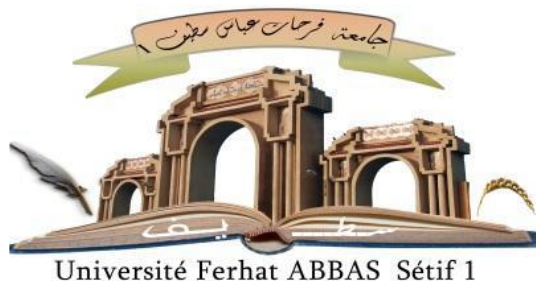


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés
Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES
Option: Génie Chimique

Par
DAAS Nihed

THÈME

**Synthèse et caractérisation de matériaux mésoporeux argileux et de
matériaux issus de résidus lignocellulosiques activés par des bases fortes
pour la dépollution des milieux aqueux**

Soutenue le 23/Juin/2022 devant le Jury:

BOUTAHALA	Mokhtar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ZAGHOUANE-BOUDIAF	Hassina	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
RIDA	Kamel	Professeur	Univ. Mohammed Seddik Benyahia - Jiell	Examineur
BOUREMMAD	Farida	Professeur	Univ. Mohammed Seddik Benyahia - Jiell	Examinatrice
REFFAS	Abdelbaki	Professeur	Univ. Mohammed Boudiaf – M'sila	Examineur
GUELLAL	Messaoud	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur

Remerciements

*Je remercie avant tout **Allah** qui m'a aidé à accomplir ce travail الحمد لله*

*Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance au **Pr. Hassina ZAGHOUE-BOUDIAF** pour son encadrement, sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention particulière et son soutien moral. Merci Madame !*

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC); c'est pourquoi je tiens à remercier son directeur, **Pr Messaoud GUELLAL (et Pr. Saci NACEF)** de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.*

*Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude au **Pr Mokhtar BOUTAHALA** qui me fait l'honneur de présider mon jury.*

*Je remercie **Pr Rida KAMEL, Pr Farida BOUREMED, Pr Abdelbaki REFFAS et Pr Messaoud GUELLAL** pour leur précieuse participation au jury en tant qu'examineurs.*

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire LGPC, chercheurs, techniciens, ingénieurs et étudiants avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, en agréable compagnie et à tous ceux et celles qui m'ont permis de près ou de loin de mener à bien ce travail.

Je ne pourrais terminer mes remerciements sans y associer toute ma famille qui m'a toujours apporté son soutien et son encouragement.

Merci à tous

Dédicaces

A vous Mama et Papa ,je ne saurai point vous remercier assez ..

A toi Hichem cher mari, ami et confident sans toi jamais je n'aurai réussi ..

A vous mes princesses les prunelles de mes yeux DALIA & YARA DJENNET vous étiez et vous serez ma source de force et de bonheur

A toi ma chère sœur Farah je n'oublierai jamais ce que tu as fait pour moi

A toi mon cher frère Mouley Idris bien que tu sois loin de nous tu as toujours été a mes cotés

A la mémoire de mes chers grands-parents

A toute ma famille et à tous ceux que j'aime

Je dédie ce travail

Nihed

LISTE DES FIGURES

	Titre de la figure	N° de page
Figure 1	Représentation cristallographique des feuillets.....	07
Figure 2	Les différents sites d'adsorption d'ions dans l'argile: les sites d'échange cationiques et les sites de bordures des feuillets.....	08
Figure 3	Principe du pontage et de l'intercalation	10
Figure 4	Processus de synthèse des PCHs	13
Figure 5	Fabrication d'alginate de sodium (calcium) à partir d'algues.....	16
Figure 6	Structure chimique de l'alginate	18
Figure 7	Gélification ionotropique de l'alginate.....	19
Figure 8	Schématisation de l'échange organophile.....	24
Figure 9	Effet du surfactant sur la courbure de la chaîne alkyl du surfactant.....	25
Figure 10	Modèle des interactions à l'interface tensioactif/silice proposé pour une synthèse en milieu basique (haut) et en milieu acide	25
Figure 11	Protocole expérimental de la synthèse des matériaux hétérostructurés.....	26
Figure 12	Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH.....	30
Figure 13	schéma de principe d'un MEB.....	31
Figure 14	Principe de fonctionnement de l'UV-vis.....	35
Figure 15	Les points isoélectriques des matériaux hétérostructurés (PCHs).....	44
Figure 16	Microscopie électronique à balayage des PCH-HCl et PCH-Cal.....	45
Figure 17	La diffraction des rayons X (DRX) des matériaux PCH-HCl.....	46
Figure 18	La diffraction des rayons X (DRX) des matériaux PCH-Cal.....	47
Figure 19	Isothermes adsorption-désorption de N ₂ à 77 K des matériaux PCHs.....	49
Figure 20	Distribution de la taille des pores des matériaux PCHs.....	50
Figure 21	Spectres infrarouges des PCH-Cal	51
Figure 22	Spectres infrarouges des PCH-HCl	52
Figure 23	Effet du pH sur l'adsorption du BM sur les PCH-1/20/150 HCl et PCH 1/20/150-Cal.....	56
Figure 24	Effet du pH sur l'adsorption du CV sur les PCH-HCl 1/20/150 et PCH-cal 1/20/150.....	57
Figure 25	Effet de la concentration en adsorbant pour l'adsorption du BM sur les PCHs.....	58

Figure 26	Effet de la concentration en adsorbant pour l'adsorption du CV sur les PCHs.....	58
Figure 27	Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM sur les PCHs.....	59
Figure 28	Représentation de l'équation de Van't Hoff de l'adsorption du CV sur PCH1/20/10-HCl et PCH1/20/10-Cal.....	61
Figure 29	Effet de la concetration initiale sur d'adsorption du BM sur les matériaux (A) PCH1/20/10-HCl et (B) PCH1/20/10-Cal.....	63
Figure 30	Modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du BM sur (A) PCH1/20/1s0HCl et (B) PCH1/20/10 Cal.....	65
Figure 31	Isothermes d'adsorption du BM sur les PCHs (A) : Effet du traitement (B et C) :Effet du rapport molaire.....	69
Figure 32	Isothermes d'adsorption du CV sur (A) :les PCH-HCl et (B) : les PCH-Cal..	70
Figure 33	Points isoélectriques des biomatériaux	73
Figure 34	Points isoélectriques des biomatériaux magnétiques.....	74
Figure 35	Isothermes adsorption-désorption de N ₂ à 77 K de quelques biomatériaux.	75
Figure 36	Spectres infrarouges des biomatériaux	77
Figure 37	Effet du pH sur l'adsorption du BM sur PC-NaOH et PC-KOH.....	79
Figure 38	Effet de la concentration initiale (temps de contact) du BM sur PC-NaOH et PC-KOH.....	80
Figure 39	Représentation graphique du modèle de la diffusion intra particulaire de la cinétique d'adsorption du BM sur PC-NaOH et PC-KOH.....	83
Figure 40	Fit du modèle de Langmuir de l'Isotherme d'adsorption du BM sur PC-NaOH , PC-KOH et PCN	84
Figure 41	Photos représentant les billes magnétiques de pelures de citron activées.....	86
Figure 42	Effet du pH sur l'adsorption du BM sur PC-M-A.....	87
Figure 43	Effet de la concentration initiale (temps de contact) du BM sur PC-M-A....	88
Figure 44	Représentation graphique du modèle de la diffusion intra particulaire de la cinétique d'adsorption du BM sur PC-M-A.....	89
Figure 45	Isothermes d'adsorption du BM sur les biomatériaux magnétiques	91

LISTE DES TABLEAUX

	Titre du tableau	N° de page
Tableau 1	Capacité d'adsorption de quelques bioadsorbants (adsorption du BM).	06
Tableau 2	Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids).....	22
Tableau 3	Les matériaux PCHs préparés et leurs dénominations.....	27
Tableau 4	Les biomatériaux préparés et leurs dénomination.....	29
Tableau 5	Points isoélectriques des matériaux PCHs	45
Tableau 6	Valeurs d001 des matériaux PCHs.....	48
Tableau 7	Mesure texturale des matériaux PCHs.....	50
Tableau 8	Les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et du Crystal violet.....	55
Tableau 9	Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption du BM sur les PCHs.....	60
Tableau 10	Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption du CV sur les PCHs.....	62
Tableau 11	Paramètres des modèles pseudo premier ordre et pseudo -second ordre de la cinétique d'adsorption du BM sur PCH1/20/10-Hcl et PCH1/20/10-Cal....	66
Tableau 12	Paramètres du modèle de la diffusion Intraparticulaire de l'adsorption du BM sur PCH1/20/10-HCl et PCH1/20/10-Cal.....	66
Tableau 13	Paramètres des modèles pseudo premier ordre et pseudo -second ordre de la cinétique d'adsorption du CV sur les PCHs a différents rapports molaires....	67
Tableau 14	Paramètres du modèle de la diffusion Intraparticulaire de l'adsorption du CV sur les PCHs	67
Tableau 15	Capacités d'adsorption du BM sur les PCHs.....	71
Tableau 16	Capacités d'adsorption du CV sur les PCHs.....	71
Tableau 17	Paramètres de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption du BM sur les PCHs	72
Tableau 18	Paramètres de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption du CV sur les PCHs.....	72
Tableau 19	Points isoélectrique des bioamatériaux.....	74
Tableau 20	Mesures texturales des bioamatériaux	76
Tableau 21	Paramètres des modèles pseudo premier ordre et Pseudo -second ordre de	

	l'adsorption du BM sur PC-NaOH et PC-KOH.....	81
Tableau 22	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM sur PC-NaOH et PC-KOH	82
Tableau 23	Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich et Toth de l'isotherme d'adsorption du BM sur PC-NaOH et PC-KOH	85
Tableau 24	Paramètres des modèles pseudo premier ordre et Pseudo -second ordre de l'adsorption du BM sur PC-M-A.....	90
Tableau 25	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de la cinétique de l'adsorption du BM sur la PC-M-A.....	90
Tableau 26	Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich del'isotherme d'adsorption du BM sur PC-M-A à différentes températures	92
Tableau 27	Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption du BM sur les bioamatériaux magnétiques.....	93
Tableau 28	Les quantités maximales adsorbées de BM ou CV par nos matériaux préparés.....	94
Tableau 29	Les quantités maximales adsorbées de BM ou CV par quelques biocomposites.....	94

SOMMAIRE

Titre		N° de Page
Liste des figures		i
Liste des tableaux.....		iv
Introduction générale		01
Chapitre I : Etude bibliographique		
I	Introduction.....	04
I.1	Les adsorbants	04
I.1.1	Le charbon actif.....	05
I.1.2	Les adsorbants issus des argiles.....	06
I.1.2.1	Les argiles.....	06
I.1.2.1.1	Propriétés de surface et de bordures des feuillets des argiles.....	07
I.1.2.1.2	Modification des argiles	09
I.1.2.2	Les argiles heterostructurées PCHs (Porous Clay Heterostructures)	10
I.1.2.2.1	Historique	10
I.1.2.2.2	Préparation des PCHs.....	12
I.1.2.2.3	Utilisation des PCHs.....	13
I.1.3	Les bioadsorbents.....	13
I.1.3.1	Définition des bioadsorbants.....	13
I.1.3.2	Modification des bioadsorbants par les procédés physico-chimiques.....	14
I. 2	Encapsulation des adsorbants : formulation de billes composites...	15
I. 2. 1	L'alginat.....	16
I.2.2	Structure chimique de l'alginat.....	17
I.2.3	Propriétés physico-chimiques de l'alginat.....	17
I.2.3.1	Solubilité de l'alginat.....	17
I.2.3.2	Gélification de l'alginat.....	18
I.3	Séparation magnétique.....	20

I.3.1	La Synthèse par coprécipitation	21
 Chapitre II : Matériels et méthodes 		
	Introduction.....	22
II. 1	Réactifs et matériaux précurseurs.....	22
II. 2	Synthèse des matériaux argileux hétérostructurés (PCHs).....	23
II.2.1	Purification de l'argile.....	23
II.2.2	Synthèse de l'argile organophile.....	23
II.2.3	Procédure de la synthèse des adsorbants PCHs.....	24
II.3	Préparation des matériaux issus de la biomasse.....	27
II.3.1	Traitement de la biomasse de par une base	28
II.3.2	Modification de la biomasse pour un procédé innovent : Séparation magnétique Adsorbant/adsorbat.....	28
II.3.3	Préparation des billes composites.....	28
II.4	Techniques de caractérisation.....	29
II.4.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	29
II.4.2	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
II.4.3	Mesures texturales.....	31
II.4.4	Diffraction des rayons X (DRX).....	33
II.4.5	Détermination du point isoélectrique.....	34
II.5	Solutions et dosages.....	33
II.5.1	Spectroscopie UV-Visible.....	34
II.5.2	Préparation des solutions.....	35
II.5.3	Etalonnage des solutions.....	35
II.6	Etude de l'adsorption en mode discontinu (batch).....	36
II.6.1	Cinétique d'adsorption.....	36
II.6.2	Modèles de la cinétique d'adsorption	37
II.6.3	Etude de l'influence de différents paramètres sur l'adsorption.....	39
II.6.3.1	Effet du pH de la solution sur l'adsorption.....	39
II.6.3.2	Effet de la température sur l'adsorption	40
II.6.4	Equilibre d'adsorption.....	40
	Modèle de Langmuir	41

Modèle de Freundlich	41
Modèle de Toth.....	41

Chapitre III : Caractérisation et étude des propriétés adsorbantes des PCHs

III. 1	Caractérisation des adsorbants PCHs.....	43
III.1.1	Détermination des points isoélectriques (pH_{pzc}).....	43
III.1.2	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
III.1.3	La diffraction des rayons X (DRX).....	46
III.1.4	Mesures texturales.....	48
III.1.4.1	Détermination de la surface spécifique: méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET)	50
III.1.4.2	Distribution de la taille des pores (BJH).....	50
III.1.5	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	51
III.2	Etude de l'élimination des colorants basiques (Bleu de méthylène et Crystal violet) par adsorption sur les PCHs en système discontinu.....	54
III.2.1	Les colorants bleu de méthylène et Crystal violet.....	54
III.2.2	Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les PCHs.....	54
III.2.3	Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les PCHs.....	57
III.2.4	Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les PCHs: Détermination des paramètres thermodynamiques.....	58
III.2.5	Etude de la cinétique d'adsorption sur les PCHs.....	62
III.2.6	Modèles et mécanismes d'adsorption.....	64
III.3	Etude des isothermes d'adsorption des colorants sur les PCHs.....	68

Chapitre IV : Caractérisation et étude des propriétés adsorbantes des bioadsorbants

IV.1	Caractérisation des bioadsorbants.....	73
-------------	--	----

IV.1.1	Détermination des points isoélectriques (pH_{PZC}).....	73
IV.1.2	Etude des mesures texturales : Détermination de la surface spécifique: méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET)	75
IV.1.3	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF	76
IV.2	Etude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur les bioadsorbants en système discontinu.....	78
IV.2.1	Effet du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les bioadsorbants.....	78
IV.2.2	Effet de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les bioadsorbants.....	79
IV.2.3	Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les bioadsorbants.....	83
IV.3	Propriétés adsorbantes des bioadsorbants magnétiques	
IV.3.1	Etude de l'effet du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les bioadsorbants magnétiques.....	86
IV.3.2	Etude de l'effet de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les bioadsorbants magnétiques.....	87
IV.3.3	Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les bioadsorbants magnétiques.....	
IV.3.4	Détermination des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les bioadsorbants magnétiques.....	91
	Conclusion.....	93
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	93

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les progrès scientifiques et l'industrialisation ont été à la fois bénéfiques et problématiques pour l'environnement et les populations humaines. Les problèmes liés à l'eau potable sont particulièrement notables. Actuellement, il y a des sécheresses partout dans le monde et une grosse partie des eaux, est contaminée par des matières inorganiques et des matières organiques ce qui affecte considérablement la disponibilité de l'eau potable. Et même si un épuisement des ressources en eaux souterraines a été enregistré dans le monde entier, il existe une demande croissante d'eau propre pour soutenir les populations humaines, les industries et les organismes vivants ([Shannon et al., 2008](#); [Famiglietti, 2014](#)). Pour toutes ces raisons, l'eau n'est plus considérée comme une ressource gratuite. Dans plusieurs pays en voie de développement et développés, les particuliers paient pour l'eau potable et certains gouvernements ont imposé des tarifs exorbitants pour l'eau ([Walsh et al., 2015](#)). Les problèmes d'eau les plus importants comprennent (i) l'épuisement des eaux souterraines, (ii) la contamination des ressources en eau douce (rivières, lacs, puits et étangs) et (iii) la forte demande en eau douce (due à une augmentation rapide de la population et de l'urbanisation) ([WWAP, 2015](#); [Feng et al., 2014](#)). Une solution durable à ces problèmes est le recyclage ou la récupération d'eau douce à partir d'eau contaminée. Cependant, de nombreux composés chimiques mortels, tels que les ions métalliques, les colorants, les hydrocarbures et les produits pharmaceutiques, qui proviennent des eaux usées urbaines et industrielles, peuvent être présents dans l'eau potable et peuvent entraîner des maladies humaines et/ou des dommages à l'environnement. Pour ces raisons, un certain nombre d'approches différentes pour développer des méthodes de purification de l'eau hautement efficaces ont été entreprises ([Quist-Jensen et al., 2015](#); [Subramani and Jacangelo, 2015](#); [Cincinelli et al., 2015](#)). Les méthodes optimales de purification de l'eau devraient être disponibles et à faible coût, afin qu'elles soient abordables pour les pays en développement. La technologie d'adsorption utilisant un adsorbant solide répond à ces besoins car elle offre des performances élevées, un prix abordable et une application respectueuse de l'environnement. Des chercheurs de divers domaines, notamment les sciences environnementales, chimiques, biotechnologiques et des matériaux, se sont réunis pour développer de nouveaux adsorbants afin de résoudre les problèmes de traitement des eaux usées. Des articles publiés décrivent le développement d'une grande gamme d'adsorbants comprenant : des nanomatériaux, des composites magnétiques, des biomatériaux, des charbons actifs issus de la biomasse, des matériaux

organique-inorganiques, des matériaux issus de gisements naturels. De tous les adsorbants développés à ce jour, le charbon actif, un matériau connu depuis l'antiquité, a été l'un des plus performants et est toujours présent dans les applications commerciales. Cependant, après une utilisation intensive il s'épuise. Chargé de polluants, il doit être séparé de la solution aqueuse et régénéré, un processus qui implique généralement une filtration ou/et une centrifugation. Des problèmes surviennent lorsque les filtres se bouchent ou que du carbone se perd. De plus, le charbon actif a une surface non polaire, ce qui le rend inapproprié pour l'élimination des contaminants inorganiques, et il présente une faible affinité d'adsorption pour les polluants organiques polaires de faible poids moléculaire. Tous ces défauts limitent ses applications. Tous les chercheurs s'orientent aujourd'hui vers la préparation d'adsorbants efficaces, pas chers, non polluants, réutilisables, et qui s'appliquent avec beaucoup de facilité dans le processus d'adsorption.

Un adsorbant idéal pour une application commerciale doit avoir les caractéristiques suivantes : (i) haute performance, (ii) adsorption rapide, (iii) rentable, (iv) non toxique pour l'environnement, (v) réutilisable et (vi) facile à séparer de la solution à traiter.

Dans cette optique, ce travail de thèse réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) à l'Université de Sétif-1 a pour objectif l'élaboration de matériaux innovants capables de dépolluer l'eau en extrayant par adsorption des molécules organiques comme les colorants, des molécules inorganiques polluantes comme les métaux, des polluants émergents comme les produits pharmaceutiques et bien d'autres.

Ce document de thèse est divisé en quatre parties. Il commence d'abord par une introduction où on parle du phénomène de pollution de l'eau, de son traitement et des différents adsorbants, leurs caractéristiques pour être efficaces dans le traitement de l'eau par adsorption.

Le chapitre I, nous amène à une recherche d'adsorbants issus de différentes ressources. Une recherche bibliographique est mise à jour, elle aborde les différentes motivations de chercheurs du monde entier et nous a permis de comprendre leur engouement dans la démarche de recherche d'adsorbants toujours innovants et toujours plus efficaces qui permettent de réduire le coût des adsorbants et de facto le processus d'adsorption, et surtout la préservation de notre planète.

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

Dans le chapitre III, la caractérisation chimique et physique des matériaux hétérostructurés PCHs sont données. Elles sont suivies de l'étude de l'adsorption de certaines molécules polluantes dissoute dans l'eau.

Le chapitre IV est consacré à la caractérisation chimique et physique d'adsorbants issus de la biomasse. Dans le même chapitre suivra l'étude de l'adsorption de colorant dissout dans l'eau, afin de connaître les propriétés adsorbantes des matériaux préparés.

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

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction

Les matériaux adsorbants sont des matériaux solides ayant une grande surface spécifique sur laquelle se produit l'adsorption des molécules de gaz ou de liquides. Ils doivent avoir aussi un volume interne élevé accessible aux composants retirés du fluide pour être techniquement efficace dans un processus de séparation en masse ou d'une purification. Un tel solide peut être de nature carbonée ou inorganique, synthétique ou d'origine naturelle. L'adsorbant doit posséder de bonnes propriétés mécaniques telles que la résistance à l'attrition et de bonnes propriétés cinétiques, c'est-à-dire qu'il doit être capable de transférer rapidement des molécules vers les sites d'adsorption. La grande surface interne d'un adsorbant crée la grande capacité requise pour un processus de séparation ou de purification réussi.

L'adsorption se traduit par la formation d'une liaison entre un composé et la surface du solide (adsorbant). Le processus d'adsorption comprend le piégeage, la séparation et la purification des gaz ou des liquides pour des applications environnementales, industrielles, biologiques et pharmaceutiques. Les matériaux ou biomatériaux les plus utilisés pour l'adsorption des colorants et des métaux sont des matériaux carbonés cellulosiques issus de la biomasse, des composés organométalliques structurés (MOF) ou des matériaux organiques poreux (POP).

Dans la plupart des applications, l'adsorbant doit être régénéré après utilisation, et par conséquent, il est souhaitable que la régénération soit effectuée de manière efficace et sans endommager les propriétés mécaniques et adsorbantes. Les matières premières et les méthodes de production d'adsorbants ne doivent pas être onéreuses pour que l'adsorption puisse concurrencer avec succès d'autres procédés de séparation.

I. 1 Les adsorbants

Les adsorbants peuvent être des composés inorganiques ou organiques. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Les adsorbants peuvent contenir des minéraux et/ou des groupes fonctionnels sur leur surface (carbonyle, carboxyle, hydroxyle). Les interactions entre les gaz ou liquides et les groupes fonctionnels présents à la surface des adsorbants confèrent des propriétés spécifiques pour les utiliser dans l'adsorption ([San Miguel et al., 2006](#)). Donc, les adsorbants sont très nombreux. Pour ne pas disperser nos idées et parler de

ce qui nous intéresse uniquement, dans ce qui suit, nous allons nous concentrer sur les matériaux et les biomatériaux qui ont été synthétisés ou préparés dans ce travail de thèse.

I.1.1 Le charbon actif

Le charbon actif (CA) est un matériau carboné très poreux produit par la carbonisation et l'activation de la biomasse (Jain Balasubramanian and Srinivasan, 2016; Aichour and Zaghoulane-Boudiaf, 2019; Derafa and Zaghoulane-Boudiaf, 2020). Il peut être activé chimiquement par les acides, les alcalis et les sels ou activés physiquement par la vapeur ou le CO₂. Grâce à l'activation chimique, les réactifs sont généralement imprégnés dans des conditions humides ou sèches (Jawad, 2018). A haute température, les réactifs aident à initier des caractéristiques très poreuses dans la microstructure du carbone résiduel conduisant à des surfaces spécifiques élevées (Ighalo and Adeniyi, 2020).

L'activation chimique a un avantage sur l'activation physique car elle nécessite moins de température et moins de temps de traitement donc moins onéreuse (Abdulhameed et al., 2020). Les charbons développés peuvent être microporeux (pores diamètre < 2 nm), mésoporeux (diamètre des pores 2–50 nm) ou macroporeux (diamètre des pores > 50 nm). La principale caractéristique du charbon actif est sa surface spécifique élevée (généralement supérieure à 700 m²/g). L'adsorption étant un phénomène de surface, la grande surface du charbon actif le rend adapté à l'application. Le charbon actif commercial peut être sous forme de poudre (PAC) ou de granulés (GAC) et les deux formes ont été utilisées dans des applications d'adsorption pour le traitement de l'eau et l'adsorption des gaz comme le CO₂, CH₄, H₂ et N₂. Il y a d'autres structures de carbone à échelle nanométrique, comme les nanofibres, les nanotubes, les fullerènes, le graphite ou le graphène. Ces matériaux présentent des propriétés électroniques et chimiques qui permettent une meilleure adsorption ou leur utilisation comme supports catalytiques dans les industries chimiques et pharmaceutiques (Makal et al., 2012). Le charbon actif commercial a généralement un coût très élevé, donc les chercheurs explorent maintenant des matières premières alternatives à faible coût pour la production de charbon actif (Geçgel et al., 2016; Ronix et al., 2017; Jawad et al., 2018; Manikandan et al., 2019; Tian et al., 2019; Jawad et al., 2020). Les performances du charbon actif modifié et non modifié pour l'absorption du bleu de méthylène trouvées dans la littérature récente sont résumées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Capacité d'adsorption de quelques bioadsorbants (adsorption du BM)

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Pelure de citron activée	189.4	Aichour et al., 2018
Billes d'alginate de sodium et de café	622.7	Jung et al., 2016
Déchets organiques (agro-alimentaires)	285.5	Anfar et al., 2018
Biosorbant à base de pectine	284.5	Yu et al., 2018
Terreau d'olivier	277.5	Anastopoulos et al., 2018
Biomasse végétale à base de romarin	270.4	Amin et al., 2017

I.1.2 Les adsorbants issus des argiles

Avant de parler des adsorbants à base d'argiles, on va d'abord donner un aperçu général sur ce type de matériau naturel et très abondant dans la nature.

I.1.2.1 Les argiles

Les argiles et leurs minéraux sont des matériaux terrestres naturels formés de particules de petites tailles ($< 2\mu\text{m}$) et une structure en couches poreuse avec une grande surface spécifique ([Bergaya and Lagaly, 2006](#)) qui permet de fortes interactions physiques et chimiques avec des espèces dissoutes dans les milieux aqueux ([Udin M.K., 2017](#)). Les minéraux argileux ou aluminosilicates sont constitués majoritairement de silicium, d'aluminium, d'oxygène et d'ions hydroxydes OH^- . Chaque feuillet contient un plan d'alumine octaédrique (ou de magnésium) intercalée entre deux plans de silice tétraédrique avec mise en commun des oxygènes (**Figure 1**).

Les feuillets tétraédriques contiennent des tétraèdres qui partagent trois atomes d'oxygène sur quatre. Du fait de possibles substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} dans les tétraèdres, et de Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans les octaèdres, il peut apparaître des déficits de charges positives, lesquels sont compensés par l'insertion de cations qui forment un espace interfoliaire. Le nombre de ces cations définit la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. Les principales classes d'argiles sont la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, la bentonite et la chlorite ([Adeyemo et al., 2017](#)).

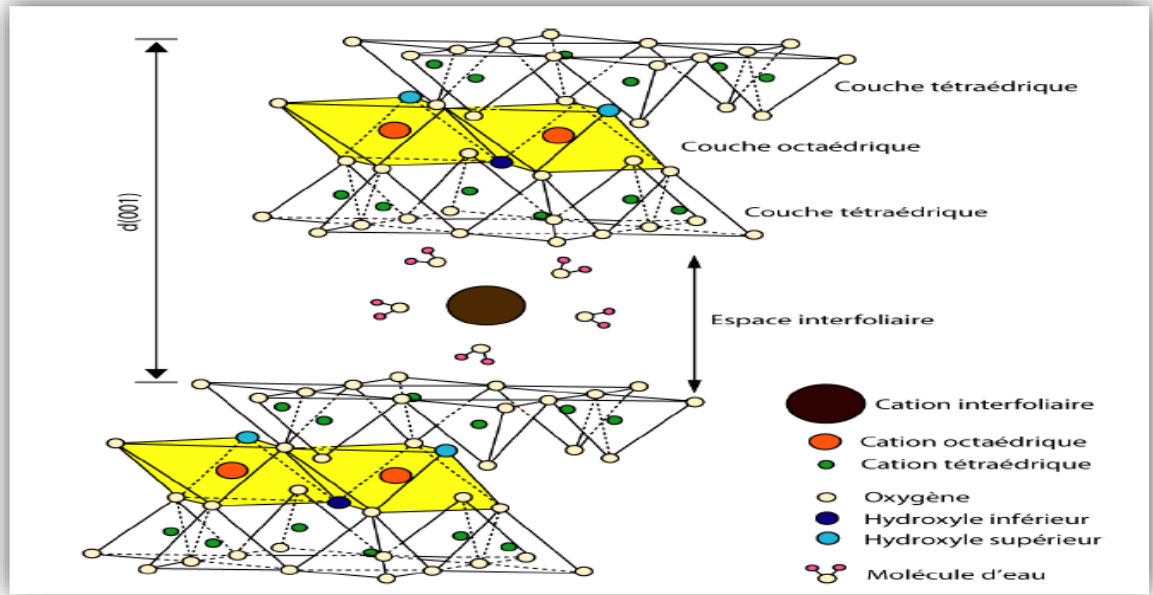


Figure 1 : Représentation cristallographique des feuillets (Bouras, O., 2003)

I.1.2.1.1 Propriétés de surface et de bordures des feuillets des argiles

Les phyllosilicates en particulier de type kaolinite et montmorillonite présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions présents en solution.

Le premier type correspond aux sites d'échange, présents sur la surface basale (5 à 15 méq/100 g pour la kaolinite et 80 à 120 méq/100 g pour la montmorillonite).

Le second type de site est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanols et aluminols. Pour les montmorillonites, la densité de sites de bordures est du même ordre de grandeur que pour la kaolinite c'est-à-dire elle est comprise entre 2 et 5 sites /nm² (Tombácz and Szekeres, 2006).

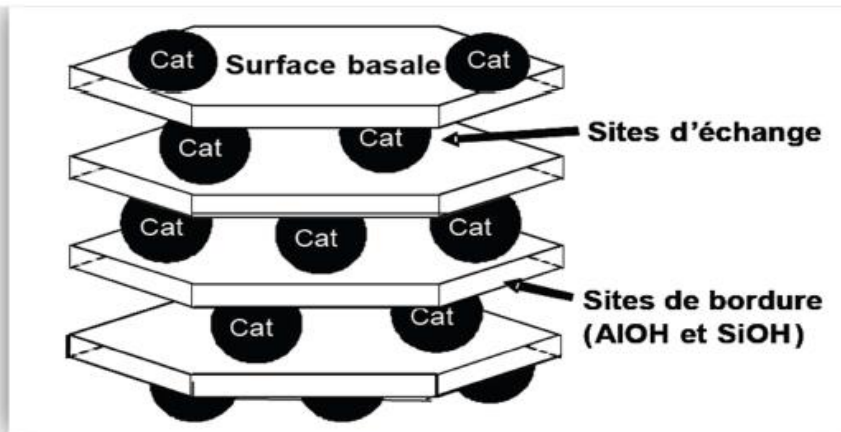
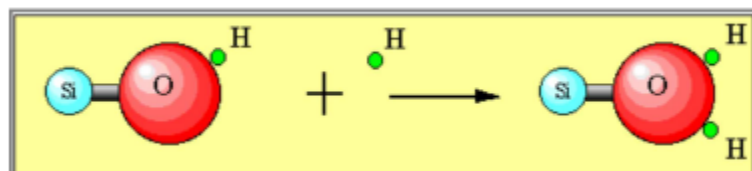


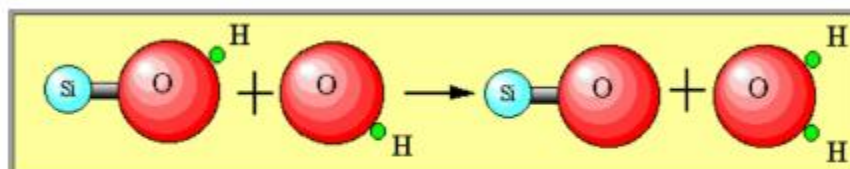
Figure 2 : Les différents sites d'adsorption d'ions dans l'argile: les sites d'échange cationiques et les sites de bordures des feuillets

Les sites de bordures sont très sensibles au pH (Tombácz and Szekeres, 2006).

- ✓ A bas pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique: H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe en bordure des feuillets.



- ✓ A pH plus élevé, l'argile a une capacité d'échange cationique (CEC) : les groupements hydroxyles captent les protons H^+ des sites de bordure pour former H_2O .



De plus, en milieu suffisamment basique, l'hydrogène peut être échangé par un autre cation

- En couche tétraédrique :

On trouve dans la bordure des feuillets tétraédriques des ions O^{2-} dont la valence non utilisée par Si^{4+} est compensée par une fixation d'un proton H^+ . Le groupement OH ainsi formé est fortement lié à la structure cristalline et ne peut complexer que des anions hydroxyles.

Libération d'un ion hydrogène $\equiv Si-OH + OH^- \rightleftharpoons Si-O^- + H_2O$

➤ En couche octaédrique :

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

Capture d'un ion hydrogène $\equiv Al-OH + H^+ \rightleftharpoons Al-OH^{2+}$

Libération d'un ion hydrogène $\equiv Al-OH + OH^- \rightleftharpoons Al-O^-$

I.1.2.1.2 Modification des argiles

La plupart des argiles naturelles sont un mélange de différents types. Les argiles peuvent être modifiées de diverses manières pour améliorer leur capacité d'adsorption des polluants, mais la plus populaire d'entre elles est l'utilisation de tensioactifs (Lagaly, 1986; Shen et al., 2009 ; Zaghoulane and Boutahala, 2011 ; Ouellet-Plamondon et al., 2012 ; Jinming, 2015 ; De Oliveira et al., 2017 ; Belhouchat et al., 2017 ; Derafa et al., 2018). 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. Une simple réaction d'échange permet d'effectuer cette modification en s'appuyant sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. Il suffit de remplacer les cations compensateurs (généralement des cations alcalins : Na^+ , Li^+ , K^+ ...) par des cations organiques (Zaghoulane and Boutahala, 2011 ; Bergaya et al., 2013).

Les métaux peuvent également être imprégnés dans la matrice argileuse comme moyen de modification. En raison de la nature structurale de l'argile, cette imprégnation s'effectue soit par pilier (pontage) (Benamar et al., 2010 ; Thanhminglana and Diwakar Tiwari, 2015 ; Najafi et al., 2021) soit par intercalation (Chauhan et al., 2020). Le principe d'intercalation et de pontage des argiles est illustré sur la **Figure 3**. L'avantage de l'intercalation et du pontage est qu'il aide l'argile à empêcher le gonflement lors de l'hydratation, installant ainsi une grande stabilité thermique, une grande porosité permanente sur le matériau. Lors de l'activation alcaline, qui est une forme de modification de l'argile, la bentonite calcique est transformée par traitement avec de la soude en bentonite sodique. Celle-ci sera caractérisée par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par la solubilisation des carbonates,

la dissolution périphérique des smectites et permet surtout l'obtention de bentonite acide (bentonite-H) avec une grande surface spécifique (Zaghouane-Boudiaf et al., 2014)..

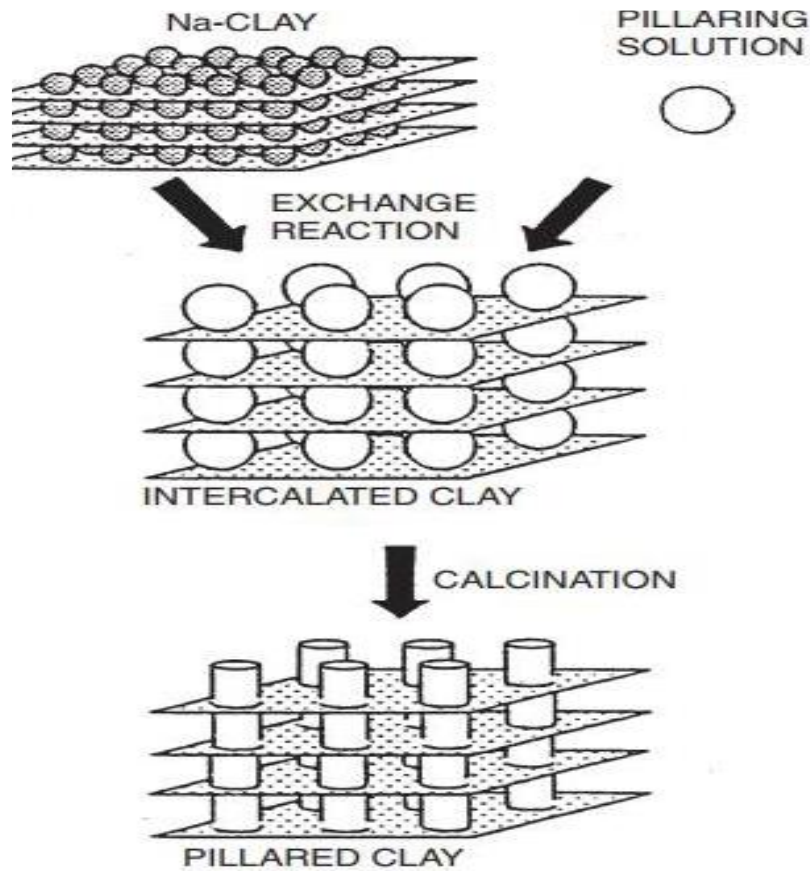


Figure 3 : Principe du pontage et de l'intercalation

I.1.2.2 Les argiles heterostructurées PCHs (Porous Clay Heterostructures)

I.1.2.2.1 Historique

Le développement de matières poreuses est une recherche très active à cause de leurs applications potentielles. Cet intérêt se justifie par leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 30 nm supérieure aux zéolithes, ainsi qu'une surface spécifique élevée parfois supérieure à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux permettent d'entrevoir leur utilisation dans des domaines divers et variés comme la catalyse, l'adsorption, la séparation, la chromatographie, la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzyme ou la libération de médicament.

Une famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte (Macquarrie, 1996; Lim, 1997; Stein et al., 2000). Elle regroupe notamment les phases MCM-

41 de structure hexagonale, MCM-48 (Xu et al., 1998) de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter). D'autres travaux ont suivi ces découvertes, motivés par l'engouement et les potentialités offertes par ces matériaux aux pores plus larges.

La synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques (Burkett et al., 1996) ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 (Beck et al., 1992 ; Zhao and Lu, 1998).

Galarneau et al., 1995 ont rapporté un processus pour la synthèse d'un type relativement nouveau de solides poreux basés sur les argiles cationiques. Ces matières composites se composent de piliers de silice intercalés entre les couches d'argile. Ce processus d'intercalation donne une nouvelle famille de matériaux nommée en anglais : Porous Clay Heterostructures (PCHs) avec une porosité modulée, une grande surface spécifique résultant d'une combinaison de micro et mésoporosité et supérieure à celle réalisée par le processus de pontage avec une plus haute stabilité thermique et hydro thermique, une acidité extérieure significative et des propriétés d'échange ionique. Les minéraux argileux, particulièrement les smectites ont été utilisés plus souvent pour la synthèse des PCHs.

Bien qu'elles aient été découvertes il y a 30 ans, les études sur les PCHs restent relativement nouvelles et de nombreux défis restent à relever. L'évolution des matériaux synthétisés à base d'argile à la découverte des PCHs avec une attention considérable a été accordée aux aspects de synthèse tels que le rôle de chaque réactif dans la formation des PCHs, leurs principales applications, ainsi que les techniques de caractérisation qui contribuent à prouver la formation de ces matériaux.

Les argiles hétérostructures (PCHs) sont des matériaux poreux caractérisés par leur importante propriété structurale combinant une micro et mésoporosité (Kooli et al., 2006). Une PCH peut être classée entre les silicates stratifiés (montmorillonite), les argiles pontées et la silice mésoporeuse. Elle possède une structure en couches (smectites), comme celle d'une montmorillonite, des piliers entre les couches adjacentes, comme les argiles pontées, et une surface élevée, une porosité et des diamètres de pores ajustables comme la silice mésoporeuse. (Gârea et al., 2015). En comparant avec une montmorillonite classique caractérisée par une petite surface spécifique variant de 40 à 70 m²/g et de porosité allant de 0.006 à 0.010 cm³/g, celle des PCH peut varier 200-700 m²/g. Les PCHs sont caractérisées par une rare distribution de taille de pore (PSD) dans la gamme des « super-micropores--petits-macropores » et aussi caractérisées par la présence des micropores spécifiques aux

zéolites et les mésopores des silices mésoporeuses. Leurs caractéristiques structurelles uniques donnent aux PCH des applications potentielles (Wang et al., 2016).

I.1.2.2.2 Préparation des PCHs

Comme dans toutes les synthèses (argiles pontées, les silices mésoporeuses...), les propriétés d'une PCH (dimensions des pores, surface BET, capacité d'adsorption) dépendent fortement des conditions de synthèse : (Scwanke, 2013 ; Villemot, 2014).

- type d'argile où l'espace interfoliaire joue un rôle prépondérant dans les dimensions des cavités créées,
- type de surfactant, de la concentration du surfactant,
- type de co-surfactant
- rapport entre l'argile, le surfactant et le co-surfactant
- traitement thermique et de
- solvant utilisé pour l'élimination du tensioactif, pour cela le contrôle du processus est très prometteur pour obtenir des solides avec une très grande surface spécifique

Pour améliorer la mésoporosité des PCH, une argile de base avec une faible charge de couche, un tensioactif avec une longue chaîne alkyle, une grande quantité de tensioactif intercalée et un rapport argile/source silicatée élevé sont nécessaires. Inversement, un hôte en argile avec une charge en couche élevée, un tensioactif avec une queue hydrophobe convenablement courte, une faible quantité appropriée de tensioactif intercalée et un faible rapport molaire argile/source silicatée sont nécessaires pour acquérir une meilleure microporosité (Wang et al., 2016).

Les différentes étapes de la synthèse d'une PCH peuvent être schématisées selon Galarneau et al., 2015 comme suit :

- 1- Des tensioactifs cationiques (Surfactant) et une amine neutre (Co-surfactant) sont intercalés dans l'espace interfoliaire de l'argile formant les structures de micelle;
- 2- Les piliers de silice sont créés par polymérisation par ajout d'une source de silice (tétraorthosilicate ou TEOS) autour des structures de micelle;
- 3- La matière organique est extraite du matériau par calcination ou par extraction avec un solvant approprié généralement on utilise l'éthanol ou le mélange éthanol-HCl.

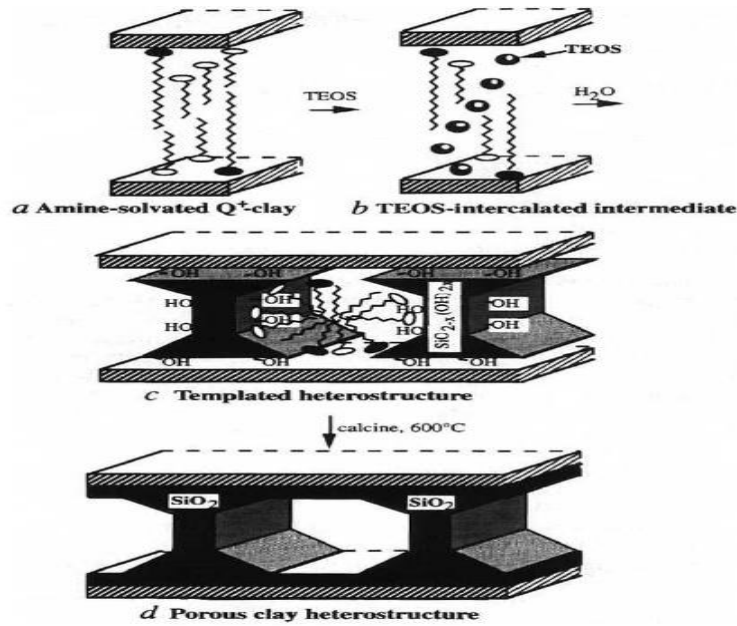


Figure 4 : Processus de synthèse des PCHs (Galarneau et al., 2015)

I.1.2.2.3 Utilisation des PCHs

Les propriétés avantageuses (chimiques, la grande surface spécifique, la porosité unique, l'acidité, la stabilité thermique...) de ces argiles naturelles et modifiées recommandent ce type de matériaux dans une très large gamme d'applications comme l'adsorption, la catalyse hétérogène, les tamis moléculaires, la décontamination, la délivrance de médicament (Nunes et al., 2008 ; Qu et al., 2009 ; Pálková, et al., 2010 ; Chmielarz et al., 2011 ; Hao et al., 2012 ; Munoz et al., 2013 ; Pinto et al., 2014 ; Kooli et al., 2014 ; Gârea et al., 2015 ; Sarocha Ruanpana and Hathaikarn Manuspiya, 2018; Barakan Shima and Valeh Aghazadeh, 2019)

I.1.3 Les bioadsorbents

I.1.3 1 Définition des bioadsorbants

Les bioadsorbants sont une classe d'adsorbants dérivés de la biomasse et d'autres biomatériaux qui ne subissent aucune dégradation thermochimique avant utilisation. La principale caractéristique des bioadsorbants est qu'ils conservent la composition originale du biomatériau source. Dans le cas de la biomasse, les constituants commencent à se dégrader à une température supérieure à 300°C (Igwebe et al., 2021). Tout matériau de biomasse traité à une température plus basse peut toujours être considéré comme un bioadsorbant.

Les bioadsorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une grande capacité d'adsorption. Les bioadsorbants sont aussi des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. En effet les sous-produits en tant que constituants principaux peuvent également inclure d'autres groupes fonctionnels polaires de lignine, les groupes d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, carboxyliques, phénoliques et d'éther (Benkhelifa, 2012). On trouve dans la littérature beaucoup de bioadsorbants qui ont été étudiés et qui ont donné des résultats satisfaisants. On peut citer par exemple ceux qui ont travaillé sur les plantes sauvages ou comestibles en utilisant : les feuilles (Derafa and Zaghoulane-Boudiaf, 2019 ; Adeniyi et al., 2019 ; Ighalo et al., 2020 ; Eletta et al., 2020), l'écorce (Ighalo and Adeniyi, 2020 (2)) ; l'enveloppe (Franco et al., 2017 ; Aichour et al., 2022), les pelures (Derafa et al., 2021 ; Aichour et al., 2018 ; Jawad et al., 2018 (2)) ; les graines (Kadiri et al., 2018). Les bioadsorbants peuvent également provenir de sources animales telles que les fibres de laine (Ghafar et al., 2017) et les coquilles d'œufs (Abdel-Khalek et al., 2017). Bien que les bioadsorbants ne possèdent pas une très grande surface spécifique, l'abondance de divers groupes fonctionnels sur le matériau leur confère une grande capacité d'absorption par une variété de mécanismes d'interaction physico-chimiques (Souza et al., 2021).

I.1.3.2 Modification des bioadsorbants par les procédés physico-chimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physicochimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée avec ajout d'une solution chimique à haute ou basse température. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, est séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre. Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont des acides, des bases, des sels, des aldéhydes, des alcools, et pour la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO_2 , etc.

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont

ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles modifiés comme supports d'adsorption. Les plus récents sont très nombreux, car aujourd'hui tout le monde s'intéresse à la préservation de notre environnement et de ce fait essaye de valoriser la biomasse composée de ces nouveaux adsorbants.

I. 2 Encapsulation des adsorbants : formulation de billes composites

Tous les matériaux adsorbants qu'ils soient synthétisés, naturels ou modifiés montrent toujours une certaine efficacité dans l'élimination de polluants organiques ou inorganiques dissouts dans l'eau. Leur utilisation reste cependant limitée par une mise en œuvre difficile en raison des petites particules qui se révèlent très difficiles à séparer de l'effluent une fois l'adsorption effectuée. L'encapsulation des adsorbants en poudre dans une matrice de biopolymère permet de pallier ce problème. De ce fait l'adsorbant en poudre et la matrice polymère forment des composites sous forme de billes. L'adsorbant ne sera pas dispersé dans l'effluent et pourra être extrait facilement. D'autre part, les différents matériaux adsorbants étudiés présentent des avantages et des inconvénients propres. Des matériaux composites mariant différents types d'adsorbant sont étudiés de façon à compenser les limitations d'emploi d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. Ainsi, Miyake et al. ([Miyake et al., 2008](#)) ont réalisé un matériau composite zéolithe/charbon actif combinant ainsi la capacité des zéolithes à échanger des ions avec la grande surface spécifique du charbon actif. Ainsi, l'efficacité d'un matériau composite adsorbant/polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère. Récemment, plusieurs études ont été menées ou des adsorbants ont été encapsulés dans une matrice polymère en vue de leur utilisation dans le domaine de la dépollution des eaux chargés de colorants ([Benhouria et al., 2015](#) ; [Jung et al., 2016](#) ; [Belhouchat et al., 2017](#) ; [Aichour et al., 2018](#) ; [2019 \(2\)](#) ; [2022](#) ; [Aichour and Zaghoulane-Boudiaf, 2020](#) ; [Derafa et al., 2018](#) ; [2019](#) ; [2021](#) ; [Preeti et al., 2021](#) ; [Bouhadjar et al., 2021](#)).

L'encapsulation des adsorbants va jouer un rôle très important dans le processus d'adsorption. D'une part en encapsulant les matériaux adsorbants dans une matrice polymère, permet d'obtenir des billes composites facilement régénérables, et surtout se séparent facilement de la solution à traiter. Ainsi, dans le processus d'adsorption, plusieurs étapes vont être éliminées comme la décantation la centrifugation et(ou) la filtration par exemple. D'autre

part, comme nous l'avons déjà mentionné, la matrice polymère va contribuer à la fixation des polluants sur le composite par l'intermédiaire de ses différentes fonctions de surface.

La matrice polymère la plus utilisée pour encapsuler les matériaux adsorbants est l'alginate.

I. 2. 1 L'alginate

L'alginate est un polysaccharide naturel qui constitue le composant structurel des algues brunes marines (Phaeophyceae), représentant plus de 40% en masse sèche. L'alginate est aussi un polysaccharide constituant la capsule entourant certaine bactéries, et peut également être produit par fermentation microbologique. Néanmoins, les alginates commerciaux utilisés pour des applications industrielles sont la plupart du temps issus d'algues marines brunes. Les applications industrielles de l'alginate sont souvent liées à ses propriétés de rétention d'eau, son pouvoir viscosifiant, gélifiant ou encore stabilisant.

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

La figure 5 présente un exemple de fabrication d'alginate de sodium à partir d'algues.

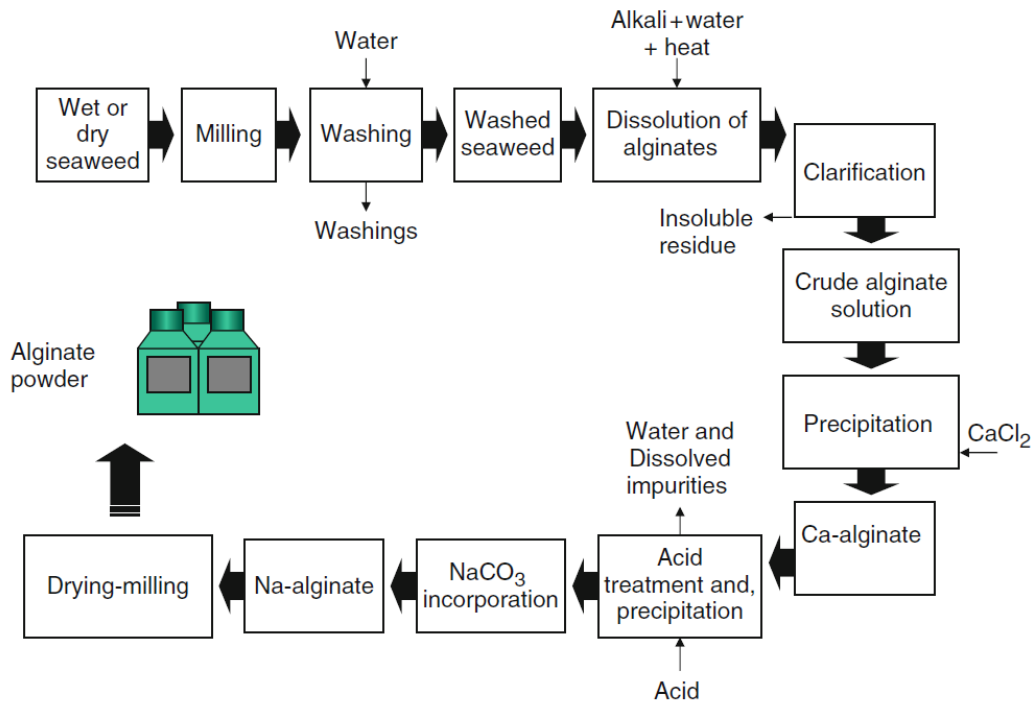


Figure 5 : Fabrication d'alginate de sodium (calcium) à partir d'algues

I.2.2. Structure chimique de l'alginate

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique (Diliana, 2004). Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (**Figure 6**).

I.2.3 Propriétés physico-chimiques de l'alginate

I.2.3.1 Solubilité de l'alginate

Il existe trois paramètres déterminants qui limitent la solubilité de l'alginate dans l'eau : le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieure au pKa de l'acide mannuronique (pKa = 3,38) ou de l'acide guluronique (pKa = 3,65), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel. La sensibilité des alginates vis-à-vis du pH de la solution dépend non seulement de la masse molaire mais aussi de la composition chimique et de la séquence des blocs. Les alginates contenant plus de sections alternées (blocs MG) précipiteront à des valeurs de pH plus faibles que les alginates contenant plus de blocs homogènes (poly-M et poly-G).

- la force ionique du solvant joue un rôle important (effet « salting-out ») sur la solubilité de l'alginate en limitant son hydratation en milieu aqueux.
- le taux de cations gélifiants présents dans le solvant influence beaucoup la solubilité de l'alginate ([Pawar and Kevin, 2012](#))

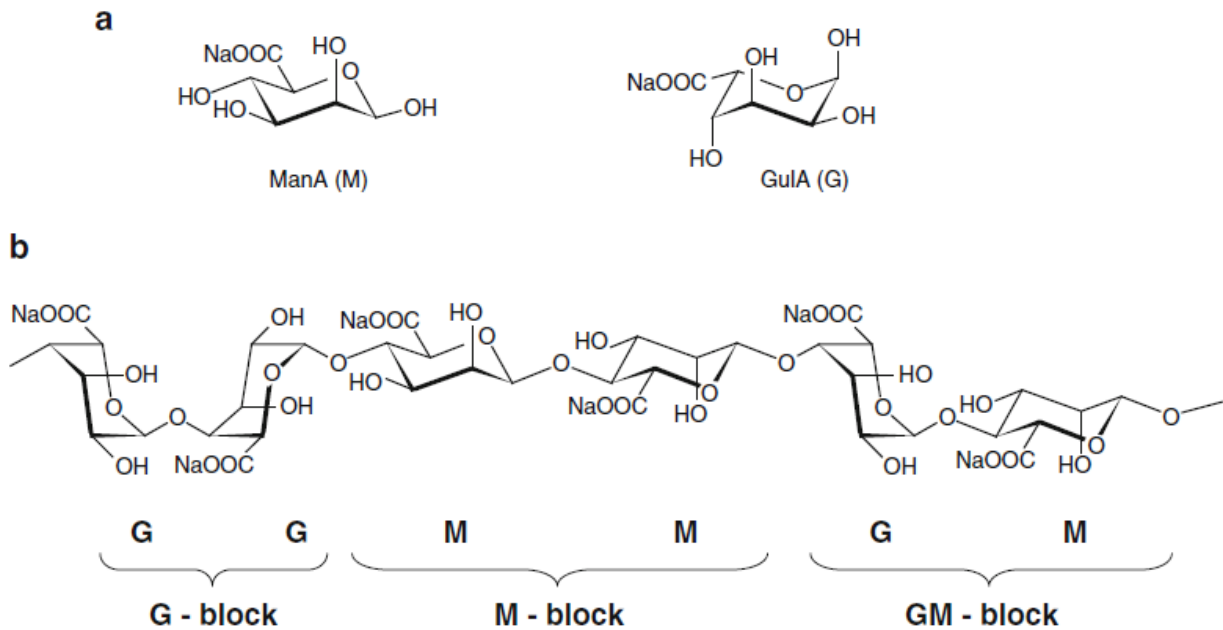


Figure 6 : Structure chimique de l'alginate. a) La conformation 4C1 du sel de sodium de l'acide β -D-manoronique (M) et la conformation 1C4 du sel de sodium de l'acide α -L-guluronique (G). b) La composition en blocs de l'alginate avec les blocs G, les blocs M et les blocs MG (Rehm, 2009)

I.2.3.2 Gélification de l'alginate

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

La formation de gel est conduite par les interactions entre les blocs- G qui s'associent pour former des jonctions fermement tenues en présence des cations divalents . En plus des blocs- G, les blocs de MG participent aussi, formant des jonctions faibles. Ainsi, les alginates avec un contenu élevé de G donnent des gels plus forts. L'affinité d'alginates vers des ions divalents diminue dans l'ordre suivant : $Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Co, Ni, Zn > Mn$.

Cette interaction est par le modèle « egg-box » (Grant et al., 1973) dans lequel chaque ion divalent peut interagir avec deux résidus G adjacents ou appartenant à deux chaînes opposées. Cependant, Ca^{2+} est le cation le plus généralement utilisé pour la formation du gel de l'alginate (**Figure 7**).

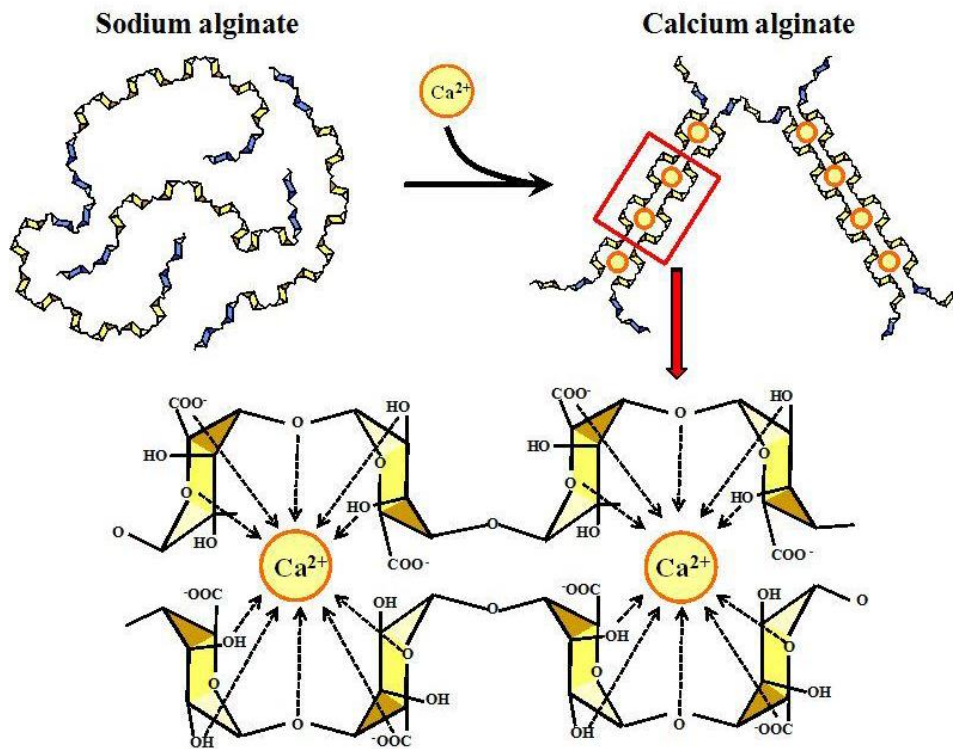


Figure 7: Gélification ionotrope de l'alginate. Modèle "egg-box" (Kashima and Ima, 2012).

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

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

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

une bille de gel (Rolland, 2013). Globalement, la viscosité croît rapidement, à la fois, avec la concentration et avec la longueur de la molécule et diminue rapidement avec l'augmentation de la température (Ely, 2010).

I.3 Séparation magnétique

L'encapsulation des particules de matériaux adsorbants au sein d'une matrice polymère présente un très grand avantage dans le processus d'adsorption. Par formulation de billes la séparation adsorbant-adsorbat devient facile et de plus les billes d'adsorbant peuvent être utilisées plusieurs fois sans générer de déchets supplémentaires.

Un autre processus de séparation adsorbant-adsorbat est la séparation magnétique. L'utilisation de matériaux ayant des propriétés magnétiques à des fins de traitement d'effluents a fait l'objet de nombreuses études. Comme pour l'encapsulation, les opérations de récupération des matériaux adsorbants et plus généralement leur manipulation sont largement facilitées. La dépollution par séparation magnétique peut pallier elle aussi les inconvénients des méthodes de filtration ou de décantation qui conduisent le plus souvent à la formation de boues.

Les premiers procédés industriels de séparation magnétique mis au point visent des polluants ou impuretés intrinsèquement magnétiques (par exemple des minerais de fer attirés hors de l'effluent à l'aide d'électroaimants. Un développement de cette méthode consiste à disperser des particules d'oxyde de fer dans des effluents contaminés par des métaux lourds. Ces particules servent de noyaux autour desquels sont condensés les oxydes des cations à séparer. Des aimants permettent alors de retirer de l'effluent les particules magnétiques et leur coque de polluants. Ce procédé se révèle efficace, notamment en raison de la simplicité de l'installation et de la grande vitesse de traitement, mais ne peut être utilisé qu'avec les cations métalliques capables de précipiter sur l'oxyde de fer (Rocher, 2008).

L'insertion de nanoparticules magnétiques dans les particules d'adsorbants ou les billes composites leur confère des propriétés magnétiques recherchées et permet de les employer dans des procédés innovants de séparation magnétique. Les billes pourraient ainsi être séparées magnétiquement de l'effluent à traiter, diminuant les coûts d'extraction des polluants et la formation de déchets secondaires. La conversion du matériau adsorbant en matériau magnétique, permet une séparation facile sous un champ magnétique externe. Cette méthode de prétraitement de l'adsorbant améliore également sa capacité d'adsorption (Tan et al., 2016). Le matériau (charbon actif) magnétique de bonne qualité et à haut rendement est

fréquemment obtenu par des méthodes de préparation faciles et efficaces telles que la pyrolyse, la co-précipitation et la calcination (Tareq et al., 2019). La principale difficulté rencontrée lors de la mise en place d'un procédé de séparation magnétique est l'obtention d'un matériau actif, à la fois capable de fixer les polluants contenus dans les effluents à traiter et sensible à des champs magnétiques externes.

I.3.1 La Synthèse par coprécipitation

La coprécipitation est une méthode largement utilisée pour la synthèse des oxyde de fer magnétiques en milieux aqueux. Elle a été développée par (Massart,1980), et consiste en la précipitation simultanée des ions ferreux et ferriques (dans le cas de la magnetite Fe_3O_4) dans un milieu aqueux par l'ajout d'une base.

La synthèse des nanoparticules magnétiques par coprécipitation dans un milieu alcalin permet d'avoir des particules de taille < 20 nm avec une distribution de taille relativement étroite (Daou,2007), ce qui leur offre des surfaces spécifiques élevées et un caractère superparamagnétique(Vaghari,2016). Cependant, cette méthode permettant l'augmentation de leur rapport surface/volume, ce qui leur donne la tendance à s'agréger afin de réduire leur énergie de surface.

La synthèse par coprécipitation se déroule en quatre étapes (Ait Kerroum,2019), on peut les résumer en :

Une première étape consiste à la génération de deux précurseurs de charge nulle, dans le cas des ions ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} on aura respectivement $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^0$ et $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^0$.

La deuxième étape est la nucléation, elle a lieu par condensation des précurseurs de charge nulle et donne lieu à des nucléis (ou des germes) qui sont des espèces instables qui se dissolvent rapidement.

La troisième étape est la croissance des germes obtenus par ajout de la matière. Les deux étapes 2 et 3 se déroulent simultanément ou en se chevauchant.

La quatrième étape est le vieillissement et c'est l'étape la plus importante car elle donne les caractéristiques finales des particules.

Plusieurs paramètres peuvent influencer la taille, la forme et la composition chimique des nanoparticules, on peut citer : Les sels métalliques utilisés, la nature de la base, le ratio molaire $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, la température de synthèse et la valeur du pH .

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Chapitre II : Matériels et méthodes

Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons différents points :

- Les protocoles de synthèse des différents matériaux étudiés ;
- La présentation des techniques analytiques utilisées pour identifier ces matériaux (La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), La microscopie électronique à balayage (MEB), les mesures texturales par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) et BJH, la diffraction des rayons X (DRX) le point isoélectrique (pHpzc)
- Présentation des outils d'analyse: la spectroscopie UV visible.
- Les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption des différents adsorbats testés sur les adsorbants en système batch et la modélisation des différents systèmes étudiés.

II. 1 Réactifs et matériaux précurseurs

Les produits utilisés notamment le tétraéthyl orthosilicate (TEOS), l'acide chlorhydrique (HCl), l'alginate de sodium, l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hexadécyl triméthylammonium bromide (HDTMA) ont été fournis par Sigma- Aldrich Chemicals. Les colorants ont été achetés à R&M Chemicals.

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia de l'ouest algérien. Sa composition chimique est donnée dans le **Tableau 2** ([Zaghouane-Boudiaf, 2011](#))

Tableau 2 : Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

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

II. 2 Synthèse des matériaux argileux hétérostructurés « PCHs »

II.2.1 Purification de l'argile

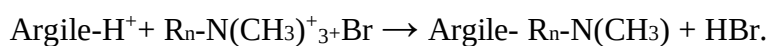
Avant de passer à la synthèse des PCHs il faut d'abord purifier l'argile. Pour cela, la fraction bentonitique de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2\mu\text{m}$) a été utilisée pour la synthèse des PCHs. Cette fraction va subir les étapes de traitement suivantes :

- Un lavage à l'eau distillée pour l'élimination des matières solubles ;
- Un lavage sous agitation pendant 4h avec une solution de HCl (0.1N) pour l'élimination des carbonates, suivi d'un lavage à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions chlorures (test de l'eau de lavage avec du nitrate d'argent) ;
- Un traitement à l'eau oxygénée (H_2O_2) pour l'élimination des matières organiques. La fraction d'argile obtenue du traitement précédent est mise en contact sous agitation avec de l' H_2O_2 à 10 volumes, à 70°C , 30 minutes, ensuite lavée à l'eau distillée, séchée, broyée et prête à être utilisée pour la synthèse des matériaux organophiles et passer à la synthèse des PCHs.

II.2.2 Synthèse de l'argile organophile

Le traitement organophile est un échange cationique. Les cations de l'espace interfoliaire des argiles cationiques sont remplacés par des cations contenant une longue chaîne alkyle. Ce squelette carboné rend l'argile organophile avec une plus grande affinité pour les molécules organiques. En outre, comme ces cations sont beaucoup plus gros que les ions alcalins initialement présents, ils prennent plus de place et vont écarter les feuillets. L'espace interfoliaire accessible est plus grand et l'attraction électrostatique entre feuillets diminue ([Le pluart, 2000](#)).

La capacité d'échange a été saturée à 100% de la CEC par les alkyl ammoniums. Les cations initiaux, particulièrement ceux du (H^+) ont été échangés par les cations des surfactants selon la réaction suivante :



Nous avons utilisé pour l'échange l'HexadecylTrimethylammoniumbromide (HDTMAB) comme alkyl ammonium : $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ (dénommé : C_{16}).

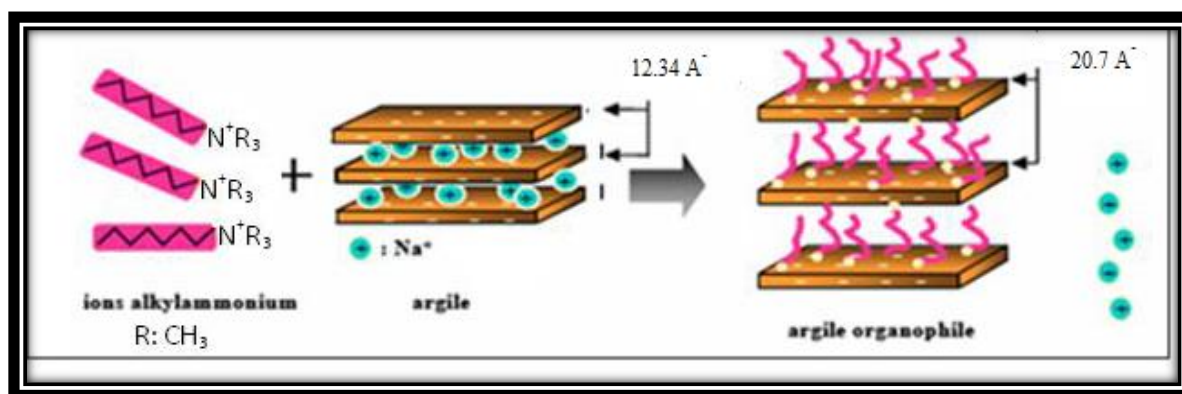


Figure 8: Schématisation de l'échange organophile

Pour la préparation de la bentonite organophile, on suppose que la CEC de celle-ci est de 120 méq/100g. Le protocole de l'intercalation est le suivant : on introduit dans un erlen, de l'acide chlorhydrique (HCl 1N). Cette solution acide est portée à la température de 80°C, sous une agitation modérée pour éviter la formation de mousse. Lorsque la température est stable, on introduit 2.18 g de C16, que nous souhaitons ioniser. Après 3h d'agitation à 80°C, l'alkyl ammonium est dissout et ionisé. On ajoute alors 5 g de bentonite purifiée. Après 3 h d'échange cationique, les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale des ions bromure (test négatif au nitrate d'argent). Ils seront séchés à 80°C dans une étuve, broyés puis stockés dans des flacons hermétiques jusqu'à leur utilisation.

II.2.3 Procédure de la synthèse des adsorbants PCHs

La procédure de la synthèse des adsorbants PCHs a été décrite par Galarneau (Galarneau et al., 1995). En bref, à la bentonite organophile préparée précédemment, on a ajouté une source de silice le tétra-éthyl-orthosilicate ou TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$) en présence d'une amine neutre ou co-surfactant, la Butylamine ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$) dans notre cas ou son rôle est d'abaisser la tension interfaciale et aide également à modifier la courbure des micelles inverses. La **Figure 9** montre un diagramme schématique illustrant l'effet de la longueur de chaîne du co-tensioactif sur la courbure des micelles. Il a été rapporté dans la littérature que jusqu'à C-6, la rigidité du film tensioactif diminue et que la courbure augmente avec la longueur de la chaîne.

En milieu aqueux, Le bromure de cetyltriméthylammonium (C16) tend à former des micelles organisées en réseau hexagonal bidimensionnel; le précurseur de silice (TEOS) s'hydrolyse entre les micelles et remplit les espaces avec du dioxyde de silicium. La matrice organique est ensuite éliminée par calcination, laissant un matériau mésoporeux ordonné.

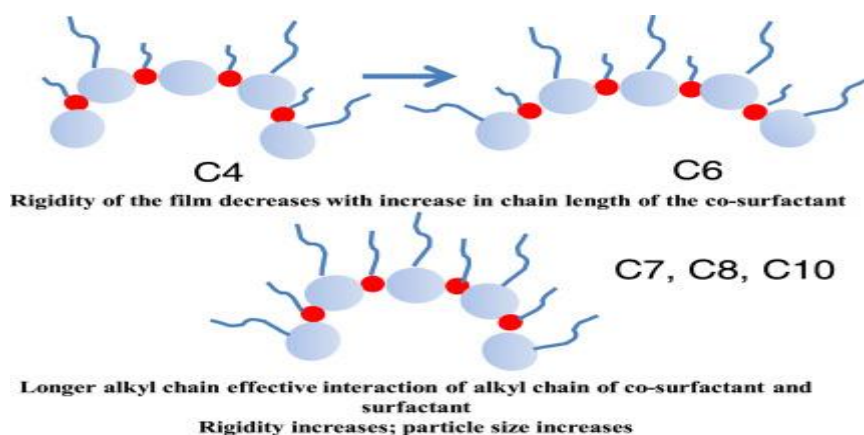


Figure 9 : Effet des surfactants sur la courbure de la chaîne alkyl du surfactant

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour obtenir cette matrice. En milieu basique (Beck et al., 1992), on considère une interaction directe entre le tensioactif positivement chargé et la silice négativement chargée. En milieu acide, l'interaction semble se faire par le biais du contre-ion provenant de l'acide employé. L'interaction serait du type, où la compensation de charge la plus importante se fait entre le contre-ion et le tensioactif, la charge de la charpente ne jouant qu'un rôle marginal (Huo et al., 1994 ; Goletto, 2002).

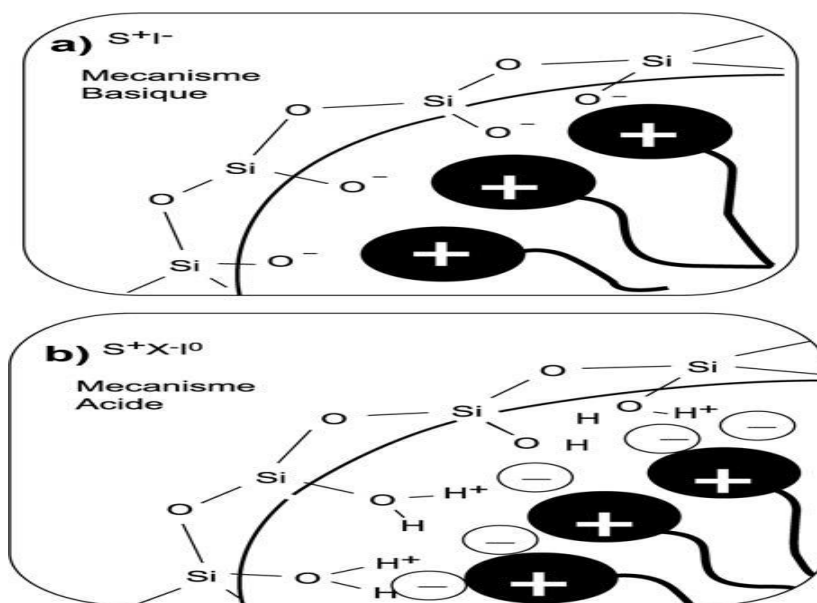
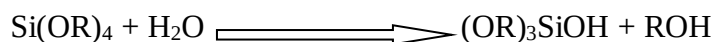


Figure 10 : Modèle des interactions à l'interface tensioactif/silice proposé pour une synthèse en milieu basique (haut) et en milieu acide (Beck et al., 1992).

L'hydrolyse du tétraéthoxysilane (TEOS) s'effectue par l'attaque nucléophile de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau sur l'atome de silicium du TEOS selon la réaction suivante :



Nous avons voulu tester l'effet du rapport molaire des différents réactifs dans la formations des PCHs et pour cela nous avons changé de rapports **Bentonite organophile /Amine neutre/TEOS** comme ceci : 1/20/10, 1/20/20, 1/20/100 et 1/20/150 tous les matériaux ont été traités soit par extraction avec un mélange HCl/Ethanol (1N) soit par calcination à 550°C pendant 6h pour extraire la matière organique.

La Figure 11 montre le protocole de préparation des PCHs et dans le Tableau 3 figurent les échantillons argileux hétérostructurés qui ont été préparés et testés ensuite dans l'adsorption.

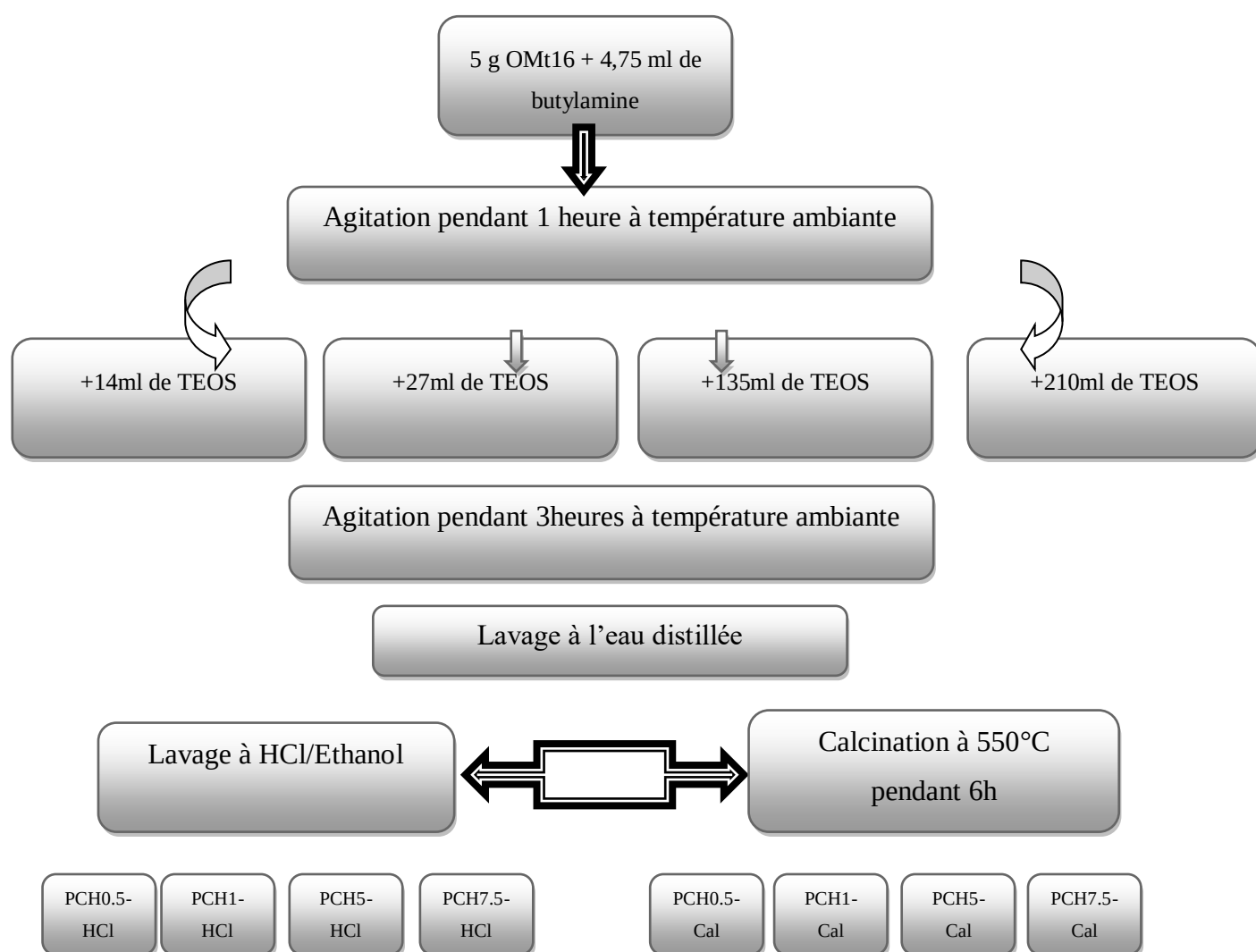


Figure 11 : Protocole expérimental de la synthèse des matériaux hétérostructurés

Tableau 3 : Les matériaux PCHs préparés et leurs dénominations

L'échantillon	Dénomination
Bentonite brute	BB
Bentonite purifiée (montmorillonite)	Mt
Bentonite organophile échangée à 100% de sa CEC	OMt16
PCH 1/20/10 lavée à l'HCl	PCH0.5-HCl
PCH 1/20/10 calciné	PCH0.5-Cal
PCH 1/20/20 lavée à l'HCl	PCH1-HCl
PCH 1/20/20 calciné	PCH1-Cal
PCH 1/20/100 lavée à l'HCl	PCH5-HCl
PCH 1/20/100 calciné	PCH5-Cal
PCH 1/20/150 lavée à l'HCl	PCH7.5-HCl
PCH 1/20/150 calciné	PCH7.5-Cal

II.3 Préparation des matériaux issus de la biomasse

La biomasse utilisée dans ce travail est les pelures de citron naturelles qui ont été collectées localement. L'origine du fruit est principalement la Mitidja (Algérie). C'est un déchet agro-alimentaire qui se trouve en abondance dans les décharges et surtout à proximité de l'industrie de confitures et de jus. Cette biomasse peut être valorisée en adsorbants pour une bonne et grande utilité qui est la purification des eaux polluées.

De ce fait, des pelures de citron ont été collectées, séchées à l'air libre, broyées en fines particules. La poudre obtenue a été lavée avec de l'eau de robinet en abondance pour éliminer les poussières et les impuretés, puis séchée dans une étuve à 50°C.

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 0.5 mm.

II.3.1 Traitement de la biomasse de par une base

Le traitement par une base consiste à mélanger une quantité du précurseur avec un certain volume d'une solution de soude caustique NaOH (ou KOH) à 0.2M ,0.4M et 0.6 M. Les mélanges sont laissé sous agitation pendant 24 heures, avant de subir un lavage par l'eau distillée jusqu'à l'obtention de la neutralité (pH neutre) .Les supports ont été séché à l'étuve à 50°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant, broyé et tamisé comme mentionné auparavant pour obtenir à la fin un support dont le diamètre des grains inférieur ou égal à 1mm.

II.3.2 Modification de la biomasse pour un procédé innovent : Séparation magnétique Adsorbant/adsorbat

Cette partie du travail a pour objectif l'élaboration d'un matériau composite magnétique capable d'adsorber des molécules organiques polluantes et utilisable dans des procédés de séparation magnétique. Il s'inscrit dans une démarche de développement des méthodes de dépollution d'effluents innovantes. Le système utilisé est constitué de nanoparticules magnétiques et de particules de charbon issu des pelures de citron traitées (activées et calcinées) et encapsulées par d'alginate.

Les particules de la biomasse magnétisées ont été synthétisées par la méthode de coprécipitation inverse ([Hammouda et al., 2015](#)). Dans cette procédure, 15 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 1.0 M et de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 0.5 M ont été mélangés jusqu'à dissolution totale. Ce mélange a été ajouté goutte à goutte dans une solution de soude (20 mL, 2 M) à 60 °C et agité mécaniquement pendant 30 min. Les particules produites ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée, et redispersées dans 150 mL d'eau. 3g de poudre de biomasse activée et calcinée sont alors ajoutés dans la suspension sous une agitation de 450 tr/min pendant 12h. La matière obtenue est séparée par centrifugation puis lavée à l'eau claire jusqu'à avoir un pH neutre. Les particules sont séchée dans une étuve à 60°C puis broyés et stockées jusqu'à leur utilisation en adsorption.

II.3.3 Préparation des billes composites

Pour la préparation des billes composites nous avons suivi le protocole déjà utilisé par nos prédécesseurs au Laboratoire de LGPC car nous avons obtenu des résultats satisfaisants quant à la formulation de billes composites. En bref, une masse de 2 g d'alginate de sodium est ajoutée à 100 mL d'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à dissolution totale de l'alginate. Ensuite, 2 g de poudre de pelures de citron traitée sont ajoutés lentement dans la

suspension maintenue sous agitation rapide. Le mélange poudre-alginate est ensuite introduit goutte à goutte à l'aide d'une burette dans 100 ml d'une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) à 4%, toujours sous agitation. Après maturation, les billes sont filtrées, l'excès de chlorure de calcium a été éliminé par lavage plusieurs fois avec de l'eau distillée. Les billes lavées ont été ensuite séchées pendant 48 h à température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) et stockées. Les matériaux obtenus sont nommés PCN-M pour la pelure de citron magnétique et PCN-M-A pour les billes composites pelure de citron magnétique et alginate de calcium. Dans le **Tableau 4** figurent les échantillons issus de la biomasse.

Tableau 4 : Les biomatériaux préparés et leurs dénominations

L'échantillon	Dénomination
Pelure de citron non activée	PCN
Pelure de citron activée avec NaOH	PC-NaOH
Pelure de citron activée avec KOH	PC-KOH
Pelure de citron activée avec HCl	PC-HCl
Pelure de citron activée, calcinée et magnétisée	PC-M
Billes de pelure de citron activée, calcinée magnétique et encapsulées dans de l'alginate	PC-M-A

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent

pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul.

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. Elles sont illustrées sur la **Figure 12** en prenant pour exemple la liaison C-H.

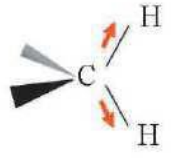
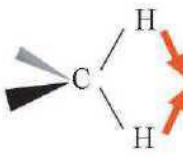
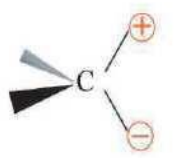
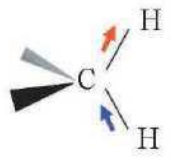
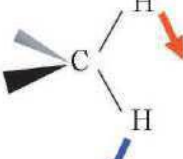
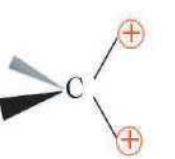
	Elongations	Déformations angulaires	
		dans le plan	hors du plan
Symétrique	 Elongation symétrique	 Cisaillement (scissoring)	 Torsion (twisting)
Asymétrique	 Elongation asymétrique	 Balancement (rocking)	 Hochement (wagging)

Figure 12 : Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH

La spectroscopie infrarouge est essentiellement utilisée pour déterminer les différences d'énergies entre les différents états vibrationnels des molécules pour identifier des composés par comparaison de leurs spectres avec ceux d'échantillons authentiques (Shriver et al., 2001).

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

La spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier est une méthode spectrale qui permet de déterminer les différents groupes fonctionnels d'un matériau. Le résultat de l'analyse est donné sous forme d'un spectre composé de bandes caractéristiques définies par une longueur d'onde appropriée aux groupements fonctionnels. Ce spectre s'étend

généralement sur une longueur d'onde variant de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Ce spectre se divise en deux grandes parties : la première présente des groupements fonctionnels communs à tous les matériaux, elle s'étale entre $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ et la deuxième qui s'étale entre $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, présente des groupements propres au matériau. Cette partie s'appelle l'empreinte digitale de la substance à analyser (Aichour, 2019).

La préparation des échantillons consiste à mélanger quelques milligrammes (2 mg) de l'échantillon à analyser avec 200 mg de KBr préalablement séchés à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et finement broyés. Le mélange est comprimé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse pour donner de fines capsules à analyser.

II.4.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Elle permet donc de visualiser des objets en relief.

La **Figure 13** illustre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

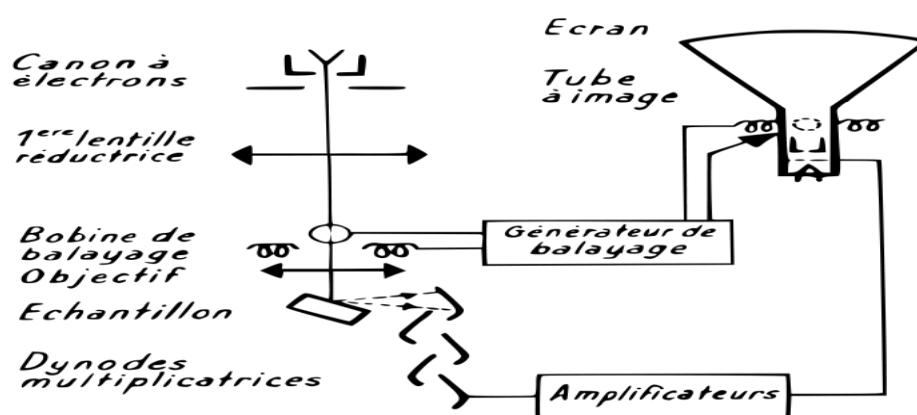


Figure 13 : Schéma de principe d'un MEB

Dans les MEB modernes, la cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique.

L'analyse d'un échantillon par MEB permet donc d'avoir la surface de l'adsorbant faisant apparaître sa morphologie, sa forme, son apparence et sa porosité. Ces propriétés sont très importantes pour étudier le mécanisme d'adsorption et les interactions adsorbant-adsorbat. De nombreux auteurs ont utilisé cette technique de caractérisation, pour analyser le matériau adsorbant avant et après adsorption ([Thakur et al., 2016](#)).

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

II.4.3 Mesures texturales

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

Le principe de cette méthode est de mesurer la quantité de molécules d'azote physisorbée à la surface des particules à la température de l'azote liquide. Le traitement mathématique de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET, mise au point par Brunauer, Emmett et Teller ([Mikhail et al., 1968](#)), permet de calculer l'aire spécifique des poudres en connaissant les dimensions d'une molécule de gaz et en faisant l'hypothèse que le gaz est adsorbé sur une monocouche. A partir des isothermes d'adsorption et de désorption il est possible de déterminer, par des calculs appropriés la surface spécifique (surface BET exprimée en m²/g de l'échantillon, du volume et le diamètre des pores (macro et microporosité). Cette technique est importante car elle permet aussi de déterminer le potentiel adsorbant des matériaux.

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

II.4.4 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Cette technique est la plus répandue pour l'identification des matériaux argileux ([Zaghouane-](#)

Boudiaf, 2011). Elle permet d'avoir la structure cristalline ou amorphe des échantillons, la pureté et la distance inter lamellaire qui est déterminée par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin selon la loi de Bragg.

$$\lambda = 2.d.\sin \theta \quad (1)$$

Où:

λ : est longueur d'onde du faisceau de rayon X ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$).

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

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

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

II.4.5 Détermination du point isoélectrique (pH_{PZC})

La connaissance de ce paramètre est très importante dans la connaissance du mécanisme d'interaction des surfaces solides avec les solutions aqueuses. Pour déterminer les propriétés d'adsorption de nos adsorbants, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives sur la surface de l'adsorbent.

Sa détermination repose sur une préparation de solutions de NaCl (0.1M) à différents pH initiaux allant de 2 à 12, leur pH a été ajusté par addition de HCl et/ou NaOH (0. 1M). La mise en contact des masses (des différents adsorbants) de 20 mg avec 20 ml des solutions sous agitation pendant 48 h a été réalisée, puis le pH final de chaque solution est mesuré. On porte sur un graphe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ ou $\text{pH}_f = f(\text{pH}_f - \text{pH}_i)$. L'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne la valeur du point isoélectrique noté pH_{pzc} . Le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels (Oickle et al., 2010).

II.5 Solutions et dosages

Pour le dosage des solutions avant et après le processus d'adsorption et pour la préparation de nos courbes d'étalonnage nous avons utilisé la Spectroscopie UV-Visible pour les solutions des colorants

II.5.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200 nm–800 nm. Cette technique sera utilisée pour déterminer les concentrations des colorants commerciaux employés comme modèles de polluant organique et les molécules pharmaceutiques

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. La détermination de la concentration des échantillons est effectuée en utilisant la spectrophotométrie UV-Visible (Shimizu Spectrophotomètre UV-Vis 1700) à la longueur d'onde désignée pour chaque molécule. 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 (Madejova et al., 1998 ; Zhou et al., 2007). Elle s'exprime par l'équation suivante:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (2)$$

Où :

A : l'absorbance (sans unité),

I_0 : intensité de la lumière incidente,

I: intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur à 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 $A = f(C)$.

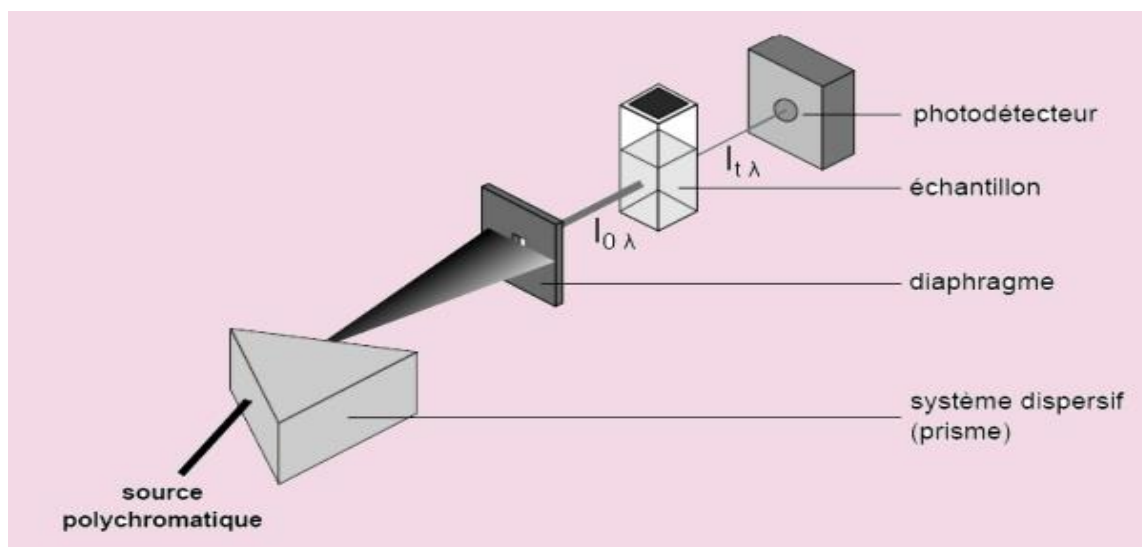


Figure 14 : Principe de fonctionnement de l'UV-vis

II.5.2 Préparation des solutions

Les solutions des différentes molécules d'adsorbat ont été préparées en ajoutant des quantités prédéterminées de leurs poudres dans de l'eau distillée. Pour cela, une solution mère de 1000 mg/l, a été préparé et à partir de cela, des différentes solutions aux concentrations désirées ont été préparés par dilution. Un échantillon initial de chaque solution préparées a été pris avant l'expérience pour mesurer avec précision la concentration initiale de ceux-ci (et pour vérifier aussi la concentration de travail).

II.5.3 Etalonnage des solutions

Les solutions aqueuses des adsorbats étudiés ont été préparées en tenant compte de leur solubilité, par dissolution dans l'eau distillée. Nous avons utilisé une méthode, 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 fixe 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 obéissant ainsi à la loi de Beer-Lambert et qui serviront par la suite à déterminer les concentrations inconnues des solutions après chaque expérience d'adsorption.

II.6 Etude de l'adsorption en mode discontinu (batch)

II.6.1 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption consiste à suivre la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. L'étude de la cinétique d'adsorption a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat depuis la mise en contact adsorbant-adsorbat jusqu'à l'équilibre. Des échantillons de solutions ont été prélevés à intervalles de temps bien définis jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_t = f(\text{temps})$.

Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption, à une température de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (ambiante), un volume de 20 mL d'adsorbat et une masse de 20 mg d'adsorbant. Pour déterminer la concentration instantanée en fonction du temps, chaque échantillon a été prélevé de la solution, centrifugé, puis le filtrat est immédiatement analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde de chaque molécule.

La quantité de l'adsorbat exprimée en moles ou mg, fixé sur un gramme de matériau, est donnée par la relation suivante :

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (3)$$

Où :

q_{ads} (mg/g) est la quantité de l'adsorbat par unité de masse en un temps t pour la cinétique, et pour un temps d'équilibre pour les isothermes ; C_0 (mg/L) est la concentration initiale de la solution de l'adsorbat ; C_e (mg/L) est la concentration résiduelles de la solution de l'adsorbat à l'équilibre; V (L) est le volume de la solution de l'adsorbat ; m (g) est la masse de l'adsorbant.

On peut également donner les quantités adsorbées en « R% » qui est le rendement d'élimination des adsorbats, par la relation suivante:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

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

II.6.2 Modèles de la cinétique d'adsorption

Il est très important de connaître la vitesse à laquelle le polluant est éliminé. Pour évaluer les paramètres de la cinétique, plusieurs modèles peuvent être appliqués parmi lesquels on retient trois modèles très utilisés pour décrire le mécanisme de l'adsorption en phase liquide: modèle de pseudo premier ordre, modèle de pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

➤ Dans le modèle de pseudo premier ordre, la vitesse d'adsorption de l'adsorbat est donnée par l'équation de suivante : (Lagergren, 1989)

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

Où :

k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption; q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre; q_t (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant t et t (min) est le temps de contact.

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

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

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

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

- En traçant $q_t = f(t)$ à partir de l'équation originale (6).
- En traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (7).

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

- Le modèle de pseudo-second ordre (PSO) est donné par l'expression suivante (Ho et McKay, 1999)

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

Où :

k_2 (g/mg/min) est la constante de vitesse de réaction de pseudo second ordre ; q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ; q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre ; t (en minutes) est le temps de contact. Après intégration on obtient :

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

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

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

- En traçant $q_t = f(t)$ à partir de l'équation originale (10)
- En traçant $t/q_t = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (11)

Le graphe de $t/q_t = f(t)$ devrait donner une droite où k_2 et q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement.

À $t = 0$ on peut également déterminer la vitesse initiale d'adsorption $h = k_2 \cdot q_e^2$ exprimée en mg/g.min.

➤ Le modèle de la diffusion intraparticulaire

Les deux modèles cités précédemment ne donnent pas toutes les informations sur le mécanisme d'adsorption. De ce fait on utilise un autre modèle qui est celui de la diffusion intraparticulaire.

De ce modèle, il a été établi que le mécanisme d'adsorption des composés en milieux aqueux sur des adsorbants solides poreux se déroule en plusieurs étapes :

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

Ce modèle a été établi par Weber et Morris ([Weber et Morris, 1962](#)). Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (12)$$

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

II.6.3 Etude de l'influence de différents paramètres sur l'adsorption

L'adsorption peut être différente sous l'effet de certains paramètres tel que : le pH de la solution, la température ou encore la concentration en adsorbant et adsorbat.

II.6.3.1 Effet du pH de la solution sur l'adsorption

Le pH initial de la solution est un paramètre très important, car il a un grand effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant ([Nandi et al., 2009](#)). Suivant que la solution est acide ou basique le polluant ne s'adsorbe pas de la même façon. Dans des erlens on prend 20 ml de solution de concentration déterminée de chaque colorant étudié, cette solution est ajustée au pH voulu on ajoutant

quelques gouttes de solution d'HCl ou de NaOH (0.1N), 20 mg d'adsorbant est ajouté sous agitation constante à 200 tr/min pendant le temps d'équilibre déterminé en cinétique.

La solution est centrifugée et le surnageant est ensuite analysé par l'UV-visible. Le pH doit être mesuré au début et à la fin de chaque expérience.

II.6.3.2 Effet de la température sur l'adsorption

L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution (Dogan et al., 2006). Un changement dans la température provoque un changement de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en changeant les énergies des particules d'adsorbat (Nandi et al., 2009). Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption, les expériences ont été faites à différentes températures.

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

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

$$\log\left(\frac{q_e * 1000}{c_e}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} \quad (14)$$

Où : q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g); C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L), T est la température en Kelvin; q_e/C_e est l'affinité de l'adsorption; R est la constante des gaz parfaits $R=8.314 \text{ J/mol. K}$.

II.6.4 Equilibre d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes

isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration restante (résiduelle) en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.6.4.1 Modèles des isothermes

La modélisation mathématique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il existe un nombre important de modèles mathématiques disponibles (simples ou complexes): les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

➤ Modèle de Langmuir

Langmuir (Langmuir, 1918) définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface. Langmuir considère que les sites d'adsorption sont équivalents, que la surface est homogène et qu'il n'y pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées. Ce modèle est décrit par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (15)$$

Où :

q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre ; $q_{\max}$ (mg/g) est la quantité adsorbée maximale nécessaire pour la monocouche, K_L (L/mg ou L/mol) est la constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir et elle est relative à l'énergie d'adsorption. Une valeur élevée de K_L signifie une forte adsorption et C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre.

➤ Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes (Freundlich, 1907)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (16)$$

Où : q_e et C_e ont les mêmes définitions que ci-dessus ; K_f et $1/n$ sont les constantes de Freundlich en relation avec la température, le pH, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. K_f est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant ; $1/n$ indique l'effet de la

concentration sur la capacité d'adsorption et représente l'intensité de l'adsorption. Si l'adsorption est favorable alors n est supérieur à 1.

➤ **Modèle de Toth**

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

$$q_e = \frac{q_{\max T} C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{mT} \right)^{1/mT}} \quad (17)$$

Où :

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

CHAPITRE III

CARACTÉRISATION ET ÉTUDE

DES PROPRIÉTÉS

ADSORBANTES DES

MATÉRIAUX PCHS

Chapitre III : Caractérisation et étude des propriétés adsorbantes des matériaux PCHs

III. 1 Caractérisation des matériaux PCHs

III.1.1 Détermination des points isoélectriques (pH_{PZC})

La détermination des points isoélectriques (pH_{PZC} : point of zero charges) a été effectuée selon la méthode décrite par (Nandi et al., 2009). Selon le pH de la solution, les matériaux seront échangeurs cationiques ou anioniques. Si le $pH < pH_{PZC}$, les matériaux seront protonés (l'excès des H^+) chargés positivement et donc attracteurs d'anions. Si le $pH > pH_{PZC}$, les matériaux seront déprotonés chargés négativement (attracteurs de cations).

Sur la **Figure 15**, on voit que les points isoélectriques de la benonite purifiée et organophilisée (Mt et OMt16) sont de 6 et 6.5 respectivement. Donc les surfaces des supports sont pratiquement neutres; la présence du tensioactif intercalé dans la OMt16 lors de sa modification organophile tend à rendre la surface plutôt neutre, le tensioactif a compensé la même quantité de charge électrique négative de l'argile purifiée.

Sur la même figure, les pH_{PZC} des PCHs lavées à l'HCl et PCHs calcinées sont tous compris entre 1.5 et 2.5. Ce qui explique que leurs surfaces sont très acides. Galarneau rapporte que l'acidité est une propriété spécifique aux PCHs (Galarneau et al., 1995, Schwanke et al., 2013) ont également rapporté que les PCH intercalées avec de la silice sont intrinsèquement acide en raison de l'échange d'ions interfoliaires par des tensioactifs cationiques et ensuite par les protons H^+ générés par la calcination ou l'extraction de tensioactifs, qui compensera les charges d'argiles. Dans le **Tableau 5** nous avons donné les valeurs des points isoélectriques de nos différents matériaux.

III.1.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

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 adsorbants après les avoir soumis à des traitements chimiques. Elle permet l'observation de la morphologie de surface avec une profondeur de champ.

L'analyse des images MEB des PCHs permet de voir que les surfaces sont formées essentiellement d'agréations dues aux différents traitements subits (lavage à l'acide et calcination). Elles montrent également une rugosité et une porosité de surface (**Figure 16**).

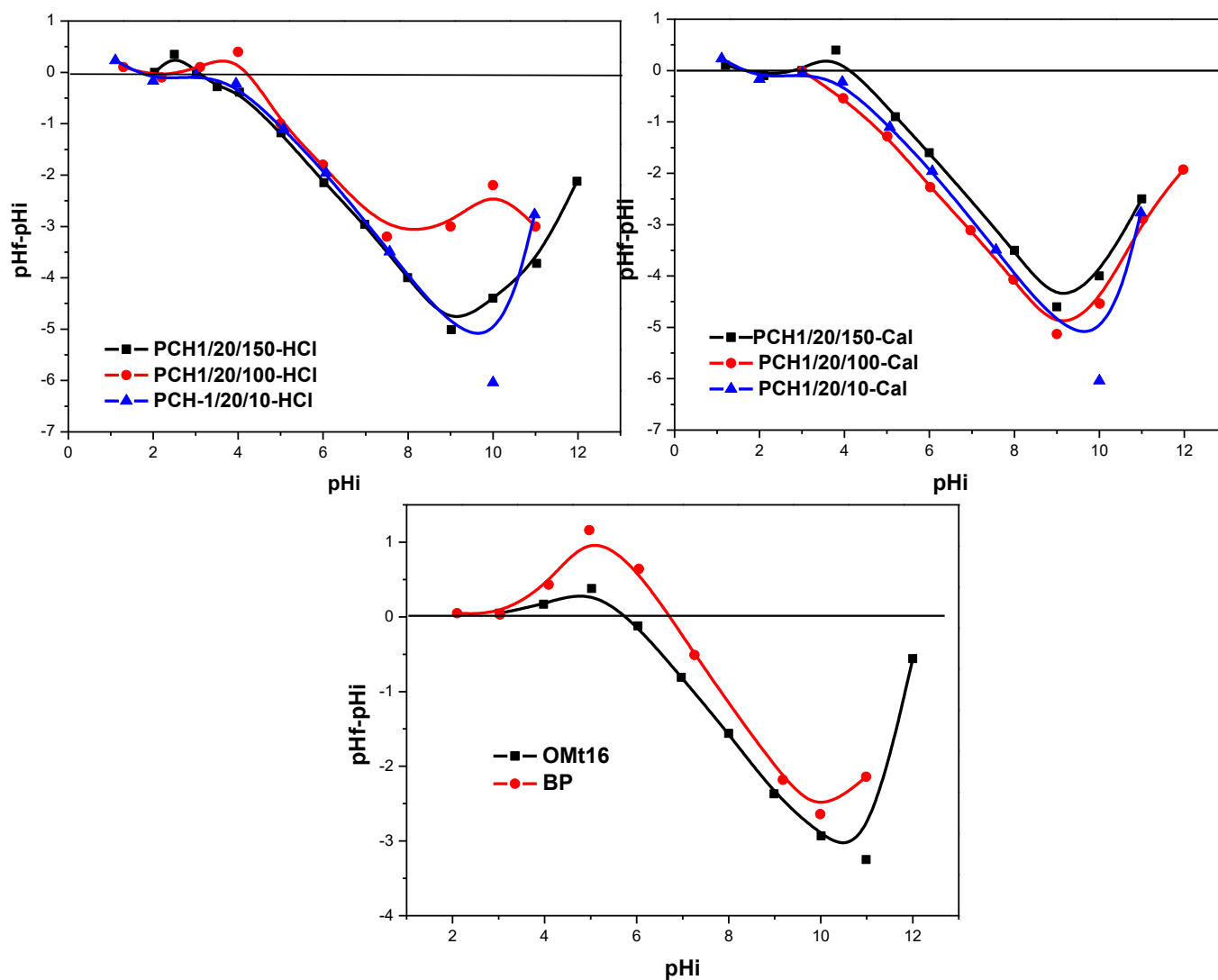


Figure 15 : Les points isoélectriques des matériaux hétérostructurés (PCHs)

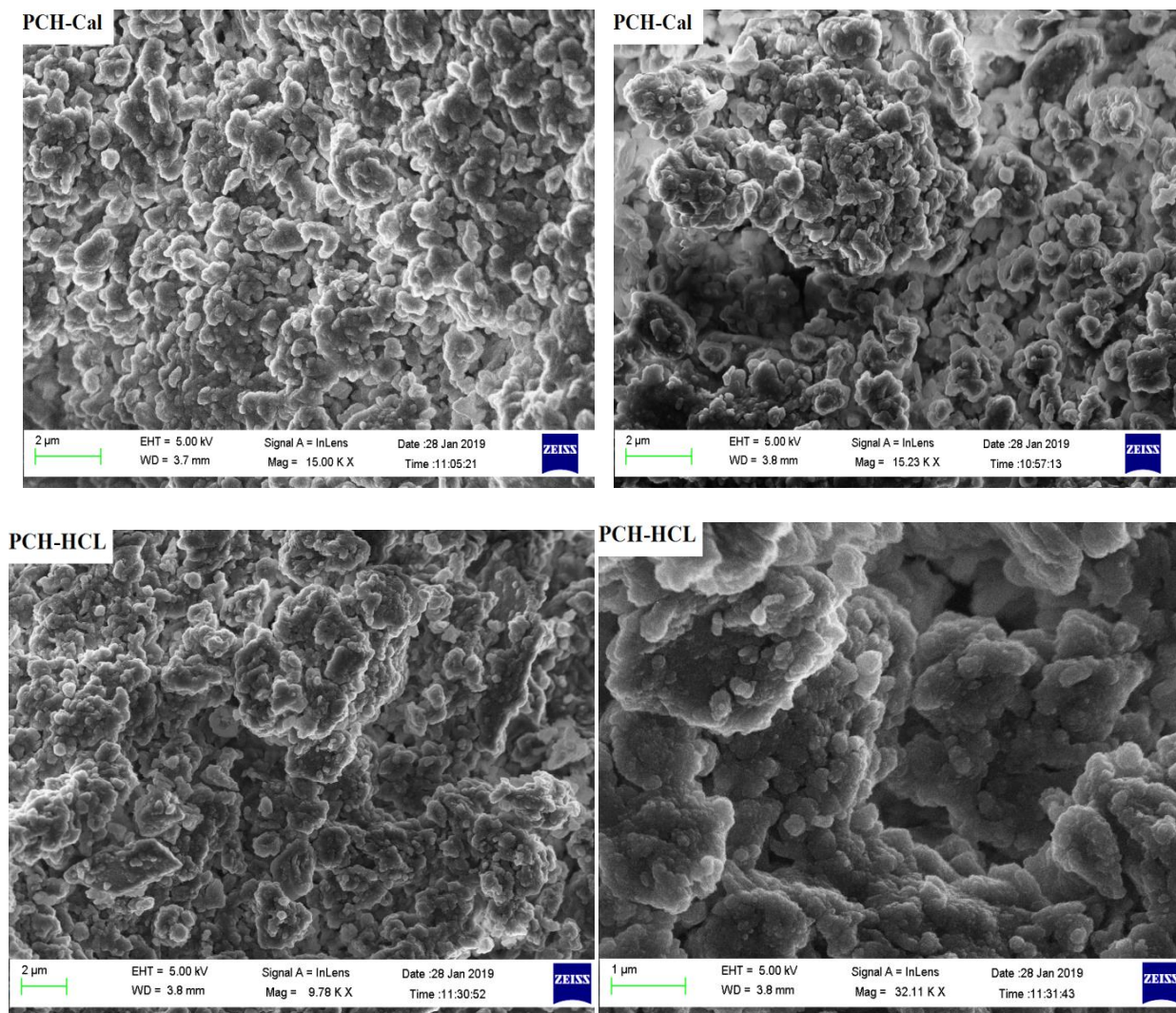


Figure 16 : Microscopie électronique à balayage des PCH-HCl et PCH-Cal

Tableau 5 : Point isoélectrique des matériaux PCHs

Matériaux	Point isoelectrique (pH _{PZC})
Mt	6
OMt16	6.5
PCH1/20/10 HCl	2.15
PCH1/20/10 Cal	1.59
PCH1/20/100 HCl	2
PCH1/20/100 Cal	1.77
PCH1/20/150 HCl	2.3
PCH1/20/150 Cal	2.06

III.1.3 La diffraction des rayons X (DRX)

Il a été montré en littérature que la diffraction aux rayons X est une technique crédible pour étudier la structure des argiles (Vicente et al., 2013, Lagaly et al., 2013). Comme le montre la **Figure 17**, la OMt16 présente une valeur d_{001} de 22.5 Å. Lors de l'échange des cations interfoliaires avec le cation HDTMA, une expansion de l'espace interfoliaire d'argile s'est produite passant de 12.8 Å pour la Mnt à 22.5 Å pour la OMt16. Pour les PCHs la valeur du d_{001} est comprise entre 19 et 21 Å. Les bandes de réflexions non basales sont conservées dans les motifs des échantillons de PCH indiquant que la structure en couches n'est pas détruite après la réaction avec le TEOS et l'extraction des tensioactifs. (Zhu et al., 2002 ; Chmielarz et al., 2011, Cecilia et al., 2015)

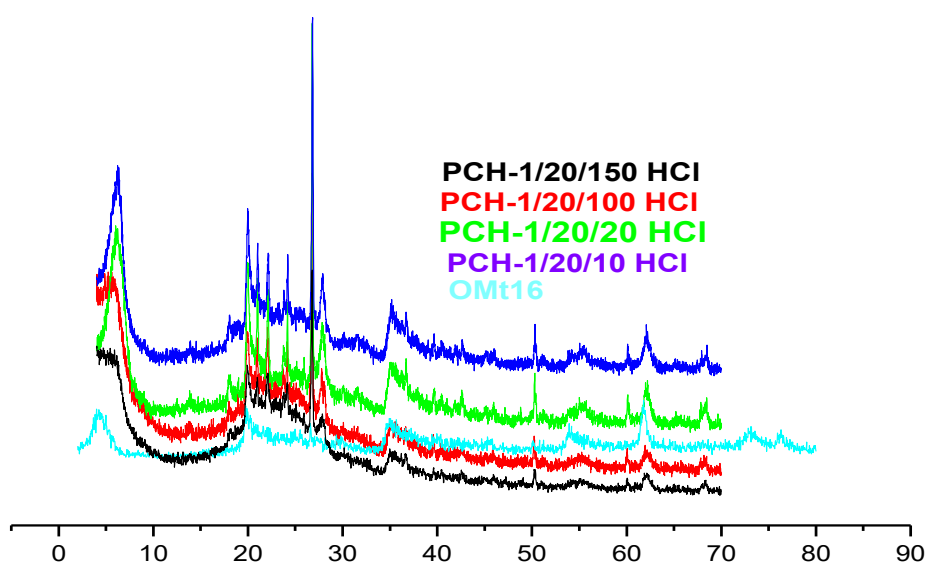


Figure 17 : La diffraction des rayons X (DRX) des matériaux PCH-HCl

D'après la **Figure 17**, des variations dans la distance interfoliaire existent dans tous les échantillons de PCH-HCl, et l'espace interfoliaire est progressivement élargie montrant un espacement basal croissant avec la diminution du rapport argile/TEOS. Ceci est probablement dû au fait que lorsqu'il y a davantage de TEOS dans l'espace interfoliaire et après

polymérisation et condensation de ce dernier les couches de la Mnt sont maintenues de façon permanente (Wang et al., 2016).

Les pics de diffraction (d001) dans la **Figure 18**, sont fortement affectés pour tous les échantillons PCH-Cal. Cela est du probablement au fait que lors de la calcination une décomposition du modèle se produit car c'est un processus exothermique et une surchauffe de l'échantillon peut provoquer des perturbations dans l'agencement lamellaire (Schwankeet al., 2013).

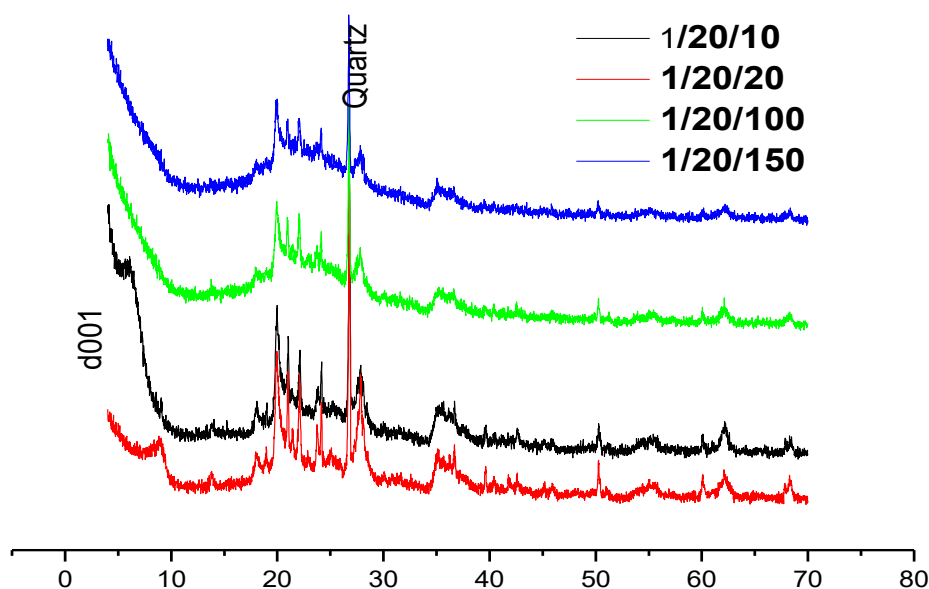


Figure 18 : La diffraction des rayons X (DRX) des matériaux PCH-Cal

Les mêmes auteurs ont rapporté que température optimale de calcination a été fixée à 600°C , à une température plus basse une élimination incomplète des dépôts de carbone est observé, mais à plus 800°C , un effondrement partiel ou total des pores peut être atteint.

D'autres approches, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), sont souvent utilisées pour caractériser le changement de morphologie et les propriétés chimiques superficielles des PCH hybrides. Cependant, ces caractérisations ne peuvent fournir une information directe et une

compréhension systématique de la structure et de la composition des PCHs (Wei et al., 2004 ; Nunes et al., 2008 ; Mao et al., 2011).

Tableau 6: Valeurs d_{001} des matériaux PCHs

		2ϕ	d_{001} (Å)
PCH-HCl	1/20/150	5.44	16.22
	1/20/100	5.19	17.00
	1/20/20	5.94	14.86
	1/20/10	6.18	14.28
	OMt16	4.22	20.91
PCH-Cal	1/20/150	--	--
	1/20/100	--	--
	1/20/20	8.87	9.95
	1/20/10	5.48	16.10

III.1.4 Mesures texturales

III.1.4.1 Détermination de la surface spécifique: méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET)

Une des caractéristiques les plus importantes que doit avoir un matériau adsorbant est une surface spécifique élevée, ce qui lui permet d'avoir un plus grand nombre de sites actifs disponibles pour interagir avec le soluté (Zaghouane.Boudiaf et al., 2014).

La superposition des isothermes d'adsorption-désorption des matériaux hétérostructurés est représentée sur la **Figure 19**. Les différentes courbes montrent qu'elles sont de type IV selon la classification de BDDT (Brunauer, Deming, Deming et Teller), avec une forte augmentation de la quantité du volume adsorbé aux faibles pressions relatives dans le domaine de $P/P_0 < 0,02$ ce qui indique la présence des micropores (Schwanke, 2013). La déviation vers le haut dans le domaine 0,02-0,3 des pressions relatives et la partie quasi linéaire situé dans le domaine 0,05-0,25 sont en revanche une indication de la présence des mésopores ayant des tailles dans la petite zone de mésopores et (ou) dans la région de super-micropores (entre 15 et 25 Å). Sur la base de ces caractéristiques, les PCHs sont les seuls matériaux qui combinent des micro et mésoporosité. Ceci est confirmé par les valeurs des volumes poreux trouvés (Schwanke, 2013).

Les résultats obtenus lors de l'étude texturale effectuée à l'université de Grenade en Espagne sont mentionnés dans le **Tableau 7**. Nous avons pu mesurer la surface BET (a_{BET} (m^2/g), le volume poreux total (cm^3/g), le diamètre moyen des pores ($\text{\AA}$), le pourcentage des micropores et mésopores de la PCH 1/20/150 lavée à l'HCL et calcinée.

D'après ce tableau, on voit que la surface spécifique de la bentonite purifiée est de l'ordre de $82 \text{ m}^2/\text{g}$ lors de l'organophilisation la surface spécifique chute à $3 \text{ m}^2/\text{g}$ suite à l'intercalation du tensioactif. Pour les PCHs en revanche la surface spécifique BET augmente significativement à 300 et $450 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la PCH-cal et PCH-HCl respectivement. On voit également qu'une combinaison de micro et mésoporosité est atteinte cela est confirmé par le pourcentage des micro et mésopores.

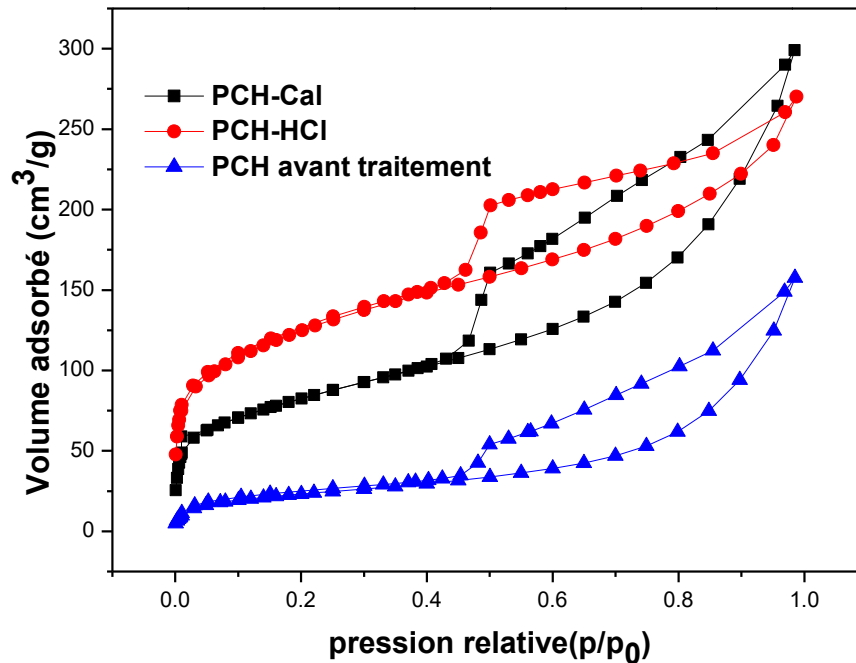


Figure 19 : Isothermes adsorption-désorption de N_2 à 77 K des matériaux PCHs

D'après la **Figure 20**, les résultats de l'étude des distributions des tailles des pores par BJH montre que le diamètre des pores des matériaux hétérostructurés est distribué aux alentours de

100 Å montrant que ces matériaux sont bien mésoporeux. La PCH-HCl montre également une microposité avec une distribution de diamètre autour de 15-20 Å.

Tableau7 : Mesures texturales des matériaux PCHs

Matériaux	S_{BET} (m ² /g)	V_{Tpores} (cm ³ /g)	Diamètre pores (Å)	% $V_{\text{micropores}}$	% $V_{\text{mésopores}}$
Mt	82	0.085	41.6	0	--
OMt16	3	0.012	173	0	--
PCH-HCl 1/20/150	450	.198	37	81.1	18.1
PCH-Cal 1/20/150	300	0.370	H N 63	79.9	20.1

III.1.4.2 Distribution de la taille des pores

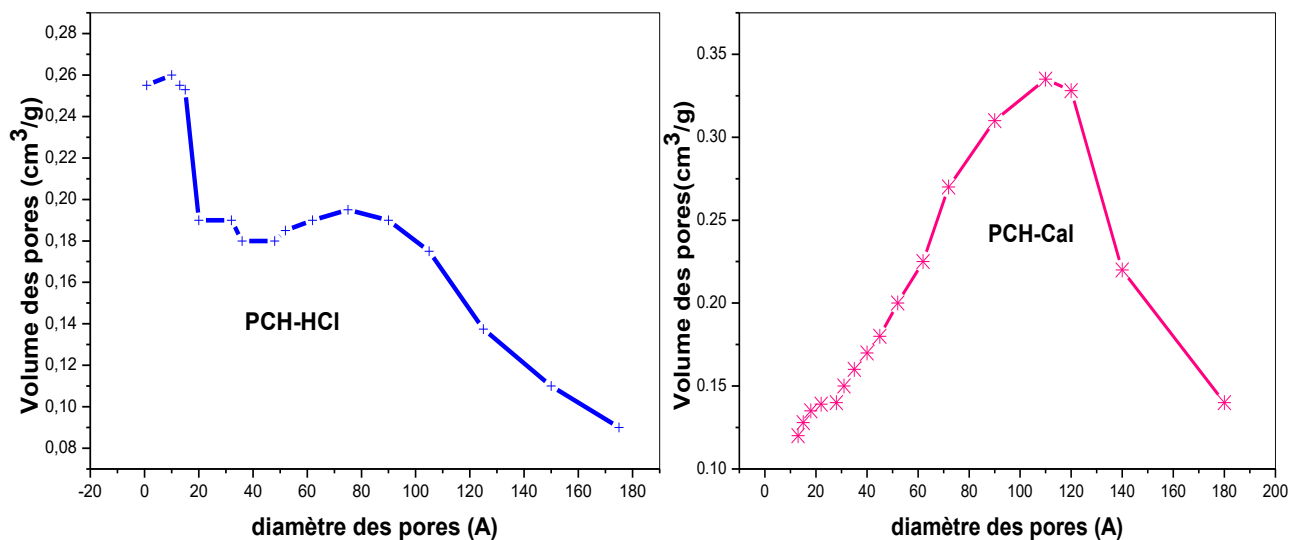


Figure 20 : Distribution de la taille des pores des matériaux PCHs

III.1.5 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre infrarouge de la PCH-HCl et de la PCH-Cal montrent la présence des bandes suivantes (Figures 21 et 22):

- La bande située à 3613 cm^{-1} correspondant à la bande de valence de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires dans la région $3400\text{ à }3700\text{ cm}^{-1}$. Elles disparaissent complètement dans les spectres des matériaux calcinés.
- Les bandes 3449 cm^{-1} pour les PCH-HCl et 3422 cm^{-1} pour les PCH-Cal correspondent aux vibrations d'élongation des groupements NH du composé butylamine. Les bandes gardent la même intensité dans tous les spectres car le rapport de l'amine est maintenu constant pour tous les matériaux.
- L'apparition de deux bandes entre $2800\text{ et }3000\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium C16 des groupements CH_3 et CH_2 , ce qui montre l'efficacité de l'insertion du tensioactif ; les bandes situées à 2905 cm^{-1} correspondent au mode de vibration antisymétrique des liaisons CH_2 de (vas (CH_2)) et celle à 2852 cm^{-1} correspondent au mode de vibration symétrique des liaisons CH_2 (vs (CH_2)).

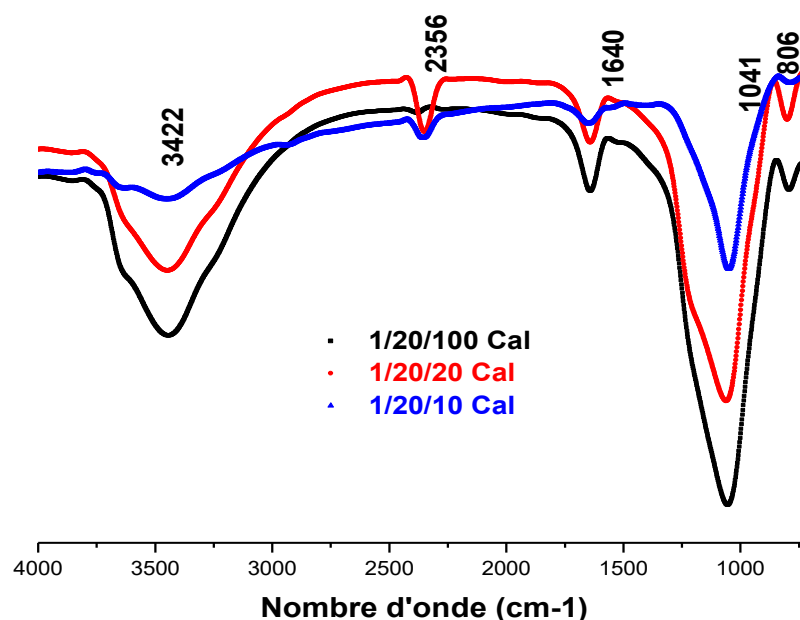


Figure 21 : Spectres infrarouges des PCHs-Cal

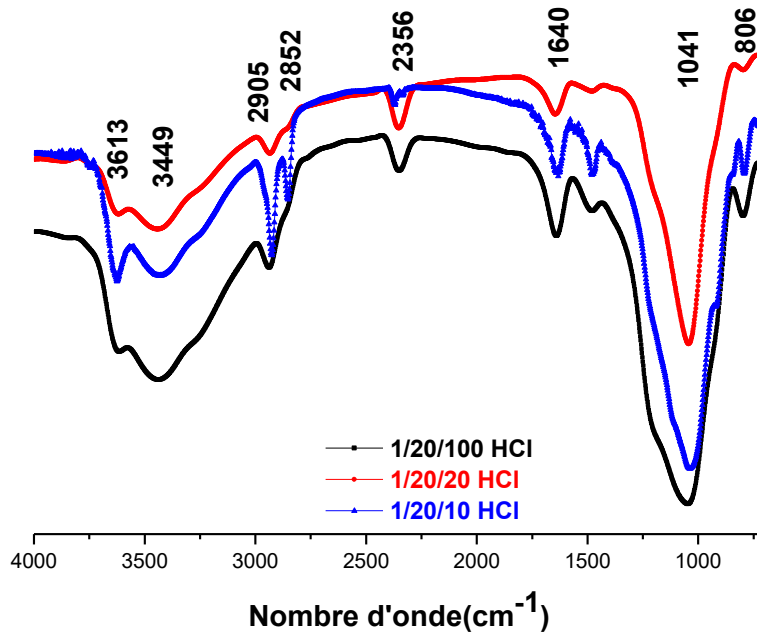


Figure 22 : Spectres infrarouges des PCH-HCl

- La bande qui se situe à 2356 cm^{-1} est attribuée aux liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et des liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$.
- Les bandes d'absorption allant de 1000 à 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles.
- La bande située à 1640 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires avec une intensité minime témoignant l'hydrophobie des matériaux.
- La bande intense observée à 1041 cm^{-1} est due aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan l'intensité des bandes augmente avec l'augmentation de la quantité du TEOS insérée des les PCHs elle accroît avec le rapport croissant.
- La bande intense centrée vers 806 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de N-H.

Au cours du lavage à l'acide, le mécanisme proposé par Wang (Wang et al., 2010) est que lorsque la PCH est mise en contact avec la solution acide, les cations interfoliaires compensateurs des charges négatives des feuillets (dans notre cas ce sont les ions alkylammonium) sont progressivement remplacés par les ions H^+ abondants dans la solution d'acide pour garder la neutralité de l'argile. Les groupements AlOH octaédriques sont simultanément protonés en AlOH^{2+} , en particulier ceux situés en bordure des feuillets.

Ces groupes protonés sont très instables ce qui entraîne la dissolution de l' Al^{3+} octaédrique. Ce phénomène s'est traduit par la diminution des ions aluminium et la disparition des bandes de fréquences associées à Si-O-Al et Al-OH-Al sur le spectre de PCH-HCl. La vacance laissée par les ions octaédriques libérés dans la solution laisse l'accès à l'acide pour attaquer les ions plus profonds des couches tétraédriques des particules argileuses, suivant que l'acide est fort ou faible.

Lors de la calcination des PCHs, on voit clairement sur le spectre de la PCH –Cal que la bande qui représente l'ion alkylammonium (entre 2800 et 3000 cm^{-1}) a pratiquement disparue, l'intensité des bandes qui lui sont appropriées a fortement diminuée. Les tensioactifs se sont dégradés aux températures de calcination (550°C).

III.2 Etude de l'élimination des colorants basiques (Bleu de méthylène et Crystal violet) par adsorption sur les PCHs en système discontinu

Cette partie sera consacrée à l'adsorption de deux colorants basiques qui sont le Bleu de méthylène (BM) et le Crystal Violet (CV) sur les PCHs à différents rapports molaires et différents traitements. Ces deux colorants ont été choisis pour évaluer les propriétés adsorbantes des matériaux préparés. Ces deux molécules se retrouvent en permanence dans les eaux, elles sont faciles à doser en utilisant le spectrophotomètre UV-visible.

III.2.1 Les colorants bleu de méthylène et Crystal violet

Ces deux colorants n'ont pas une toxicité alarmante, néanmoins leur présence permanente dans les eaux usées et en grande quantité s'avère dangereuse à long terme aussi bien pour les humains que pour tous les autres êtres vivants. Dans le **Tableau 8** on donne les propriétés de ces deux colorants.

Nous commencerons par l'étude des paramètres pouvant optimiser le phénomène d'adsorption. Pour cela nous avons étudié l'effet du pH des solutions des colorants, l'influence de la concentration en adsorbant et l'effet de la température dans chaque système étudié et les isothermes d'adsorption caractéristiques de chaque système adsorbant-adsorbat. Cette étude nous permettra aussi de connaître le mécanisme impliqué dans chaque système et obtenir la quantité maximum de colorant éliminée par nos matériaux en modélisant les systèmes étudiés.

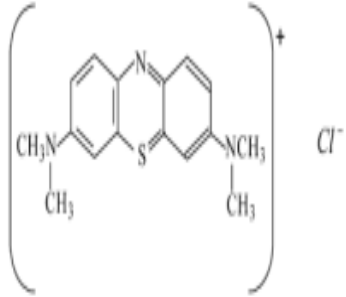
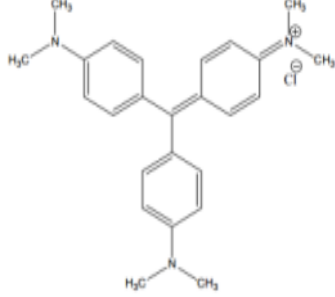
III.2.2 Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les PCHs

Le pH de la solution a un effet très important sur l'adsorption : il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

L'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les échantillons PCHs a été étudiée en introduisant 20 mL de solution de colorant de concentration connue pour des pH allant de 2 à 11 ajustés par des solutions d'HCl et de NaOH (0.1 N), la quantité d'adsorbant utilisée est de 20 mg (soit 1g/L). Les flacons sont placés sur un agitateur magnétique à 250 tr/min à la température ambiante du laboratoire soit de

23 ±2°C pendant trois heures. Par la suite le contenu des différents flacons est centrifugé et le surnageant est analysé par UV-visible. Les résultats sont représentés sur les **Figures 23 et 24**.

Tableau 8 : Les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et du Crystal violet

Dénomination	Bleu de méthylène	Crystal violet
Appellation chimique	Chlorure de tétraméthylthionine Bleu Basic 9	chlorure de méthylrosaniline Basic violet 3 C.I. 42555
Famille	Colorant basique	Colorant basique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl
Structure		
Masse molaire (g/mol)	319.85	407.98
Solubilité dans l'eau (mg/L) à 25 °C	40	4
Point de fusion (°C)	180	215
Pureté (%)	≥ 85	≥ 90
pH naturel	6.5	5.9
λ _{max} (nm)	664	590
pKa (à 25°C)	3.8	5.31 et 8.64

Nos supports ont deux comportements selon la valeur du pH. En milieu acide (pH inférieur au pH_{PZC}). Pour $pH < 2.5$, les supports PCHs sont chargés positivement et échangeurs anioniques, et pour les $pH > 2.5$ et en milieu basique (pH supérieur au pH_{PZC}) nos supports sont chargés négativement et donc échangeurs cationiques.

D'après la figure 23, on voit qu'il y a une faible variation des quantités adsorbées du bleu de méthylène sur les deux supports et cela dans tout le domaine des pH, on peut dire dans ce cas qu'il n'y a pas d'effet de pH sur l'adsorption du BM sur les supports PCHs.

Pour l'adsorption du Crystal violet, on observe d'après la **Figure 24** que l'adsorption augmente légèrement avec l'augmentation du pH. Ceci est dû au fait que le cristal violet est un colorant cationique qui s'adsorbe d'avantage sur des surfaces négatives. Comme le pH_{PZC} des matériaux est compris entre 1.5 et 2.5, les matériaux au-delà de ces points sont attracteurs de cations, il y a donc des interactions électrostatiques de plus en plus fortes entre le Crystal violet et les supports chargés négativement.

Tous les travaux qui suivent cette étude seront réalisés aux pH des solutions (sans ajustement) de colorants soit 6.5 et 5.9 pour le bleu de méthylène et le Crystal violet respectivement

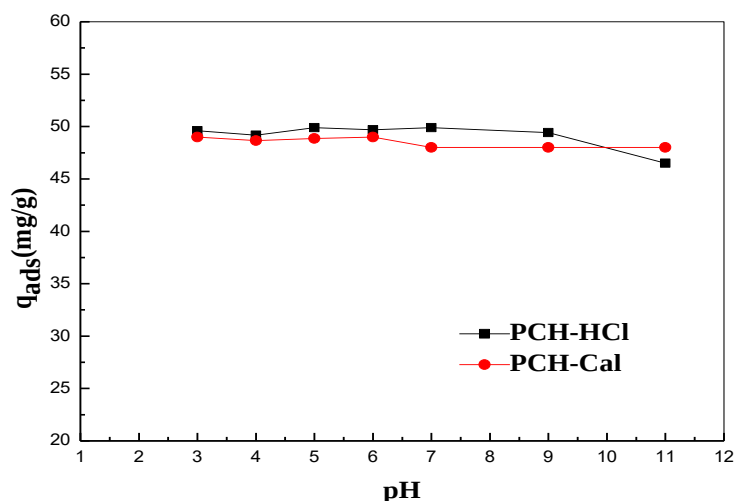


Figure 23 : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur les PCH-1/20/150 HCl et PCH 1/20/150-Cal ($C_0 = 50\text{mg/L}$, $m = 20\text{ mg}$, $V = 20\text{ mL}$, $V_{agit} = 250\text{ tr/min}$, $T = 24 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$).

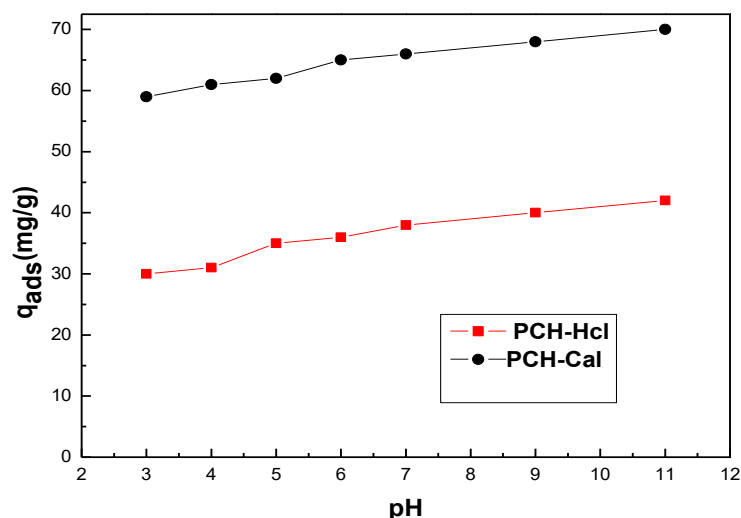


Figure 24: Effet du pH sur l'adsorption du CV sur les PCHs PCH-HCl 1/20/150 et PCH1/20/150-cal

III.2.3 Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur les PCHs

L'effet de la concentration en adsorbant sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène et du crystal violet sur les différents matériaux utilisés a été étudié suivant la procédure : une série d'expériences a été réalisée avec des masses de 10, 20, 50, 80 et 100 mg d'adsorbant pour un volume de solution de colorant de 10 ml soit des concentration en adsorbant allant de 1g/L à 10g/L avec des concentrations initiales en colorants égale à 150 mg/L pour le Crystal violet et de 300 mg/L pour le bleu de méthylène aux pH des solutions (sans ajustement). La suspension est mise sous agitation constante à 250 tr/min pendant trois heures et à une température constante de $23 \pm 2^\circ \text{C}$. Les résultats sont représentés sur les **Figures 25 et 26**. La quantité éliminée est représentée en pourcentage d'élimination du polluant en fonction de la concentration en adsorbant. Cette représentation est plus facile à comprendre, on comprend bien que lorsqu'on augmente la concentration en adsorbant, la quantité de polluant éliminée augmente aussi. On comprend aussi que lorsque la masse de l'adsorbant augmente, la surface d'adsorption augmente aussi, donc plus de sites disponibles pour retenir le polluant à la surface de l'adsorbant.

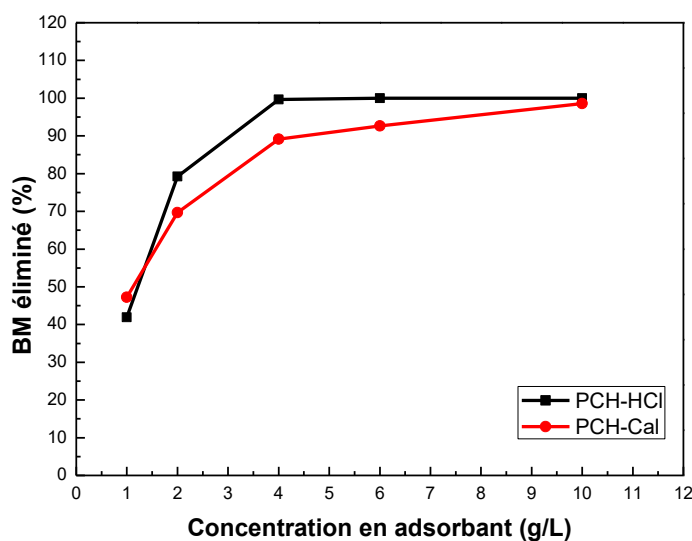


Figure 25: Effet de la concentration en adsorbant pour l'adsorption du BM sur les PCHs ($C_0 = 300 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.5$, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V_{\text{agit}} = 250 \text{ tr/min}$)

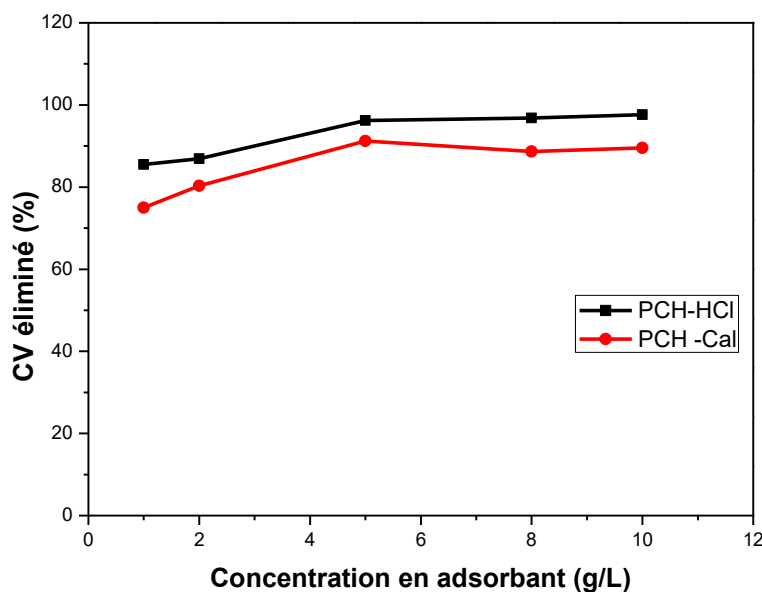


Figure 26: Effet de la concentration en adsorbant pour l'adsorption du CV sur les PCHs ($C_0 = 300 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.9$, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$)

III.2.4 Effet de la Température : Détermination des paramètres thermodynamiques

A partir de l'effet de la température, on peut calculer les paramètres thermodynamiques spécifiques au processus d'adsorption étudié: l'énergie libre ΔG^0 ,

l'enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 . Pour calculer ces paramètres, on utilise les équations suivantes (Purkait et al., 2004).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

$$\text{Où : } K_D = \frac{q_e}{C_e}$$

$$\log \left(\frac{q_e * 1000}{C_e} \right) = - \frac{\Delta H^0}{2.303 RT} + \frac{\Delta S^0}{2.303 R}$$

Où :

m (g/L) est la concentration de l'adsorbant;

q_e est la quantité adsorbée (mg/g) ; C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L) ; T est la température en kelvin ; q_e/C_e est l'affinité de l'adsorption ; R est constante des gaz parfait R = 8.314 Jmol⁻¹K⁻¹.

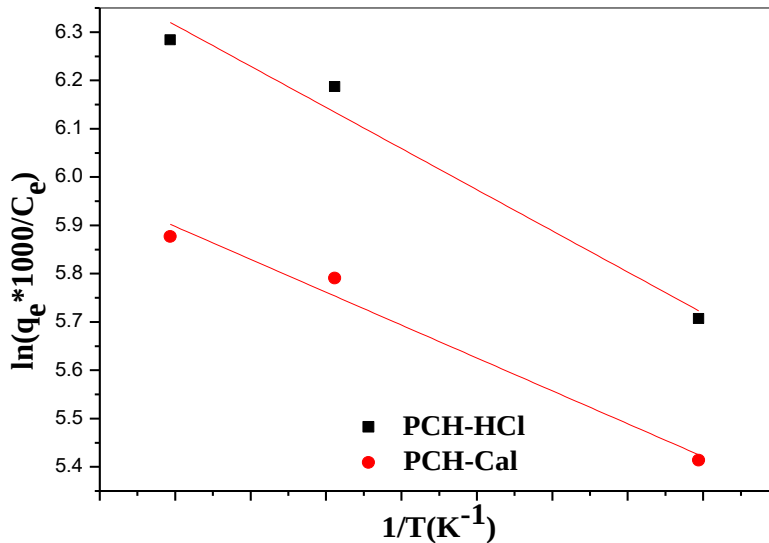


Figure 27: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM sur les PCHs
(C₀ = 250 mg/L ; m = 20 mg ; V=20 mL; pH = 6.4)

Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 sont obtenus à partir de la pente et l'intercepte de la linéarisation $\ln (q_e*1000/C_e) = f(1/T)$ représentées dans la **Figure 27**. Les valeurs de ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 sont données dans le **Tableau 9**.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG^0 indiquent que le processus est spontané, cela veut dire que les forces attractives adsorbant–adsorbat sont suffisamment fortes pour pouvoir s'établir sans apport de source d'énergie extérieure. (Jiang et al.,2009)

La valeur positive de l'enthalpie ΔH^0 indique que le processus des systèmes « PCHs – bleu de méthylène » est endothermique et donc plus favorable aux hautes températures (Luo et al., 2015)

En général, les valeurs de ΔG^0 calculées sont toutes inférieures à 40 kJ/mol. En littérature, les valeurs de ΔG^0 qui sont inférieures à 80 kJ/mol sont attribuées à une adsorption physique (Elmoubarki et al., 2015). Donc nous pouvons conclure que tous les systèmes étudiés sont dans la gamme de la physisorption.

Tableau 9: Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption du BM sur les PCHs

	Température (°K)	ΔG^0 (kJ/mole)	ΔH^0 (kJ/mole)	ΔS^0 (J/mole.K)
PCH 1/20/10-HCl	298	-51.881	36.250	174.22
	308	-53.623		
	328	-57.107		
PCH 1/20/10-Cal	298	-21.266	4.639	71.38
	308	-21.680		
	328	-23.408		
PCH1/20/100-HCl	278	-27.380	14.17	98.54
	298	-29.351		
	308	-30.336		
PCH1/20/100-Cal	278	-23.847	11.32	85.82
	298	-25.563		
	308	-26.421		

Les valeurs positives de ΔS° montrent que tous les systèmes sont moins ordonnés que les molécules de colorant en phase liquide et que l'affinité colorant cationique-adsorbant est très importante (Isah et al., 2015).

Pour l'adsorption du Crystal violet, nous constatons contrairement au cas du bleu de méthylène les valeurs négatives de l'enthalpie ΔH° indiquant que le processus du système « **PCH-Crystal violet** » est exothermique donc favorable aux basses températures. (**Tableau 10**)

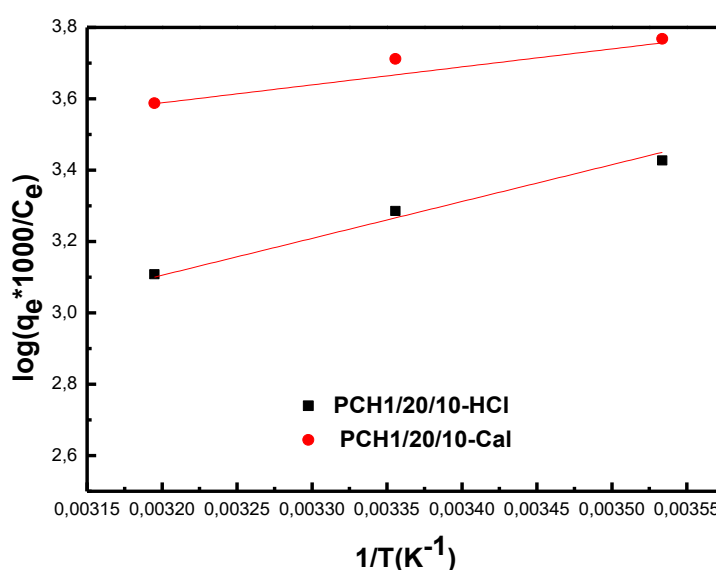


Figure 28 : Représentation de l'équation de Van't Hoff de l'adsorption du CV sur PCH1/20/10-HCl et PCH1/20/10-Cal ($C_0 = 250$ mg/L ; $m = 20$ mg ; $V=20$ mL ; $pH=5.9$)

Tableau 10: Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption du CV sur les PCHs

	Température (°K)	ΔG^0 (kJ/mole)	ΔH^0 (kJ/mole)	ΔS^0 (J/mole.K)
PCH 1/20/10-HCl	273	-20.86	-19,78	3.8
	298	-20.92		
	313	-20.97		
PCH 1/20/10-Cal	273	-18.12	-14,90	116.6
	298	-19.87		
	313	-21.62		
PCH1/20/100-HCl	273	-20.34	-96,55	37.75
	298	-20.91		
	313	-20.47		
	273	-18.46		
PCH1/20/100-Cal	298	-20.50	-20,08	136.22
	313	-22.55		

III.2.5 Etude de la cinétique d'adsorption des colorants sur les PCHs

L'étude de la cinétique d'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur la quantité adsorbée. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisis, depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre sur une plaque d'agitation à température fixée avec une vitesse d'agitation égale à 250 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à intervalles de temps bien définis jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Chaque fois le contenu est analysé par UV-visible à la longueur d'onde $\lambda_{BM} = 664 \text{ nm}$ et $\lambda_{CV} = 590 \text{ nm}$ pour le bleu de méthylène et le Crystal violet respectivement. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(\text{temps})$. Pour tous les systèmes étudiés dans cette partie, l'étude a été faite à une température ambiante de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et à un pH naturel sans ajustement des solutions de colorants.

L'effet du temps de contact de l'adsorption des deux colorants sur les PCHs à différentes concentrations indique généralement deux phases distinctes. Une première partie où le matériau est très actif, là où les sites actifs sont disponibles et donc la majeure partie des molécules des adsorbats sont fixées sur la surface de l'adsorbant. La deuxième phase correspondant à l'équilibre et à la saturation de la surface du solide.

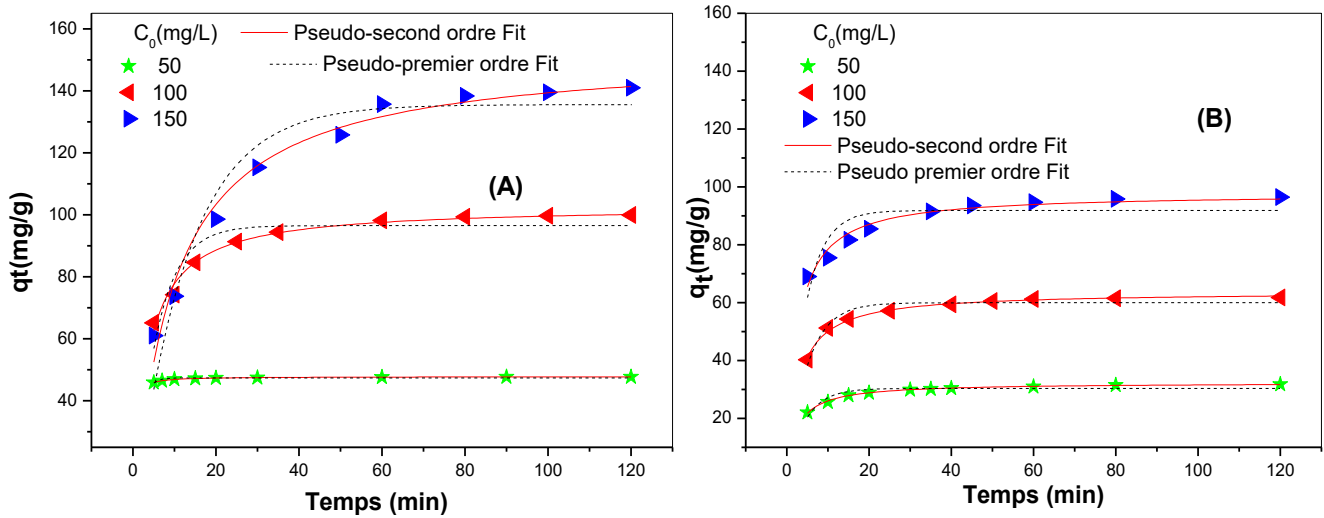


Figure 29 : Effet de la concentration initiale sur d'adsorption du BM sur les matériaux (A) PCH1/20/10-HCl et (B) PCH1/20/10-Cal
($m = 20$ mg, $V = 20$ mL, $V_{agit} = 250$ tr/min, $T = 23 \pm 2$ °C, $pH = 6.4$)

D'après la Figure 29, on remarque que pour les faibles concentrations, les temps d'équilibres sont très courts et sont proches de 30 min et cela pour les deux colorants. Pour les concentrations plus élevées, le phénomène d'adsorption est plus lent, les temps d'équilibres s'approchent de 2h et 3h pour le bleu de méthylène et Crystal violet respectivement. Les capacités d'adsorption sont élevées pour les concentrations élevées à cause probablement des forces motrices générées par les gradients de concentrations.

Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées augmentent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre au bout duquel, on atteint des rétentions de 100% en bleu de méthylène pour les concentrations initiales de 50, 100 et 150 mg/L sur la PCH1/20/10-HCl qui donne les meilleures quantités adsorbées et des rétentions avoisinant les

70% pour la PCH-Cal . Ce qui est observé également est que les rendements d'adsorption augmentent avec la diminution du rapport molaire.

III.2.6 Modèles et mécanismes d'adsorption

Les trois modèles de cinétique les plus utilisés dans la littérature pour expliquer le mécanisme d'adsorption sont les suivants :

1. Le modèle du pseudo-premier ordre (Le modèle de Lagergren) ([Lagergren, 1989](#)),
2. Le modèle du pseudo second ordre (Le modèle de HO et McKay) ([Ho et McKay, 1999](#)),
3. Et le modèle de la diffusion intra-particule (Le modèle de Webber et Morris) ([Weber et Morris, 1962](#)).

Les équations linéaires et non linéaires de ces modèles ont été données précédemment dans le chapitre II. Le modèle de Webber et Morris permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans la cinétique. La multilinéarité obtenue, en général, indique qu'au moins deux ou plusieurs mécanismes (comme la diffusion de film, la diffusion externe ou la diffusion intra-particule) interviennent dans le processus. Si seule la diffusion intra-particule est impliquée dans le processus, alors la droite passe par l'origine. Les résultats de cinétique ont été modélisés et les résultats sont mentionnés sur les **Figures 29 et 30** et les **Tableaux de 11 à 14**.

Nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre et cela pour les deux colorants sans exception, avec des quantités adsorbées théoriques très proche à celles trouvées expérimentalement. On peut déduire donc que ce modèle est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption.

A partir des données expérimentales et en particulier du tracé de la quantité adsorbée en fonction de $t^{0.5}$, la courbe est linéaire si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans les phénomènes de fixation de la molécule adsorbée. De plus, si cette droite passe par l'origine, la diffusion intraparticulaire est impliquée totalement et seule dans les phénomènes de fixation de l'élément adsorbé et la vitesse de diffusion intraparticulaire est l'étape limitante de l'interaction ([Ely, 2010](#)).

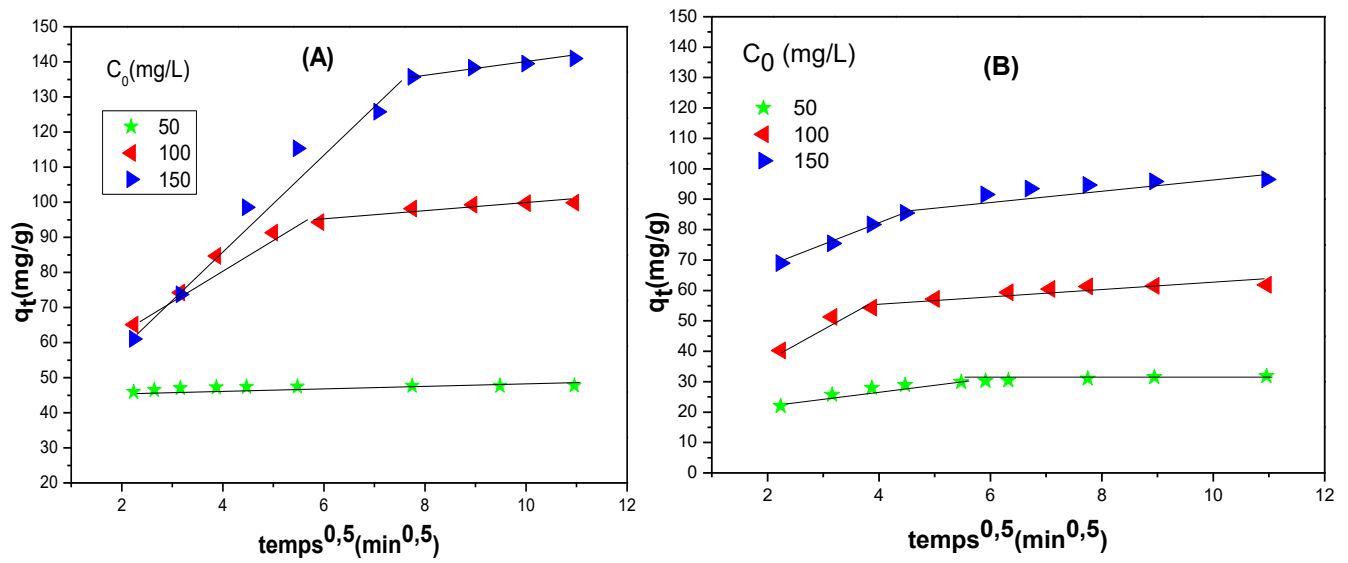


Figure 30: Modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du BM sur (A) PCH1/20/10HCl et (B) PCH1/20/10 Cal

Tableau 11: Paramètres des modèles pseudo premier ordre et pseudo -second ordre de la cinétique d'adsorption du BM sur PCH1/20/10-Hcl et PCH1/20/10-Cal

BM	<u>Pseudo-premier ordre</u>					<u>Pseudo-second ordre</u>		
	C_0 (mg.L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
PCH-HCl	50	47.70	47.40	0.038	0.745	47.81	0.0105	0.993
	100	99.89	96.50	0.021	0.834	102.77	0.003	0.982
	150	140.92	135.54	0.009	0.916	152.59	6.87.10 ⁻⁴	0.977
PCH-Cal	50	31.8	30.36	0.224	0.677	32.32	0.01	0.997
	100	61.8	59.96	0.203	0.844	63.69	0.005	0.990
	150	96.5	91.85	0.223	0.923	97.76	0.004	0.953

Tableau 12: Paramètres du modèle de la diffusion Intraparticulaire de l'adsorption du BM sur PCH1/20/10-HCl et PCH1/20/10-Cal

BM	<u>PCH1/20/10-HCl</u>				<u>PCH1/20/10-Cal</u>			
	1ère étape		2 ^{ème} étape		1ère étape		2ème étape	
C_0 (mg.L ⁻¹)	K_{i1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	R^2	K_{i2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	R^2	K_{i1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	R^2	K_{i2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	R^2
50	13.49	0.967	0.04	0.849	3.13	0.956	0.42	0.883
100	5.96	0.845	0.53	0.848	8.75	0.886	1.03	0.767
150	0.44	0.770	1.58	0.966	7.50	0.995	1.56	0.733

Tableau 13: Paramètres des modèles pseudo premier ordre et pseudo -second ordre de la cinétique d'adsorption du CV sur les PCHs à différents rapports molaires

		<u>Pseudo-premier ordre</u>				<u>Pseudo-deuxième ordre</u>		
$C_0 = 150\text{mg/L}$		$q_{e,\text{exp}}$ (mg.g^{-1})	$q_{e,\text{cal}}$ (mg.g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e,\text{cal}}$ (mg.g^{-1})	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2
	1/20/10	114.4	105.56	0.168	0.777	94.8	0.002	0.999
PCH-Cal	1/20/20	120.2	108.33	0.25	0.587	114.3	0.0034	0.999
	1/20/100	130.5	105.30	0.063	--	128.9	0.017	0.987
PCH-HCl	1/20/10	102.3	88.08	0.116	0.770	110.9	0.001	0.877
	1/20/20	111.9	98.46	16.97	--	98.6	0.0012	0.727
	1/20/100	125	88.07	0.168	0.770	111.7	0.0009	0.540

Tableau 14: Paramètres du modèle de la diffusion Intraparticulaire de l'adsorption du CV sur les PCHs

<u>PCH-HCl</u>					<u>PCH-Cal</u>			
1ère étape		2 ^{ème} étape			1ère étape		2 ^{ème} étape	
$C_0 = 150\text{mg/L}$	K_{i1} $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$	R^2	K_{i2} $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$	R^2	K_{i1} $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$	R^2	K_{i2} $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$	R^2
1/20/10	22.7	0.816	61.7	0.974	27.19	0.902	75.69	0.760
1/20/20	37.6	0.910	101.7	0.990	105.8	0.970	117.6	0.990
1/20/100	90.4	0.766	120	0.479	45.5	0.785	128.5	0.566

III.3 Etude des isothermes d'adsorption des colorants sur les PCHs

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

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

Il existe une grande variété de modèles d'isotherme qui sont généralement basés sur différentes hypothèses théoriques et se composent d'un nombre différent de paramètres. Les hypothèses et les limites de chacun des modèles devront être prises en compte lors de son application. En utilisant des modèles qui ont les mêmes degrés de liberté, ils offrent une vision théorique et pas seulement une simple comparaison entre les ajustements mathématiques. Les isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les PCHs sont données sur les **Figures 31 et 32**.

Les isothermes obtenues sur les **Figures 31 et 32** montrent que la quantité adsorbée des deux colorant augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle jusqu'à l'obtention d'un équilibre. Toutes les isothermes ont une allure de type L selon la classification de Giles ([Giles et al., 1960](#)). Elles sont caractérisées par une forte augmentation de la quantité adsorbée pour les faibles concentrations à l'équilibre. Ceci montre une grande affinité adsorbant-adsorbat dès les premières concentrations.

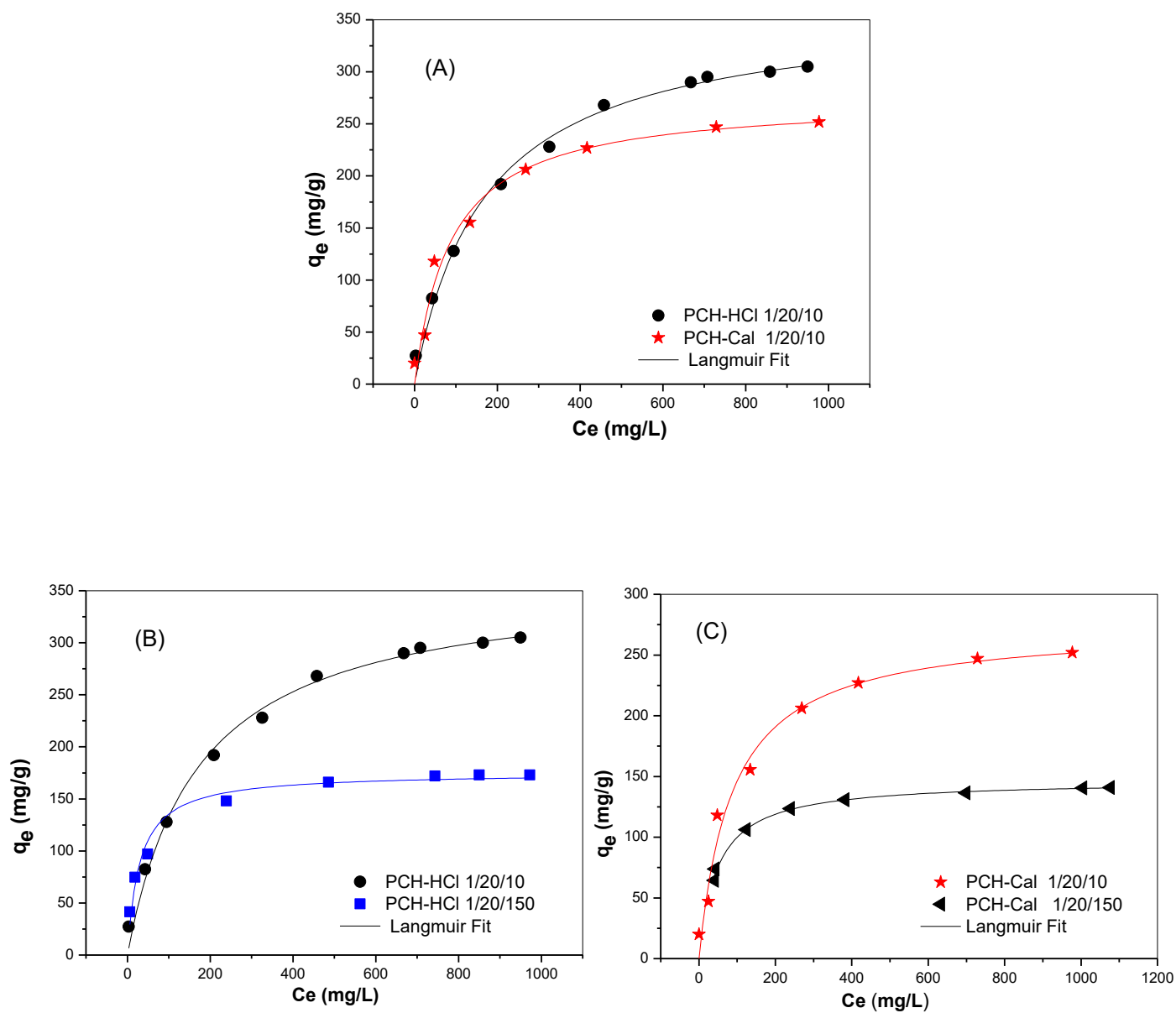


Figure 31 : Isothermes d'adsorption du BM sur les PCHs
(A) : Effet du traitement (B et C) :Effet du rapport molaire

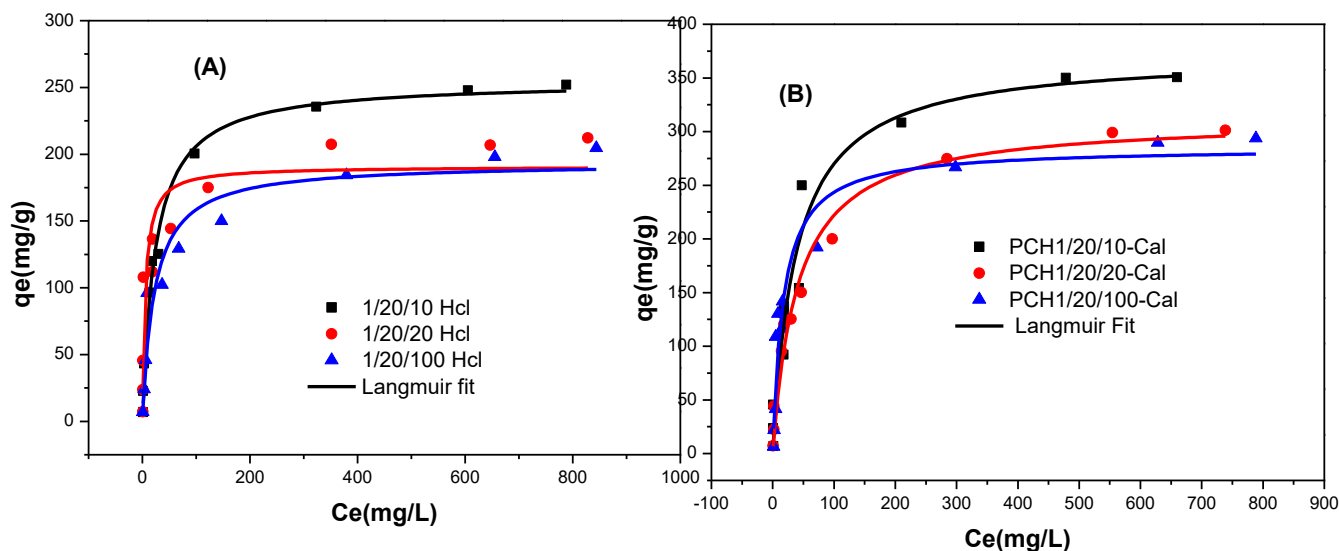


Figure 32 : Isothermes d'adsorption du CV sur (A) : les PCH-HCl et (B) : les PCH-Cal

Plusieurs modèles d'isothermes ont été utilisés pour trouver les paramètres importants concernant les différents processus d'adsorption, particulièrement la quantité maximum de colorant que peut retenir l'adsorbant sur sa surface. Les modèles sont : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin et le modèle de Tooth.

Dans le **Tableau 17** on a donné ceux de Langmuir et Freundlich. D'après les résultats, on remarque que le coefficient de corrélation R^2 qui permet d'identifier un meilleur modèle applicable est le plus élevé pour le modèle de Langmuir. Ceci montre qu'il y a une formation d'une monocouche de molécules du colorant et que celles-ci s'adsorbent avec la même énergie sur les sites actifs de l'adsorbant (Langmuir, 1918). De plus, on remarque que les capacités d'adsorption maximale sont de 305 et 274 mg/g respectivement pour le PCH-HCl et PCH-cal du rapport molaire de 1/20/10. Elle est de 175 et 146 mg/g pour le PCH-HCl et le PCH-cal avec le rapport molaire de 1/20/150.

Nous pouvons voir aussi que la capacité d'adsorption des PCH-HCl est supérieure à celle des PCH-cal. Cela est probablement dû au fait que lorsque les PCHs étaient calcinées, les tensioactifs étaient complètement éliminés à 600°C, tandis que lors de l'extraction au solvant une quantité de tensioactif reste présente dans les pores. Dans ce cas la PCH-HCl est plus organophile que PCH-Cal, et par conséquent adsorbe plus de colorant organique BM.

On voit aussi que le BM s'adsorbe mieux et plus rapidement que le CV, des résultats semblables ont été trouvés ultérieurement par nos collègues sur de la biomasse (Aichour et al.,

2019 et Derrafa et al., 2020). Ce fait peut être attribué aux dimensions des deux molécules de colorants (Abbasi et al., 2017). En fait le bleu de méthylène est caractérisé par un diamètre moyen de 10.52 Å tandis que la molécule du Crystal violet a un diamètre moyen de 11.37 Å, et c'est cet encombrement qui empêchera probablement une meilleure adsorption. Sur les **Tableaux 16 et 17**, on donne les quantités maximales adsorbées des deux colorants sur les différents adsorbants testés.

Tableau 15 : Capacités d'adsorption du BM sur les PCHs

	Rapport molaire	$q_{e,exp}$ du bleu de méthylène (mg/g)
PCH-HCL	1/20/10	305 ($C_e=950$ mg/L)
	1/20/20	266 ($C_e=964$ mg/L)
	1/20/100	232 ($C_e=957$ mg/L)
	1/20/150	175 ($C_e=974$ mg/L)
PCH-cal	1/20/10	253 ($C_e=984$ mg/L)
	1/20/20	222 ($C_e=998$ mg/L)
	1/20/100	166 ($C_e=995$ mg/L)
	1/20/150	146 ($C_e=1084$ mg/L)

Tableau 16 : Capacités d'adsorption du CV sur les PCHs

	Rapport molaire	$q_{e,exp}$ du Crystal violet (mg/g)
PCH HCL	1/20/10	252 ($C_e=790$ mg/L)
	1/20/20	212 ($C_e=728$ mg/L)
	1/20/100	204 ($C_e=843$ mg/L)
PCH Cal	1/20/10	350 ($C_e=663$ mg/L)
	1/20/20	301 ($C_e=738$ mg/L)
	1/20/100	294 ($C_e=791$ mg/L)

Tableau 17 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption du BM sur les PCHs

Bleu de méthylène		<u>Langmuir</u>				<u>Freundlich</u>		
		q_{mexp} (mg/g)	q_m (mg/g)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	1/n	K_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	R^2
PCH- HCL	PCH 1/20/10	305	361.2	0.005	0.991	0.37	24.16	0.978
	PCH 1/20/150	175	274.1	0.011	0.976	0.30	33.08	0.927
PCH - Cal	PCH 1/20/10	252	274.1	0.01	0.976	0.17	33.08	0.882
	PCH 1/20/150	140	146.7	0.02	0.993	0.30	38.46	0.927

Tableau 18 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption du CV sur les PCHs

Crystal violet		<u>Langmuir</u>				<u>Freundlich</u>		
		q_{maxeq} (mg/g)	q_{max} (mg/g)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	1/n	K_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	R^2
PCH- HCL	PCH 1/20/10	252	193.5	0.04	0.928	0.11	37.13	0.913
	PCH 1/20/20	212	190.8	0.19	0.850	0.18	60.48	0.852
	PCH 1/20/100	204	254.7	0.04	0.989	0.09	46.02	0.909
PCH - Cal	PCH 1/20/10	350	385.12	0.052	0.934	0.3	53.95	0.883
	PCH 1/20/20	301	312.03	0.02	0.976	0.3	43.53	0.953
	PCH 1/20/100	298	371.9	0.02	0.956	0.26	53.24	0.911

CHAPITRE IV

CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DES

PROPRIÉTÉS ADSORBANTES DES

BIOMATERIAUX

Chapitre IV : Caractérisation et étude des propriétés adsorbantes des biomatériaux

IV. 1 Caractérisation des biomatériaux

IV.1.1 Détermination des points isoélectriques (pH_{PZC})

Selon le pH de la solution, les matériaux seront échangeurs cationiques ou anioniques. Si le $pH < pH_{PZC}$, les matériaux seront protonés chargés positivement et donc attracteurs d'anions. Si le $pH > pH_{PZC}$, les matériaux seront déprotonés chargés négativement (attracteurs de cations). Dans le **Tableau 19** nous avons donné les valeurs des points isoélectriques de nos différents matériaux.

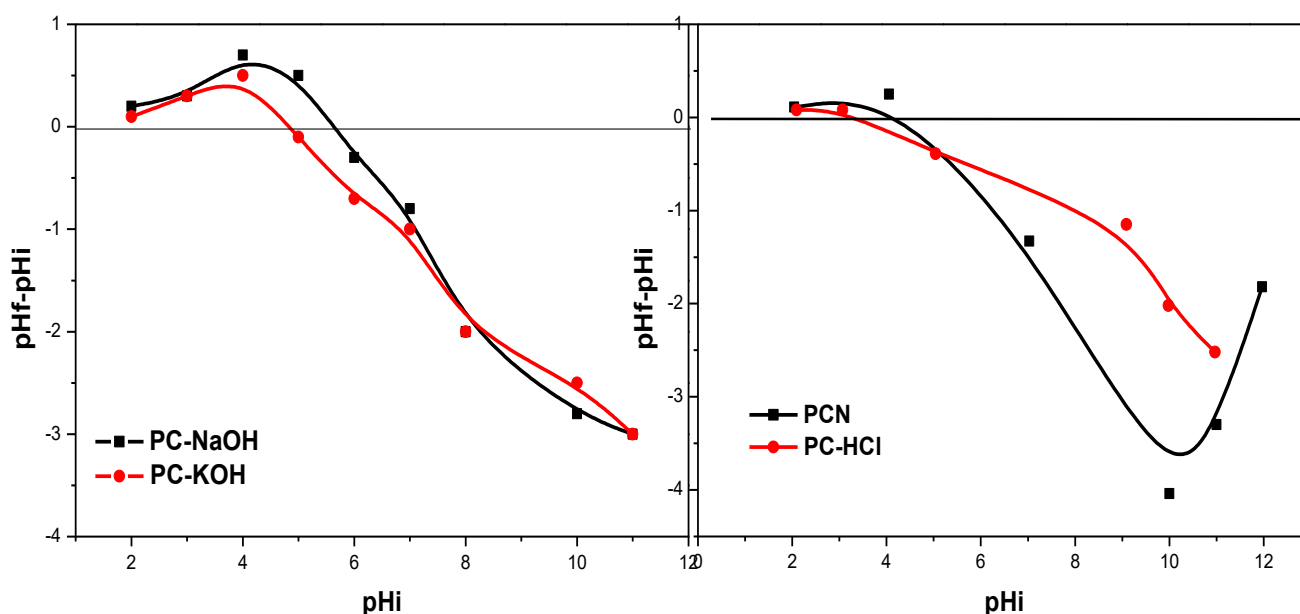


Figure 33 : Points isoélectriques des biomatériaux

Nous remarquons d'après la **Figure 33** que les points isoélectriques des pelures de citron naturelles et activées à l'HCl sont de 4.2 et 3.5 respectivement. La surface de ces adsorbants est donc acide. En revanche lors du traitement avec une base que se soit le NaOH ou KOH les pelures de citron ont plutôt des surfaces qui tendent vers la neutralité ceci est du au traitement subi par les différents matériaux avec une base. En conclusion le PCN et le PC-HCl seront attracteurs de cations dans des solutions où le pH est supérieur à 4.2 et 3.5 et

attracteurs d'anions pour les pH de solution inférieurs à 4.2 et 3.5. Pour les biomatériaux PC-NaOH et PC-KOH, ils sont attracteurs d'anions pour les pH de solution inférieurs à 4.80 et 5.64, ils seront attracteurs de cations pour des pH de solution supérieurs à 4.80 et 5.64.

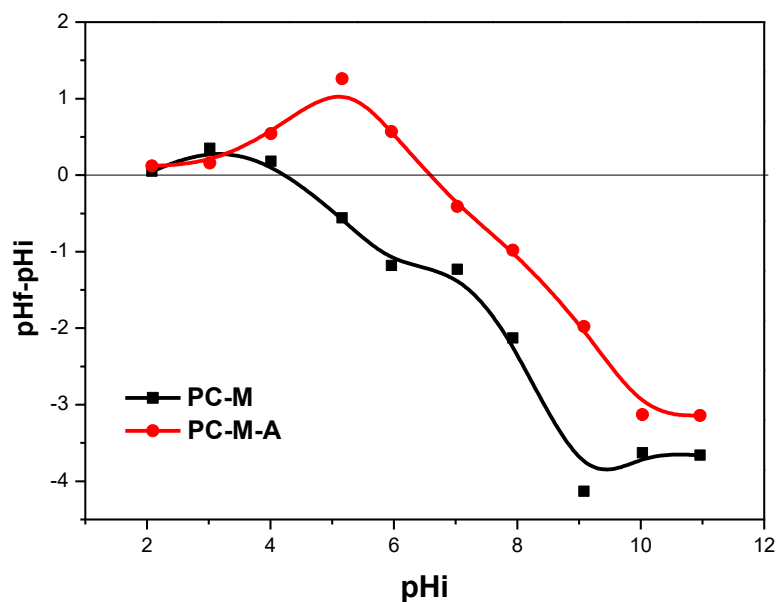


Figure 34 : Points isoélectriques des biomatériaux magnétiques

Tableau 19 : Points isoélectriques des biomatériaux

Matériaux	Point isoélectrique pH _{PZC}
PCN	5.20
PC-HCl	3.51
PC-KOH	4.81
PC-NaOH	5.64
PC-M	4.10
PC-M-A	6.55

IV.1.2 Mesures texturales : Détermination de la surface spécifique: méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET)

Les seules mesures de surfaces BET qu'on a pu avoir sont ceux du matériau naturel PCN, du matériau PCN activé à l'HCl des billes composites. Les résultats expérimentaux sont donnés dans la **Figure 35** et le **Tableau 20**.

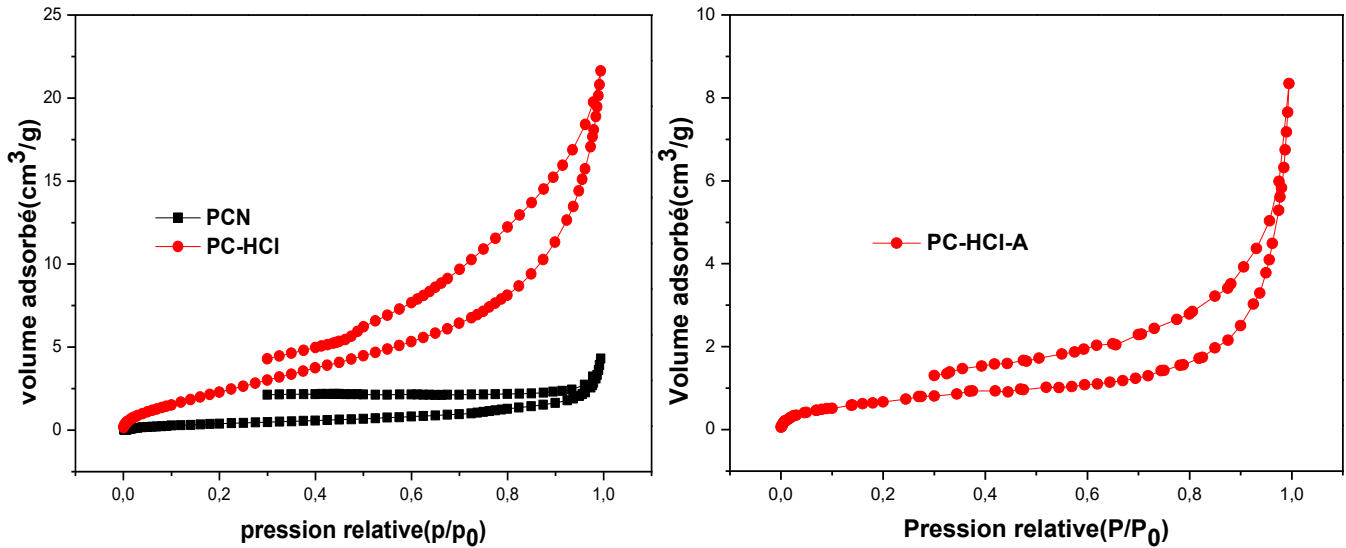


Figure 35 : Isothermes adsorption-désorption de N₂ à 77 K de quelques biomatériaux

D'après le **Tableau 20** nous avons pu voir que la surface spécifique de la pelure de citron naturelle est de 0.936 m²/g. Après l'activation chimique par l'acide chlorhydrique, la surface spécifique devient 10.450 m²/g. Ca reste des surfaces faibles comparées à celles des argiles ou des charbons activés issus de la biomasse, mais nous pouvons quant même dire que l'activation par l'acide HCl apporte une amélioration de la surface spécifique suite à la destruction de la cellulose qui compose principalement ces matériaux. (Aichour et al., 2018)

La surface spécifique de l'alginate de calcium est très faible, elle est de l'ordre de 1.80 m²/g. Après l'encapsulation de la pelure de citron activée par l'acide, tous les composites présentent des surfaces spécifiques aussi faibles que les matériaux de base n'atteignant pas 1 m²/g. La diminution de la surface BET dans les matériaux composites est due probablement aux remplissages des pores par l'alginate. Belhouchat et Gomri (Belhouchat et al., 2017 ; Gomri et al., 2018) ont trouvé des résultats similaires.

Tableau 20 : Mesures texturales des biomatériaux

Adsorbant	S _{BET} (m ² /g)	V _{Tpores} (cm ³ /g)	Diamètre pores (Å)
PCN	0.936	0.009	132.8
PC-HCl	10.45	0.023	89.4
PC-HCl-A	0.799	0.006	/
A	1.8	0.002	55.2

IV.1.3 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges des biomatériaux à base de pelures de citron en poudre PCN, traitée avec l'acide PC-HCl et traitée avec la base PC-KOH et PC-NaOH sont donnés dans la **Figure 36**. Les pelures de citron sont constituées de cellulose, d'acide pectique et de pectine (Arslanoglu et al., 2008). Sur le spectre du PCN, on voit bien les fonctions qui leur sont appropriées.

- Un large pic situé à 3425 cm⁻¹ est attribué aux O-H correspondant aux acides carboxyles, à la cellulose, à la pectine et la lignine, H lié aux alcools ou aux phénols (Feng et al., 2011).
- Le pic se trouvant aux alentours de 2850-2922 cm⁻¹ est attribué aux C-H aliphatique des alcanes.
- Le pic à 1738 cm⁻¹ est attribué au groupe carbonyle (C=O) de l'aldéhyde et des cétones. Le spectre nous montre aussi un développement très remarquable de la bande à 2350 cm⁻¹ attribuée à la liaison C≡N nitrile et une bande située entre 1500-1600 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C=O et N-H. La bande intense à 1058 cm⁻¹ peut être attribuée à la liaison C-O des alcools et des acides carboxyliques .
- La pelure de citron activée avec l'acide PC-HCl et activée avec des bases PC-NaOH et PC-KOH ont des spectres semblables au spectre de la pelure naturelle non traitée PCN avec des bandes remarquablement moins intenses ou complètement disparues. Ceci est probablement du à l'attaque acide ou basique qui provoque une décomposition de la matière (Fernandez et al., 2015).
- La bande à environ 1020 cm⁻¹ est liée à la vibration de valence des groupes C-O de l'alginate.
- La présence de γ-Fe₂O₃ dans les billes PCM-A est très claire (à 618 cm⁻¹).

- La bande de vibration située à 2923 cm^{-1} et celle de l'élongation antisymétrique des groupes C–H proviennent de l'alginate (concernant les billes).

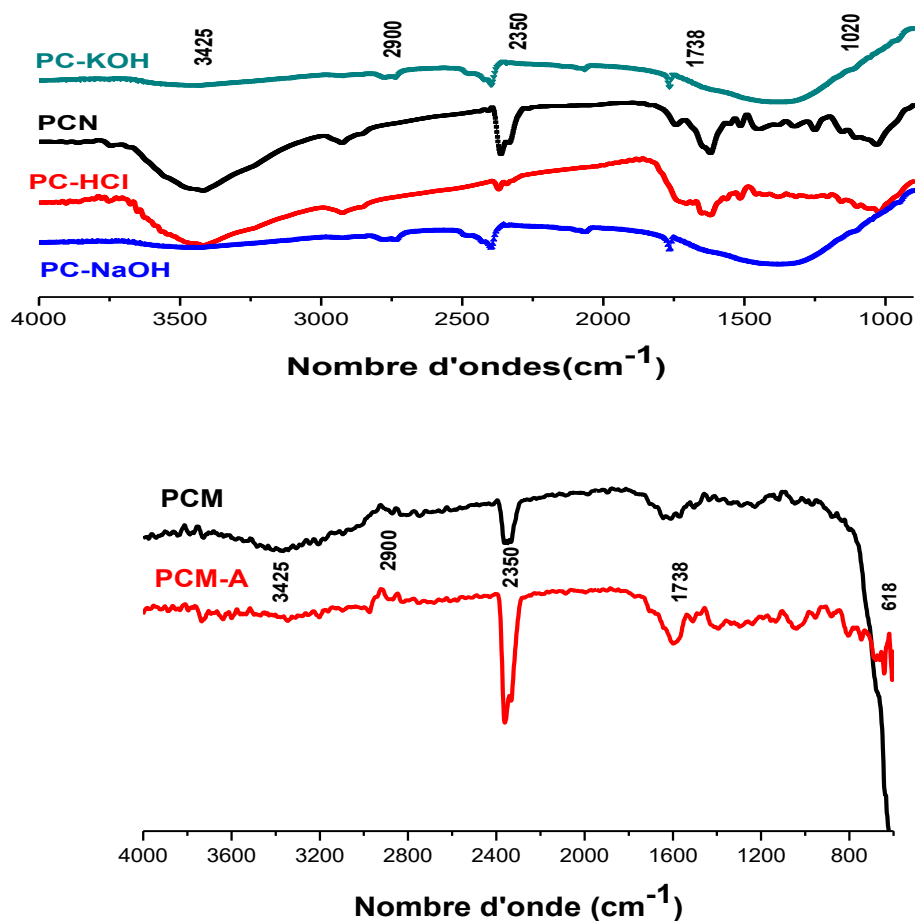


Figure 36 : Spectres infrarouges des biomatériaux

IV.2 Etude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur les biomatériaux en système discontinu

Dans cette partie de la thèse nous étudierons l'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse (pelure de citron) traitée par l'Hydroxyde de sodium (NaOH) et l'Hydroxyde de potassium (KOH) nommées PC-NaOH et PC-KOH respectivement. Dans des travaux ultérieurs effectués par nos collègues ([Aichour, 2019](#) ; [Derrafa, 2021](#)). Cette même biomasse a été traitée par différents acides et donc pour accomplir le travail nous avons voulu tester le traitement par des bases et pouvoir comparer par la suite les résultats.

Nous avons préparés des biomatériaux à partir de la pelure de citron activée avec NaOH et KOH à différentes concentrations (0.2 ; 0.4 et 0.6M). Après avoir effectué des tests d'adsorption sur les biomatériaux activés avec différentes concentrations, nous avons obtenu la meilleure quantité adsorbée avec le biomatériau activé avec les solutions activées avec 0.6M. Donc, dans la suite du travail, on va se concentrer sur l'étude de l'adsorption du BM sur les biomatériaux activés avec NaOH et KOH 0.6M. L'influence de certains facteurs sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les biomatériaux, précédemment préparés et cités va être détaillée. L'étude a été menée en réacteur discontinu (système batch).

IV.2.1 Etude de l'effet du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les biomatériaux

L'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée dans le domaine de pH variant de 2 jusqu'à 10 où les conditions d'adsorption étaient comme suit : $C_0 = 150 \text{ mg/L}$, $V = 20 \text{ ml}$, $m = 20 \text{ mg}$, $V_{\text{agi}} = 250 \text{ tr/min}$ et à une température ambiante de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Le choix de cette gamme de pH est effectuée afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté (BM) suivant le pH de dissolution.

A partir des résultats illustrés dans la **Figure 37**, nous observons une stabilité de la capacité d'adsorption pour tout le domaine de $\text{pH} = 2-11$, signifiant qu'il n'y a pas d'effet notable sur l'adsorption du bleu de méthylène pour les deux matériaux. On observe une faible adsorption du colorant au pH très acide (autour de 2) qui peut être expliquée par la forte répulsion entre les molécules cationiques du colorant et les matériaux fortement ionisés par les cations H^+ dans cette zone du domaine des pH. On observe également que la quantité adsorbée sur la PC-NaOH est supérieure à celle sur la PC-KOH. Pour la suite du travail, toutes les expériences seront réalisées au pH de la solution sans aucune modification ($\text{pH} = 6.5$).

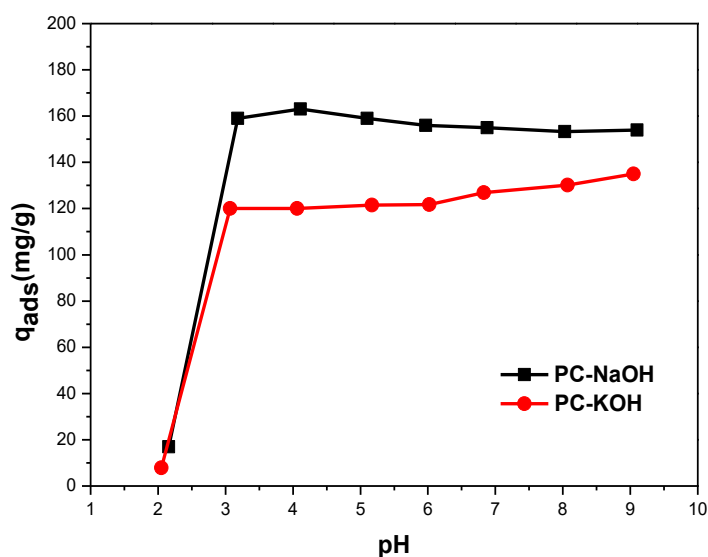


Figure 37 : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur PC-NaOH et PC-KOH

(m = 20 mg, V = 20 mL, T = 25 ± 1 °C, Vit = 250 tr/min)

IV.2.2 Etude de l'effet de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les biomatériaux

L'objectif principal de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour l'adsorption du bleu méthylène sur les deux matériaux PC-NaOH et PC-KOH. Les courbes de cinétiques portées sur la **Figure 38** montrent les cinétiques d'adsorption en fonction de la concentration initiale. On remarque que pour les deux adsorbants, lorsque la concentration du colorant augmente, les quantités adsorbées augmentent aussi jusqu'à l'équilibre. Celui-ci est atteint rapidement entre 30 et 60 minutes pour les faibles et fortes concentrations respectivement. Ces résultats s'expliquent par le fait de l'existence et la disponibilité des sites actifs facilement accessibles localisés sur la surface externe de l'adsorbant dès les premières minutes de contact, ensuite on voit que l'adsorption des molécules est de plus en plus lente par manque de sites d'adsorption. Pour les faibles concentrations, l'équilibre est vite atteint (30 minutes) due au faible nombre de molécules de BM qui s'adsorbent uniquement sur la surface externe. Pour les grandes concentrations le temps d'équilibre est deux fois plus grand que pour les faibles concentrations. Après adsorption en surface de certaines molécules du BM, le reste des molécules vont ensuite diffuser vers la surface interne du matériau, ce qui prend plus de temps pour atteindre

l'équilibre. De plus il existe des répulsions électrostatiques entre les ions du colorant en solution et ceux adsorbés en surface ce qui ralentit leur déplacement dans la solution (Hassan et al., 2014).

On remarque aussi que les deux matériaux ont des capacités d'adsorption similaires car les quantités adsorbées sont très proches les une des autres surtout pour les faibles concentrations. La quantité maximum adsorbée au pH naturel est de 35.2; 83.7; 138.6 et 208.4 et 43.3, 83.4, 154.9 et 187.7 mg/g, pour PC-KOH et PC-NaOH respectivement.

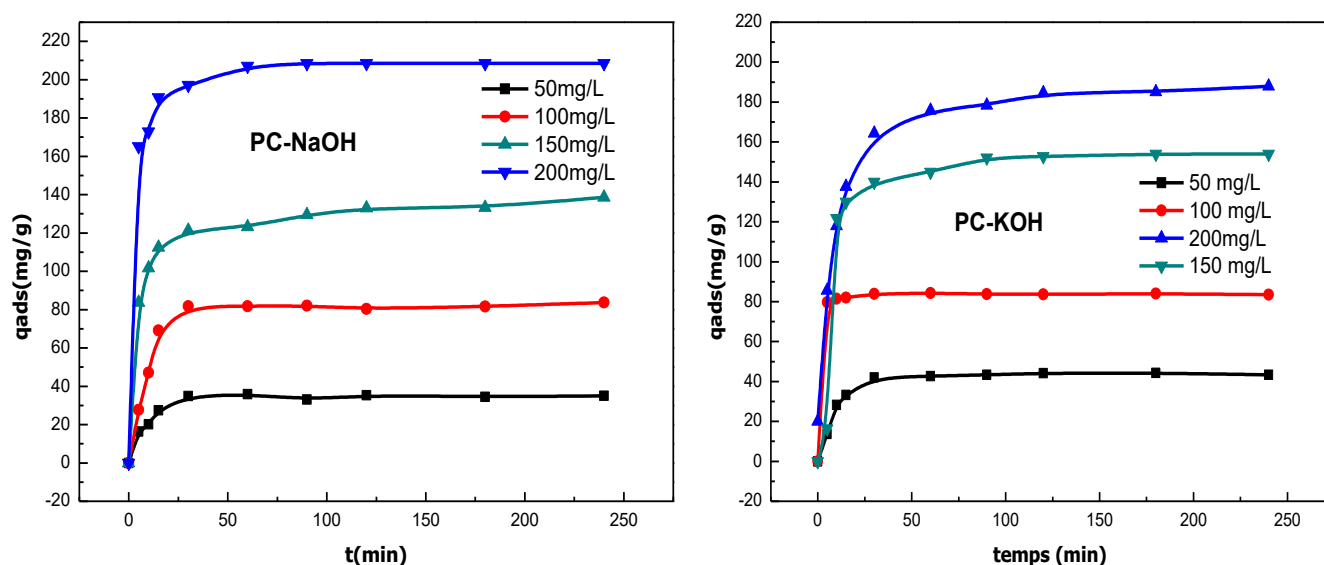


Figure 38: Effet de la concentration initiale (temps de contact) du BM sur PC-NaOH et PC-KOH (m = 20 mg, V = 20 mL, T = 25 ± 1 °C, Vit = 250 tr/min, pH= 6.5)

Pour étudier le mécanisme d'adsorption, le modèle du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire ont été appliqués aux résultats expérimentaux trouvés (**Figure 38 et 39**). Les résultats des modèles appliqués sont donnés dans les **Tableaux 21 et 22**. Nous remarquons que le modèle qui a le facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-premier-ordre. On peut déduire donc que ce modèle est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du BM sur la PC-NaOH et PC-KOH avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.9$. De même les quantités adsorbées trouvées par ce modèle sont très proches des quantités adsorbées expérimentales.

Pour la diffusion intraparticulaire, on voit que les courbes données sur la **Figure 39**, montrent plusieurs étapes différentes. La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intraparticulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption. Dans le **Tableau 22**, nous avons donné les constantes de diffusion intraparticulaires (K_{i1} , K_{i2}). Ces constantes ont été trouvées en utilisant ce modèle en traçant $qt = f(t^{0.5})$. On voit que la constante de vitesse de diffusion (K_{i1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (K_{i2}).

Tableau 21: Paramètres des modèles pseudo premier ordre et Pseudo -second ordre de l'adsorption du BM sur PC-NaOH et PC-KOH

	C_0 (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	Pseudo- premier ordre			Pseudo-second ordre		
			K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e (mg/g)	R^2
PC-NaOH	50	35.26	0.10	34.90	0.855	8.58	30.28	0.615
	100	83.77	0.09	82.78	0.928	2.70	70.58	0.634
	150	138.63	0.17	128.95	0.973	6.93	119.6	0.817
	200	208.46	0.28	203.21	0.978	0.003	210.1	0.996
PC-KOH	50	43.37	0.22	52.74	0.881	0.002	78.43	0.862
	100	83.47	0.61	83.36	0.998	0.04	84.06	0.999
	150	154.96	0.09	157.77	0.996	4.06	135.36	0.693
	200	187.75	0.10	171.59	0.883	1.70	146.44	0.661

Tableau 22: Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM sur PC-NaOH et PC-KOH

Diffusion intraparticulaire					
	Première étape			Deuxième étape	
	C_0 (mg/L)	K_{i1} mg.g ⁻¹ . min ^{-0.5})	R^2	K_{i2} (mg.g ⁻¹ . min ^{-0.5})	R^2
PC-NaOH	50	8.06	0.95	0.18	0.46
	100	35.67	0.95	1.36	0.60
	150	27.11	0.97	0.23	0.40
	200	40.58	0.96	1.57	0.55
PC-KOH	50	37.33	0.95	2.97	0.52
	100	79.56	0.82	8.57	0.42
	150	111.33	0.95	5.32	0.91
	200	190.66	0.87	15.85	0.60

Les molécules du BM sont en grande partie rapidement adsorbées par la surface externe au premier contact adsorbant-adsorbat de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, le reste des molécules du BM diffuse dans les pores internes au sein des particules, puis finalement adsorbées par la surface interne de l'adsorbant.

Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion.

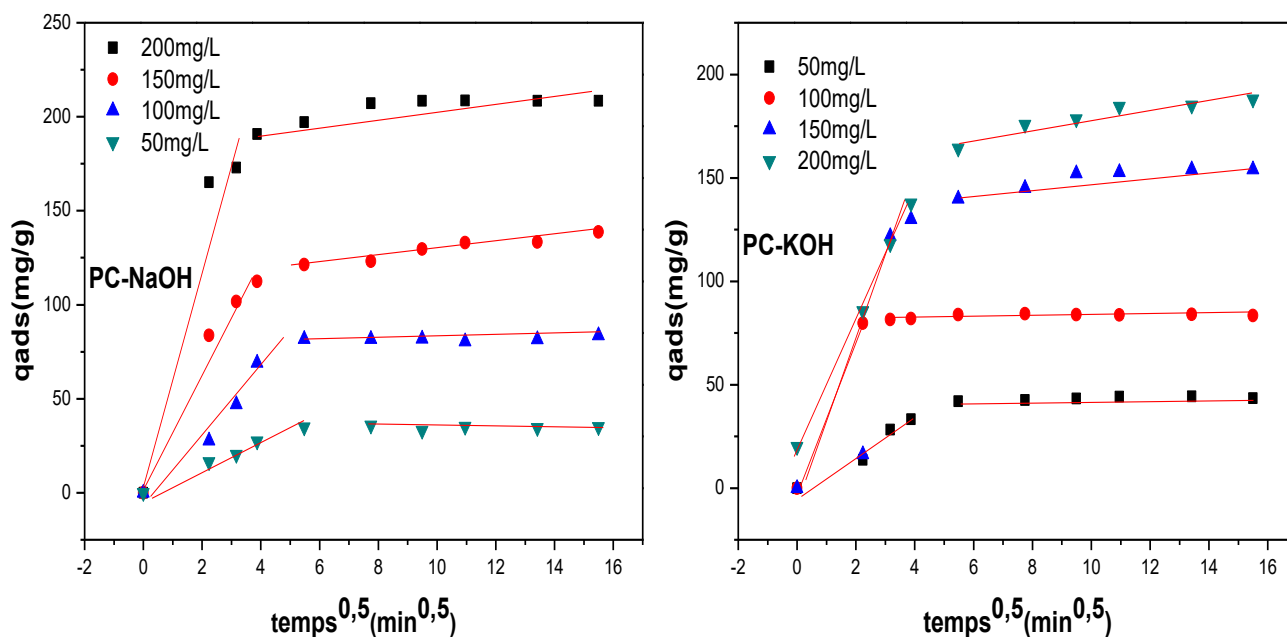


Figure 39 : Représentation graphique du modèle de la diffusion intra particulaire de la cinétique d’adsorption du BM sur PC-NaOH et PC-KOH

IV.2.3 Isothermes d’adsorption du bleu de méthylène sur les biomatériaux

Les isothermes d’adsorption sont très utiles pour comprendre le mécanisme d’adsorption. En général, les isothermes d’adsorption fournissent des informations sur l’affinité adsorbant-adsorbat, sur l’énergie de liaison entre l’adsorbat et l’adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d’adsorption. L’isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d’adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches). Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d’équilibre décrivant le processus d’adsorption. Les résultats obtenus sont tracés sous forme $q_e = f(C_e)$ et sont représentés sur **la Figure 40**. Selon la classification de l’IUPAC, l’allure de nos isothermes sont de type L. Ces isothermes décrivent une attraction forte entre l’adsorbat et l’adsorbant. Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration initiale augmente jusqu’à saturation des sites d’adsorption.

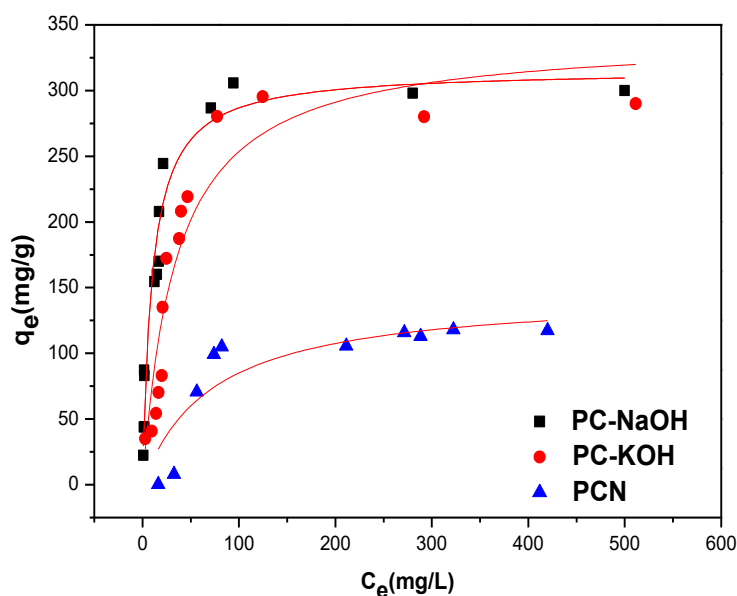


Figure 40 : Fit du modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du BM sur PC-NaOH, PC-KOH et PCN ($m = 20$ mg, $V = 20$ ml, $V_{agit} = 250$ tr/min, $T = 23 \pm 2$ °C, $pH = 6.5$)

Expérimentalement, nous avons obtenu des quantités adsorbées de 300 mg/g pour les deux supports PC-NaOH et PC-KOH. Pour la PCN la quantité expérimentale trouvée est de 138 mg/g. On voit qu'après le traitement de la pelure de citron avec les bases, la quantité adsorbée a augmentée de 100% montrant l'efficacité du traitement effectué.

Les résultats trouvés par Aichour ([Aichour et al., 2019](#)) de l'adsorption du bleu de méthylène sur la pelure de citron traitée avec de l'acide phosphorique (meilleur acide testé) a donnée une quantité adsorbée maximale égale à 209 mg/g ce qui nous conduit à conclure que l'activation avec les bases donne de meilleurs résultats par rapport à l'activation par les acides.

La modélisation des nos résultats par les modèles de Langmuir et de Freundlich sont représentés dans le **Tableau 23**. Nous remarquons que le modèle avec un facteur de corrélation élevé est celui de Langmuir. On peut conclure que c'est le modèle décrivent le mieux le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur la PC-NaOH et PC-KOH avec un coefficient de corrélation $R^2 \geq 0.9$. De même les quantités adsorbées trouvées par ces modèles sont très proches des quantités adsorbées trouvées expérimentalement.

Tableau 23: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du BM sur PC-NaOH, PC-KOH

	Langmuir			Freundlich			
	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_l (L.mg ⁻¹)	q_m (mg/g)	R^2	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n})	1/n	R^2
PC-NaOH (C _e =520mg/L)	300	0.094	321.2	0.944	0.275	0.013	0.819
PC-KOH (C _e =510mg/L)	290	0.028	341.68	0.989	0.3017	3.32	0.684
PCN (C _e =400mg/L)	130	0.01	143.37	0.985	13.92	0.36	0.631

IV.3 Propriétés adsorbantes des biomatériaux magnétiques

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption du BM sur un tout nouveau matériau constitué de pelures de citron encapsulées dans de l'alginate et magnétisées avec un ferrofluide préparé à partir de deux solutions de fer. On a vu que l'alginate participe de deux manières différentes dans l'amélioration de la capacité d'adsorption du matériau en apportant d'autres sites d'adsorption et en améliorant la séparation adsorbant-adsorbant par la formation de billes. La magnétisation du matériau va probablement améliorer davantage la capacité d'adsorption du matériau en apportant aussi de nouveaux sites d'adsorption, et d'une façon certaine améliorer la séparation adsorbant-adsorbat par application d'un champ magnétique au réacteur pour récupérer les billes magnétiques à partir des effluents traités.

La **Figure 41** représente les billes de pelure de citron activées et magnétiques. Pour savoir si notre synthèse est bien réalisée, nous avons mis les billes qui se trouvent sur la photo de gauche en présence d'un barreau magnétique (photo de droite). On voit que toutes les billes se sont regroupées autour de cet aimant (barreau magnétique). Cet effet montre bien que nos billes ont été bien réalisées. Une fois que la synthèse des billes magnétiques a été bien réussie, l'étude de l'adsorption a été réalisée pour voir l'efficacité de ces billes magnétiques dans l'adsorption du BM en plus de leur facilité de séparation de la solution en tant que billes magnétiques.

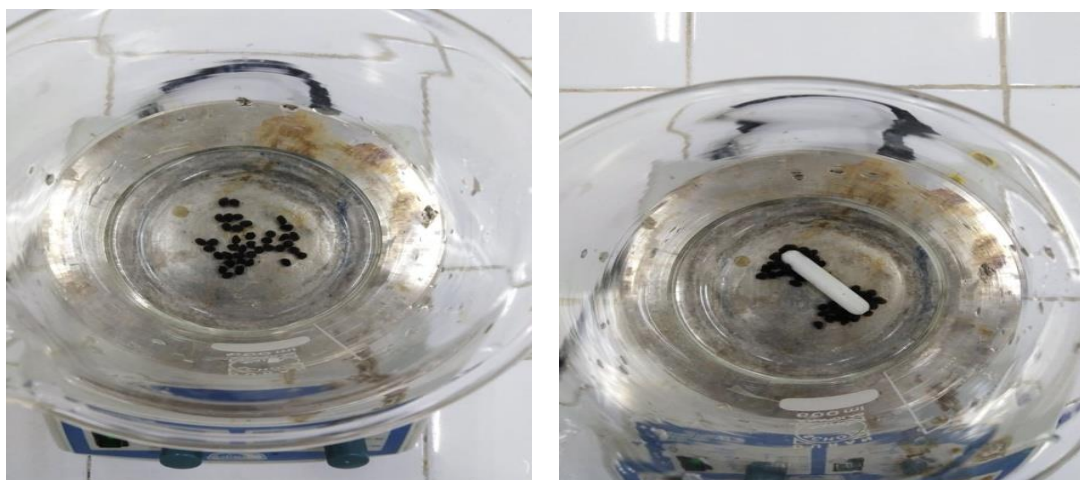


Figure 41: Photos représentant les billes magnétiques de pelures de citron activées

IV.3.1 Etude de l'effet du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les biomatériaux magnétiques

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène nous avons préparé une solution, de concentration initiale de 150 mg/L de pH variant de 2 jusqu'à 12, les autres conditions de travail étant maintenues identiques aux expériences précédentes de l'étude ($m=20$ mg, $V=20$ ml, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V_{agit} = 250\text{tr/min}$). A l'équilibre, les échantillons sont prélevés et analysés par spectrophotométrie UV-visible. Les résultats obtenus illustrant la variation des quantités adsorbées en fonction du pH sont représentés sur la **Figure 42**.

A partir des résultats de la **Figure 42**, nous remarquons une augmentation de la quantité d'adsorption du BM en fonction du pH jusqu'à une stabilisation au-delà de pH 6. Cela peut être expliqué par la faible interaction des molécules du BM avec les sites de l'adsorbant qui sont chargés positivement pour des pH inférieur à $pH_{pzc}(6,50)$ qui sont entourés par les ions H^+ . Par contre aux pH élevés ($>pH_{pzc}$), la concentration en H^+ diminue et la surface de l'adsorbant qui est chargée de plus en plus négativement favorise l'adsorption des molécules sous forme cationiques ce qui engendre une interaction entre les cations et les sites de la surface et par conséquent une meilleure adsorption.

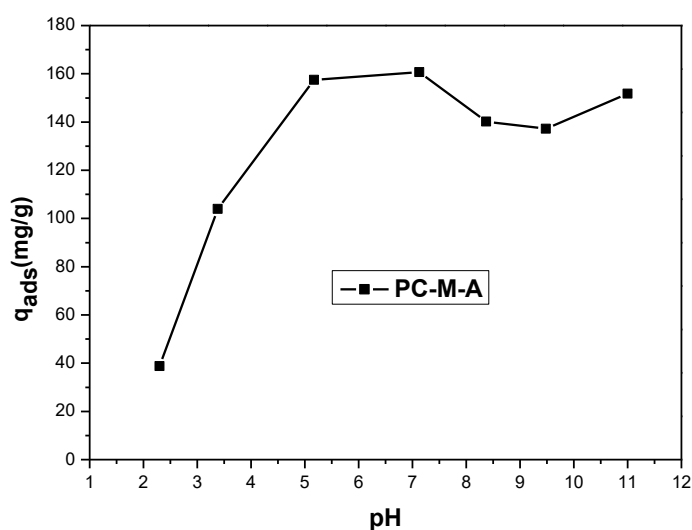


Figure 42 : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur PC-M-A

(C₀= 150mg/L , m = 20 mg, V = 20 mL, T = 23 ± 2 °C, Vit = 250 tr/min)

IV.3.2 Etude de l'effet de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les biomatériaux magnétiques

L'étude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale est présentée sur les **Figures 43 et 44**. Toutes les courbes montrent que les quantités adsorbées augmentent en fonction du temps jusqu'à atteindre un palier qui dépend de la concentration initiale de la solution. Les quantités maximales de BM adsorbées à l'équilibre sont de 85 mg/g, 180 mg/g et 290 mg/g respectivement pour des concentrations initiales de 100, 200 et 300 mg/L (100% de rétention).

Cette étude a montré que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre qui est de 4 h pour la faible concentration et de 7 h pour les concentrations les plus élevées. Une grande vitesse au début de l'adsorption est remarquable et qui est due au grand nombre de sites vacants disponible sur la surface de l'adsorbant, après un certain moment, la vitesse d'adsorption devient lente due au fait que les sites d'adsorption non occupés deviennent difficilement accessible à cause des forces de répulsion pouvant apparaitre entre les molécules de BM adsorbées et celles restantes en solution.

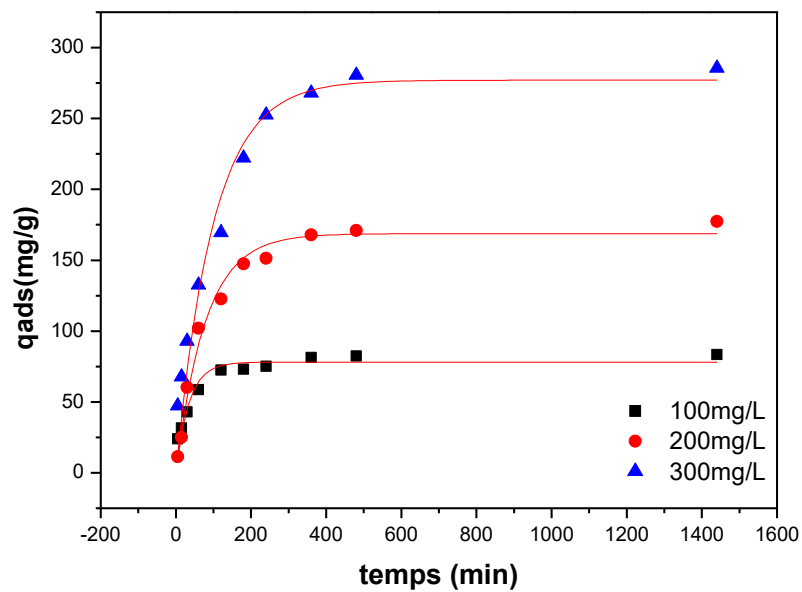


Figure 43: Effet de la concentration initiale (temps de contact) du BM sur PC-M-A ($m = 20$ mg, $V = 20$ mL, $T = 25 \pm 1$ °C, $V_{it} = 250$ tr/min, $pH = 6.5$)

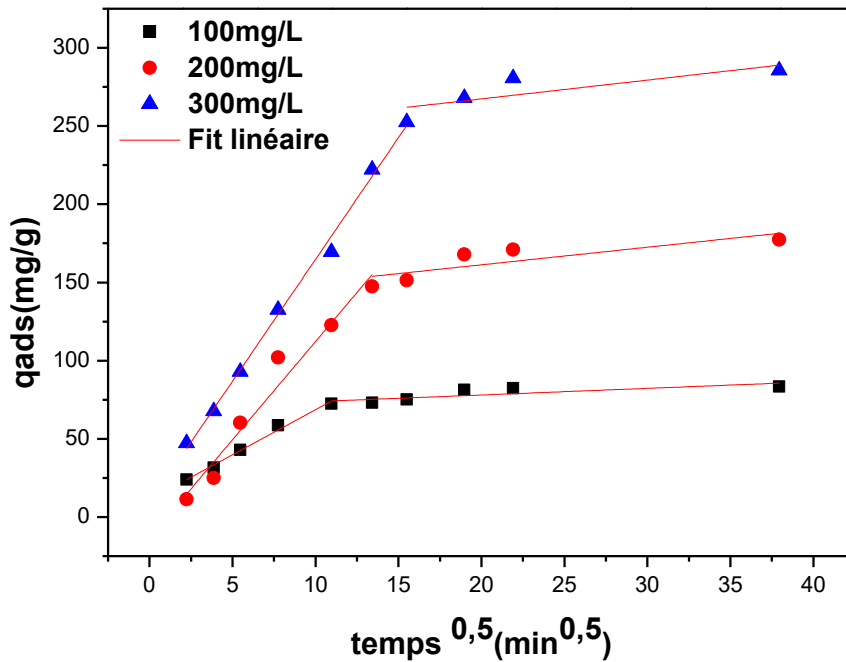


Figure 44 : Représentation graphique du modèle de la diffusion intra particulaire de la cinétique d'adsorption du BM sur PC-M-A

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation R^2 . Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

Comme il est montré sur **les Tableaux 24 et 25**, parmi les modèles utilisés, le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle de la diffusion intraparticulaire, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre avec des quantités adsorbées théoriques très proche à celles trouvées expérimentalement. On peut déduire donc que ce modèle est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du BM sur la et PC-M-A .

La constante k_i (mg/g min^{1/2}) du modèle de la diffusion intraparticulaire (**Tableau 25**) qui est représentée par la pente de la droite est la constante de la diffusion intraparticulaire. Selon ce modèle, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{0,5}$ doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. Lorsque les courbes $q_t = f(t^{0,5})$ ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif

d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape, comme montré dans la **Figure 44**. Dans ce cas, d'autres phénomènes peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire.

Tableau 24: Paramètres des modèles pseudo premier ordre et Pseudo -second ordre de l'adsorption du BM sur PC-M-A

	Pseudo-premier ordre					Pseudo-second ordre		
	C_0 (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2 ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	q_e (mg/g)	R^2
PC-M-A	100	85	0.02	78.10	0.914	0.004	84.74	0.967
	200	180	0.01	168.7	0.983	0.008	192.0	0.989
	300	290	0.02	277.00	0.951	0.0004	311.46	0.968

Tableau 25: Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de la cinétique de l'adsorption du BM sur la PC-M-A

Diffusion Intraparticulaire					
	Première étape			Deuxième étape	
	C_0 mg/L	K_{i1} mg/g $min^{1/2}$	R^2	K_{i2} mg/g $min^{1/2}$	R^2
PC-M-A	100	5.7	0.987	0.42	0.596
	200	12.5	0.955	1.12	0.606
	300	15.5	0.995	1.20	0.489

IV.3.3 Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les biomatériaux magnétiques

Dans le but de compléter l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les bioadsorbants magnétiques, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à différentes températures.

Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire en monocouches ou multicouches. Elles expriment la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre d'adsorbat en solution C_e (exprimée en mg/L). Comme pour les cinétiques d'adsorption, les isothermes d'adsorption ont été réalisées suivant le mode opératoire présenté auparavant (nous effectuons la même procédure en batch). Les isothermes d'adsorption sont réalisées à une température de 10, 25 et 40 °C. Les isothermes d'adsorption obtenues sont représentées sur la **Figure 45**.

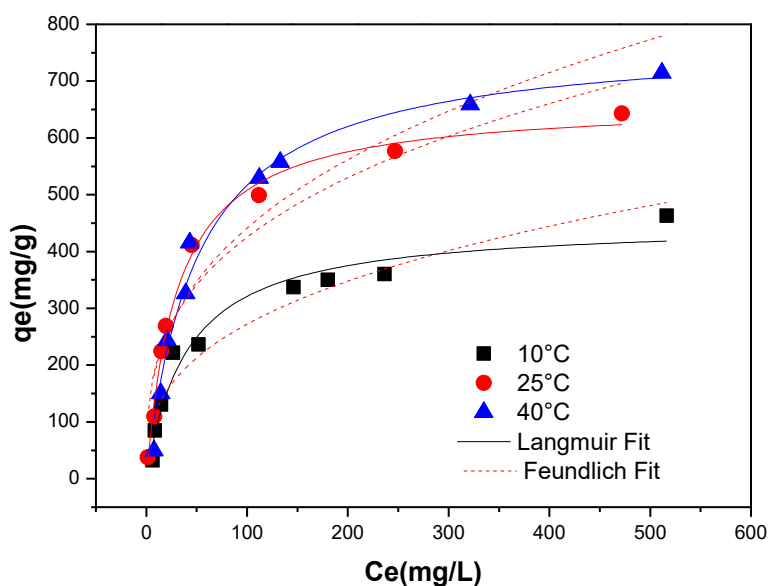


Figure 45 : Isothermes d'adsorption du BM sur les biomatériaux magnétiques

Dans cette partie nous allons étudier les isothermes d'adsorptions du BM sur les bioadsorbants magnétiques et les comparer aux isothermes d'adsorption des pelures de citron naturelles et traitées avec des bases et avec des acides.

La **Figure 45** montre les isothermes d'adsorption du BM sur la PCM-A (magnétique) à différentes températures. Toutes les isothermes ont une allure de type L selon la classification de Giles ([Giles et al., 1960](#)). Elles sont caractérisées par une forte augmentation

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

On voit que les bioadsorbants magnétiques à la température ambiante adsorbent jusqu'à six (06) fois la quantité de colorant BM (650mg/g) que sur la pelure naturelle qui est de 138 mg/g et jusqu'à deux fois (2) sur les pelures traitées avec des bases. (Aichour et al.,2019) ont trouvé des quantités adsorbées atteignant les 240 mg/g sur la pelure de citron activée à l'acide phosphorique. On peut dire d'après les résultats de la modélisation des isothermes (**Tableau 26**) que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire le processus d'adsorption et qui dit que la surface de l'adsorbant est homogène avec des sites en énergie égale.

Tableau 26: Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption du BM sur PC-M-A à différentes températures

	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L.mg ⁻¹)	q_m (mg/g)		K_f ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	1/n	R ²
PC-M-A à 10°C (C_e=530mg/L)	0.024	451.06	0.956	53.3	0.35	0.927
PC-M-A à 25°C (C_e=486mg/L)	0.032	663.99	0.992	98.5	0.31	0.914
PC-M-A à 40°C (C_e=538mg/L)	0.020	775.09	0.979	88.8	0.34	0.878

IV.3.4 Détermination des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les biomatériaux magnétiques

Etant donné que nous avons étudié les isothermes à différentes températures, à partir de ces dernières on peut calculer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption. Les résultats sont mentionnés sur **le Tableau 27** à partir desquels nous pouvons conclure que : le processus est spontané, ce qui veut dire que les forces attractives adsorbant–adsorbat sont suffisamment fortes pour pouvoir s'établir sans apport de source d'énergie extérieure car les valeurs calculées de l'enthalpie libre ΔG^0 sont toutes négatives. La valeur positive de l'enthalpie ΔH^0 indique que le processus est endothermique et donc plus favorable aux hautes températures confirmant aussi le phénomène est purement physique (Elmoubarki et al., 2015).

Les valeurs positives de ΔS^0 montrent que le système est plus désordonné en phase adsorbée que les molécules de colorant en phase liquide et que l'affinité colorant cationique-adsorbant est très importante (Isah et al., 2015).

Tableau 27: Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption du BM sur les biomatériaux magnétiques

	Température (°K)	ΔG^0 (kJ/mole)	ΔH^0 (kJ/mole)	ΔS^0 (J/mole.K)
PC-M-A	283	-26.05	1,10	95.94
	298	-27.49		
	313	-28.92		

Conclusion

Pour conclure le travail effectué précédemment, nous donnons des tableaux de comparaison de nos adsorbants préparés avec ceux déjà préparés et étudiés les années précédentes. Il est clair que, d'après les **Tableaux 30 et 31**, on remarque que la plus grande capacité d'adsorption du BM est attribuée au bioadsorbant préparé à partir de la pelure de citron activée avec de l'acide phosphorique et encapsulée dans l'alginate. La bentonite organophile/alginate et les billes magnétiques adsorbent aussi bien le BM, mais chaque adsorbant présente des avantages et des limites de préparations. Ils restent quand même très écologique qui est leur meilleur atout.

Tableau 28 : Les quantités maximales adsorbées de BM ou CV par nos matériaux préparés

Adsorbants/Adsorbants	Quantité adsorbée (mg/g)	Références
BM/PCH 1/20/10 Hcl	310	Notre étude
CV/PCH 1/20/10 Hcl	250	Notre étude
BM/ pelure de citron activée avec NaOH	300	Notre étude
BM/ pelure de citron activée avec KOH	290	Notre étude
BM/Composite pelure de citron activée-calcinée-magnétique	220	Notre étude
BM/Composite pelure de citron activée-calcinée-magnétique -alginate	650	Notre étude

Tableau 29 : Les quantités maximales adsorbées de BM ou CV par quelques biocomposites

Adsorbat/Adsorbant	quantité adsorbée (mg/g)	Références
BM/ pelure de citron activée-H3PO4	236	Aichour,2019
CV/ pelure de citron activée-H3PO4	193	Aichour,2019
BM/ Composite pelure de citron activée- charbon actif-alginate	1357	Aichour,2019
BM/ Composite pelure de citron activée-alginate	841	Aichour, 2019
CV/ Composite pelure de citron activée- charbon actif-alginate	516	Aichour,2019
CV/ Composite pelure de citron activée-Alginate	492	Aichour, 2019
BM/Composite de la bentonite activée organophile-alginate	769	Belhouchat et al., 2017
CV/Composite feuilles d'Urtica Dioica-alginate	1107	Derafa et al., 2019

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE et PERSPECTIVES

La contamination des eaux par des polluants organiques (colorants, produits pharmaceutiques) et/ou inorganiques (cations métalliques) est une réalité de plus en plus préoccupante. C'est pourquoi, il est important, et même nécessaire, de comprendre les mécanismes impliqués dans le devenir de ces polluants, de traiter les effluents à la source, afin d'essayer de prévoir les risques de contamination et d'y remédier. Les travaux effectués lors de cette thèse nous ont donc permis d'appréhender les mécanismes entre les adsorbants et les polluants organiques.

Des études (cinétiques et isothermes d'adsorption) ont été réalisées sur des matériaux préparés à partir de l'argile, sur un résidu lignocellulosique (pelures de citrons) traité par deux bases fortes, puis par un acide. Ce dernier sera calciné, puis magnétisé grâce à l'utilisation d'un ferrofluide. Ces différents matériaux ont été préalablement caractérisés au moyen de nombreuses techniques physico-chimiques et spectroscopiques afin d'obtenir des informations concernant leur composition, leur morphologie et leur structure. Ces techniques ont notamment permis de mettre en évidence leurs principaux constituants.

Les résultats d'adsorption obtenus ont montré que ces les solides possèdent relativement une bonne capacité de rétention vis-à-vis des colorants cationiques.

L'étude des cinétiques nous ont permis de montrer que la rétention des polluants est généralement rapide (< 24 h), particulièrement pour les poudres et moins rapides pour les billes.

Dans un second temps, nos travaux nous ont permis de déterminer la capacité de rétention des adsorbants étudiés vis-à-vis des polluants. Ainsi, la quantité de colorants retenue est importante. Elle est de l'ordre de **239 à 310 mg/g** pour les adsorbants à base d'argile et de **220 à 650 mg/g** pour le résidu lignocellulosique.

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

Il a été montré que le modèle de Langmuir est parfaitement adapté pour décrire l'adsorption des colorants sur les adsorbants indiquant une adsorption en monocouche.

L'effet de la température a été également étudié et il a été montré que les processus sont spontanés et de nature physique.

Perspectives

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

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

A

Abdel Khalek, M.A., Abdel Rahman, M.K., Francis, A.A., 2017. Exploring the adsorption behavior of cationic and anionic dyes on industrial waste shells of egg. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 319-327.

Abdulhameed, A.S., N.N.M, Firdaus., S, Rangabhashiyam., A.H, Jawad., L.D, Wilson., Z.M, Yaseen., A.A, Al-Kahtani., Z.A, AlOthman., 2020. Statistical modeling and mechanistic pathway for methylene blue dye removal by high surface area and mesoporous grass-based activated carbon using K_2CO_3 activator. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 55-30.

Adeniyi, A.G., J.O, Ighalo, 2019. Biosorption of Pollutants by Plant Leaves: An Empirical Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103-100.

Adeyemo, A.A., I.O, Adeoye., O.S, Bello., 2017. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*, 7, 543-568.

Aichour, Amina., 2019..Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate : application à l'élimination des colorants du milieu aqueux. Thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie.

Aichour, A., Zaghoulane.Boudiaf, H ., C.V, Iborra., M.S, Polo., 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, Zaghoulane.Boudiaf, Hassina., 2019 (1). Highly brilliant green removal from wastewater by mesoporous adsorbents: Kinetics, thermodynamics and equilibrium isotherm studies. *Microchemical Journal* 146, 1255–1262

Aichour, Amina, Zaghoulane.Boudiaf, Hassina., Fathiah Binti Mohamed, Zuki., Mohamed Kheireddine, Aroua., Cesar, Viseras Ibbora., 2019 (2). 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.

Aichour, Amina., Zaghoulane-Boudiaf, Hassina., 2020. Single and competitive adsorption studies of two cationic dyes from aqueous mediums onto cellulose-based modified citrus

peels/calcium alginate composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 1227–1236.

Aichour, Amina., Zaghoulane-Boudiaf, Hassina., Hakim, Djafer Khodja., 2022. Highly removal of anionic dye from aqueous medium using a promising biochar derived from date palm petioles: Characterization, adsorption properties and reuse studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 103542.

Ait Kerroum, M.A., 2019. Synthèse et fonctionnalisation de nano ferrites pour le traitement par hyperthermie. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France.

Amin, M.T., A.A, Alazba., M, Shafiq., 2017. Effective adsorption of methylene blue dye using activated carbon developed from the rosemary plant: isotherms and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 74, 336-345.

Anfar, Z., R, El Haouti., S, Lhanafi., M, Benafqir., Y, Azougarh., N, El Alem., 2017. Treated digested residue during anaerobic co-digestion of Agri-food organic waste: Methylene blue adsorption, mechanism and CCD-RSM design. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5857-5867.

Anastopoulos, I., I, Margiotoudis., I, Massas., 2018. The use of olive tree pruning waste compost to sequester methylene blue dye from aqueous solution. *International Journal of Phytoremediation*, 20(8), 831-838.

Arslanoglu, H., Altundogan, H.S., Tumen, F., 2008. Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals. *Bioresources Technology*, 99, 2699–2705.

B

Barakan, Shima., Valeh Aghazadeh., 2019. Synthesis and characterization of hierarchical porous clay heterostructure from Al, Fe-pillared nano-bentonite using microwave and ultrasonic techniques. *Microporous and Mesoporous Materials* 278, 138–148.

Beck, J.S., C. J, Vartuli., W. J, Roth., M.E, Leonowicz., C. T, Kresge., K. D, Schmitt., C. T-W, Chu., D. H, Olson., E. W, Sheppard., S. B, McCullen., J. B, Higgins., J. L, Schlenker., 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society*, 114, 27, 10834-10843.

- Belhouchat, N., H, Zaghoulane-Boudiaf., César, Viseras.,** 2017. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Applied Clay Science*, 135, 9–15.
- Benamar, Cheknane., Omar, Bouras., Michel, Baudua., Jean-Philippe, Basly., Aicha, Cherguélaine.,** 2010. Granular inorgano-organic pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 158, 528–534.
- Benhouria, Assia., Md, Azharul Islam., H, Zaghoulane-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.
- Bergaya, F., G, Lagaly.,** 2006. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science*, 1, 1-18.
- Bergaya, F., G, Lagaly., M,Vayer.,** 2013. Chapter 2.11 - Cation and Anion Exchange. *Developments in Clay Science*, 5, 333-359.
- Bouhadjar, Boukoussa., Adel, Mokhtar., Anouar, El Guerdaoui., Mohammed, Hachemaoui., Hassan, Ouachtak., Soumia, Abdelkrim., Abdelaziz, Ait Addi., Soumia, Babou., , Boudina., Abdelkader, Bengueddach., Rachida, Hamacha.,** 2021. Adsorption behavior of cationic dye on mesoporous silica SBA-15 carried by calcium alginate beads: Experimental and molecular dynamics study. *Journal of Molecular Liquids*, 333, 115976.
- Bouras, O.,** 2003. Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat. Université de Limoges.
- Burkett, S.L., S. D, Sims., S, Mann.,** 1996. Synthesis of hybrid inorganic–organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chemical Communications*, 11, 1367-1368.

C

- Calvet, R., M, Terce., J.C, Arvieu.,** 1980. Adsorption of pesticides by soils and their constituents .I.Description of phenomenon of adsorption. Bibliographical review: *Annales Agronomiques*, 31 , 33-62.
- Chauhan, M., V.K, Saini., S, Suthar.,** 2020. Enhancement in selective adsorption and removal efficiency of natural clay by intercalation of Zr-pillars into its layered nanostructure. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120686.

Chmielarz, L., Z, Piwowarska., P, Kustrowski., A, Wegrzyn., B, Gil., A, Kowalczyk., B, Dudek., R, Dziembaj., M, Michalik., 2011. Comparison study of titania pillared interlayered clays and porous clay heterostructures modified with copper and iron as catalysts of the DeNOx process. *Applied Clay Sciences*, 53, 164-173.

Cincinelli, A., T, Martellini., E, Coppini., D, Fibbi., A, Katsoyiannis., 2015. Nanotechnologies for Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Water and Wastewater. A Review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 3333–3347.

D

Daou, T-J., 2007. Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes magnétiques, Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, France.

Derafa, Garmia., 2021. Synthèse et caractérisation des billes composites pour l'élimination de polluants organiques en milieu aqueux. Thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie.

Derafa, Garmia., Zaghoulane-Boudiaf, H., César, Viseras Ibbora., 2018. Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calciumalginate for removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous medium. *International Journal of Biological Macromolecules* 115, 257–265.

Derafa, Garmia., Zaghoulane-Boudiaf, Hassina., 2019. Urtica dioica leaves-calcium alginate as a natural, low cost and very effective bioadsorbent beads in elimination of dyes from aqueous medium: Equilibrium isotherms and thermodynamic studies, 2019. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 915–921.

Derafa, Garmia., Zaghoulane-Boudiaf, Hassina., 2021. New eco-friendly composite beads from biomass activated carbon for removal of highly toxic 2,4-dichlorophenol from aqueous medium: equilibrium, modeling and thermodynamic studies. *Desalination and Water treatment*, 209, 324-333.

De Oliveira, T., R, Guégan., T, Thiebault., C, Le Milbeau., F, Muller., V, Teixeira., M, Giovanela., M, Boussafir, 2017. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 558-566.

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

E

Eletta, A.A.O., O.T. Tubi., J.O, Ighalo., 2020. Adsorption of Pb(II) from aqueous media using mesoporous adsorbents obtained from *Daniellia oliveri* leaves. *World Scientific News*, 148, 90-107.

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

F

Famiglietti, J.S., 2014. The global ground water crisis. *Nature Climate Change*, 4, 945–948.

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

Feng, K., K, Hubacek., S, Pfister., Y, Yu., L, Sun., 2014. Virtual Scarce Water in China. *Environmental Science and Technology*, 48, 7704–7713.

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

Franco, D.S., E.H, Tanabe., D.A, Bertuol., G.S, Dos Reis., E.C, Lima., G.L, Dotto., 2017. Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for methylene blue. *Water Science Technology*, 75, 296-305.

Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in losungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.

Freundlich, H.M.F., 1907. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.

G

- Galarneau, A., A, Barodawalla., T.J, pinnavaia.,** 1995. Porous clay heterostructures formed by gallery –templated synthesis. *Nature*, 374, p: 529.
- Gârea, S.A., A.I, Mihai., A, Ghebaur., C, Nistor., A, Sârbu.,** 2015. Porous clay heterostructures: A new inorganic host for 5-fluorouracil encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, 491, 299-309.
- Geçgel, Ü., O, Üner., G, Gökara., Y, Bayrak.,** 2016. Adsorption of cationic dyes on activated carbon obtained from waste *Elaeagnus* stone. *Adsorption Science & Technology*, 34,512-525
- Ghafar, H.H.A., T, Salem., E.K, Radwan., A.A, El-Sayed., M.A, Embaby., M, Salama.,** 2017. Modification of waste wool fiber as low cost adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Egyptian Journal of Chemistry*, 60, 395-406
- Giles, C.H ., D,Smith., A, Huiston.,** 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. *Theoretical Journal of Colloidal Interfaces Science*, 47, 755-765.
- Goletto, V.,** 2002. Synthèse et caractérisation d'organosilices mésostructurées à porosité périodique, thèse LCMC, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, France.
- Gomri, F., Fingueneise, G., Zimny, T., Korili, S.A., Gil, A., Boutahala, M.,** 2018. Adsorption of Rhodamine 6G and humic acids on composite bentonite–alginate in single and binary systems. *Applied Water Science Journal*, 8, 156-166.
- Grant, Gregor T., Edwin. R, Morris., David. A, Rees., Peter. J.C, Smith ., David, Thom.,** 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model . *Febs letters Journal*, 32, 195-198.

H

- Hammouda, S.B.; Adhoum, N.; Monser, L.,** 2015. Synthesis of Magnetic Alginate Beads Based on Fe₃O₄ Nanoparticles for the Removal of 3-Methylindole from Aqueous Solution using Fenton Process. *Journal of Hazardous Materials*, 294, 128–136.

- Hao, Q.Q., Z.W, Liu., B.S, Zhang., G.W, Wang., C.Y, Ma., W, Frandsen., J.J, Li., Z.T, Liu., Hao, Z.P., D.S, Su.,** 2012. Porous Montmorillonite Heterostructures Directed by a Single Alkyl Ammonium Template for Controlling the Product Distribution of Fischer–Tropsch Synthesis over Cobalt. *Chemical Materials*, 24, 972-974.
- Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M., Fouda, M.M.G.,** 2014. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrates Polymers*, 102, 192–198.
- Hayder, A., Alalwan, Mohammed., A, Kadhom., Alaa, H. Alminshid.,** 2020. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural byproducts. *Journal of Water Supply: Research and Technology* ,133.
- Herrera-Barros, Adriana., Nayib, Bitar-Castro., A, Angel., Villabona,Ortíz., Candelaria, Tejada-Tovar., B. Angel, Darío., Gonzalez,Delgado.,** 2020. Nickel adsorption from aqueous solution using lemon peel biomass chemically modified with TiO₂ nanoparticles. *Sustainable Chemistry of Pharmacy*, 17, 100299.
- Ho, Y. S., McKay, G.,** 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Hossain, M., Ngo, H., Guo, W., Nguyen, T., Vigneswaran, S.,** 2014. Performance of cabbage and cauliflower wastes for heavy metals removal. *Desalination and Water Treatment*, 52, 844-860.
- Huo, Q., D.I, Margolese., U, Ciesla., P, Feng., T.E, Gier., P, Sieger., R, Leon., P.M, Petroff., F, Schueth., G.D. Stucky.,** 1994. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 368, 317-321.

I

- Ighalo, J.O., A.G, Adeniyi.,** 2020 (1). A Mini-Review of the Morphological Properties of Biosorbents Derived from Plant Leaves. *SN Applied Sciences*, 2, 509.
- Ighalo, J.O., A.G, Adeniyi.,** 2020 (2). Adsorption of Pollutants by Plant Bark Derived Adsorbents: An Empirical Review. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101228.
- Igwebe, C.A., S.N, Oba., C.O, Aniagor., A.G, Adeniyi., J.O, Ighalo.,** 2021. Adsorption of Ciprofloxacin from Water: A Comprehensive Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 57-77.

J

Jain, A., R, Balasubramanian., M, Srinivasan., 2016. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789-805.

Jawad, A.H., 2018. Carbonization of rubber (*Hevea brasiliensis*) seed shell by one-step liquid phase activation with H. *Desalination and Water Treatment*, 128, 279-288.

Jawad, A.H., M.M, Ishak., A.M, Farhan., K, Ismail., 2017. Response surface methodology approach for optimization of color removal and COD reduction of methylene blue using microwave-induced NaOH activated carbon from biomass waste. *Water Treatment*, 62, 208-220.

Jawad, A.H., N.N, Mohd Firdaus Hum., A.S, Abdulhameed., M.A, Mohd Ishak., 2020. Mesoporous activated carbon from grass waste via H₃PO₄-activation for methylene blue dye removal: modelling, optimisation, and mechanism study. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 30, 1-17.

Jawad, A.H., R.A, Rashid., M.A.M, Ishak., K, Ismail., 2018 (1). Adsorptive removal of methylene blue by chemically treated cellulosic waste banana (*Musa sapientum*) peels. *Journal of Taibah University for Science*, 12, 809-819.

Jawad, A.H., A.S, Waheeb., R, Rashid., W.I, Nawawi., E. Yousif., 2018 (2). Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies of methylene blue adsorption on pomegranate (*Punica granatum*) peels as a natural low-cost biosorbent. *Desalination and Water Treatment*, 105, 322-331.

Jinming, Hua., 2015. Synthesis and characterization of bentonite based inorgano–organo-composites and their performances for removing arsenic from water. *Applied Clay Science*, 114, 239-246 .

Jiang, M., Wang, Q.P., Jin, X.Y., Chen, Z.L., 2009. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials* 170, 332–339.

Jung, K.W., B.H, Choi., M-J, Hwang., T-U, Jeong, K-H, Ahn., 2016. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresources. Technologies*, 219, 185–195.

K

Kashima, K., M, Imai., 2012. Impact factors to regulate mass transfer characteristics of stable alginate membrane performed superior sensitivity on various organic chemicals. *Procedia Engineering*, 42, 964 – 977.

Kadiri, L., A, Ouass., Y, Essaadaoui., E.H, Rifi., A, Lebkiti., 2018. *Coriandrum Sativum* seeds as a green low-cost biosorbent for methylene blue dye removal from aqueous solution: spectroscopic, kinetic and thermodynamic studies. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 7, 204-216.

Kooli, Fethi., 2014. Porous clay heterostructures (PCHs) from Al13-intercalated and Al13-pillared montmorillonites: Properties and heptanes hydro-isomerization catalytic activity *Microporous and Mesoporous Materials*, 184,184–192.

Kooli, F., Hian, P.C., Weirong, Q., Alshahateet, S.F., Chen, F., 2006. Effect of the acid activated clays on the properties of porous clay heterostructures. *Journal of Porous Materials*. 13, 319–324.

Krishna, Da Silva Correia., Pitagoras, Fonseca Santos., Caroline, Santos Santana., Jordan, Brizi Neris., Francisco H.M, Luzardo., Fermin, G. Velasco., 2018. Application of coconut shell, banana peel, spent coffee grounds, eucalyptus bark, piassava (*Attalea funifera*) and water hyacinth (*Eichornia crassipes*) in the adsorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ ions in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2319-2334

L

Lagaly, G., 1986. Interaction 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.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40,1361-1403.

Lee, L.Y., X.J, Lee., P.C, Chia., K.W, Tan., S, Gan., 2014. Utilisation of *Cymbopogon citratus* (lemon grass) as biosorbent for the sequestration of nickel ions from aqueous solution:

Equilibrium, kinetic, thermodynamics and mechanism studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 1764–1772.

Le pluart., 2002. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. France.

Lim, M. H., C. F, Blanford., A, Stein., 1997. Synthesis and Characterization of a Reactive Vinyl-Functionalized MCM-41: Probing the Internal Pore Structure by a Bromination Reaction. *Journal of American Chemical Society*, 119, 4090-4091.

M

Macquarrie, D.J., 1996. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM. *Chemical Communications*, 1996, 1961-1962.

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.

Makal, T.A., J.-R, Li., W, Lu., H-C, Zhou., 2012. Methane storage in advanced porous materials. *Chemical Society Reviews*, 41, 7761-7779.

Manikandan, G., P, Senthil Kumar., A, Saravanan., 2018. Modelling and analysis on the removal of methylene blue dye from aqueous solution using physically/chemically modified Ceiba pentandra seeds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 62, 446-461.

Massart, R., 1980. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17, 1247-1248.

Mikhail, R.S., S, Brunauer., E, Bodor., 1968. Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores, *Journal of colloid and interface science*, 26, 45-53.

Miyake, Michihiro., Yumi, Kimura., Toru, Ohashi., Motohide, Matsuda., 2008. Preparation of activated carbon-zeolite composite materials from coal fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, 170–177.

Montgomery, Y.J.M., 1985. Consulting engineers, INS: Water treatment principles and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York.

Munoz, M., G, Sathicq., G, Romanelli., S, Hernandez., C.I, Cabello., I.L, Botto., M. Capron, J., 2013. Porous modified bentonite as efficient and selective catalyst in the synthesis of 1,5-benzodiazepines. *Journal of Porous Materials*, 20, 65-73.

N

Najafi, H., S, Farajfaed., S, Zolgharnian., S.H.M, Mirak., N, Asasian-Kolur., S, Sharifian., 2021. Comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 8-36.

Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K., 2009. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials* ,161, 387-395.

Nunes, C.D., J, Pires., A.P, Carvalho., M.J, Calhorda., P, Ferreira., 2008. Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 612-619.

O

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

Ouellet-Plamondon, C., Rod J, Lynch., Abir, Al-Tabbaa., 2012. Comparison between granular pillared, organo- and inorgano–organo-bentonites for hydrocarbon and metal ion adsorption. *Applied Clay Science* 67, 91–98.

P

Pálková, Helena., Jana, Madejová., Malgorzata, Zimowska., Elżbieta, Bielańska., Zbigniew, Olejniczak., Lidia, Lityńska-Dobrzyńska., Ewa M, Serwicka., 2010. Laponite-derived porous clay heterostructures: I. Synthesis and physicochemical characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127, 228-236.

Pawar.Siddhesh, N., Kevin J, Edgar., 2012. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials Journal*, 33 , 3279-3305.

Perez-marin, A.B., Zapata, V.M., Ortuno, J.F., Aguilar, M., Saez, J., Lorens, M., 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 122–131.

Pinto, M. L., Saini, V.-K., Guil, J.-M., Pires, J., 2014. Introduction of aluminum to porous clay heterostructures to modify the adsorption properties. *Applied Clay Sciences*, 101, 497–502.

Preeti, Kulkarni., Varuna, Watwe., Tukaram, Doltade., Sunil, Kulkarni., 2021. Fractal kinetics for sorption of Methylene blue dye at the interface of Alginate Fullers earth composite beads. *Journal of Molecular Liquids*, 336, 225.

Q

Qiao, K., W, Tian., J, Bai., L, Wang., J, Zhao., Z, Du., X, Gong., 2019. Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: a review. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 97, 227–236.

Qu, F., L.Z, Zhu., K, Yang., 2009. Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH). *Journal of Hazardous Materials*, 170, 7-12.

R

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

Roberto, Torres-Caban., Carmen A, Vega-Olivencia., Luis, Alamo-Nole., Daisy, Morales-Irizarry., Felix, Roman-Velazquez ., Nairmen, Mina-Camilde., 2018. Removal

of Copper from Water by Adsorption with Calcium-Alginate/Spent-Coffee-Grounds Composite Beads. *Materials*, 12, 395.

Rocher, Vincent, 2008. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, France.

Rolland, Lynn Hovda., 2013, Effective Use of a Veterinary Poison Control Center . *Small Animal Toxicology* (Third Edition), 27-29.

Ronix, A., O, Pezoti., L.S, Souza., I.P.A.F, Souza., K.C, Bedin., P.S.C, Souza., T.L, Silva., S.A.R, Melo., A.L, Cazetta., V.C, Almeida., 2017. Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 4841-4849 .

S

Sarocha, Ruanpana ., Hathaikarn, Manuspiya., 2018. Synthesized amino-functionalized porous clay heterostructure as an effective thickener in water borne polyurethane hybrid adhesives for lamination processes. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 80, 66-75.

Schwanke, A. J., Porous heterostructured clays – recent advances and challenge, 2013. *Cerâmica* 59, 576-587.

Shannon, M.A., P.W, Bohn., M, Elimelech., J.G, Georgiadis., B.J, Marinas., A.M, Mayes., 2008. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452, 301–310.

Shen, Dazhong., Jianxin, Fan., Weizhi, Zhou., Baoyu, Gao., Qinyan, Yue ., Qi, Kang., 2009. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 99–107

D.F, Shriver., P.W, Atkins., A, Pousse., 2001. *Chimie inorganique*, De Boeck Supérieur.

SIPS, R., 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *Journal. Chemical. Physics*, 16, 490–495.

Souza, E.C., A.S, Pimenta., A.J.F, Silva., P.F.P, Nascimento., J.O, Ighalo., 2021. Oxidized eucalyptus charcoal: a renewable biosorbent for removing heavy metals from aqueous solution. *Biomass Conversion and Biorefinery Journal*, 1-15 .

Stein, A., B. J, Melde., R. C, Schroden., 2000. Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silicates—Nanoscopic Reactors Coming of Age. *Advanced Materials*, 12, 1403.

Subramani, A., J.G, Jacangelo., 2015. Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. *Water Research*, 75, 164–187.

T

Tan, X., Y, Liu., Y, Gu., Y, Xu., G, Zeng., X, Hu., S, Liu., X, Wang., S, Liu., J, Li., 2016. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: a review. *Bioresource Technology*, 212, 318–333.

Tareq, R., N, Akter., M.S, Azam., 2019. Biochars and biochar composites: low-cost adsorbents for environmental remediation, *Biochar from Biomass and Waste(Book)*, 169–209.

Thakur, S., Pandey, S., Arotiba, O.A., 2016. Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue. *Carbohydrate Polymers Journal*. 153, 34–46.

Thanhmingliana, Diwakar.Tiwari., 2015. Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium. *Chemical Engineering Journal*, 263, 364-373.

Tian, D., Z, Xu., D, Zhang., W, Chen., J, Cai., H, Deng., Z, Sun., Y, Zhou., 2019. Micro–mesoporous carbon from cotton waste activated by FeCl₃/ZnCl₂: Preparation, optimization, characterization and adsorption of methylene blue and eriochrome black T. *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 580-587.

Tombácz, Etelka., Márta, Szekeres., 2006. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*, 34, 105–124.

U

Udin, M.K., 2017. Review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.

V

Vaghari, H., Jafarizadeh, Malmiri, H., M. Mohammadlou and al., 2016. Application of magnetic nanoparticles in smart enzyme immobilization, *Biotechnol Lett Journal*, 38, 223-233.

Villemot, Francois., 2014. Adsorption et transport dans des solides poreux hiérarchisés. Thèse de Doctorat : École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, France.

W

Walsh, B.P., S.N, Murray., D.T.J, O’Sullivan., 2015. The water energy nexus, an ISO50001 water case study and the need for a water value system. *Water Resource Industry*, 10, 15–28.

Wang, Yuebo., Ping, Zhang., Ke, Wen., Xiaoli, Su ., Jianxi, Zhu ., 2016. A new insight into the compositional and structural control of porous clay heterostructures from the perspective of NMR and TEM. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 285-293.

Weber, W. J., J.C, Morris., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division ASCE*, 89, 31-59.

Weber, Walter J., Edward H, Smith., 1987. Simulation and design models for adsorption processes. *Environ. Sci. Technol.*

WWAP (United Nations World Water Assessment Programme), The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World, UNESCO, Paris, 2015, <http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002318/231823E.pdf>

X

Xu, J., Z, Luan., H, He., W, Zhou., L, Kevan., 1998. A reliable synthesis of cubic mesoporous MCM48 molecular sieve. *Chemistry of Materials*, 10, 3690-3698.

Y

Yu, L.L., L.N, Jiang., S.Y, Wang., M.M, Sun., D.Q, Li., G.M, Du., 2018. Pectin microgel particles as high adsorption rate material for methylene blue: Performance, equilibrium, kinetic, mechanism and regeneration studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 383-389.

Yaquan, Wang., Yi, Feng., Xiong-Fei, Zhang., Xingguang, Zhang., Jinlong, Jiang., Jianfeng, Yao., 2018. Alginate-based attapulgitite foams as efficient and recyclable adsorbents for the removal of heavy metals, 2018. *Journal of Colloid and Interface Science* 514, 190–198.

Z

Zaghouane.Boudiaf, H., 2011. Preparation et caractérisation de matériaux à base d'argile Algerienne. Application à l'adsorption de polluants organiques. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1. Algérie.

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. *Applied Clay Sciences*, 90, 81–87.

Zaghouane.Boudiaf, H., Boutahala, M., 2011 (a). Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, 22, 735–740.

Zaghouane.Boudiaf, H., Boutahala, M., 2011 (b). Kinetic analysis of 2, 4, 5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing*, 100, 72–78.

Zhao, X.S., G.Q, Lu., 1998. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study. *Journal of Physical chemistry B*, 102,1556-1561.

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. *Journal of Spectrochimica Acta Part A*. 69, 835-841.

Résumé : Le but de ce travail est d'étudier l'élimination de deux colorants (cationiques) par adsorption en mode discontinu, sur des adsorbants à base de bentonite et de résidus alimentaires activés par des bases fortes. Ces matériaux ont été soumis à certaines caractérisations : BET, MEB, IRTF et DRX. L'effet de plusieurs paramètres qui influent sur les processus comme le pH, l'effet de la masse de l'adsorbant, l'effet de la température a été étudié. Egalement l'étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption ont également été étudiés et traités avec des modèles mathématiques. Les résultats ont montré que les cinétiques des processus sont du pseudo-second ordre et les isothermes sont bien décrites par le modèle de Langmuir justifiant une adsorption en monocouche. D'après les résultats obtenus, on peut dire que les matériaux préparés et les composites en particulier sont de très bons adsorbants pour l'élimination d'une grande variété de polluants. C'est aussi des adsorbants qui peuvent être utilisés sans aucun danger pour l'environnement.

Mots clés : Adsorption, composite, alginate, bentonite, résidus alimentaires, adsorption discontinue, colorants, pollution.

Abstract: The aim of this work is to study the removal of two dyes (cationic) by adsorption in batch mode, on composites based on bentonite adsorbents and biomass. These materials have been subjected to certain characterizations: BET, SEM, FTIR and X-Ray. The effect of several parameters that influence processes such as pH, the effect of the mass of the adsorbent, the effect of temperature has been studied. The study of isotherms and kinetics of adsorption were also studied and treated with mathematical models. The results show that the kinetics was of pseudo-second order processes and isotherms are well described by the Langmuir model justifying monolayer adsorption. From the results obtained it can be said that the prepared materials and the composites in particular are very good adsorbents for the removal of a wide variety of dyes. It is also adsorbents which can be used without any danger to the environment.

Key words: Adsorption, composite, alginate, bentonite, food waste batch adsorption, dyes, pollution.

الخلاصة: الهدف من هذا العمل هو دراسة التخلص من صبغتين (كاتيونيتين) عن طريق الامتزاز ، على مواد ماصة تعتمد على البنتونيت وبقايا الطعام التي يتم تنشيطها بواسطة قواعد قوية. خضعت هذه المواد إلى التوصيف: BET و MEB و IRTF و DRX. تمت دراسة تأثير العديد من العوامل التي تؤثر على العمليات مثل الرقم الهيدروجيني وتأثير كتلة المادة الماصة وتأثير درجة الحرارة. كما تمت دراسة حركية الامتزاز ومعالجتها بنماذج رياضية. أظهرت النتائج أن حركية العمليات هي من الدرجة الثانية الزائفة وأن المتساويات موصوفة بشكل جيد بواسطة نموذج لانجمير مما يبرر امتزاز أحادي الطبقة. من النتائج التي تم الحصول عليها ، يمكن القول أن المواد المحضرة والمركبات على وجه الخصوص هي مواد مازة جيدة جدًا للتخلص من مجموعة متنوعة من الملوثات. وهي أيضًا مواد مازة يمكن استخدامها دون أي خطر على البيئة.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، مركب، الجينات، والبنتونيت، الأصباغ، التلوث.