4)).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \tag{3}$$

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{4}$$

q_e is the quantity of CV (mg/g) adsorbed, C_e (mg/L) is the concentration at equilibrium, R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T (K) is the adsorption temperature.

ΔS° and ΔH° were determined from the intercept and slope of plot $\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right)$ against $1/T$ (Fig. 4) and the values are given in Table 1 from

Table 2
Pseudo-first and pseudo-second order parameters for adsorption of CV onto UDL and UDL/A beads.

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$	Pseudo-first order			Pseudo-second order			
		$q_{e,cal}$	k_1	R^2	$q_{e,cal}$	k_2	R^2	
UDL	30	19.52	17.92	0.0204	0.883	20.56	$14.2 \cdot 10^{-4}$	0.959
	50	35.46	33.005	0.0204	0.913	36.90	$9.70 \cdot 10^{-4}$	0.974
	70	61.41	57.80	0.1001	0.948	61.92	0.00317	0.977
	100	76.70	69.85	0.034	0.921	76.50	$6.95 \cdot 10^{-4}$	0.981
	120	97.88	87.54	0.030	0.880	100.03	$4.67 \cdot 10^{-4}$	0.962
	150	137.87	123.36	0.050	0.886	135.16	$5.64 \cdot 10^{-4}$	0.958
UDL/A beads	30	15.32	16.68	0.0087	0.978	22.75	$3.20 \cdot 10^{-4}$	0.998
	50	27.72	29.74	0.0090	0.982	40.14	$1.92 \cdot 10^{-4}$	0.977
	70	55.50	59.03	0.0098	0.983	78.34	$1.11 \cdot 10^{-4}$	0.969
	100	67.65	60.74	0.0211	0.898	94.07	$1.36 \cdot 10^{-4}$	0.993
	120	85.20	83.80	0.0108	0.944	143.66	$5.64 \cdot 10^{-4}$	0.985
	150	121.75	138.94	0.0061	0.969	168.94	$5.86 \cdot 10^{-4}$	0.987

k_1 (1/min) 10^3 , k_2 (g/mg·min) 10^3 , q_e (exp, cal) (mg/g).

which we see negative Gibbs's free energy and positive enthalpy ΔH° indicating that the adsorption of CV onto UDL and UDL/A beads is spontaneous and endothermic. The same results were found by Adeela Kanwalin et al., and other researchers [7,33] in adsorption of CV onto clay/MnFe₂O₄ composite. The positive value of entropy change showed an increase in randomness at the adsorbate-solution interface during adsorption process [35].

3.4. Effect of adsorbent mass on the process

In this study seven different adsorbent mass (10, 20, 40, 80, 120, 150, 200 mg) were studied to show the variation of the amount removal of Crystal Violet by UDL and UDL/A. It was observed in Fig. 5 that the quantity of CV onto adsorbents decreased from 200.5 to 9.9 mg/g and 170.3 to 9.4 mg/g for UDL and UDL/A beads respectively with increasing adsorbent mass from 10 to 200 mg. Contrariwise, the percentage of dye removal increases from 91.5 to 97.5% and 83.5 to 92.2% for UDL and UDL/A respectively. This is due to increase of adsorbent surface area and presence of more adsorption sites when the adsorbent mass increases.

3.5. Effect of stirring time and initial concentration

Contact time and CV initial concentration variation in the process were investigated from 30 to 150 mg/L and showed in Fig. 6(A) and (B) respectively for UDL and UDL/A beads. The CV dye adsorption onto UDL and UDL/A beads occurred in two distinct phases. The first and

Table 3

Intraparticle diffusion parameters for adsorption of CV onto UDL and UDL/A beads.

C ₀	UDL				UDL/A beads			
	Step1		Step2		Step1		Step2	
	K _{id}	R ²	K _{id}	R ²	K _{id}	R ²	K _{id}	R ²
30	1.819	0.972	0.733	0.993	1.187	0.929	0.246	0.941
50	4.122	0.979	1.650	0.995	2.169	0.945	0.504	0.939
70	9.832	0.884	1.609	0.995	4.474	0.948	0.559	0.961
100	8.270	0.965	1.683	0.976	3.717	0.903	2.523	0.987
120	4.738	0.997	2.876	0.997	4.748	0.978	3.383	0.939
150	4.883	0.991	3.371	0.995	6.260	0.995	5.810	0.853

C (mg·L⁻¹), K_{id} (mg·g⁻¹·min^{-0.5}).

rapid one, adsorption is due to the highly available adsorption sites. The second slow phase adsorption is due to the saturation of binding sites and dye ions occupy the remaining vacant sites slowly. The amount of crystal violet adsorbed increased gradually with initial concentration from 19.5 to 137.8 mg/g and 15.3 to 121.8 mg/g for UDL and UDL/A beads respectively with the increase in CV concentrations from 30 to 150 mg/L and the equilibrium times were attained rapidly for the weak concentrations conversely to the high ones. This effect is due to the available adsorption sites with little amount of CV dye molecules at low concentration. The elevated adsorption capacity at elevated initial concentration is due to the presence of important driving forces generated by concentration gradient [36]. For adsorption of CV on UDL, the curves show high affinity adsorbent-adsorbate and equilibrium time was quickly attained compared to the adsorption of CV onto UDL/A beads. Fig. 6(A) and (B), showed that for the equal initial concentration, the quantity of CV dye fixed onto UDL powder is higher than that adsorbed onto UDL/A beads for all initial studied concentrations. The rapid adsorption of CV on UDL is likely owing to the presence of negative sites on the adsorbent surface and also to binding with carboxyl and hydroxyl groups of the cellulose, hemicellulose and lignin [37] so more available sites for adsorption of positively CV ions which let rapid adsorption and short equilibrium time. On UDL/A beads, the slow adsorption might be owing to the difficult access to the active sites. At first the CV ions are fixed on the surface of adsorbent before entering progressively in the inner surface of the beads, so more time is needed.

To understand kinetics two models are used: 1) the pseudo-first order kinetic model proposed by Lagergren [38] for solid/liquid adsorption process and can be described by the following equation:

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \tag{5}$$

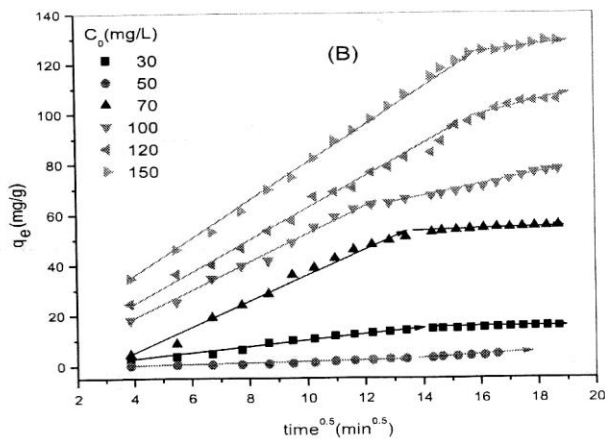
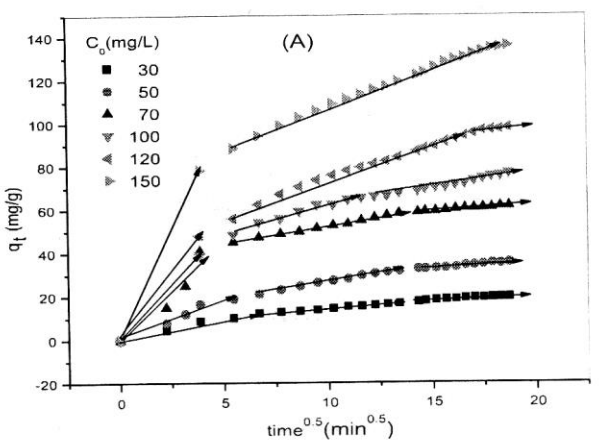


Fig. 7. Weber and Morris intra-particle diffusion plot for the removal of CV by: (A) UDL and (B) UDL/A beads (m = 10 mg, V = 10 mL, T = 23 ± 1 °C, contact time = 6 h).

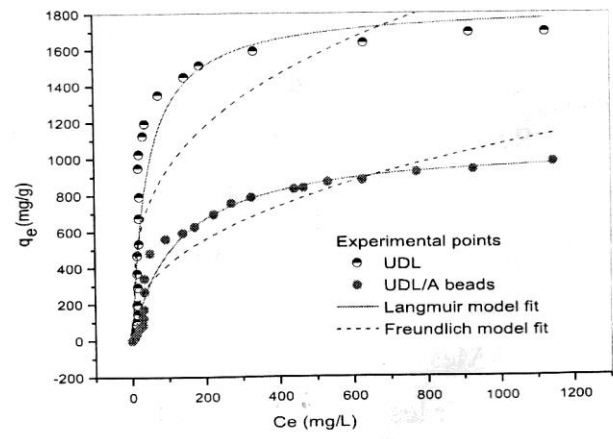


Fig. 8. Langmuir and Freundlich isotherm plots for the adsorption of CV onto UDL and UDL/A beads.

Table 4
Langmuir and Freundlich isotherm parameters for adsorption of CV onto adsorbents.

	Langmuir			Freundlich		
	q _{max}	K _L	R ²	K _F	1/n	R ²
UDL	1790	0.024	0.836	229.58	3.3	0.642
UDL/A beads	1107	0.008	0.954	43.68	2.04	0.908

q_{max} (mg·g⁻¹), K_L (L·mg⁻¹), K_F (mg/g) (L·mg⁻¹)^{1/n}.

and 2) the pseudo-second order kinetic model which can be expressed as [39]:

$$q_t = \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

q_e and q_t are the quantities of adsorbate per unit mass of adsorbent (mg/g) at equilibrium and at time t respectively, k₁ (1/min) is the rate constant of pseudo-first order adsorption and k₂ (g/mg·min) is the rate constant for the second-order kinetic model.

Kinetic parameters founded by plotting qt versus t using Eqs. (5) and (6) are showed in Table 2. The high correlation coefficient (R²) values showed that adsorptions of CV onto UDL and UDL/A beads followed pseudo-second order kinetic. Moreover the values of q_{e,exp} are reasonably similar to q_{e,cal}. Similar results are founded by other researcher [7,40,41].

3.6. Mechanism

The CV molecules may be transported toward the solids by intraparticle diffusion. This possibility was exploited by using equation proposed by Weber and Morris [42], which can be expressed as:

$$q_t = q_i * t^{0.5} + C \quad (7)$$

Eq. (7) is an empirical equation where q_t varies proportionally with t^{0.5} instead with t, k_i is the speed of intraparticle diffusion in mg/g min^{0.5} founded by plotting q_t versus t^{0.5}. Fig. 7(A) and (B) shows that the plots are not linear. Three parts are observed. The first one can be attributed to the instantaneous or external surface adsorption, the second to intraparticle diffusion and the third part is attributed to the equilibrium stage for which the intraparticle diffusion slows down due to the extremely low adsorbate concentration in the solution. Fig. 7(A) and (B) also showed the linear lines of the second and the third stages did not pass through the origin. It shows that intraparticle diffusion was not the only rate limiting mechanism in the adsorption process. Some other mechanism along with intraparticle diffusion is also involved [25].

The results of plots are given in Table 3 from which we can see that the low values of R² confirm that the intraparticle diffusion is not the only rate-limiting. It may be concluded that surface adsorption and

intraparticle diffusion were simultaneously operating when the CV ions and adsorbent interacted [43].

3.7. Study of adsorption isotherms

Adsorption isotherm models are important in order to depict the process of adsorption. The data of adsorption isotherm models are also important to determine the adsorption capacity, describe the surface properties and affinity adsorbent-adsorbate. Fig. 8 shows isotherms of the adsorption of Crystal Violet onto UDL and UDL/A beads. It can be seen from the curves that at lower concentrations affinities adsorbent-adsorbate are very high especially for UDL powder. The adsorbed quantities increase with increasing equilibrium concentrations until reach plateau.

Non-linear forms of Langmuir and Freundlich isotherm model were used in this study to fit the experimental data and obtain conclusive information on adsorption.

The Langmuir [44] isotherm is an empirical model supposes monolayer adsorption onto adsorbent surface with a finite number of uniform adsorption sites. This isotherm model is expressed as:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L q_{max}} \quad (8)$$

The Freundlich [45] isotherm supposes adsorption on heterogeneous surfaces. This model isotherm is expressed using the following equation:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

C_e is the equilibrium dye concentration in solution (mg·L⁻¹), q_{max} is the monolayer capacity of the adsorbent (mg·g⁻¹), q_e the equilibrium dye concentration (mg·g⁻¹), K_L is the Langmuir constant (L·mg⁻¹), k_F (mg·g⁻¹) and 1/n are the Freundlich constants characteristic of the system, indicators of adsorption capacity and adsorption intensity, respectively.

The Langmuir and Freundlich adsorption isotherm constants for CV adsorption onto UDL and UDL/A beads are presented in Table 4. The R² values obtained from the adsorption models clearly indicates that the Langmuir model provides the best fit for the adsorption of CV onto UDL powder and UDL/A beads. The obtained Langmuir parameters indicate that the equilibrium experimental adsorption capacities of Crystal Violet are in excellent agreement with experimental adsorption capacities. Consequently Langmuir model best describes the adsorption of CV onto the two adsorbents and dye molecules can be adsorbed in monolayer coverage, without any dye-dye interactions [46]. The maximum adsorption capacities are 1790 and 1107 mg/g for UDL powder and UDL/A beads respectively which are very effective and very promising compared with other adsorbents for CV adsorption described in Table 5.

4. Conclusion

Low cost and very effective adsorbents UDL and UDL/A beads resulting from the *Urtica dioica* biomass were successfully prepared. They are found as excellent adsorbents for the removal of Crystal Violet from aqueous solutions. The adsorption increases with increasing the initial dye concentration, the adsorbent dosage, the pH and the temperature. The kinetic studies showed that UDL and UDL/A have high affinity toward dye. It rapidly adsorbed cationic dye pollutant and achieved 95% removal in short time. The adsorption process followed pseudo-second order kinetic models with a maximum adsorption capacity of 136 mg/g. Thermodynamic analysis suggests that the removal of CV from wastewater onto UDL and UDL/A is spontaneous and endothermic in nature. Langmuir and Freundlich adsorption models were used to fit the experimental data and it was found that isotherm fitted well to the Langmuir

Table 5
Comparison of monolayer adsorption of CV onto various adsorbents.

Adsorbents	Maximum monolayer adsorption capacities (mg/g)	References
<i>Urtica dioica</i> leaves powder	1790	This study
<i>Urtica dioica</i> leaves/calcium alginate beads	1107	This study
Potato peels- <i>Solanum tuberosum</i>	555	[47]
<i>Typha latifolia</i> activated carbon/chitosan composite	12.50	[48]
Water hyacinth (<i>Eichhornia crassipes</i>)	322.58	[49]
Magnetic zeolite synthesized from fly ash and magnetite nanoparticles	0.971	[50]
Alginate/acid activated bentonite composite beads	665.30	[33]
Agricultural waste (sugar can stalks)	18.70	[51]
Mango stone biocomposite	352.79	[52]

isotherm model. The maximum adsorption capacity of CV onto UDL and UDL/A was found to be 1790 and 1107 mg·g⁻¹ respectively. The results from this study show that the prepared adsorbents are very cheap, very effective, ecological and very promising toward environment.

References

- [1] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Adsorption of acid dye onto organo-bentonite, *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 138–144.
- [2] J. Ma, D. Huang, J. Zou, L. Li, Y. Kong, S. Komarneni, Adsorption of methylene blue and orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel, *J. Porous Mater.* 22 (2015) 301–311.
- [3] Haq Nawaz Bhatti, Asma Jabeen, Munawar Iqbal, Saima Noreen, Zuberha Naseem, Adsorptive behavior of rice bran-based composites for malachite green dye: isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Mol. Ther.* (2017) <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.033>.
- [4] A. Adak, M. Bandyopadhyay, A. Pal, Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina, *Sep. Purif. Technol.* 44 (2005) 139–199.
- [5] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, V.K. Gupta, Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *J. Colloid Interface Sci.* 343 (2010) 463–473.
- [6] J.G. Flores-Garnica, L. Morales-Barrera, G. Pineda-Camacho, E. Cristiani-Urbina, Biosorption of Ni (II) from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds, *Bioresour. Technol.* 136 (2013) 635–643.
- [7] Adeela Kanwal, Haq Nawaz Bhatti, Munawar Iqbal, Saima Noreen, Basic dye adsorption onto clay/MnFe₂O₄ composite: a mechanistic study, *Water Environ. Res.* 89 (2017) 301–311.
- [8] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 70–80.
- [9] L. Sun, D. Chen, S. Wan, Z. Yu, Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids, *Bioresour. Technol.* 198 (2015) 300–308.
- [10] G. Li, W. Zhu, C. Zhang, S. Zhang, L. Liu, L. Zhu, W. Zhao, Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar, *Bioresour. Technol.* 206 (2016) 16–22.
- [11] Saima Noreen, Haq Nawaz Bhatti, Mohammad Zuber, Muhammad Zahid, Muhammad Asgher, Removal of actacid orange-RL dye using biocomposites: modeling studies, *Pol. J. Environ. Stud.* 26 (2017) 2125–2134.
- [12] Haq Nawaz Bhatti, Javeria Hayat, Munawar Iqbal, Saima Noreen, Sadia Nawaz, Biocomposite application for the phosphate ions removal in aqueous medium, *J. Mater. Res. Technol.* 7 (2018) 300–307.
- [13] D. Kratochvíl, B. Volesky, Advances in the biosorption of heavy metals, *Trends Biotechnol.* 16 (1998) 291–300.
- [14] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2004) 38–70.
- [15] Sh. Sohrabnezhad, A. Seifi, The green synthesis of Ag/ZnO in montmorillonite with enhanced photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 386 (2016) 33–40.
- [16] M.A.G. Maobe, R.M. Nyarango, Fourier transformer intra-red spectrophotometer analysis of *Urtica dioica* medicinal herb used for the treatment of diabetes, malaria and pneumonia in Kisii region, south west Kenya, *World Sci. J.* 21 (2013) 1128–1135.
- [17] G.L. Tilford, Edible and Medicinal Plants of the West, Mountain Press Pub., Missoula, Montana, 1997, ISBN 0-87842-359-1 ISBN.
- [18] O. Krystofova, V. Adam, P. Babula, J. Zehnalek, M. Beklova, L. Havel, R. Kizek, Effects of various doses of selenite on stinging nettle (*Urtica dioica* L.), *Int. J. Environ. Res. Public Health* 7 (2010) 3804–3815.
- [19] A. Lamharrar, A. Idlimam, Md. Kouhila, Lamya Lahnine, Hind Mouhanni, Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of *Urtica dioica* leaves, *Eur. Sci. J.* 12 (2016) 376, <https://doi.org/10.19044/esj.2016.v12n24>.
- [20] A.S. Ozcan, A. Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* 276 (2004) 39–46.
- [21] K.W. Jung, Brian Hyun Choi, Min-jin Hwang, Tae-Un Jeong, Kyu-Hong Ahn, 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 (2016) 185–195.
- [22] L. Ai, M. Li, L. Li, Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: kinetics, isotherms, and thermodynamics, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3475–3483.
- [23] L. Shengfang, Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly (acrylic acid-acrylamidemethacrylate) and amylose, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 2197–2202.
- [24] A. Benhouria, M.A. Islam, H. Zaghoulane-Boudiaf, M. Boutahala, B.H. Hameed, Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, *Chem. Eng. J.* 270 (2015) 621–630.
- [25] N. Belhouchat, H. Zaghoulane-Boudiaf, C. Viseras, Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 9–15.
- [26] Amina Aichour, Hassina Zaghoulane-Boudiaf, César Viseras Iborra, Manuel Sanchez Polo, Bioadsorbent beads prepared from activated biomass/alginate for enhanced removal of cationic dye from water medium: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Mol. Liq.* 256 (2018) 533–540.
- [27] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 387–395.
- [28] Priyanka Tiwari, Mahesh Chandra Vishwakarma, Sushil Kumar Joshi, Harish Sharma, Narendra Singh Bhandari, Adsorption of Pb (II), Cu (II), and Zn (II) ions onto *Urtica dioica* leaves (UDL) as a low cost adsorbent: equilibrium and thermodynamic studies, *Modern Chem.* 5 (2017) 11–18.
- [29] Fazlzadeh Mehdi, Rahmani Kourosh, Zarei Ahmad, Abdoilazadeh Hossein, Nasiri Fakhraddin, Khosravi Rasoul, A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions, *Adv. Powder Technol.* 28 (2016) 122–130.
- [30] M. Imamoglu, O. Tekir, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination* 228 (2009) 108–113.
- [31] V. Sabna, G. Thampi Santosh, S. Chandrakaran, Adsorption of crystal violet onto functionalised multi-walled carbon nanotubes: equilibrium and kinetic studies, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 134 (2015) 390–397.
- [32] E. Yavuz, G. Bayramoglu, M.Y. Arica, B.F. Senkal, Preparation of poly (acrylic-acid) containing core-shell type resin for removal of basic dyes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2009) 699–1997.
- [33] Oladipo Akeem Adeyemi, Gazi Mustafa, 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 (2014) 43–52.
- [34] M.H. Karoglu, M. Dogan, M. Alkan, Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, *Desalination* 256 (2010) 154–165.
- [35] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.C.H. Mitropoulos, Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: equilibrium, reuse and thermodynamic approach, *Chem. Eng. J.* 189 (2012) 148–159.
- [36] J.M. Salman, V.O. Njoku, B.H. Hameed, Batch and fixed-bed adsorption of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 33–40.
- [37] A. Bhatnagar, A.K. Minocha, M. Sillanpää, Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent, *Biochem. Eng. J.* 48 (2010) 181–186.
- [38] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten Adsorption gelöster stoffe, *Kongl. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (4) (1898) 1–39.
- [39] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [40] K.L. Tan, B.H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 74 (2017) 25–48.
- [41] C. Mahamadi, Kinetic modeling of methylene blue and crystal violet dyes adsorption on alginate-fixed water hyacinth in single and binary systems, *Am. J. Anal. Chem.* 4 (2013) 17–24.
- [42] W. Weber, J. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–60.
- [43] A. El Nemr, Abdelwahab Ola, El-Sikaily Amany, Khaled Azza, Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 102–110.
- [44] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [45] H.M.F. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, U.K., 1926.
- [46] S. Bentahar, A. Lacherai, A. Dbik, N. Elmessaoudi, M. Elkhomri, Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies of removal of crystal violet by adsorption onto natural clay, *Iran. J. Energy Environ.* 6 (2015) 260–268.
- [47] S. Lairimi, K. El Mahtal, Y. Miyah, K. Tanji, S. Guissi, S. Boumchita, F. Zerrouq, The adsorption of crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): equilibrium and kinetic studies, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 3252–3261.
- [48] H. Jayasanthi Kumari, P. Krishnamoorthy, T.K. Arumugam, S. Radhakrishnan, D. Vasudevan, An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/chitosan composite: a novel low cost adsorbent, *Int. J. Biol. Macromol.* 96 (2017) 324–333.
- [49] Rajeswari Kulkarni, T. Revanth, Anirudh Acharya, Prasad Bhat, Removal of crystal violet dye from aqueous solution using water hyacinth: equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Resour. Efficient Technol.* 3 (2017) 71–77.
- [50] S. Amodu Olusola, V. Ojumu Tunde, Ntwampe Seteno, Ayanda Olushola, Rapid adsorption of crystal violet onto magnetic zeolite synthesized from fly ash and magnetite nanoparticles, *J. Encap. Ads. Sci.* 5 (2015) 191–203.
- [51] El Sayed Gamal, Mohammed Talaat, El Sayed Osama, Removal of basic dyes from aqueous solutions by sugar cane stalks, *Adv. Appl. Sci. Res.* 2 (2011) 283–290.
- [52] Sidra Shoukat, Haq Nawaz Bhatti, Munawar Iqbal, Saima Noreen, Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: a mechanistic study, *Microporous Mesoporous Mater.* 16 (2017) 1387–1811.

IV.7 Régénération des matériaux composites

Dans le traitement des eaux, la régénération des adsorbants est un facteur économique important pour ces procédés de traitement et une étape très importante à aborder afin de réduire le coût des procédés. Ce processus est focalisé sur le mécanisme de régénération d'adsorbants chargés de polluant, leur recyclage, et leur réutilisation afin de lutter contre la pollution secondaire (Monvisade et Siriphannon, 2009). Différentes méthodes de régénération ont été utilisées avec différents degrés de succès. Ces méthodes comprennent le lavage au solvant, le traitement thermique (augmentation de température), le traitement électrochimiques, le traitement chimique (changement de conditions chimiques, exemple jouer sur le pH), ... etc (Kulkarni et al., 2014). Très peu d'études sur les matériaux adsorbants ont montré leur réutilisabilité. Lors de ce travail, nous avons davantage mis l'accent sur la régénération des matériaux composites chargées en Crystal Violet et en 2,4-dichlorophénol, puisque les poudres sont beaucoup plus difficiles à régénérer à cause de leur dispersion dans la solution et de leur séparation compliquée de cette dernière. Pour cela nous avons étudié la régénération de l'ODTMA-Bent/A et $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ saturées avec le 2,4-DCP et saturées avec le CV et la régénération de l'UDL/A saturée avec du CV.

L'étude de la régénération a été réalisée immédiatement après l'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les composites avec les mêmes conditions que la cinétique d'adsorption de concentration initiale de 100 mg/L, de pH de 6.6 pour le CV et 5.4 pour le 2,4-DCP. Les expériences de désorption du 2,4-DCP ont été réalisées en utilisant l'éthanol comme agent de désorption et la désorption du CV a été examinée à l'aide de deux agents désorbants, l'eau distillée à pH = 3.09 (milieu acide) et une solution de mélange KCl 0.5 M, d'éthanol/eau distillée (50/50, V/V)). Les mélanges ont été ensuite agités à une température de $24 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant un temps égal au temps d'équilibre de l'adsorption. Après l'équilibre, les solutions ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à 590 et 284 nm pour le CV et le 2,4-DCP respectivement. Une fois que le colorant et le chlorophénol ont été désorbés, les composites ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée, séchées à l'air puis réutilisés pour l'adsorption à nouveau. Ces expériences ont été évaluée en procédant à six cycles successifs d'adsorption/désorption pour le 2,4-DCP et un seul cycle pour le CV et le pourcentage d'élimination (R%) a été calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$R = \frac{q_{des}}{q_{ads}} \times 100 \quad \text{Eq IV. 9}$$

Avec: q_{des} et q_{ads} sont les quantités désorbées et adsorbées du CV et du 2,4-DCP respectivement. Les résultats de la régénération du 2,4-DCP et du CV sont portés sur l'histogramme de la **Figure IV.20 (A et B)**.

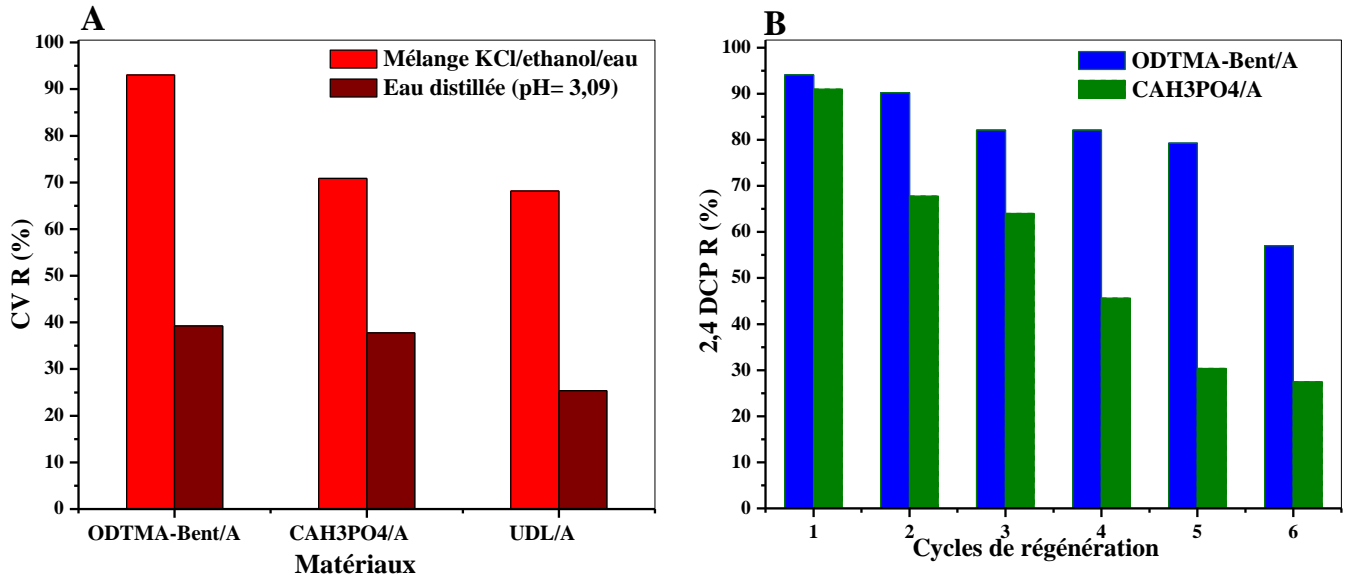


Figure IV.20: Cycles de régénération des matériaux composites en billes chargés en CV (A) et en 2,4-DCP (B).

Comme le montre dans la **Figure IV. 20 (B)**, nous observons une faible diminution du pourcentage d'élimination par l'ODTMA-Bent/A. Du premier au sixième cycle, le pourcentage éliminé du 2,4-DCP passe de 94.13 à 57.02%. Pour l'adsorbant CAH_3PO_4/A et le pourcentage du 2,4-DCP éliminé chute beaucoup plus après chaque nouvelle étape de désorption. Les pourcentages d'élimination du premier au sixième cycle adsorption/désorption sont de 91.01%, 67.81%, 64.01%, 45.64%, 30.39% et 27.48%. Ces résultats montrent que les billes issues de la bentonite organophile restent beaucoup plus efficaces après plusieurs cycles adsorption/désorption que le matériau synthétisé à partir de la pelure de citron. Ceci est du probablement à la grande stabilité de la bentonite organophile par rapport à la pelure de citron.

Les résultats de la régénération des matériaux chargés de CV (**Figure IV.20 (A)**), montrent que les pourcentages d'élimination du CV sont de 93.06%, 70.87% et 68.2% pour l'ODTMA-Bent/A, CAH_3PO_4/A et l'UDL/A respectivement en utilisant la solution de mélange KCl 0.5 M, d'éthanol/eau distillée (50/50, V/V) et de 39.25%, 37.76% et 25.36% sur les mêmes adsorbants en utilisant l'eau distillée à pH de 3.09.

D'après ses résultats, il ressort que la désorption du CV fixé sur les adsorbants est très difficile. Il n'a pas été possible de faire un deuxième cycle adsorption/désorption car au deuxième cycle nous avons remarqué une destruction partielle des billes.

On remarque que le matériau ODTMA-Bent/A reste le matériau le plus efficace dans les deux cas de désorption en milieu acide ou en milieu KCl/ethanol/eau.

IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement de biomatériaux vis-à-vis de l'adsorption de molécules organiques représentées par un colorant, le Crystal Violet (CV) et un chlorophénol, le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP). L'étude de l'adsorption du CV et du 2,4-DCP en fonction de différents paramètres qui influent sur le processus a montré que :

- Le pH de la solution est un facteur important et l'étude de cet effet (pH), a montré que le CV s'adsorbe mieux en milieu basique, tandis que le 2,4-DCP s'adsorbe mieux en milieu acide. Dans notre travail nous avons choisis le pH de la solution ($\text{pH} \approx 6$) pour lequel nous avons trouvé des résultats assez intéressants. De plus ce pH a été choisi, pour que l'on puisse se mettre dans les conditions réelles.
- le temps d'équilibre varie d'un processus à un autre. D'une manière générale, le temps d'équilibre des processus polluants sur les adsorbants non encapsulés est plus court que le temps d'équilibre des processus polluants sur les adsorbants encapsulés. De plus le temps d'équilibre pour les processus 2,4-DCP sur les bentonites organophiles est plus court que le temps d'équilibre du CV sur les mêmes matériaux.
- La concentration initiale joue un rôle important dans la diffusion de l'adsorbat en augmentant la force motrice des molécules. On a vu que la quantité adsorbée augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'étude de l'effet de la température a montré que tous les processus étaient spontanés avec un ΔG^0 négatif quelque soit la température, il a montré aussi que tous les processus sont endothermiques, une augmentation de la température fait augmenter la quantité adsorbée.
- L'étude de la cinétique de tous les procédés a montré que les cinétiques sont de pseudo-second ordre avec une implication de la diffusion intraparticulaire.

- Les isothermes d'adsorption suivent toutes le modèle de Langmuir avec une adsorption des molécules de CV et 2,4-DCP en monocouche sur des sites d'adsorption ayant la même énergie. Les capacités maximales d'adsorption des adsorbants trouvées par le modèle de Langmuir sont très importantes (voir les **Tableaux IV.12** et **IV.13**)

Tableau IV.12: Comparaison de la capacité d'adsorption de certains matériaux trouvés dans la littérature vis-à-vis des chlorophénols avec celles obtenues dans notre étude.

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Activated carbon from lemon peels	532.60	Cette étude
Composite octadecyltrimethylammonium Bentonite/Alginate	392.0	Cette étude
Octadecyltrimethylammonium-Bentonite	265.14	Cette étude
Hexadecyltrimethylammonium-Bentonite	255.53	Cette étude
Composite hexadecyltrimethylammonium-Bentonite/Alginate	185.0	Cette étude
Composite phenyltrimethylammonium-Bentonite/Alginate	142.0	Cette étude
Phenyltrimethylammonium-Bentonite	55.8	Cette étude
Granular activated carbon	250.0	Hamdaoui et al., 2007
Activated carbon fiber	370.0	Wang et al., 2007
Alginate/chitosan micro-shells	4.3	Ding et al., 2009
Octadecyldimethylbenzylammonium-Bentonite	281.8	Zhou et al., 2011
Bentonite-hexadecyltrimethylammonium	109.0	Xia et al., 2014
Bentonite-dioctadecyldimethylammonium	96.2	Dilek et al., 2017
Bamboo biochar-calcium sulphate	16.4	A. Hassan et al., 2016
Turkish Sweetgum Bark	8.2	Huang et al., 2015

Tableau IV.13: Comparaison de la capacité d'adsorption de certains matériaux trouvés dans la littérature vis-à-vis du Crystal Violet avec celles obtenues dans notre étude.

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Urtica Dioica leaves	1790	Cette étude
Composite Urtica Dioica leaves/Alginate	1107	Cette étude
Composite octadecyltrimethylammonium Bentonite/Alginate	788.75	Cette étude
Charbon activé par H ₃ PO ₄ et calciné à 600°C/Alginate	743.13	Cette étude
Composite pelure de citron activée /Alginate	516	Aichour et al., 2019
Composite bentonite activée/ Alginate	665.3	Oladipo et al., 2014
Composite Charbon actif synthétisé à partir de Typha latifolia /Chitosan	12.5	Jayasanth Kumari et al., 2017
Mango stone biocomposite	352.79	Shoukat et al., 2017
Potato peels-Solanum tuberosum	555	Lairini et al., 2017
Magnétique zéolite synthétisé à partir de fly ash et magnétites nanoparticules	0.97	Amodu Olusola et al., 2015

Chapitre V

Etude de l'élimination du CV par adsorption en continu

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

V.1 Introduction

Bien que les études d'adsorption en discontinue (batch) fournissent des informations très utiles pour l'étude du procédé, son application à un procédé de purification d'une eau usée industrielle nécessite une utilisation de colonnes à flux continu. Celle-ci permet de faire l'étude en temps réel et de traiter des volumes importants d'eaux usées. De plus c'est un procédé facile et moins onéreux (Auta et Hameed, 2014).

Dans les systèmes d'adsorption en continu, la concentration en phase liquide et sur la phase solide varie à la fois dans l'espace et dans le temps, ce qui rend la conception et l'optimisation des colonnes à lit fixe particulièrement difficiles s'il n'y avait pas de modèles d'approximation quantitative. De ce fait, le comportement dynamique d'une colonne à lit fixe est décrit en termes de profil de «concentration effluent-temps», ce que l'on appelle une courbe de rupture.

Une courbe de rupture typique est illustrée à la Figure V.1 et représente la relation entre les concentrations de polluants à la sortie et à l'entrée de la colonne en fonction du temps. La zone de transfert de matière est la surface du lit où se produit l'adsorption

Le fluide pénètre dans la colonne et circule à travers un lit qui ne contient pas encore de soluté de sorte que lorsqu'il entre en contact avec l'adsorbant, le soluté est rapidement retenu lors du premier contact. Le fluide quitte la colonne pratiquement sans ions de Crystal Violet. Lorsque le volume de fluide commence à traverser la colonne, une zone de transfert de matière commence à se définir qui varie de 0% de la concentration initiale, correspondant à l'adsorbant sans soluté, à 100% de la concentration initiale, correspondant à la saturation totale de celui-ci. De cette façon, lorsque le CV ne peut plus être retenu, il commence à apparaître dans le fluide qui sort de la colonne. Au moment où la concentration du CV dans l'effluent atteint une certaine valeur, qui correspond à un temps appelé « temps de service, t_r » permet de déterminer le volume d'effluent traité. A partir de là, 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. Lorsque l'adsorbant est complètement saturé dans la zone de transfert, les concentrations d'entrée et de sortie de l'effluent de la colonne sont les mêmes. D'un point de vue pratique, le moment auquel se produit la saturation, t_s , est établi lorsque la concentration dans l'effluent est supérieure à une valeur comprise entre 90% et 95% de la concentration initiale. L'obtention des paramètres caractéristiques des courbes de rupture sont nécessaires pour la conception optimale du processus, et sont également très utiles pour l'application du processus à l'échelle réelle.

V.2 Etude des courbes de rupture

Le comportement de l'adsorption du CV dans la colonne à lit fixe a été étudié pour les adsorbants UDL et UDL/A 1/1.

Toutes les expériences d'adsorption en continu ont été réalisées sur une colonne à lit fixe de 23 cm de hauteur et 1,9 cm de diamètre intérieur. Cette colonne est alimentée en utilisant une pompe péristaltique avec une solution préparée préalablement et stocké dans un réservoir de 10 L. La température de la colonne reste constante et est égale à $24 \pm 1^\circ\text{C}$.

Pour réaliser les expériences, une quantité d'UDL/A 1/1 billes ou UDL est introduite dans la colonne. La solution, préalablement préparée avec une concentration donnée de CV et de pH de la solution (sans ajustement de pH) est stockée dans un réservoir de 10 L. La colonne est alimentée en amont à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit donné. Les échantillons sont collectés en haut de la colonne à des temps choisis (5 à 10 mn). Ils sont alors analysés par la spectrophotométrie UVvis pour déterminer la concentration du CV à la sortie de la colonne en fonction du temps. Temps d'opération de la colonne sera déterminé lorsque la concentration du CV à la sortie (C_f) de la colonne est égale à sa concentration à l'entrée (C_0). Le tracé de C/C_0 en fonction du temps donne une courbe de percée du processus.

A partir de cette courbe, différents paramètres qui caractérisent le processus qui se déroule peuvent être déterminés : le volume d'effluent, V_t (mL), la quantité totale adsorbée q_{totale} (mg/g), la quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre $q_{e,\text{exp}}$ (mg/g), la quantité d'adsorbat passée dans la colonne pendant tout le temps de fonctionnement et le pourcentage de colorant éliminé. Toutes les équations qui ont permis de calculer

ces paramètres sont données dans le « **Chapitre II : Matériels et méthodes, section II.7.1** »

L'influence de la hauteur du lit fixe, du débit d'écoulement du colorant, de la concentration de ce dernier sur l'adsorption sont notamment examinés. Divers modèles mathématiques simples tels que les modèles de Thomas et Yoon et Nelson ont été étudiés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer les coefficients cinétiques.

V.3 Influence des variables d'adsorption en continu

V.3.1 Effet de la hauteur du lit (masse de l'adsorbant) sur la courbe de percée

L'effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée est étudié en laissant passer le colorant de concentration initiale constante s'écouler avec un débit constant en variant la hauteur du lit de 1.4, 2.4 et 3.2 cm pour l'UDL/A 1/1 et 5.6, 8.5 et 11.6 cm pour l'UDL. Les masses des adsorbants correspondantes sont respectivement 2, 3 et 4 g. Une solution de CV de concentration initiale égale à 100 mg/L est mise en contact avec l'adsorbant dans la colonne avec un débit de 2 mL/mn à un pH non ajusté qui est égale à 6.6 et une température ambiante de $24 \pm 1^\circ\text{C}$. L'évolution de la variation de C_f/C_0 en fonction du temps pour chaque hauteur est illustrée sur la **Figure V.1**.

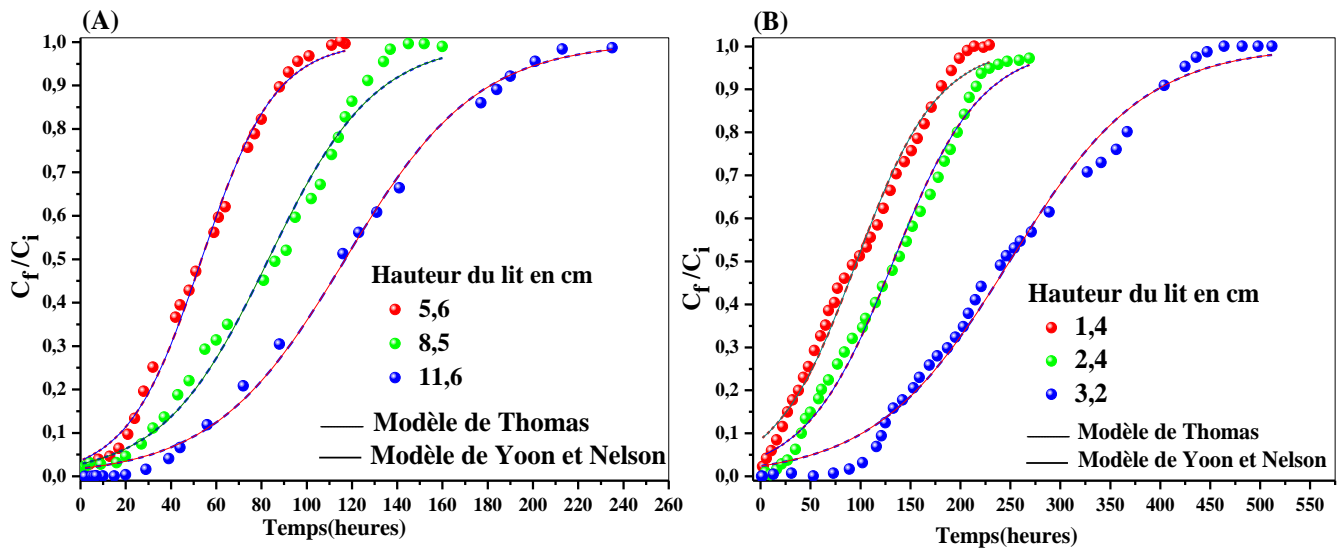


Figure V.1: Courbe de percée : étude de l'influence de la hauteur du lit sur l'adsorption du CV sur l'UDL (A) et l'UDL/A1/1 (B) ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $Q = 2 \text{ mL/mn}$, $\text{pH} = 6.6$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$).

À partir de la **Figure V.1** (A et B), on peut voir que l'allure des courbes de percée est sous forme de S associée à un adsorbant dont les particules ont de petits diamètres et des structures simples. L'allure de ces courbes de percée présente une première partie caractéristique d'une rétention où l'efficacité de l'adsorbant est maximale et la concentration à la sortie de la colonne en adsorbat (Crystal Violet) est nulle. Une deuxième partie qui caractérise l'instant où le CV commence à apparaître dans les effluents (fuite du CV dans la phase aqueuse de sortie) où la concentration du CV est mesurable mais elle est inférieure à C_i . La troisième partie de la courbe est caractéristique de la saturation du lit d'adsorbant, dans ce cas $C_f = C_i$.

On remarque que pour une même concentration de 100 mg/L et un débit d'alimentation constant de 2 mL/mn, l'augmentation de la hauteur du lit engendre une augmentation du temps de rupture, qui est de 7, 16 et 29 heures pour une hauteur respective du lit de 5.6 , 8.6 et 11.6 cm pour l'UDL et de 4 , 20 et 89 heures pour une hauteur respective du lit de 1.4 , 2.4 et 3.2 cm pour l'UDL/A1 /1. Ceci implique une plus grande durée de bon fonctionnement du lit fixe et une augmentation de la quantité adsorbée du CV. De même, le temps nécessaire pour atteindre la saturation de la colonne augmente à mesure que la hauteur du lit augmente. Ceci est dû au fait que lorsque la hauteur du lit augmente, le CV a plus de temps de contact avec les deux adsorbants ce qui se traduit par une efficacité élevée de l'élimination du CV dans la colonne. Des courbes de percée similaires ont été trouvées dans l'adsorption du BM sur les pelures de citron naturelles encapsulées dans l'alginate de calcium PCN/A 1/1 ([Aichour et al., 2018](#)), l'adsorption de vert de malachite VM et de bleu de méthylène BM sur le CAG à base de noyaux d'olive et CAG Organosorb 10 ([Benzekri et al., 2018](#)) et l'adsorption de l'acide bleu 29 AB29 et du bleu de méthylène sur les billes du composite bentonite-chitosane ([Benhouria et al., 2016](#)).

V.3.2 Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée

Le débit d'alimentation est un autre paramètre très important qui influe sur la capacité de l'adsorbant ([Han et al., 2006](#)). L'étude de son influence sur l'élimination du CV par l'UDL et UDL/A 1/1 a été réalisée en utilisant le dispositif précédent. La colonne a été remplie avec l'adsorbant UDL à une hauteur du lit de 11.6 cm et 3.2 cm pour l'UDL/A. L'expérience a été réalisée en faisant varier le débit d'alimentation de 2, 3 et 4 mL/mn avec une concentration initiale en CV de 100 mg/L. Les courbes de percée sont représentées sur la **Figure V.2** (A et B).

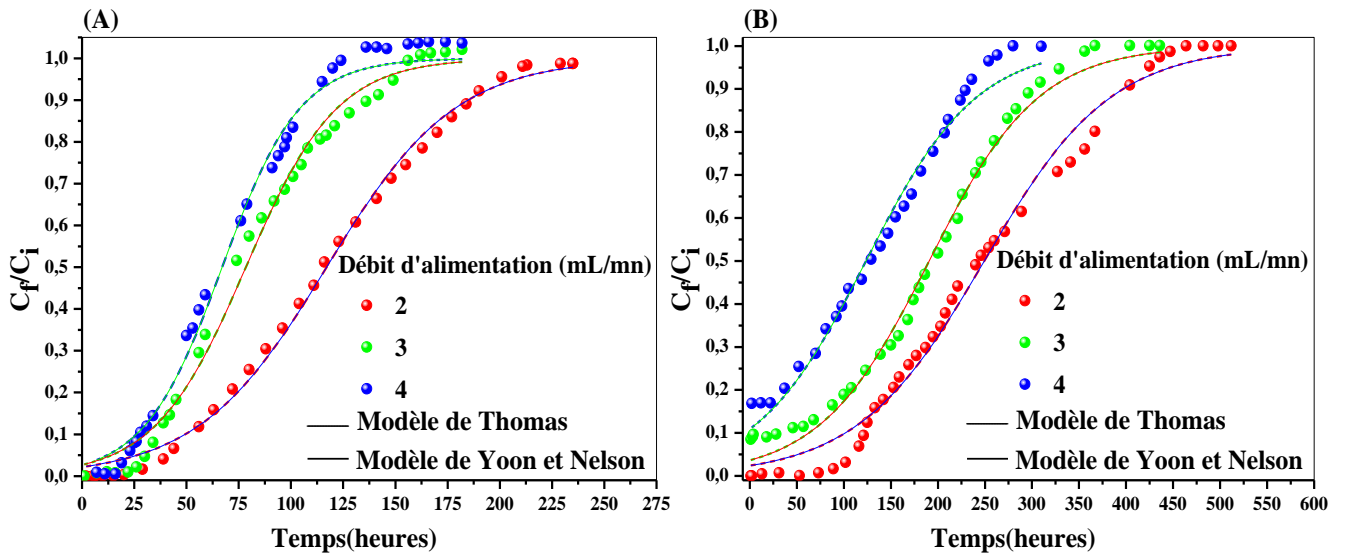


Figure V.2: Courbes de percée : étude de l'influence du débit d'alimentation sur l'adsorption du CV sur l'UDL (A) et l'UDL/A 1/1 (B) ($C_0 = 100$ mg/L, $H_{UDL} = 11.6$ cm, $H_{UDL/A\ 1/1} = 3.2$ cm, $pH = 6.6$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$).

Ces courbes (**Figure V.2, A et B**) montrent que pour le débit d'alimentation variant de 2, 3 et 4 mL/mn, le temps de rupture varie de 29, 22 et 15 heures pour l'UDL, et 91, 59 et 29 heures pour l'UDL/A 1/1. Ces résultats montrent que le temps de rupture est le plus élevé pour le débit le plus faible. Ceci veut dire que les adsorbants UDL et UDL/A 1/1 se saturent très rapidement pour les débits élevés, par contre ils disposent de plus de temps de contact avec la solution du CV pour les débits plus faibles. Ceci entraîne une plus grande diffusion des ions CV dans le lit des adsorbants ([Hasfalina et al., 2012](#)). En effet, lorsque le débit augmente de 2 à 4 mL/mn, la capacité d'adsorption du CV à l'équilibre diminue de 420.90 à 347.42 mg/g et de 747.30 à 492.84 mg/g pour l'UDL et UDL/A 1/1 respectivement. Donc les résultats obtenus montrent clairement que la capacité d'adsorption du CV sur l'UDL et le composite UDL/A 1/1 est inversement proportionnelle au débit d'alimentation. Cette évolution est en parfait accord avec celle observée par [Benzekri et al., 2018](#).

V.3.3 Influence de la concentration initiale du CV sur la courbe de percée

L'étude de l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption dynamique du colorant CV est présentée sur la **Figure V.3 (A et B)**. Cette étude a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales du CV de 50 à 150 mg/L. Les paramètres suivants sont maintenus constants : hauteur du lit de 11.6 cm pour l'UDL et 3.2 cm pour l'UDL/A 1/1, température ambiante de $24 \pm 1^\circ\text{C}$, un pH de solution du CV de 6.6 et un débit d'alimentation de 2 mL/mn.

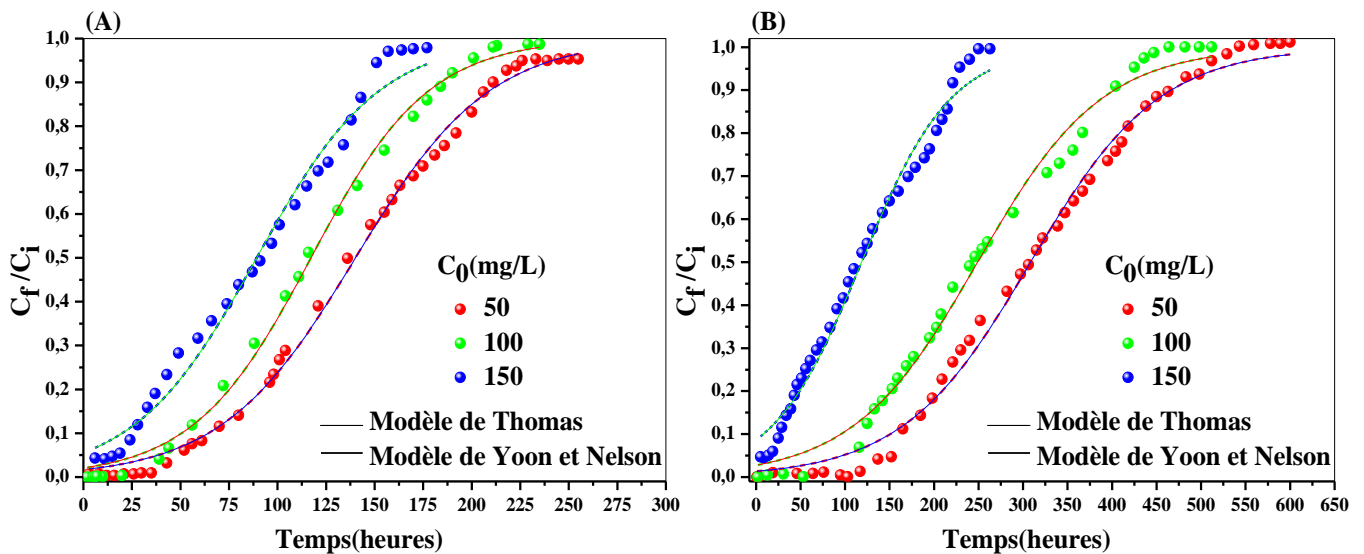


Figure V.3: Courbe de percée : étude de l'influence de la concentration initiale du CV sur l'adsorption pour l'UDL (A) et l'UDL/A 1/1 (B) ($Q = 2\text{mL}/\text{mn}$, $H_{\text{UDL}} = 11.6\text{ cm}$, $H_{\text{UDL/A } 1/1} = 3.2\text{ cm}$, $\text{pH} = 6.6$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$).

Les résultats de la **Figure V.3 (A et B)** montrent que l'augmentation de la concentration initiale influe fortement sur la saturation du lit et le temps de percée. Plus la concentration augmente plus l'adsorption est grande. Pour les faibles concentrations et pour une même hauteur du lit, les molécules de CV en faible quantité ont plus de chance de se fixer sur un site d'adsorption (plus de sites disponibles pour une faible concentration que pour une plus élevée) ce qui entraîne un pourcentage d'adsorption plus élevé.

Les données expérimentales des paramètres de la colonne ont été déterminées et ils sont donnés dans le **Tableau V.1**.

Tableau V.1: Paramètres expérimentaux de l'adsorption en lit fixe de CV sur l'UDL et leur composite UDL/A 1/1.

	C ₀	Q	H	m	t _e	V _{ef}	q _{tot}	q _{e,exp}	W _{tot}	R
<u>UDL</u>	100	2	5.6	2	117	14	582.17	291.08	1404	41.46
	100	2	8.5	3	160	19.2	1018.60	339.54	1920	53.05
	100	2	11.6	4	235	28.2	1683.62	420.90	2820	59.70
	100	2	11.6	4	235	28.2	1683.62	420.90	2820	59.70
	100	3	11.6	4	182	21.84	1548.22	387.05	2184	70.88
	100	4	11.6	4	167	20.04	1389.70	347.42	2004	69.34
	50	2	11.6	4	255	30.6	780.80	195.20	3060	25.51
	100	2	11.6	4	235	28.2	1266.92	316.72	2820	44.92
	150	2	11.6	4	177	21.24	1563.72	390.93	2124	73.62
	100	2	1.4	2	229	27.5	1112.14	556.07	2748	40.47
<u>UDL/A 1/1</u>	100	2	2.4	3	269	32.28	1714.02	571.34	3228	53.09
	100	2	3.2	4	512	61.44	2989.24	747.30	6144	48.65
	100	2	3.2	4	512	61.44	2989.24	747.30	6144	48.65
	100	3	3.2	4	436	78.5	2126.3	531.6	5232	40.64
	100	4	3.2	4	310	74.4	1971.4	492.84	3720	53
	50	2	3.2	4	600	72	1664.5	416.11	3600	46.23
	100	2	3.2	4	512	61.44	1856.6	464.14	6144	30.21
	150	2	3.2	4	263	31.6	2466.6	616.64	4734	52.10

C₀ (mg/L), Q (mL/mn), H (cm), m (g), t_e (heure), V_{ef} (L), q_{tot} (mg), q_{e,exp} (mg/g), W_{tot} (mg), R (%)

V.4 Modélisation des courbes de percée

Divers modèles mathématiques simples tels que les modèles de Thomas, Yoon et Nelson ont été développés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelques coefficients cinétiques. Ces deux modèles ont été utilisés dans cette étude pour décrire, prédire et estimer les données expérimentales obtenues à partir des études dynamiques réalisées sur le lit fixe. Les explications et les expressions linéaires de chaque modèle sont données dans le Chapitre II, nous rappelons leur équation ci-dessous:

Modèle de Thomas:
$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_{YN} * (\tau - t)]}$$
 Eq V. 1

Modèle de Yoon-Nelson:
$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{K_{Th} * q_0 * m}{Q}\right) - K_{Th} * C_0 * t\right]}$$
 Eq V. 2

Les résultats de la modélisation de l'adsorption dynamique du CV sur l'UDL et l'UDL/A 1/1 par régression non linéaire selon les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson sont représentés sur les **Figures V.1 (A et B), V.2 (A et B), V.3 (A et B)** et

les différents paramètres de ces deux modèles pour les différentes conditions opératoires utilisées sont consignés dans les **Tableaux V.2** et **V.3** ci-dessous.

Tableau V.2: Paramètres du modèle de Thomas pour l'adsorption du Crystal Violet sur l'UDL et l'UDL/A 1/1 en lit fixe.

	C_o	Q	H	m	K_{Th}	q_0	R^2
<u>UDL</u>	100	2	5.6	2	0.0102	321	0.995
	100	2	8.5	3	0.0071	332.4	0.990
	100	2	11.6	4	0.0057	351.6	0.996
	100	2	11.6	4	0.0054	351.6	0.996
	100	3	11.6	4	0.0076	532.8	0.990
	100	4	11.6	4	0.0089	402.6	0.991
	50	2	11.6	4	0.0096	210	0.997
	100	2	11.6	4	0.0055	351.6	0.997
	150	2	11.6	4	0.0035	401.4	0.985
	<u>UDL/A 1/1</u>	100	2	1.4	2	0.0038	796.8
100		2	2.4	3	0.0024	996.6	0.989
100		2	3.2	4	0.0041	288.6	0.986
100		2	3.2	4	0.0024	747.6	0.989
100		3	3.2	4	0.0028	858	0.991
100		4	3.2	4	0.0028	741	0.983
50		2	3.2	4	0.0046	462.6	0.994
100		2	3.2	4	0.0023	533.4	0.990
150		2	3.2	4	0.0022	746.4	0.985

C_o (mg/L), Q (mL/mn), H(cm), m(g), K_{Th} (mL/mg.mn), q_0 (mg/g), R (%)

Les données expérimentales sont bien décrites avec les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson avec des coefficients de corrélations pratiquement les mêmes pour toutes les conditions opératoires et sont supérieurs à **0.90**.

Pour le modèle de Thomas, il apparaît clairement d'après le **Tableau V.2** que l'augmentation de la hauteur du lit et de la concentration augmentent les capacités d'adsorption et réduisent les constantes d'adsorption (K_{Th}). Par contre l'augmentation du débit d'alimentation réduit les capacités d'adsorption et augmentent les constantes K_{Th} .

D'après les résultats trouvés par le modèle de Yoon-Nelson (**Tableau V.3**), les valeurs du temps τ augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit et diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale et du débit d'alimentation. Par contre, les valeurs de K_{YN} augmentent dans le même sens que le débit et la concentration

initiale du CV et dans le sens inverse de la hauteur du lit. Des tendances similaires ont été observées par [Benhouria, 2016](#) concernant l'adsorption de BM et de l'AB 29 en lit fixe sur le composite bentonite-chitosane et par [Aichour, 2019](#) pour l'adsorption du BM sur le PCN/A 1/1 en continu.

Tableau V.3: Paramètres du modèle de Yoon et Nelson pour l'adsorption du Crystal Violet sur l'UDL et l'UDL/A 1/1 en lit fixe.

	C ₀	Q	H	m	K _{YN}	τ	R ²
<u>UDL</u>	100	2	5.6	2	10.2.10 ⁻⁴	3210.6	0.995
	100	2	8.5	3	7.00.10 ⁻⁴	4986.0	0.990
	100	2	11.6	4	5.67.10 ⁻⁴	7020.0	0.996
	100	2	11.6	4	5.33.10 ⁻⁴	7026.0	0.996
	100	3	11.6	4	7.67.10 ⁻⁴	4707.0	0.990
	100	4	11.6	4	9.00.10 ⁻⁴	4023.6	0.991
	50	2	11.6	4	4.83.10 ⁻⁴	8408.4	0.997
	100	2	11.6	4	5.50.10 ⁻⁴	7033.2	0.997
	150	2	11.6	4	5.33.10 ⁻⁴	5353.8	0.985
<u>UDL/A 1/1</u>	100	2	1.4	2	3.83.10 ⁻⁴	7971.6	0.989
	100	2	2.4	3	2.50.10 ⁻⁴	14954.4	0.989
	100	2	3.2	4	4.17.10 ⁻⁴	5772.6	0.986
	100	2	3.2	4	2.50.10 ⁻⁴	14954.4	0.989
	100	3	3.2	4	2.83.10 ⁻⁴	11439.6	0.991
	100	4	3.2	4	2.83.10 ⁻⁴	7408.8	0.983
	50	2	3.2	4	2.33.10 ⁻⁴	18507.6	0.994
	100	2	3.2	4	2.33.10 ⁻⁴	14932.8	0.990
	150	2	3.2	4	3.33.10 ⁻⁴	7112.4	0.985

C₀ (mg/L), Q (mL/mn), H(cm), m(g), K_{YN} (mn⁻¹), τ (mn), R (%)

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a été consacré au développement de nouveaux bioadsorbants régénérables, de faible coût, non polluants, biodégradables pour l'élimination de polluants organiques et inorganiques du milieu aqueux.

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 et celui de Melle Aichour Amina concernant la préparation de bioadsorbants et de biocomposites à partir des pelures de citron, de la bentonite et du charbon actif industriel pour l'élimination de colorants cationiques, dans ce travail nous avons préparé des bioadsorbants où nous avons traité l'argile et les pelures de citron différemment pour obtenir de nouvelles matrices adsorbantes. Nous avons également introduit une nouvelle biomasse qui est l'*Urtica Dioica* leaves ou feuilles d'ortie.

L'objectif principal était de valoriser ces matériaux naturels de récupération (la bentonite, les pelures de citron et l'*Urtica Dioica*) à travers une étude expérimentale permettant de connaître leur capacité d'élimination d'un colorant et d'un chlorophénol pris comme molécules modèles : le Crystal Violet (CV) et le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP). Ces deux molécules ont été choisies ainsi afin de représenter les polluants et les micropolluants pour simuler et se rapprocher beaucoup plus d'une eau réelle polluée par les rejets industriels.

L'efficacité de ces matériaux dans les processus de dépollution connaît un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée, car la récupération de ces matériaux sous forme de poudre ou petites particules chargés en polluant s'avère très difficile du fait de leur dispersion dans les effluents lors du traitement. La formulation de ces matériaux sous forme de billes permet de récupérer leur totalité et évite la formation de déchets secondaires. Donc leur encapsulation au sein d'un biopolymère pour formuler des billes, leur permet de pallier au problème de dispersion tout en conservant leurs propriétés d'adsorption. L'alginate est l'un des biopolymères qui a fait l'objet de nombreuses études, en raison de sa grande capacité à fixer une large gamme de polluants organique en solutions aqueuses. Les billes composites adsorbant/alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate dans le procédé d'adsorption.

Pour atteindre notre objectif, nous avons d'abord optimisé d'une part les propriétés adsorbantes des matériaux précurseurs qui sont: la bentonite organophile traitée par les trois

surfactants l'ODTMA, l'HDTMA et le PTABr, le charbon actif synthétisé à partir de la pelure de citron traitée avec l' H_3PO_4 , l' H_2SO_4 et le HCl et calciné à $600^\circ C$ et l'Urtica Dioica en étudiant l'élimination du Crystal Violet et du 2,4-dichlorophénol et d'autre part, nous avons synthétisé des matériaux composites par encapsulation dans un gel d'alginate tous les matériaux précurseurs cités précédemment. Ces derniers ont été testés dans l'élimination des mêmes polluants. L'étude de l'élimination du Crystal Violet et du 2,4 dichlorophénol a été effectuée en réacteur discontinu (batch), puis en lit fixe pour l'élimination du Crystal Violet par l'UDL et l'UDL/A 1/1.

Concernant l'adsorption en batch, l'influence du temps d'équilibre, de la concentration initiale des polluants, du pH de la solution, de la température et de la dose de l'adsorbant ont été étudiés. Pour l'étude de l'adsorption en lit fixe, l'influence de la hauteur du lit, du débit d'écoulement du Crystal Violet et de sa concentration initiale ont été examinés.

Il est clair que pour connaître correctement les bioadsorbants préparés, ils ont été soumis à différentes caractérisations telles que l'analyse élémentaire, les fonctions de la surface, les points isoélectriques, la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X et de l'IR ont montré que la préparation des bentonites organophiles est réussie par la présence des groupements chimiques propres aux tensioactifs sur les spectres IR et de nouveaux espacements basaux importants sur les spectres DRX. La formulation de billes composites est également bien acquise. Nous avons fait varier leur composition pour comprendre le rôle de chacun des constituants dans l'adsorption. Les billes sont sphériques avec un diamètre de l'ordre de 2.5 à 3 mm. L'observation par microscopie électronique à balayage montre une structure interne poreuse.

Les principaux résultats des tests d'adsorption en discontinu sont les suivants :

- 1- Les matériaux organophiles non encapsulés éliminent à 95% le 2,4-DCP et moins le CV avec un temps d'équilibre assez court.
- 2- Les matériaux organophiles encapsulés éliminent moins le 2,4-DCP et beaucoup plus le CV à travers la contribution de l'alginate. Néanmoins le temps d'équilibre reste important.
- 3- La variation de la composition des billes a montré que plus la quantité de matériau organophile dans les billes est grande et mieux est l'élimination du 2,4-DCP et moins est celle du CV. Ceci a permis de conclure un mécanisme d'adsorption.

Le 2,4-DCP qui porte un cycle aromatique s'adsorbe plus sur les matériaux organophiles par attraction organophile-organophile avec une efficacité similaire à celle des matériaux organophiles non encapsulés, tandis que le CV est adsorbé plus fortement par les billes puisqu'il s'adsorbe non seulement sur les matériaux organophiles mais aussi par échange ionique avec les contre-ions des sites carboxylate des billes qui proviennent de l'alginate.

- 4- La pelure de citron traitée avec l' H_3PO_4 puis calcinée à 600°C (CAH_3PO_4) a montré aussi une adsorption très favorable du CAH_3PO_4 , pratiquement du même ordre que celle des matériaux organophiles. Quant aux billes $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{Alginate}$, leur comportement vis-à-vis des deux polluants est le même que celui des matériaux organophiles. Meilleure adsorption sur des billes contenant plus de CAH_3PO_4 pour le CAH_3PO_4 et le phénomène inverse est observé pour le CV.
- 5- Les feuilles d'ortie (l'*Urtica Dioica* leaves), est un excellent adsorbant pour les colorants cationiques.
- 6- Le modèle de Langmuir était parfaitement adapté pour décrire tous nos résultats expérimentaux, ce qui a permis de donner les quantités maximums d'adsorption de tous nos adsorbants. Ces dernières sont rassemblées dans le tableau qui suit en les comparant à celles d'autres matériaux préparés au LGPC et à celles de matériaux trouvés dans la littérature récente

Adsorbents	Capacité maximum (mg/g)		Références
	<u>2,4DCP</u>	<u>CV</u>	
Octadecyltrimethylammonium-Bentonite/Alginate beads	392.0	788.75	Cette étude
Hexadecyltrimethylammonium-Bentonite/Alginate beads	185.0	589.9	Cette étude
Phenyltrimethylammonium-Bentonite/Alginate beads	142.0	594.22	Cette étude
Lemon peels activated by H_3PO_4 , calcined at 600°C /alginate beads	532.6	743.31	Cette étude
H_3PO_4 Activated carbon, calcined at 600°C non encapsulated	297.8	124.36	Cette étude
Octadecyldimethylbenzylammonium-Bentonite	265.14	221.5	Cette étude
Bentonite-hexadecyltrimethylammonium	255.53	160.6	Cette étude
Bentonite-dioctadecyldimethylammonium	96.2	--	[24]
Bamboo biochar-calcium sulphate	16.4	--	[44]
Turkish Sweetgum Bark	8.2	--	[25]
Bentonite-hexadecyltrimethylammonium	109.0	--	[43]
Activated carbon derived from moso bamboo	--	32.3	[31]
Guava seed activated carbon	--	276.2	[32]

D'après les résultats donnés sur le tableau précédent, il ressort que les composites éliminent plus les deux polluants.

Les cinétiques d'adsorption des deux polluants sur les différents adsorbants ont été étudiées pour différentes concentrations initiales. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend des adsorbants et de la molécule adsorbée.

Les adsorbants non encapsulés fixent le 2,4-DCP et le CV en un temps très court (20 mn), alors que la fixation par les adsorbants encapsulés se fait en un temps beaucoup plus long allant jusqu'à 3 jours pour le 2,4-DCP. 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 polluants au sein des billes est l'étape déterminant la vitesse aux temps courts.

D'autres parts :

- L'adsorption dépend du pH de la solution, avec une adsorption élevée de Crystal Violet dans le domaine de pH de 2 à 8 pour l'ODTMA-Bent/A 1/1 et $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 1/1 et à pH de 8 pour l'UDL/A 1/1. Une adsorption élevée du 2,4-dichlorophénol sur l'ODTMA-Bent/A 4/1 et $\text{CAH}_3\text{PO}_4/\text{A}$ 4/1 dans les milieux acides.
- L'étude thermodynamique a montré que le processus de d'adsorption du CV et du 2,4-DCP sur les matériaux composites choisis est spontané ($\Delta G^0 < 0$), endothermique ($\Delta H^0 > 0$) et que les molécules du CV et du 2,4-DCP restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution ($\Delta S^0 > 0$).
- La grande réutilisabilité de l'adsorption du CV et du 2,4-DCP par les matériaux composites a été démontrée par l'étude de la régénération.

Après les études approfondies de l'élimination du CV et du 2,4-DCP en mode discontinu, une étude de l'adsorption du CV en mode dynamique sur l'UDL et le composite UDL/A 1/1 a été menée afin de mieux évaluer les possibilités d'intégration de ces matériaux dans des colonnes à lit fixe de traitement des eaux.

- La réactivité de la colonne vis-à-vis du CV a montré une efficacité proche de celle en batch notamment pour une concentration importante.
- L'augmentation de la concentration initiale en CV, l'augmentation du lit d'adsorbant et les débits les plus faibles augmentent le temps de percé et donc permettent une grande efficacité de la colonne et donc une meilleure élimination du colorant.
- Les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson décrivent bien nos résultats expérimentaux.

A travers le travail effectué, la faisabilité d'un procédé basé sur l'utilisation des matériaux composites, renouvelables d'origine naturel pour l'élimination de colorants et de chlorophénols a été démontrée. L'adsorption sélective de composés de natures différentes permet d'envisager le traitement d'effluents complexes. Cependant, certains aspects doivent être intégrés pour valider ces matériaux et leurs usages dans le traitement des eaux. Pour cela nous proposons les perspectives suivantes:

- Faire des études avec ces matériaux composites dans des systèmes binaires ou ternaires
- L'utilisation de ces matériaux pour l'élimination d'autres polluants organiques comme les produits pharmaceutiques et inorganiques telle que les métaux lourds, et par la suite travailler sur une eau réelle provenant de l'industrie.
- Une étude sur la régénération des matériaux composites en mode continu apparaît importante pour optimiser le cycle de vie des matériaux.
- D'autres configurations des colonnes d'adsorption à lit fixe peuvent être envisagées notamment une mise en œuvre des supports en lit fluidisé.
- L'utilisation d'autres biopolymères que l'alginate présentant des propriétés mécaniques ou chimiques différentes permettrait d'adapter ou d'optimiser l'usage de ce type de matériaux à des applications ou à des effluents particuliers.

Références Bibliographiques

- A**bouTaleb, 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.
- Agulhon, P., Robitzer, M., Habas, J. P., Quignard, F., 2014.** Influence of both cation and alginate nature on the rheological behavior of transition metal alginate gels. *Carbohydr. Polym.* 112, 525-531.
- 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.
- Ahmed Hassan, Alamin., Lupong, Kaewsichan., 2016.** Equilibrium and kinetic studies of sorption of 2,4-dichlorophenol onto 2 mixtures: bamboo biochar plus calcium sulphate (BC) and hydroxyapatite plus bamboo biochar plus calcium sulphate (HBC), in a fluidized bed circulation column. *Polish J. Chem. Tech.* 18, 59-67.
- Ahmed, M. J., Dhedan, S. K., 2012.** Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural waste-derived activated carbons. *Fluid Phase Equilibria.* 317, 9-14.
- Aichour, Amina., Zaghouane-Boudiafa, Hassina., Ibbora, Cesar. Viseras., Polo, Manuel. Sanchez., 2018.** Bioadsorbent beads prepared from activated biomass/alginate for enhanced removal of cationic dye from water medium: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids.* 256, 533-540.
- Aichour, Amina., Zaghouane-Boudiafa, Hassina., Zukib, Fathiah. Binti. Mohamed., Aroua, Mohamed. Kheireddine. Ibbora, Cesar. Viseras., 2019.** Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and

column fixed bed adsorption processes of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7, 103409.

Amodu Olusola, S., Ojumu Tunde, V., Seteno, Ntwampe., Olushola, Ayanda., 2015. Rapid adsorption of crystal violet onto magnetic zeolite synthesized from fly ash and magnetite nanoparticles. *J. Encap. Ads. Sci.* 5, 191-203.

Anisuzzaman, S.M., Joseph, Collin. G., Krishnaiah, D., Bono, A., Suali, E., Abang, S., Fai, L.M., 2011. Removal of chlorinated phenol from aqueous media by guava seed (*Psidium guajava*) tailored activated carbon. *Water Resour. Ind.* 16, 29-36.

Arinjay, K., Shashi, K., Surendra. K., 2003. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: equilibrium and kinetics, *Carbon* 41, 3015-3025.

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

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., 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.

Bendou, S., 2009. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Thèse de Magister. Université de Boumerdes. Algérie.

Benhouria, Assia., 2015. Synthèses des composites smectites/biopolymères comme adsorbants des micropolluants: Caractérisation et modélisation. Thèse de Doctorat. Université de Sétif 1. Algérie.

- Benhouria, Assia., Md Azharul Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, B.H. Hameed, 2015.** Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. 270, 621-630.
- Benzekri, M. Benallou., Benderdouche, N., Bestani, B., Douara, N., Duclaux, L., 2018.** Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes. *J. Mater. Environ. Sci.* 9, 272-284.
- Besson, G., Decarreau, A., Manceau, A., Sanz, J., Suquet, H., 1990.** Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie. Paris.
- Bhuwan, Chandra. Joshi., Minky, Mukhija., Ajudia, Nath. Kalia., 2014.** Pharmacognostical review of *Urtica dioica* L. *International Journal of Green Pharmacy*. 8(4), 201-209.
- Bierhalz, A.C.K., Silva, M.A., Braga, M.E.M., Sousa, H.J.C., Kieckbusch, T.G., 2014.** Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. *LWT-Food Sci. Technol.* 57, 494-501.
- Boeglin, Jean-claude., 2001.** Propriétés des eaux naturelles. *Technique de l'ingénieur, traité environnement*. G1 110.
- Boehm, H.P., 2002.** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*. 40, 145-149.
- Bougar, Nadia., Belkacem Kourmi, Zahira., 2015.** Contribution à la caractérisation physico-chimique et anti-bactérienne de l'extrait de la plante *urtica dioica* L (ortie dioïque), Mémoire de Master. Université de Khemis Miliana. Algérie.
- Boyd, G., Adamson, A., Myers Jr, L., 1947.** The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics1. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2836-2848.

Brown, M. A., Deviti, S.C., 1993. Predicting azo dye toxicity. Critical review in environ. Sc and Techn. 12(3), 405-414.

Caillère, S., Henin, S., Rautureau, M., 1982. Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114. Paris.

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.

Chu, W., Kwan, C. Y., Chan, K. H., Kam, S. R., 2005. Kinetics modeling and reaction pathway of 2, 4-dichlorophenol transformation by photo-fenton-like oxydation. J. Hazard. Mater. 121, 119-126.

Collier, H., Chesher, G.B.,1956. Identification of 5-hydroxy tryptamine in the stinging nettle (*Urtica dioica*). Pharmacology/chemotherapy. 186-9.

Contreras Iglesias, S., 2002. Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone. Thèse de Doctorat. Université de Barcelone. Espagne.

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., Badot, P.M., 2007. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté.

Crini, G., Badot, P.M., 2008. Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Progress in Polymer Science. 33, 399-447.

- D**as, B., Dutta, S., Nayak, A.K., Nanda, U., 2014. Zinc alginate-carboxymethyl cashew gum microbeads for prolonged drug release: Development and optimization. *Int. J. Biol. Macromol.* 70, 506-515.
- Dawood, S., Tushar Kanti, S., 2012.** Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res.* 46, 1933-1946.
- Derafa, Garmia., Zaghouane-Boudiaf, H., Viseras, Ibbora. César., 2018.** Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calcium alginate for removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous medium. *Int. J. Biol. Macromol.* 115, 257-265.
- Dilek, Y., Keskin, F., Demirak, A., 2017.** Biosorption of 2,4 dichlorophenol onto Turkish Sweetgum Bark in a Batch System: Equilibrium and Kinetic Study. *Acta Chim. Slov.* 64, 237-247.
- Ding, Yang., Zhao, Yi., Tao, Xia., Zheng, Yan. Zhen., Chen, Jian. Feng., 2009.** Assembled alginate/chitosan micro-shells for removal of organic pollutants. *Polymer*, 50, 2841-2846.
- Djaberi, L., 1996.** Mécanismes de la pollution vulnérabilité des eaux de la Seybouse, origine géologiques, industrielles, agricoles et urbaines. Thèse de Doctorat d'Etat. Université d'Annaba. Algérie.
- Djebri, Nassima., Boukhalfa, Nadia., Boutahala, Mokhtar., Hauchard, Didier., Chelali, Nacer-Eddine., Kahoul, Abdelkrim., 2017.** Calcium alginate-organobentonite-activated carbon composite beads as a highly effective adsorbent for bisphenol A and 2,4,5-trichlorophenol: kinetics and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment.* 83, 294-305.
- 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.

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.

Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., Darragi, F., 2012. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 403, 69-78.

Fazlzadeh, Mehdi., Rahmani, Kourosh., Zarei, Ahmad., Abdoallahzadeh,

Hossein., Nasiri, Fakhraddin., Khosravi, Rasoul, 2016. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr (VI) from aqueous solutions. Adv. Powder Technol. 28, 122-130.

Fontaine, Luc., 2010. *Urtica dioica*, Guide de production sous régie biologique. Bibliothèque et Archives nationales du Québec.

Freundlich, H.M.F. 1906, Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry. 57, 385-470.

Freundlich, H.M.F., 1926. Colloid and Capillary Chemistry. Methuen. London. uk.

Fu, H.Y., Chen, S.J., Chen, R.F., Ding, W.H., Kuo- Huang, L.L., Huang, N., 2006. Identification of oxalic acid and tartaric acid as major persistent pain inducing toxins in the stinging hair of the nettle extract (*Urtica thunbergiana*). Ann Bot. 98, 57- 65.

Gomri, Fatima., 2010. Synthèse et caractérisation d'argiles cationiques et

anioniques organophiles : élimination des chlorophénols. Thèse de Magister. Université de Sétif 1. Algérie.

Grasdalen, H., Larsen, B., and Smisrod, O. 1981. Studies of monomeric composition and sequence in alginate. *Carbohydr. Res.* 89, 179-191.

Grim, R.E.1968. Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications. *Clays. Amer. Min.*23, 863-875.

Gul, S., Demerci, B., Baser, K.H., Akpulat, H.A., Aksu, P., 2012. Chemical composition and in vitro cytotoxic, genotoxic effects of essential oil from *Urtica dioica* L. *Bul Environ Contum Toxicol.* 88, 66-71.

Guo, M., Weng, X., Wang, T., Chen, Z., 2017. Biosynthesized iron-based nanoparticles used as a heterogeneous catalyst for the removal of 2,4-dichlorophenol. *Sep. Purif. Technol.* 175, 222-228.

Gupta, S., Babu, B.V., 2009. Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chem. Eng. J.* 150, 352-365.

Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., 2007. Modelling of adsorption isotherms of

phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II: Models with more than two parameters. *J. Hazard. Mater.*, 147, 401-411.

Hameed, B.H., 2007. Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 307, 45-52.

Han, R., Zhang, J., Zou, W., Xiao, H.J., Shi, Hongmin, L., 2006. Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials.* 133, 262-268.

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.

Ho, Y. S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry. 34(5), 451-465.

Huang, L., Zhou, Y., Xiangquan, G., Zuliang, C., 2015. Simultaneous removal of 2,4- dichlorophenol and Pb (II) from aqueous solution using organoclays: Isotherm, kinetics and mechanism. J. Ind. Engin. Chem. 22, 280-287.

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.

Jayasantha Kumari, H., Krishnamoorthy, P., Arumugam, T.K.,

Radhakrishnand, S., Vasudevand, D., 2017. An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. Int. J. Biological Macromol., 96, 324-333.

Jeon, C., Park, K.H., 2005. Adsorption and desorption characteristics of mercury (III) ions using aminated chitosan bread. Water Res. 39, 3938-3944.

Jiang, Ming. quin., Wang, Qing. ping., Jin, Xiao. ying., Chen, Zu. liang., 2009. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. Hazardous Materials. 170, 332-339.

Juárez, G.A.P., Spasojevic, M., Faas, M.M., Devos, P., 2014. Immunological and technical considerations in application of alginate-based microencapsulation systems, Frontiers in bioengineering and biotechnology. 2, 26.

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.

Kaklamani, G., Cheneler, D., Grover, L.M., Adams, M.J., Bowen, J., 2014.

Mechanical properties of alginate hydrogels manufactured using external gelation. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 36, 135-142.

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.

Kristofova, O., Adam, V., Babula, P., Zehmalek, J., Beklova, M, Havel, L., 2010. Effects of various doses of selenite on stinging nettle (*Urtica dioica*). *Intr Environ Health Res Public Health.* 7, 3804-3815.

Kulkarni, S., Kaware, J., 2014. Regeneration and Recovery in Adsorption- a Review. *International Journal of Innovative Science, Engineering and Technology.* 1, 2348 -7968.

Kumar, R., Ahmad, R., 2011. Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). *Desalination.* 265, 112-118.

Lagaly, G., 1986. Interactions of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics.* 22, 43-51.

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

Lairini, S., El Mahtal, K., Miyah, Y., Tanji, K., Guissi, S., Boumchita, S., Zerrouq, F., 2017. The adsorption of crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): equilibrium and kinetic studies. *J. Mater. Environ Sci.,* 8, 3252-3261.

Langmuir, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 40, 1361-1403.

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.

Liu, Wei., Yang, Qi., Yang, Zhilin., Wang, Wenjing., 2016. Adsorption of 2,4-D on magnetic graphene and mechanism study. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 509, 367-375.

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.

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.

Madejova, J., Bujdak, J., Janek, M., Komadel, P., 1998. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A* 54, 1397-1406.

Matafonova, G., Shirapova, G., Zimmer, C., Giffhorn, F., Batoev, V., Kohring, G. W., 2006. Degradation of 2,4-dichlorophenol by *Bacillus* sp. isolated from an aeration pond in the Baikalsk pulp and paper mill (Russia). *International Biodeterioration and Biodegradation*. 58, 209-212.

Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V.K. 2010. Adsorption of hazardous crystal violet from wastewater by waste materials. *J. Colloid Interface Sci.* 343, 463-473.

Monferran, M. V., Echenique, J. R., Wunderlin, D. A., 2005. Degradation of chlorobenzenes by a strain of *Acidovorax avenae* isolated from a polluted aquifer. *Chemosphere*. 61, 98-106.

Monvisade, P., Siriphannon, P., 2009. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. *Applied Clay Science* .42, 427-431.

Moore, D .M., Renolds, R.C., 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford Univ. Press. New York, 332 p.

Morel, R., 1989. Les sols cultivés. Lavoisier, Tec. et Doc., Paris.

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.

N'guessan, Joachim. Krou., 2010. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse.

Noumeur, Sara. Raouia., 2008. Biodégradation du 2,4-dichlorophénol par le microbiote tellurique de la région de Hamla (Batna). Thèse de Magister. Université de Constantine. Algérie.

Obeid, Layaly., 2014. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Chimie organique. Thèse de Doctorat. Université de Pierre et Marie Curie. Paris VI.

Oladipo, Akeem. Adeyemi., Gazi, Mustafa.,2014. Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique. *Journal of Water Process Engineering*. 2, 43-53.

Onal, M., 2002. Determination of some physicochemical proprieties hexalamine reacted sodium bentonite. Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara. Series B. V. 48(2), 1-12.

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.

Pierre, le Cloirec., 2000. Adsorption en traitement de l'air. Techniques de l'Ingenieur, traite Environnement. G1 770-7.

Priyanka, Tiwari., Mahesh, Chandra., Vishwakarma, Sushil., Kumar, Joshi., Harish, Sharma., Narendra, Singh. Bhandari., 2017. Adsorption of Pb (II), Cu (II), and Zn (II) Ions onto Urtica Dioica leaves (UDL) as a low cost adsorbent: Equilibrium and Thermodynamic Studies. Modern Chemistry. 5, 11-18.

Purkait, M.K., Gusain, D.S., DasGupta, S., De, S., 2004. Adsorption behavior of chrysoidine dye on activated charcoal and its regeneration characteristics using different surfactants. Sep. Sien. Technol. 39 (10), 2419-2440.

Rafajlovska, V., Rizova, V., Djarmati , Z, Tsevic, V., Cvetkovl, L., 2001.

Contents of fatty acids in stinging nettle extract (Urtica dioica L) obtained with super critical carbon dioxid. Actafarm. 51, 45- 51.

Rafiee, A., Alimohammadian, M.H., Gazori, T., Riazi-rad, F., Fatemi, S.M.R., Parizadeh, A., Haririan, I., Havaskary, M. 2014. Comparison of chitosan, alginate and chitosan/alginate nanoparticles with respect to their size, stability, toxicity and transfection. Asian Pac. J. Trop. Dis. 4, 372-377.

Ramade, R., 2000. Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Ediscience international. Paris. France. 58-365.

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

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. Paris VI.

Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., 1998. Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Advances in colloid and Interface Science.* 76-77, 271-294.

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.

Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., Von Gunten, U., Wehrli, B., 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science.* 313(5790), 1072-1077.

Senthilkumar, S., Kalaamani, P. Subburaam, C. V., 2006. Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut. *J. Hazard. Mater.* 136, 800-808.

Shirsath, S.R., Shirsath, A.P., Patil, R., Naik, J. B., Gogate, P.R., Sonawane, S.H., 2013. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry.* 20(3), 914-923.

Shoukat, Sidra., Bhatti, Haq. Nawaz., Iqbal, Munawar., Noreen, Saima., 2017. Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: A mechanistic study. *Microporous Mesoporous Mater.* 16, 1387-1811.

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.

Smidsrod, O., 1974. Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 57, 263-274.

Tavlieva, M.P., Genieva, S. D., Georgieva, V.G., Vlaev, L.T., 2013. Kinetic study of brilliant green. adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science.* 409, 112-122.

Tufenkji, N., Elimelech, M., 2004. Deviation from the Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions. *Langmuir.* 20, 10818-10828.

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.

Wang, J.P., Feng, H.M., Yu, H.Q., 2007. Analysis of adsorption characteristics of 2,4- dichlorophenol solutions by activated carbon fiber. *J. Hazard. Mater.* 144, 200-207.

Weber, W.J., Morris, J.C., 1962. Water Pollution Symposium. Proc. Int. Conf. vol. 2, Pergamon, Oxford. 231-266.

Wetherlit, H., 1992. Evaluation of Urtica spices as potential sources of important nutrients. *Dev Food Sci.* 29, 15-25.

Wu, Guang-qian., Sun, Xin-yuan., Hui., Hui, Zhang, Xin., Yan, Jie., Zhang, Qi-sheng., 2013. Adsorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by

activated carbon derived from moso bamboo processing waste. Desalination and Water Treatment. 51, 4603-4612.

Xia, Ruan., Hong, Liu., Chia, Chang., Yuan, Yuan. Fan. Xian., 2014.

Preparation of organobentonite by a novel semidry-method and its adsorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution. Int. Biodet. Biodeg. 95, 212-218.

Xu, J., Sheng, T., Hu, Y., Baig, S.A., Lv, X., Xu, X., 2013. Adsorption-dechlorination of 2,4- dichlorophenol using two specified MWCNTs-stabilized Pd/Fe nanocomposites. Chem. Eng. J. 219, 162-173.

Zaghouane-Boudiaf, H., 2011. Preparation et caractérisation de matériaux à base d'argile Algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques. Thèse de Doctorat. Université de Sétif 1. Algeria.

Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., 2011. Preparation and characterization of organomontmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. Adv. Powder Technol. 22, 735-740.

Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., Tiar, C., Arab, L., Garin, F., 2011. Treatment of 2,4,5-trichlorophenol by MgAl-SDBS organo-layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. Chem. Eng. J., 173, 36-41.

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.

- Zain, N.N.M., Abu Bakar, N.K., Mohamad, S., 2015.** Cloud point extraction of 2,4-dichlorophenol from aqueous samples employing β -cyclodextrin. Sep. Sci. Technol. 51, 654-663.
- Zhou, Q., Xi, Y., He, H., Frost, R. L., 2007.** Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p-nitrophenol on HDTMA organoclay-implications for the removal of organic pollutants from water, Spectrochimica Acta Part A. 69, 835-841.
- Zhou, Y., Xiao-Yin, J., Hongfu, L., Zu-Liang, C., 2011.** Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater. Chem. Eng. J. 166, 176-183.
- Ziagova, M., Liakopoulou-Kyriakides, M., 2007.** Kinetics of 2,4-dichlorophenol and 4-Cl-mcresol degradation by Pseudomonas sp. Cultures in the presence of glucose. Chemosphere. 68 (5), 921-927.

Résumé

Les progrès scientifiques et technologiques ont fait exploser l'exploitation des ressources naturelles, provoquant une forte augmentation de la consommation de matières premières et une augmentation de la production de déchets. La gestion inadaptée des déchets a provoqué beaucoup de problèmes environnementaux, comme la génération de sous-produits à partir d'autres activités qui doivent être correctement gérées et la production d'effluents industriels hautement contaminés qui doivent être traités pour réduire leur niveau de pollution.

L'objectif principal de cette thèse est la préparation et l'utilisation de bioadsorbants activés chimiquement pour éliminer les polluants des eaux usées, en maximisant leur utilisation par leur régénération.

Les bioadsorbants ont été synthétisés à partir d'une bentonite algérienne, d'un charbon actif synthétisé à partir de la pelure de citron et des feuilles d'une plante sauvage qui est l'*Urtica Dioica* (orties). Ensuite ces différents précurseurs ont été encapsulés dans l'alginate de calcium pour donner des billes composites. Les bioadsorbants ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les fonctions de surface et les points isoélectriques ont été aussi étudiés. L'adsorption en mode batch a été réalisée en fonction des paramètres suivants: le temps de contact, la concentration initiale, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la température. La modélisation de la cinétique a révélé que le modèle de pseudo-second ordre décrit bien la cinétique d'adsorption du CV et du 2,4-DCP (deux molécules modèles). Le modèle de Langmuir décrit convenablement l'isotherme d'adsorption. L'adsorption du CV en lit fixe sur l'*Urtica Dioica* a été également étudiée en fonction de la hauteur du lit, le débit d'effluent et la concentration initiale du CV. Les données expérimentales ont été corrélées avec les modèles mathématiques de Thomson et Yoon-Nelson. Ces deux modèles ont été utilisés avec succès pour décrire les courbes de percée de l'adsorption. Les bioadsorbants ont montré une grande efficacité vis-à-vis des deux molécules avec un taux d'élimination de 98%.

Mots clés: Crystal Violet, 2,4-dichlorophénol, adsorption, bentonite, biomasse, alginate, composite.

Abstract

Scientific and technological advances have exploded the exploitation of natural resources, causing a sharp increase in the consumption of raw materials and an increase in the production of waste. Inadequate waste management has caused many environmental problems, such as the generation of by-products from other activities that must be properly managed and the production of highly contaminated industrial effluents that must be treated to reduce their pollution level.

The main objective of this thesis is the preparation and use of chemically activated bioadsorbents to remove pollutants from wastewater, maximizing their use through their regeneration.

The bioadsorbents have been synthesized from an Algerian bentonite, an activated carbon synthesized from citrus peel waste and the leaves of a wild plant which is *Urtica Dioica* (nettles). Then these different precursors were encapsulated in calcium alginate to give composite beads. The bioadsorbents have been characterized by infrared spectroscopy (IRTF), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Surface functions and isoelectric points were also studied. The adsorption in batch mode was carried out according to the following parameters: the contact time, the initial concentration, the pH of the solution, the adsorbent mass and the temperature. Kinetic modeling revealed that the pseudo-second-order model better describes the adsorption of CV and 2,4-DCP (two model molecules). The Langmuir model suitably described the adsorption isotherm.

Fixed-bed CV adsorption to *Urtica Dioica* was also studied as a function of bed height, effluent flow rate and initial CV concentration. The experimental data were correlated with the mathematics models of Thomson and Yoon-Nelson. These two models have been used successfully to describe breakthrough adsorption curves. The bioadsorbents have shown high efficiency with respect to the two molecules with an elimination rate of 98%.

Key words: Crystal Violet, 2,4-dichlorophenol, adsorption, bentonite, biomass, alginate, composite.

ملخص

أدى التقدم العلمي والتكنولوجي إلى تفجير استغلال الموارد الطبيعية، مما تسبب في زيادة حادة في استهلاك المواد الخام وزيادة إنتاج النفايات. تسببت الإدارة غير الكافية للنفايات في العديد من المشكلات البيئية، مثل توليد المنتجات الثانوية من الأنشطة الأخرى التي يجب إدارتها بشكل صحيح وإنتاج النفايات السائلة الصناعية شديدة التلوث التي يجب معالجتها لتقليل مستوى التلوث. الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو تحضير واستخدام مواد ماصة حيوية نشطة كيميائياً لإزالة الملوثات من مياه الصرف الصحي، وتعظيم استخدامها من خلال تجديدها.

تم تصنيع المواد الماصة الحيوية من بنتونايت جزائري، الكربون المنشط المحضر من قشور الليمون وأوراق نبات بري هو *Urtica Dioica* (نباتات الفراض أو الحرايق). تم تغليف هذه السلانف المختلفة في الجينات الكالسيوم لإعطاء حبيبات مركبة.

تم تحديد خصائص الممتزات المحضرة بعدة طرق: التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، الأشعة السينية (XRD) والمسح المجري الإلكتروني (SEM). تمت دراسة الامتزاز في وضعه المستمر عبر التحكم في العوامل التالية: مدة الامتزاز، التركيز الأولي، درجة حموضة المحلول، كتلة الممتزات ودرجة الحرارة. كشفت النمذجة الحركية أن نموذج pseudo-second-order يصف بشكل أفضل بشكل أفضل حركية الامتزاز. وصف نموذج Langmuir بشكل مناسب إمتزاز CV و 2,4-DCP.

تمت دراسة الامتزاز لـ *Urtica Dioica* على سرير ثابت القدرة الثابت وفقاً لمختلف عوامل النظام (ارتفاع السرير، سرعة التدفق والتركيز الأولي للممتز). ارتبطت البيانات التجريبية بالنماذج الرياضية لكل من طومسون ويون نيلسون استخدام هذين النموذجين بنجاح لوصف منحنيات اختراق البنفسج البلوري. أظهرت المواد الماصة الحيوية كفاءة كبيرة ضد كلا من الجزيئين بمعدل إزالة 98%.

الكلمات الرئيسية: البنفسج البلوري، 2,4- ثنائي كلوروفينول، الامتزاز، البنتونيت، الكتلة الحيوية، الجينات، المركب.