

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :
M^{elle} Chabouni Ines

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des matériaux

Sujet :

***Elaboration des billes composites pour une
application environnementale.***

Soutenu le : 24/06/2025

Devant le jury:

M^r BENHEBAL	HADJ	Prof	Président	UNIV .Tiaret
M^{me} BOUMETHRED	TURKIA	MCB	Examinatrice	UNIV .Tiaret
M^{elle} HENNI	MERIEM	MCA	Encadreur	UNIV .Tiaret

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciement

Avant toute chose, je remercie « Allah », le Tout Puissant, pour m'avoir accordé la volonté, la santé et la patience tout au long de mes années d'études.

*Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de mémoire, M^{me} **HENNI Meriem**, pour sa disponibilité, sa précieuse aide ainsi que pour ses conseils avisés qui m'ont guidée tout au long de cette étude.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs remarques et suggestions. Je remercie Professeur **BENHEBAL Hadj** pour avoir accepté de présider ce jury. Et un remerciements également à M^{me} **BOUMETHRED Turkia** pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et pour la pertinence de ses commentaires, qui ont significativement aidé à sa perfection.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble de l'équipe du laboratoire de synthèse et catalyse et plus notamment : Monsieur **BELARBI El Habib** et M^{me} **Nadia**.*

*Je remercie très respectueusement M^r **Chadli Hadj** pour son aide généreuse et ses conseils éclairés, qui m'ont été d'un grand soutien. Mes remerciements vont également à M^r **Moumen Taqiyeddine**, à M^r **Kadari Ahmed**, ainsi qu'à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation tout au long de mes années d'études.*

*Je remercie profondément toute l'équipe de laboratoire de graduation de chimie et plus notamment : M^r **Larbi.A** ainsi que*

*M^{me} **Kouadria .S** et M^{me} **Babou.F***

Enfin, je n'oublierai pas de remercier ma famille, mes amis et toutes les personnes qui m'ont encouragé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Dédicaces

J'aimerais dédier ce mémoire

*À mes très **chers parents**; À toi, ma mère, la source de tendresse et à toi mon père la source de force. Je prie Dieu de vous bénir et de veiller sur vous. J'espère, demeurer une source de fierté à vos yeux, et de vous rendre ne serait-ce qu'une petite partie de tout ce que vous m'avez donné. Que Dieu vous protège, vous accorde la santé et vous offre une longue vie.*

*À mes chers frères **Yousef, Ilyes et Badr al-Din**, la femme de mon frère **Marwa** et à sa petite princesse **Ania** et à mes adorables sœurs, **Ibtihel** et **Ibtissem**. Merci d'avoir toujours été là.*

*Ainsi à toute ma famille **CHABOUNI**, tout mes amies, mes collègues et à ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

Inès 

Liste des Abréviations

AL	<i>Alginate.</i>
AL/CR	<i>Billes composites alginate / coque arachide.</i>
BM	<i>Bleu de Méthylène.</i>
BET	<i>Brunaeur-Emmet-Teller: Méthode de mesure de la surface spécifique.</i>
CR	<i>Coque d'arachide.</i>
CRAPC	<i>Centre de Recherche Scientifique en Analyses Physico- Chimiques.</i>
DRX	<i>La diffraction des rayons X.</i>
IR	<i>Spectroscopie infrarouge.</i>
MEB	<i>Microscopie électronique à balayage.</i>
POA	<i>Les procédés d'oxydation avancée.</i>
pHpzc	<i>pH de Point de Zero Charge.</i>
PZC	<i>Point de Zero Charge.</i>
R²	<i>Coefficients de regression.</i>
TG	<i>Taux de gonflement.</i>
UV	<i>Ultra-Violet.</i>

Liste des figures

Partie théorique

Chapitre II L'adsorption et bioadsorbants

Figure II.1 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un adsorbant	14
Figure II.2: Classification de formes d'isothermes par Giles et Col	16
Figure II.3 : Plant d'arachide	19
Figure II.4 : Monomères de la chaîne d'alginate	20
Figure II.5 : Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs.....	20
Figure II.6: Réticulation ionique de l'alginate en présence du calcium.....	21

Partie expérimentale

Chapitre I Matériel et méthodes

Figure I.1 : Préparation de la poudre d'arachide	24
Figure I.2: Elaboration des billes composites	26
Figure I.3 : Détermination de taux de gonflement de billes composites.....	27
Figure I.4: Détermination de pH au point zéro charge.....	28
Figure I.5: Spectre infrarouge de la coque d'arachide.....	30
Figure I.6: Spectre infrarouge de l'alginate de sodium.....	30
Figure I.7 : Spectre infrarouge de billes composites.....	31
Figure I.8 : Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta/2\theta$	33
Figure I.9 : Diffractogramme DRX de coque d'arachide	33
Figure I.10 : Diffractogramme DRX de billes d'alginate	34
Figure I.11 : Diffractogramme DRX de billes composites (AL/CR).....	34
Figure I.12 : Diffractogramme DRX des trois échantillons	35
Figure I.13 : Les images de MEB des billes d'alginate.....	36
Figure I.14: Les images de MEB des billes composites.....	36
Figure I.15 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.....	37
Figure I.16 : La loi de BeerLambert.....	38
Figure I.17 : Courbe d'étalonnage de BM au maximum d'absorption.....	39

Chapitre II Etude de l'adsorption de colorant

Figure II.1 Protocole expérimentale de l'adsorption du colorant sur les billes.....	41
Figure II.2: Cinétique d'adsorption du BM sur les billes composites	42
Figure II.3 : Effet de pH sur l'adsorption du BM par les billes.....	43
Figure II.4 : Effet de la température sur la fixation du BM sur les billes.....	44
Figure II.5: Effet de la masse de billes sur l'adsorption du BM.	44
Figure. 1I.6 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination de BM.....	45
Figure II.7 : Isothermes d'adsorption de BM sur les billes AL/CR.....	47
Figure II.8 : L'isotherme de Langmuir du BM sur les billes composites.....	49
Figure II.9 : L'isotherme de Freundlich du BM sur les billes composites.....	50
Figure II.10 : L'isotherme de Temkin du BM sur les billes composites	51
Figure II.11: Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre de BM.....	53
Figure II.12 : Cinétique d'adsorption d'Elovitch de BM.....	54
Figure II.13 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le BM	56

Liste des tableaux

Partie théorique

Chapitre I La pollution des eaux par les colorants

Tableau I.1 : Les principaux groupes chromophores et auxochromes.....	5
Tableau I.2 : Les colorants selon leur classification chimique et tinctoriale	6
Tableau I.3: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	11

Chapitre II L'adsorption et bioadsorbants

Tableau II.1 : Différences principales entre l'adsorption physique et chimique	13
---	----

Partie expérimentale

Chapitre I Matériel et méthodes

Tableau I.1: Matériel et produits chimiques.....	23
---	----

Chapitre II Etude de l'adsorption de colorant

Tableau II.1 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour le BM.....	49
Tableau II.2 : Les paramètres du modèle de Freundlich du colorant BM.....	50
Tableau II.3 : Les paramètres du modèle de Temkin.....	51
Tableau II.4: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre.....	53
Tableau II.5: Paramètres caractérisant les modèles d'Elovich.....	54
Tableau II.6 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	56

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Partie théorique

Chapitre I Pollution de l'eau par les colorants

<i>I.1 Introduction</i>	2
<i>I.2 Définition de la pollution de l'eau</i>	2
<i>I.3 Origines de la pollution</i>	2
<i>I.3.1. Pollution agricole</i>	2
<i>I.3.2 Pollution urbaine (domestique)</i>	2
<i>I.3.3 La pollution industrielle</i>	2
<i>I.4 Les Types de pollution</i>	3
<i>I.4.1 Pollution chimique</i>	3
<i>I.4.2 Pollution physique</i>	3
<i>I.4.3 Pollution thermique</i>	3
<i>I.4.4 Pollution biologique</i>	3
<i>I.5 Les types de polluants</i>	4
<i>I.5.1 Polluants organiques</i>	4
<i>I.5.2 Polluants inorganiques</i>	4
<i>I.6 Pollution de l'eau par les colorants</i>	4
<i>I.6.1 Généralités sur les colorants</i>	4
<i>I.6.2. Classification des colorants</i>	5
<i>I.6.3 Utilisation et applications des colorants</i>	6
<i>I.6.4 Toxicité et impact environnemental</i>	7
<i>a) Toxicité sur la santé humaine</i>	7
<i>b) Toxicité sur les milieux aquatiques</i>	7
<i>I.6.5. Procédés d'élimination des colorants</i>	7
<i>I.6.5.1. Procédés chimiques</i>	8
<i>I.6.5.2 Procédés physicochimiques</i>	9
<i>I.7 Le colorant étudié</i>	10
<i>I.7.1. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène</i>	10
<i>I.7.2. Toxicité du bleu de méthylène</i>	11

Chapitre II Adsorption et bioadsorbants

<i>I.1 Généralité sur L'adsorption</i>	12
<i>I.2 Définition de l'adsorption</i>	12
<i>I.3. Types d'adsorption</i>	12
<i>I.3.1 Adsorption chimique (chimisorption)</i>	12
<i>I.3.2 Adsorption physique (physisorption)</i>	13
<i>I.4 Mécanisme d'adsorption</i>	13
<i>I.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption</i>	14
<i>I.5.1. La surface spécifique</i>	14
<i>I.5.2. Le pH</i>	14
<i>I.5.3. La concentration</i>	14
<i>I.5.4. La vitesse d'adsorption</i>	14
<i>I.5.5. La nature de l'adsorbant</i>	15
<i>I.5.6. La nature de l'adsorbat</i>	15
<i>I.5.7. La température</i>	15
<i>I.6 Isothermes d'adsorption</i>	15
<i>I.6.1 Classification des isothermes d'adsorption</i>	15
<i>I.6.2 Modélisation d'isotherme d'adsorption</i>	16
<i>I.6.2.1 Le modèle de Langmuir</i>	16
<i>I.6.2.2 Le Modèle de Freundlich</i>	17
<i>I.6.2.3 Le Modèle de Temkin</i>	17
<i>I.7 Capacité d'adsorption</i>	17
<i>I.8 Différents types d'adsorbants</i>	18
<i>I.8.1 Charbons actifs</i>	18
<i>I.8.2 Gel de silice</i>	18
<i>I.8.3 Alumines activées</i>	18
<i>I.8.4 Zéolithes</i>	18
<i>I.8.5 Résidus lignocellulosiques ou bioadsorbants</i>	18
<i>I.8.5.1 L'arachide</i>	19
<i>I.8.5.2 Alginate</i>	20
<i>I.8.6 Matériaux composites</i>	22

Partie expérimentale

Chapitre I Matériel et méthodes

I.1 Introduction	23
I.2. Matériels et produits utilisées	23
I.3 Méthodologie expérimentale	23
I.3.1 Choix de la biomasse	23
I.3.2 Préparation de la poudre d'arachide	24
I.3.3 Préparation des billes	25
I.3.3.1 Préparation des billes d'alginate	25
I.3.3.2 Elaboration des billes composite Alginate / coque arachide.....	25
I.4 Caractérisation du composite	26
I.4.1 Détermination de taux de gonflement	27
a) Mode opératoire	27
b) Effet de la salinité sur le taux de gonflement	27
c) Interprétation des résultats	28
I.4.2 Détermination du point de charge zéro	28
Interprétation des résultats	29
I.4.3 Spectroscopie Infrarouge	29
a) Principe	29
b) Préparation de l'échantillon	29
b) Interprétation des résultats	31
I.4.4 La diffraction des rayons X(DRX)	32
Interprétation des résultats	35
I.3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	36
a) Principe	36
b) Résultats	36
c)Interprétation des résultats	36
I.4. Dosage des solutions	37
I.4.1 Spectrophotométrie Ultra- Violet-Visible	37
I.4.1.1. Loi de Beer-Lambert	38
I.4.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale	38

Chapitre II Etude de l'adsorption de colorant

I.1 Introduction	40
I.2 Cinétique d'adsorption	40
I.2.1 Interprétation des résultats	42
I.3 Les paramètres influençant sur l'adsorption	42
I.3.1 Effet du pH sur l'élimination des colorants	42
I.3.2 L'effet de la température	43
I.3.3 Effet de la masse de l'adsorbant	44
I.3.4 Effet de la concentration du soluté	45
I.3.5 Interprétation de résultats	45
I.4 Isothermes d'adsorption	47
I.4.1 Mode opératoire	47
I.4.2 Interprétation des résultats	47
I.4.3 Modélisation des isothermes d'adsorption	48
I.4.3.1 Modèle de Langmuir	48
I.4.3.2 Modèle de Freundlich	49
I.4.3.3 Modèle de Temkin	50
I.4.3.4 Interprétation de résultats	51
I.5 Les modèles cinétiques	52
I.5.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	52
I.5.2 Modèle d'Elovich	53
I.5.3 Interprétation des résultats	55
I.6 Etude thermodynamique	55
I.6.1 Interprétation des résultats	56
Conclusion	57

Introduction Générale

Introduction générale

Le problème de la pollution de l'eau a gagné en ampleur et en complexité au cours des dernières décennies. Il s'agit d'un problème mondial majeur, car cette forme de pollution peut avoir un impact négatif important sur l'environnement. Les effluents industriels des industries du textile, du papier et du plastique contiennent inévitablement des colorants synthétiques, largement utilisés dans ces industries [1]. La présence de colorants dans les eaux usées est inacceptable, car il s'agit d'un polluant facilement identifiable. De plus, ce polluant est souvent associé à de nombreux problèmes environnementaux et sanitaires. La présence de polluants dans les eaux usées peut être éliminée par diverses méthodes telles que l'échange d'ions, l'oxydation chimique, la coagulation, la filtration et les procédés électrochimiques [2]. Néanmoins, ces méthodes ne sont pas privilégiées en raison de leurs nombreuses limites et inconvénients [3]. Au fil du temps, l'adsorption s'est imposée comme une technique appropriée et supérieure pour l'élimination des colorants, en raison de sa simplicité, de sa capacité à traiter des traces de colorants et de sa capacité de régénération [4]. L'alginate (acide alginique), un polysaccharide naturel extrait d'algues brunes, est le plus couramment utilisé pour la formation de billes composites poudre/alginate. L'alginate semble intéressant pour sa capacité à former un gel en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison d'adsorbants par encapsulation et la production de matériaux utilisables dans les procédés de traitement des eaux [5].

L'objectif de ce travail c'est, la préparation d'un composite formée de coque d'arachide encapsuler dans l'alginate de sodium, suivi par l'évaluation de sa capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène.

Le présent manuscrit est organisé sous forme de deux parties :

- La partie théorique se focalise sur la description de la pollution de l'eau et traite également des colorants textiles, de leurs applications, et des techniques d'élimination ainsi que les phénomènes d'adsorption, des matériaux adsorbants, en plus de notions liées à l'alginate de sodium, sa structure chimique et ses propriétés physico-chimiques.
- La partie expérimentale est consacrée à la synthèse et la caractérisation des billes Composites. Suivie par l'étude cinétique de l'adsorption de Bleu de Méthylène, ensuite on aborde l'influence de certains paramètres comme le pH, la masse de l'adsorbant et la température. Cette partie a été complétée par la réalisation des isothermes d'adsorption et la détermination des paramètres thermodynamiques a la fin une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I

La pollution des eaux par les colorants

1.1 Introduction

L'eau est un élément indispensable à l'existence des êtres vivants. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine, vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution [6].

1.2 Définition de La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une modification défavorable qui est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques. L'ensemble des éléments perturbateurs parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (les sillage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ..) [7].

1.3 Origines de la pollution

1.3.1. Pollution agricole

La pollution liée à l'agriculture est causée par l'utilisation anarchique d'engrais, de pesticides et d'herbicides ou de fongicides. Les méthodes modernes exigent parfois des labourages profonds et violents, ce qui favorise l'infiltration directe des polluants (NO_3 , NO_2 , SO_4 , PO_4 et Cl) vers la nappe phréatique [8].

1.3.2 Pollution urbaine (domestique)

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité. Le « tout –à- l'égout » est une expression significative, elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques. [9,10].

1.3.3 La pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et

plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes [10].

I.4 Les Types de pollution

I.4.1 Pollution chimique

La pollution chimique est une pollution engendrée par des substances chimiques normalement absentes, ou présentes dans l'environnement avec des concentrations naturelles plus faibles. Elle peut être divisée en deux types : la pollution accidentelle et la pollution chronique du milieu. Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle, domestique et agricole. Les polluants chimiques des eaux sont nombreux (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore, etc.) [11]. Selon Djilani (2006) la pollution chimique est due à l'introduction d'un ou plusieurs éléments indésirables dans la composition chimique de l'eau initialement destinée à un usage bien précis [12]. Divers oligo-éléments métalliques introduits dans ces milieux aquatiques sont susceptibles de se concentrer chez les organismes vivants à des niveaux parfois supérieurs à leurs taux dans le biotope (eau et sédiment), et peuvent donc entraîner des problèmes d'ordre écologique, sanitaire et économique [13,14]

I.4.2 Pollution physique

Elle est due à une charge importante des eaux en éléments fins qui demeurent en suspension : particules de charbon et de silice, sable, limons, provenant d'effluents industriels ou d'eaux issues de chantiers [15].

I.4.3 Pollution thermique

La pollution thermique correspond à l'augmentation ou la diminution de la température de l'eau par rapport à la température normale suite à l'action de l'homme et qui affectera la vie aquatique. Il s'agit d'une pollution diffuse, non visible et elle n'est donc pas toujours considérée comme une vraie pollution [16]. Ce type de pollution est causé par les rejets d'eaux chaudes provenant des systèmes de refroidissement, des centrales électriques classiques, ou nucléaires [17].

I.4.4 Pollution biologique

La pollution biologique est une forme d'accumulation des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons, les algues et par fois les virus provenant des égouts et d'autres rejets

urbains ou industrielle [18]. Un grand nombre de micro-organismes peut proliférer dans l'eau qui sert l'habitat naturel ou comme une simple moyenne de transport pour ces microorganismes. L'importance de la pollution de l'eau dépend également des conditions d'hygiène, des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques [19]. Le risque biologique est lié à la présence d'agents biologiques pathogènes en milieu de travail. Les agents biologiques pathogènes sont responsables de maladies infectieuses chez l'homme. Ils comprennent les bactéries, les virus (auxquels on rattache les maladies à prions), les parasites et les champignons [20].

1.5 Les types de polluants

1.5.1 Polluants organiques

Les rejets pharmaceutiques, colorants, détergents, désinfectants sont des molécules synthétiques produites industriellement de façon quotidienne et posent un sérieux problème, à cause de leur résistance au traitement biologique. Ces polluants vont se retrouver dans les cours d'eau, car l'absence des infrastructures de traitement des eaux, fait que la plupart des industries algérienne déversent leurs effluents directement dans les cours d'eau, en les exposants ainsi à la nature et l'homme. Les pesticides, les hydrocarbures et les produits pharmaceutiques sont eux aussi considérés comme des polluants organiques, ces composants sont des molécules stables dangereuses pour l'homme [21].

1.5.2 Polluants inorganiques

Les métaux lourds sont considérés comme étant les principaux polluants inorganiques ils peuvent être présents dans l'eau sous forme ionique, et l'origine de leur présence vient du phénomène d'érosion qui les met en solution lors de la circulation de l'eau. Leur présence dans l'eau peut aussi être provoquée par les activités industrielles de l'homme telles que les industries électroniques ou par les activités métallurgiques, car celles-ci se trouvent généralement près des fleuves ou de la mer du fait de l'accessibilité de l'eau qui va servir au refroidissement des équipements, ou bien pour le lavage faisant de l'eau l'exutoire pour le rejet des différents effluents fortement pollués [22].

1.6 Pollution de l'eau par les colorants

1.6.1 Généralités sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en

lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus, le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [23]. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [24].

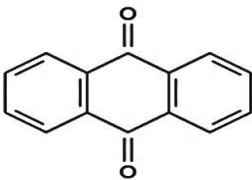
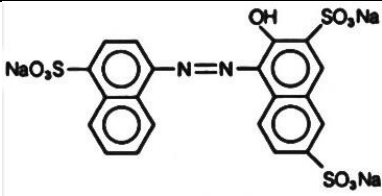
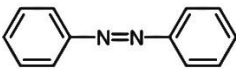
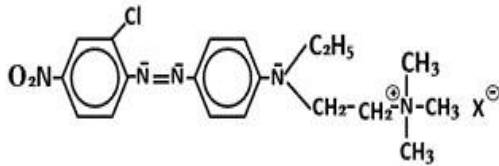
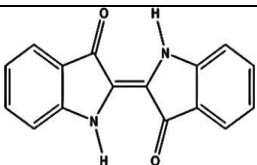
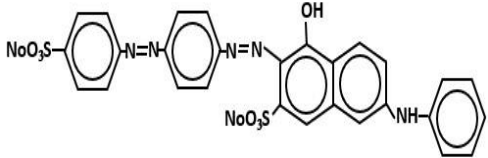
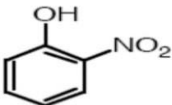
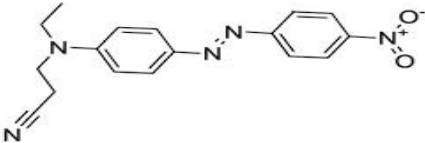
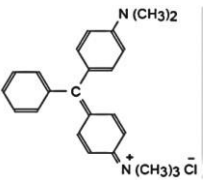
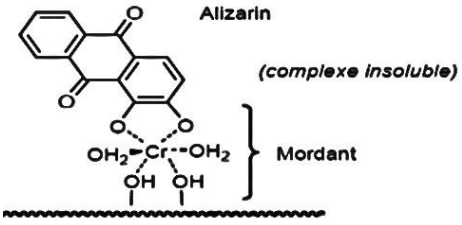
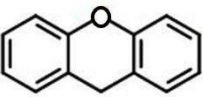
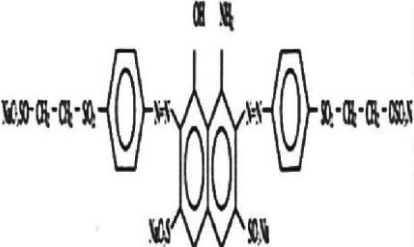
Tableau I.1 : Les principaux groupes chromophores et auxochromes [23].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-N=O$ ou $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyle ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyle ($-C=CH_2$) ou méthine ($>C=$)	Hydroxyle ($-OH$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Thiocarbonyle ($>C=S$)	Groupements donneurs d'électrons

I.6.2. Classification des colorants

La classification des colorants les plus couramment rencontrés dans les industries textiles est basée sur la nature de leur groupe chromophore (classification chimique) et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) (Classification tinctoriale) [25]. Ces deux classes sont représentées dans le tableau (I.2)

Tableau I.2 : Les colorants selon leur classification chimique et tinctoriale [26] .

Classification chimique		Classification tinctoriale	
Type de colorant	Structure	Type de colorant	Structure
Anthraquinoniques		Acides	
Azoïques		Basiques	
Indigoïdes		Directs	
Nitrés et nitrosés		Dispersés	
Triphénylméthanes		Mordant	
Xanthène		Réactifs	

I.6.3 Utilisation et applications des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.

- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les prés colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [27].

1.6.4 Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

a) Toxicité sur la santé humaine

Des chercheurs Desoille et al, 1987, ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites [28]. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [29]. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [28].

b) Toxicité sur les milieux aquatiques

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [30].

1.6.5. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique :

1.6.5.1. Procédés chimiques

a) Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en oeuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [31].

b) Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [32].

c) Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [33].

d) Procédés d'oxydation avancée électrochimique

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en oeuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [34].

e) Procédés d'oxydation avancée photochimique

La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [32].

I.7.5.2 Procédés physicochimiques

a) La coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} [35]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine.

b) Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [36,37] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

c) L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [34].

d) L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur.

A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [38].

1.8 Le colorant étudié

1.8.1 Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

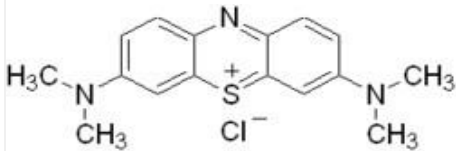
C'est un dérivé de phénothiazine, et est un colorant cationique, il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [39, 40].

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$.

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants, citant quelques-uns de ses usages. [39, 41]:

- ✓ un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- ✓ il accélère la réduction des méthémoglobines;
- ✓ un antiseptique, un antirhumatismal;
- ✓ coloration du coton, bois, soie et papier;
- ✓ un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses;
- ✓ un photo sensibiliser actif pour le traitement des tumeurs malignes;
- ✓ traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique;

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [41]

Propriétés	
Dénomination	Bleu de Méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénazathionium
Structure	
Masse molaire	319,852 g.mol ⁻¹
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Solubilité dans l'eau	40 g/l (20°C)
Famille	Colorant basique
Point de fusion (°C)	180
pKa	3,8
Apparence	Cristaux bleu foncé
Volatilité	faible

1.8.2 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera [42,43]:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

Chapitre II

L'adsorption et bioadsorbants

1.1 Généralité sur L'adsorption

En 1881 le terme adsorption fut utilisé pour la première fois pour rendre compte de la fixation des molécules d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant) [44]. Depuis, la technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies les plus importantes. L'adsorption peut également être utilisée pour d'autres fins et applications que la séparation, telles que les machines thermiques et le piégeage ou le stockage de gaz, qui sont basées sur la capacité des adsorbants à retenir des gaz et non sur l'adsorption sélective. Beaucoup de matériaux adsorbants comme le charbon actif ont été utilisés depuis longtemps pour la dépollution des eaux usées. Récentes recherches ont focalisé l'attention sur les bioadsorbants en raison de leurs abondances, leurs convivialités environnementales et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables tels que les déchets agricoles, qui sont des sous-produits ou de déchets issus des opérations industrielles à grande échelle. Les études les plus récentes portent sur l'utilisation de déchets naturels de coques de café [45,46], de sciure de bois [47] etc. L'utilisation de ces sous-produits provenant des déchets d'industrie alimentaire et agricoles sont valorisé pour prévenir d'éventuelles conséquences néfastes sur l'environnement et la santé.

1.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide (l'accumulation (concentration) à la surface d'un solide). La phase constituée de molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et des cavités à l'intérieur de l'adsorbant [48].

1.3. Types d'adsorption

Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption: l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption » [49].

1.3.1 Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique résulte, de l'établissement de liaisons chimiques souvent de nature covalente ou ionique comme dans le cas de l'échange d'ions (couple de charges opposées). Dans ce type d'adsorption, le phénomène de fixation peut être irréversible et conduit à la modification chimique de l'espèce adsorbée [50].

I.3.2 Adsorption physique (physisorption)

Dans l'adsorption physique, les forces intermoléculaires faibles, dites forces de Van der Waals interviennent dans l'attraction et la fixation des espèces dissoutes par le substrat solide. C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide [50], par conséquent, le pouvoir limitant n'est pas exceptionnellement élevé, avec une faible chaleur d'adsorption et des taux d'adsorption et de désorption rapides. La substance adsorbée est également plus facile à désorber, ce qui la rend partiellement réversible.

Tableau II.1 : Différences principales entre l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq 25\text{Kj/mol}$	$\geq 40\text{Kj/mol}$
Température du processus	Favorisée par un abaissement de température	Favorisée par un accroissement de température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
La vitesse d'adsorption	rapide	lente
Energie mise en jeu	faible	élevée
Couches formées	Mono ou multicouches	uniquement mono couches

II.2.3. Mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se produit en quatre étapes [52] (figure II.1).

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

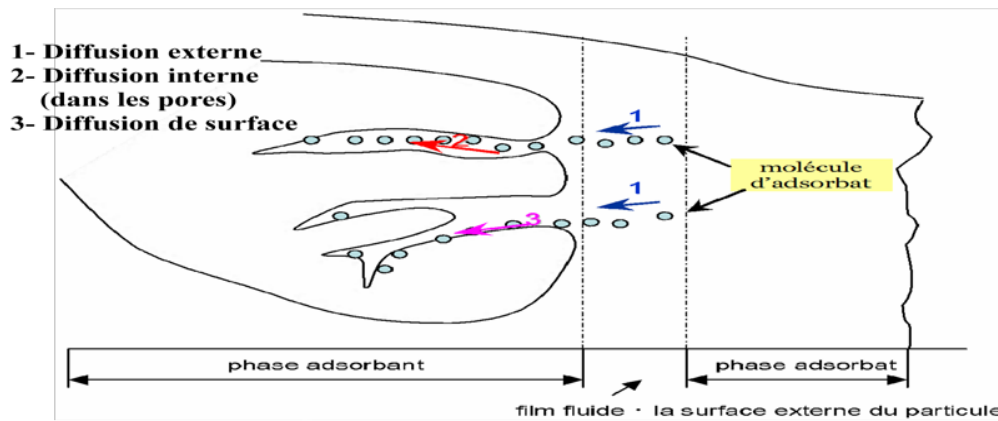


Figure II.1: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un adsorbant

1.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficiles à interpréter [53]. Parmi ces facteurs, on peut citer :

1.5.1. La surface spécifique

La surface spécifique, appelée aussi l'aire massique, elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules [53].

1.5.2. Le pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [53].

1.5.3. La concentration

La concentration initiale joue un rôle primordial dans l'atténuation des résistances de transfert de masse des molécules de colorant entre la solution aqueuse et les phases solides [53]. Le pourcentage d'élimination du colorant dépend fortement de la quantité initiale de concentration du colorant. L'effet du facteur concentration initiale du colorant dépend de la relation immédiate entre la concentration du colorant et les sites d'adsorption sur une surface du solide adsorbant

1.5.4. La viscosité de la solution

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [54].

1.5.5. La nature de l'adsorbant

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse [54].

1.5.6. La nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumique plus sa rétention par certaines phases solides est difficile [55].

1.5.7. La température

L'effet de la température est également un facteur physico-chimique important, car il affecte le procédé de traitement en modifiant la nature de la réaction, d'endothermique à exothermique, ou inversement. De plus, il a un effet important sur l'adsorption, car il peut augmenter ou diminuer la quantité d'adsorption.

1.6 Isothermes d'adsorption

1.6.1 Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes [56]:

- **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- **Les isothermes de type L (dite Langmuir)** : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type H (haute affinité)** : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [57,58].

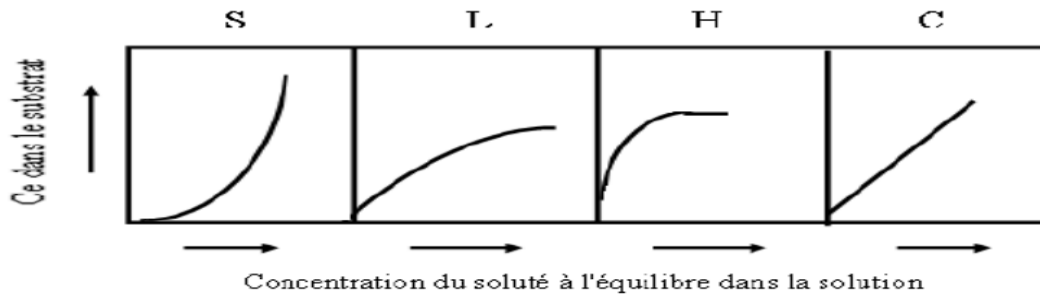


Figure II.2 : Classification de formes d'isothermes par Giles et Col (1974) [59].

I.6.2 Modélisation d'isotherme d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration d'adsorbant dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [60]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. En revanche, celui du BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

I.6.2.1 Le modèle de Langmuir

Selon ce modèle, la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées) [61] (Langmuir, 1918).

L'équation de Langmuir est la suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (II.1)$$

Où

Q_e représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), C_e la concentration à l'équilibre (mg/l), K_L la constante d'équilibre ou de Langmuir, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption (L/mg), Cette constante donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant : plus K_L est élevée plus l'affinité est forte.

Q_{max} est la quantité maximale pouvant être adsorbée en monocouche par unité de masse de solide (mg/g), et correspond donc à une occupation totale des sites d'adsorption.

La linéarisation de l'équation (2) donne : $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} c_e + \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L}$ (II.2)

I.6.2.2 Le Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été introduite en (1926) [62]. Il est basé sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'absorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat. Il se présente sous la forme :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad (\text{II.3})$$

- K_f et n : constantes caractéristiques respectivement cinétiques et de l'efficacité d'adsorption d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de l'équation (4) donne :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (\text{II.4})$$

I.6.2.3 Le Modèle de Temkin

L'isotherme Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche de couverture diminue linéairement avec la couverture en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison à la surface. L'isotherme Temkin est exprimé par la formule :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{bt} \right) \cdot \ln (K_t \cdot C_e) \quad (\text{II.5})$$

Ou sous la forme :

$$Q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e \quad (\text{II.6})$$

Avec $B_1 = RT/bt$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_t (L.g⁻¹), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [63].

I.7 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [64,65].

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \quad (\text{II.7})$$

Sachant que :

Q_{ads} : Capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹).

C_0 : Concentration initiale du substrat à $t = 0$ en (mg.L⁻¹)

C_{eq} : Concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption en (mg.L⁻¹)

V : Volume de la solution (litre) et m : Masse du support (g).

1.8 Différents types d'adsorbants

1.8.1 Charbons actifs

Les charbons actifs sont, de loin, les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés [66]. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables [66].

1.8.2 Gel de silice

Les gels de Silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) est préparé par la coagulation de l'acide silicique colloïdal, ce qui conduit à la formation de granulés poreux et non cristallin de différentes tailles. Sa surface spécifique varie de 250 à 900 ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). La surface des gels de silice, rendue polaire par les groupements hydroxyle, facilite l'adsorption des molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage et la séparation des composés organiques [66].

1.8.3 Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par la thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative de AlO_3 et $0,5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [67].

1.8.4 Zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux [67].

1.8.5 Résidus lignocellulosiques ou bioadsorbants

Les matériaux lignocellulosiques sont principalement générés dans les activités agricoles, de sorte qu'ils sont parfois aussi appelés déchets ou résidus agricoles. Ces déchets proviennent de différentes parties des matières végétales, comme les tiges, les feuilles, les racines, les écorces de fruits, qui sont principalement formés par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les matériaux lignocellulosiques offrent de fortes forces d'attraction d'ions en raison de leur teneur élevée en groupes hydroxyles [68].

Il existe sur la surface de ces matériaux lignocellulosiques d'autres groupes fonctionnels tels que les amines, les amides, les carboxyles, les esters, les alcools, les carbonyles et les groupes soufrés qui se lient aux ions par substitution d'ions hydrogène (échange d'ions) ou par adsorption. En raison de leur grande richesse en groupes fonctionnels, les matériaux lignocellulosiques sont présentés comme des matériaux très potentiels dans l'élimination des colorants du milieu aqueux.

I.8.5.1 L'arachide

L'arachide est une plante annuelle de la famille des légumineuses, elle produit des fleurs jaunes qui une fois fécondées donneront naissance à des fruits souterrains, nommés « cacahuètes ». Elle ne sera vraiment productive que dans les régions les plus chaudes de notre pays (à Oued souf).

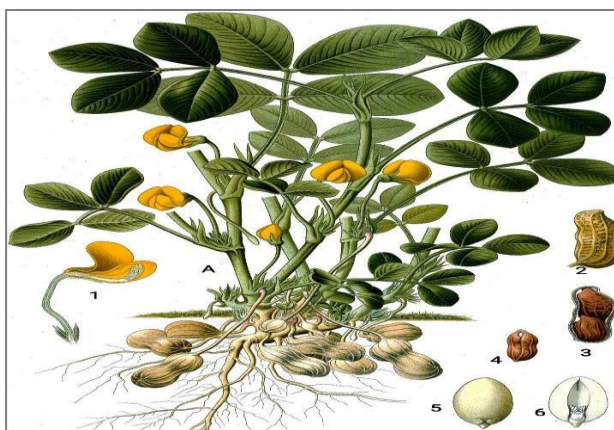


Figure II.3 : plant d'arachide.

La coque d'arachide est le principal déchet obtenu après décorticage de l'arachide, qui peut être utilisée comme un combustible domestique dans certains pays en croissance.

La coque d'arachide est un produit essentiellement cellulosique et constitue une bonne matière pour la production furfural. Elles peuvent servir à la fabrication des planches d'agglomérés utilisés en menuiserie et des briquettes de combustibles. Elles servent de combustibles dans les chaudières qui alimentent de nombreuses huileries. La coque d'arachide apparaît comme un fragment d'organe très intéressant pour analyser et identifier ses propriétés chimiques. L'utilisation des coques d'arachide en tant qu'un adsorbant naturel pour l'élimination des colorants comme le remazole brillant bleu, cristal violet et des métaux lourds tels que le cuivre, le chrome et le plomb [69-76] a été développée. Ces recherches ont constaté que ce procédé d'adsorption d'application simple et économique est de plus en plus étudié pour récupérer des polluants et permet d'améliorer les performances et que cette technique est prometteuse pour des applications industrielles en utilisant un matériau à faible coût.

I.8.5.2 Alginate

L'alginate est un polysaccharide produit par les algues brunes et les bactéries. L'acide alginique a été découvert, extrait et fait breveter la première fois par Stanford (1881). Le polysaccharide a été identifié comme composant structural des algues brunes marines, où il constitue jusqu'à 40% de la matière sèche et se produit principalement dans le mucilage intercellulaire. L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais il est dans les sels de cations monovalents tels que le sodium Na^+ ou le potassium K^+ . Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et sa séparation des autres composants [80].

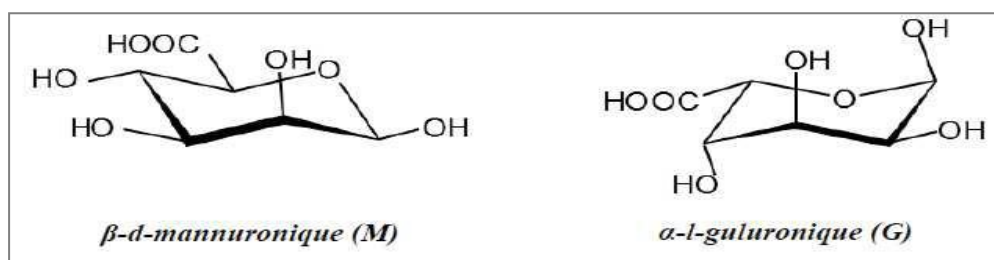


Figure II.4 : Monomères de la chaîne d'alginate.

I.8.5.2.1 Structure chimique de l'alginate

L'alginate fait partie de la famille des copolymères : il est composé de deux résidus α -L-guluronique et β -D-mannuronique liés en (1 $\rightarrow$ 4) (voir Figure II.5(a) et (b)). Ainsi, les possibilités de composition et de séquence sont très larges et varient en fonction du type d'alginate. L'alginate peut être considérée comme un véritable copolymère à blocs composé de régions homopolymériques M et G (dénommées blocs M et blocs G), séparées par des séquences alternées de M et G (appelées blocs MG). La quantité relative entre ces différentes séquences dépend de l'origine de l'alginate [81] (Figure II.5).

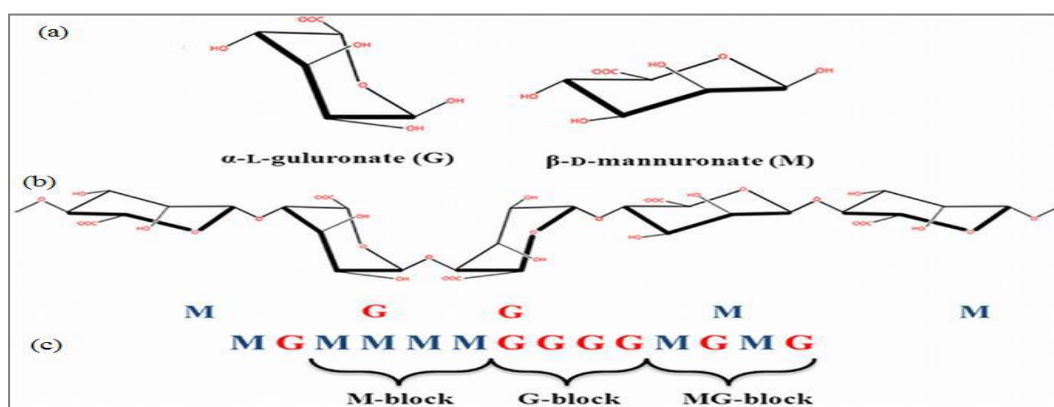


Figure II. 5 : Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs [82].

I.8.5.2.2 Propriétés physico-chimiques de l'alginate

➤ Solubilité de l'alginate de sodium

La solubilité de l'alginate de sodium dépend de plusieurs facteurs comme la nature du sel, la présence des ions et le pH de la solution [83]. L'addition des sels tels que le potassium, le chlorure, défavorisera progressivement la solubilité de la chaîne d'alginate, menant par la suite à la séparation en phase. Cet effet de salage peut être efficacement employé pour le fractionnement des alginates. En outre, la présence des ions pourrait avoir un fort effet (négatif) sur la cinétique de dissolution de l'alginate [84].

➤ Gélification

La gélification est un phénomène qui résulte de l'association intermoléculaire. Le rôle des constituants mineurs est essentiel car ils permettent de modifier à la fois les propriétés mécaniques et physiques du gel. Dans le cas des alginates, la gélification conduit à des textures très variées selon le nombre de jonctions entre les macromolécules. Toutefois, elle ne peut faire sans l'intervention de réactifs susceptibles de neutraliser les charges répulsives des carboxylates. La structure du gel produit une résistance au cisaillement et cette viscosité des alginates dépend de plusieurs facteurs tels que le degré de polymérisation, la concentration, la température, le pH et la présence des ions bi et trivalents. Globalement, la viscosité croît rapidement avec l'augmentation de la température [85].

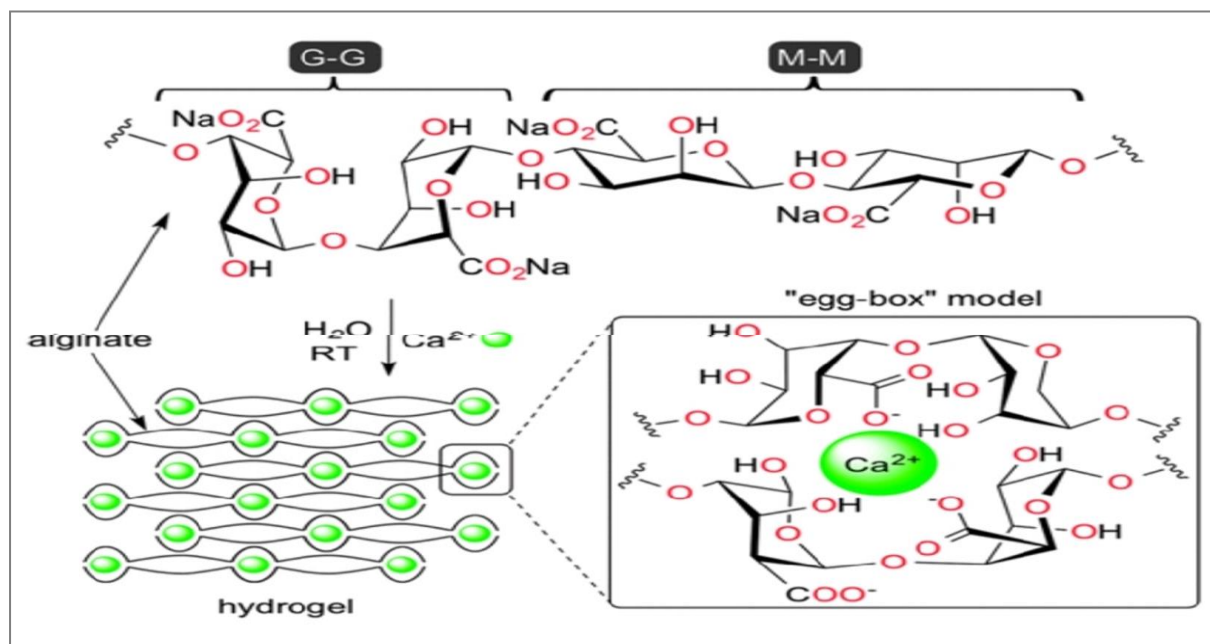


Figure II.6: Réticulation ionique de l'alginate en présence du calcium [76].

I.8.6 Matériaux composites

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, [77] 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. Un autre type de combinaison d'adsorbants est l'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère. Cette matrice peut présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de la substance ciblée, ou simplement apporter des propriétés de biocompatibilité ou une protection contre des conditions extérieures limitant l'efficacité de l'adsorbant. Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle tels que l'alginate, le chitosane, l'agarose, des sucres ou la cellulose [78], mais aussi des polymères synthétiques tels que le polystyrène [79].

Partie expérimentale

Chapitre I

Matériel et méthodes

I.1 Introduction

Dans ce travail, on se concentre sur la synthèse d'un nouveau matériau sous forme billes composites, synthétisés à partir des résidus de l'agriculture (coques d'arachide) encapsulés dans l'alginate. Suivi par la caractérisation du matériau par diverses techniques d'analyses telle que la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Spectroscopie Infrarouge (IR), le microscope électronique à balayage MEB, le taux de gonflement et les points isoélectriques (pH_{PZC}) ont été également déterminés.

I.2. Matériels et produits utilisés

L'ensemble de matériels, verreries et réactifs sont représentés dans le tableau ci-après

Tableau I.1 : Matériel et produits chimiques

Appareillages	verrerie	Produits chimiques
Agitateur « GFL 3015 »	Fioles jaugées	Alginate de sodium $C_6H_7NaO_6$
Balance électrique	Verres de montre	Acide Chlorhydrique HCl
pH mètre	Entonnoirs.	Chlorure de calcium $CaCl_2$
Le spectrophotomètre UV/Visible	Erlenmeyers	Hydroxyde de sodium (NaOH)
Etuve	Béchers	Acide nitrique HNO_3
Centrifugeuse « SIGMA 203 »	Pipettes graduées	Nitrate de potassium KNO_3
Agitateur magnétique	Des flacons	Chlorure d'aluminium $AlCl_3$
		Bleu de méthylène (BM)
		Oxalate de sodium $Na_2 C_2O_4$

I.3 Méthodologie expérimentale

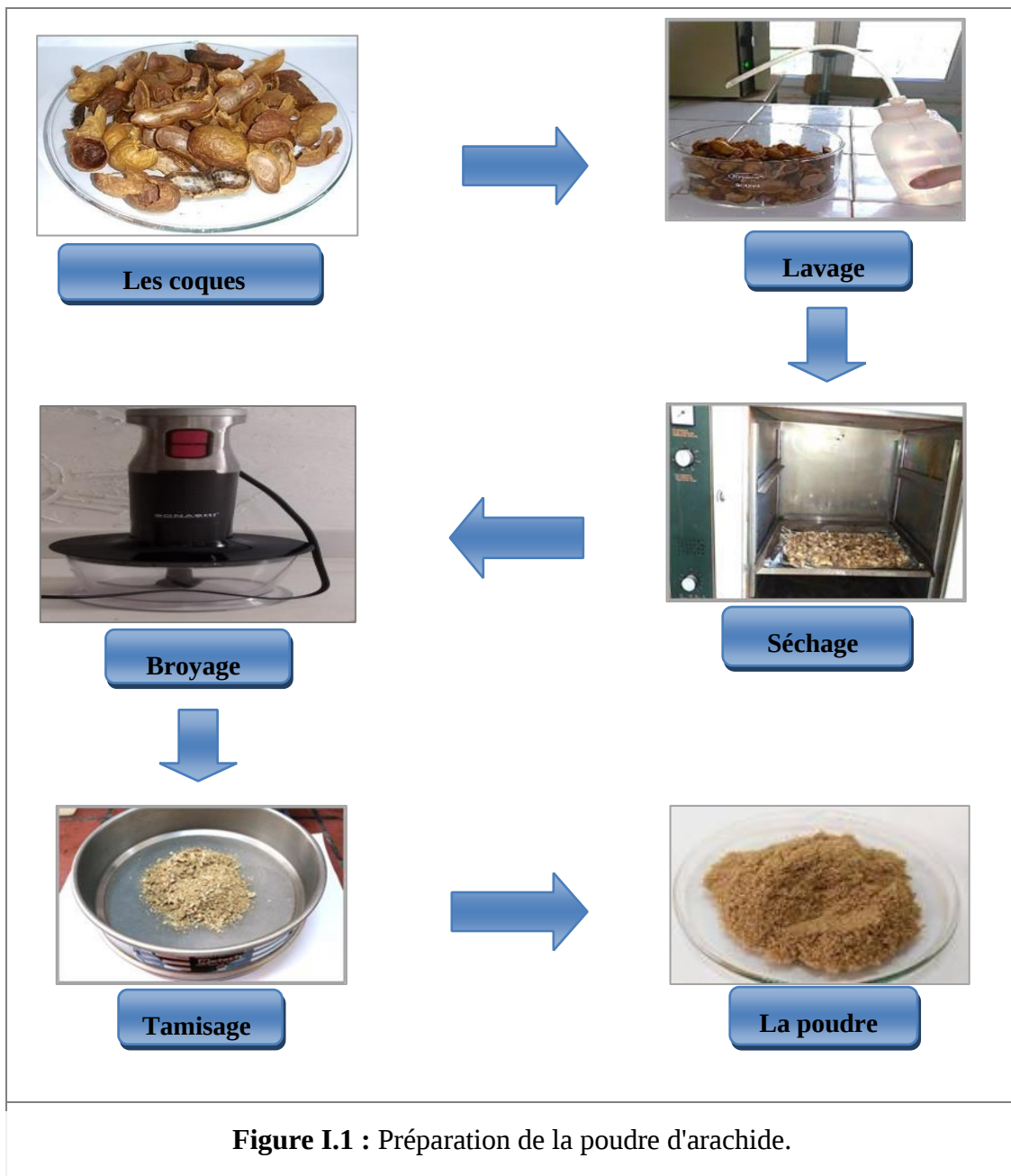
I.3.1 Choix de la biomasse

Dans le cadre de cette recherche, nous avons fait appel à une biomasse dérivée des résidus agricoles, en particulier les coques d'arachide. Nous avons opté pour ces biomasses en raison de leur abondance locale, de leur coût modeste et du fait qu'elles ne sont pas prévues pour une autre application.

I.3.2 Préparation de la poudre d'arachide.

La préparation de l'adsorbant est réalisée comme suit :

- **Séchage** : Les coques d'arachides ont été lavées avec l'eau distillée, puis découpées en petits morceaux. Elles ont ensuite été séchées dans une étuve à 50°C pendant 48 heures.
- **Broyage** : Le matériel végétal a été réduit en poudre homogène et très fine à l'aide d'un moulin électrique.
- **Tamisage** : Les particules employées pour les tests d'adsorption ont été mécaniquement séparées à l'aide d'un tamiseur dont la taille des mailles équivaut à un diamètre de 0,2 mm.



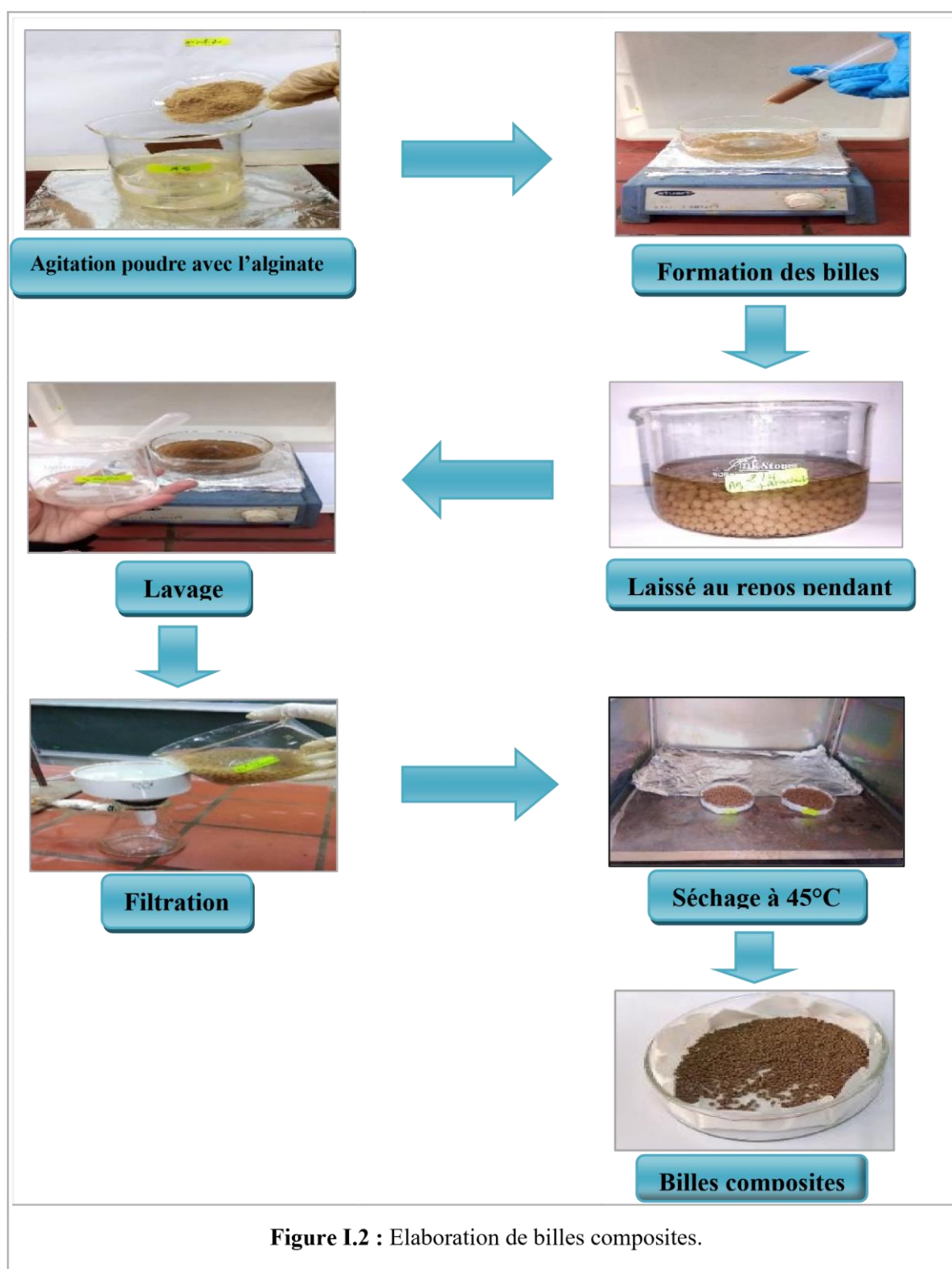
I.3.3 Préparation des billes

I.3.3.1 Préparation des billes d'alginate

On ajoute 4g d'alginate de sodium à 100 ml d'eau distillée. La suspension est vigoureusement agitée pendant 2 heures à température ambiante. Jusqu'à la formation d'un gel visqueux et parfaitement homogène. Ce mélange a été progressivement incorporé goutte à goutte dans une solution de CaCl_2 à 4 % sous agitation moyenne et continue pour former les billes. Ensuite, le mélange composé de billes et de solution de chlorure de calcium est laissé au repos pendant 24 heures pour assurer une gélification totale. Suite à ce processus de réticulation, un filtrage des billes est effectué puis elles sont soigneusement lavées à plusieurs reprises avec l'eau distillée pour éliminer l'excès de CaCl_2 présent sur leur surface. Finalement, les billes ont été soumises à un séchage dans l'étuve à 45 °C pendant 48 heures et ont été étiquetées AL.

I.3.3.2 Elaboration des billes composite Alginate / coque arachide

Une masse de 4 g d'alginate de sodium est ajoutée à 100 ml d'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à sa solubilité, puis, 2g de poudre de coque arachide sont alors ajoutés lentement dans la suspension maintenue sous agitation rapide. Le mélange poudre-alginate est ensuite introduit goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans 200 ml d'une solution de 4% de chlorure de calcium, sous agitation pour former les billes composites, le mélange obtenu est laissé au repos pendant 24 heures afin d'assurer une gélification complète. Les billes formées ont ensuite été rincées avec l'eau distillée pour éliminer l'excès de CaCl_2 présent à la surface des billes. Enfin, les billes composites à base de coques d'arachide ont été séchées dans l'étuve et ont été désignées sous le nom AL/CR.



I.4 Caractérisation du composite

Dans cette étude, diverses méthodes ont été employées pour caractériser les composites élaborés. Celles-ci incluent la spectroscopie infrarouge (IR) pour repérer les groupements fonctionnels présents, la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la cristallinité des

billes et de la poudre incorporée, la microscopie électronique à balayage pour examiner la morphologie et la porosité des billes, le taux de gonflement de billes ainsi que pH de Point de Zero Charge (pHpzc).

I.4.1 Détermination de taux de gonflement

a) Mode opératoire

Pour examiner le taux de gonflement de l'hydrogel, nous avons employé la méthode décrite par Edwin [86]. Nous avons immergé 100 mg d'échantillons dans 80 ml d'eau distillée, à une température de 25 °C durant 48 heures. Par la suite, les échantillons enflés ont été extraits de la solution et l'excès d'eau présent à leur surface a été délicatement épongé, puis ils ont été remis sur la balance pour calculer le taux de gonflement. L'équation 1 a été utilisée pour le calcul de la capacité de gonflement (TG) des échantillons.

$$TG = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (I.1)$$

où W_d et W_s représentent respectivement le poids de l'échantillon sec initial et le poids de l'échantillon d'hydrogel gonflé.

b) Effet de la salinité sur le taux de gonflement

Afin d'étudier l'impact de la salinité sur le taux de gonflement de l'hydrogel, nous avons suivi le même protocole opératoire initial en utilisant une solution de chlorure de calcium CaCl_2 (0,1M) et une solution de chlorure d'aluminium AlCl_3 (0,1M). Finalement, le taux de gonflement est déterminé en se servant de l'équation (I.1).

Les résultats sont répertoriés dans la figure suivante :

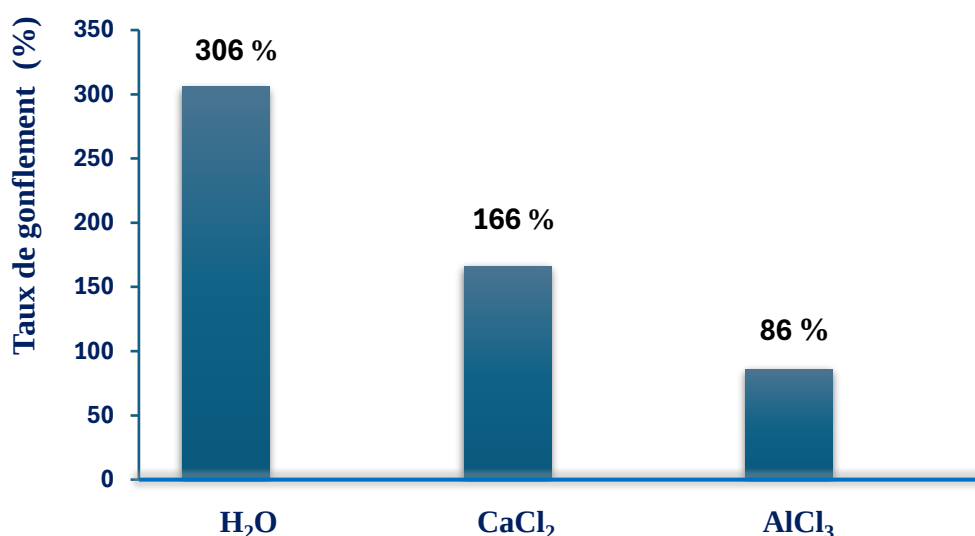


Figure I.3 : Détermination de taux de gonflement de billes composites.

c) Interprétation des résultats

Selon les données illustrées dans la figure I.3, on a constaté que l'adsorbant démontre une aptitude au gonflement importante dans l'eau distillée atteignant une valeur de 306%. Par contre, on observe une réduction de ce taux dans des solutions salines, on note un taux de gonflement de 166% pour l'hydrogel immergé dans la solution de chlorure de calcium, tandis que l'absorption d'eau la plus faible a été mesurée dans la solution de chlorure d'aluminium. Ces constatations témoignent que les sels diminuent l'efficacité d'adsorption des molécules d'eau par l'adsorbant. Ces réductions pourraient être attribuées à la compétition entre les molécules d'eau et la surface de l'adsorbant.

I.4.2 Détermination du point de charge zéro

Le pH de point de charge zéro PZC des échantillons d'hydrogel a été mesurée par une méthode décrite par Mall et al [87]. Pour cela, des volumes de 45 mL d'une solution de KNO_3 0,1 N ont été prélevés dans une fiole conique. Le pH de la solution (pHi) a été ajusté de 2 à 12 par l'ajout d'une solution de HNO_3 ou de NaOH 0,1 N. Environ 0,1 g d'échantillon d'hydrogel a ensuite été ajouté et la fiole a été soigneusement bouchée. La solution chargée de gel a ensuite été conservée pendant 48 h jusqu'à l'équilibre, sous agitation occasionnelle. Le pH du liquide surnageant a été mesuré (pHf). La différence entre ce pH initial et final ($\Delta\text{pH} = \text{pHi} - \text{pHf}$) a été tracée en fonction du pHi et le point d'intersection de la courbe à $\Delta\text{pH} = 0$ donne la valeur de PZC pour l'hydrogel. Les résultats sont présentés dans la figure suivante.

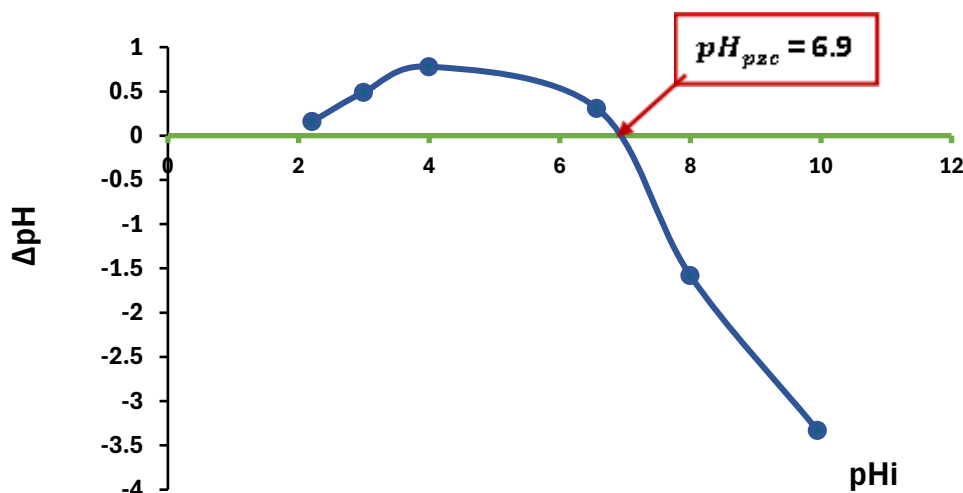


Figure I.4 : Détermination de pH au point zéro charge.

c) Interprétation des résultats

L'analyse du point charge zéro de la surface du solide est la valeur de pH à laquelle la quantité des groupes fonctionnels acides et basiques est égale. La figure I.4 montre que bille composite présente un pH_{PCZ} égale à 6,9. Ce qui implique que pour le matériau étudié, sa surfaces est chargée négative à $pH > pH_{PCZ}$ tandis qu'elle soit chargée positive à $pH < pH_{PCZ}$.

I.4.3 Spectroscopie Infrarouge

a) Principe

L'infrarouge est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé à une fréquence de vibration est associée Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25 cm (domaine du moyen infrarouge) et l'enregistrement de l'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente donne le spectre IR de l'échantillon. Le type de groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondant aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces de liaisons et sur les interactions inter et intramoléculaires [88].

b) Préparation de l'échantillon

L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes : 300 mg de KBr et 5 mg de matériau finement broyé. La formation d'une pastille nécessite le prélèvement d'une masse de mélange de 30 mg. L'analyse des pastilles est effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm^{-1} .Les pics caractéristiques des différents échantillons et leurs groupements fonctionnels ont été détectés. Les résultats de la caractérisation infrarouge de ces matériaux sont illustrés sur les figures suivantes

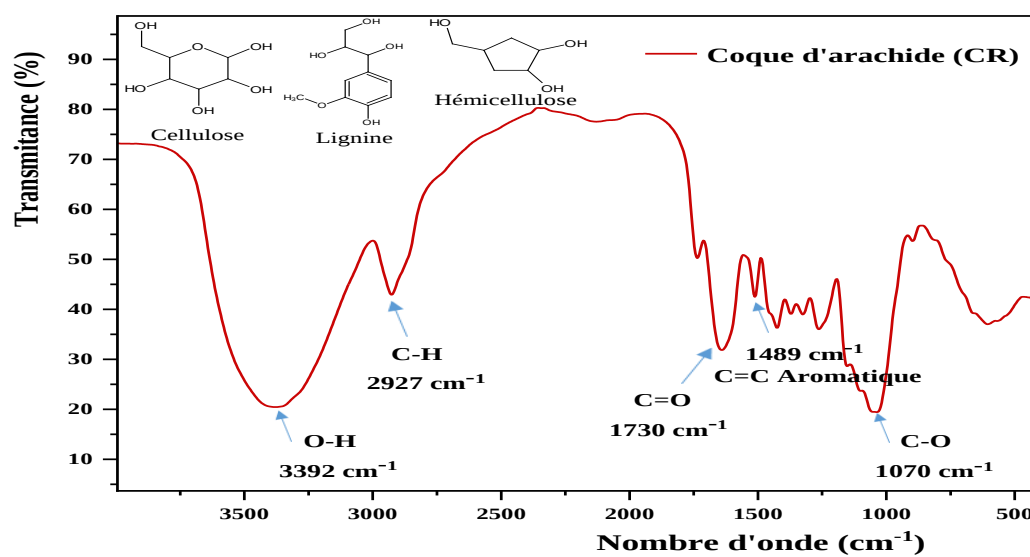


Figure I.5: Spectre infrarouge de la coque d'arachide.

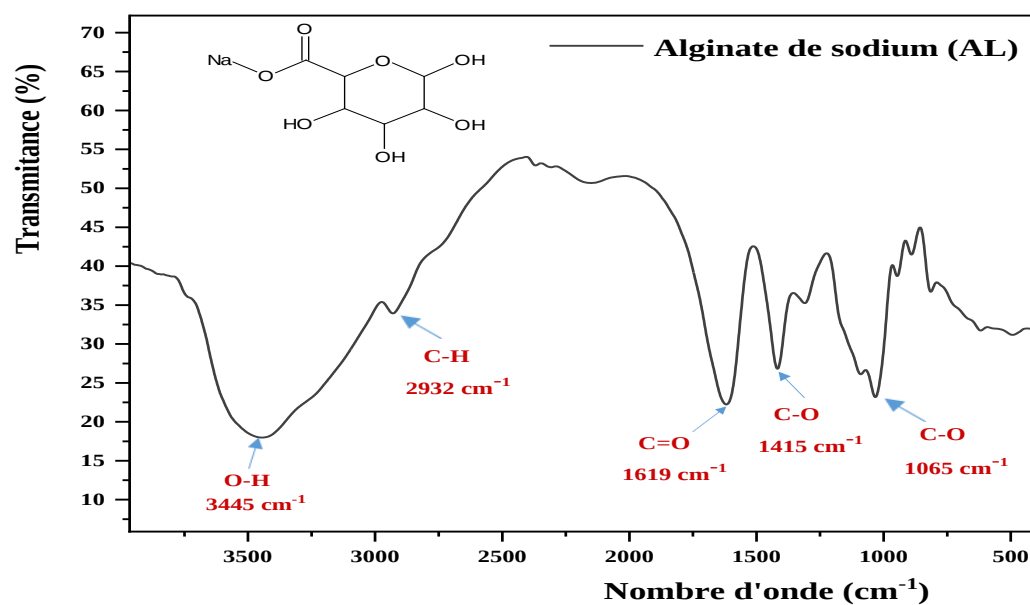


Figure I.6 : Spectre infrarouge de l'alginate de sodium.

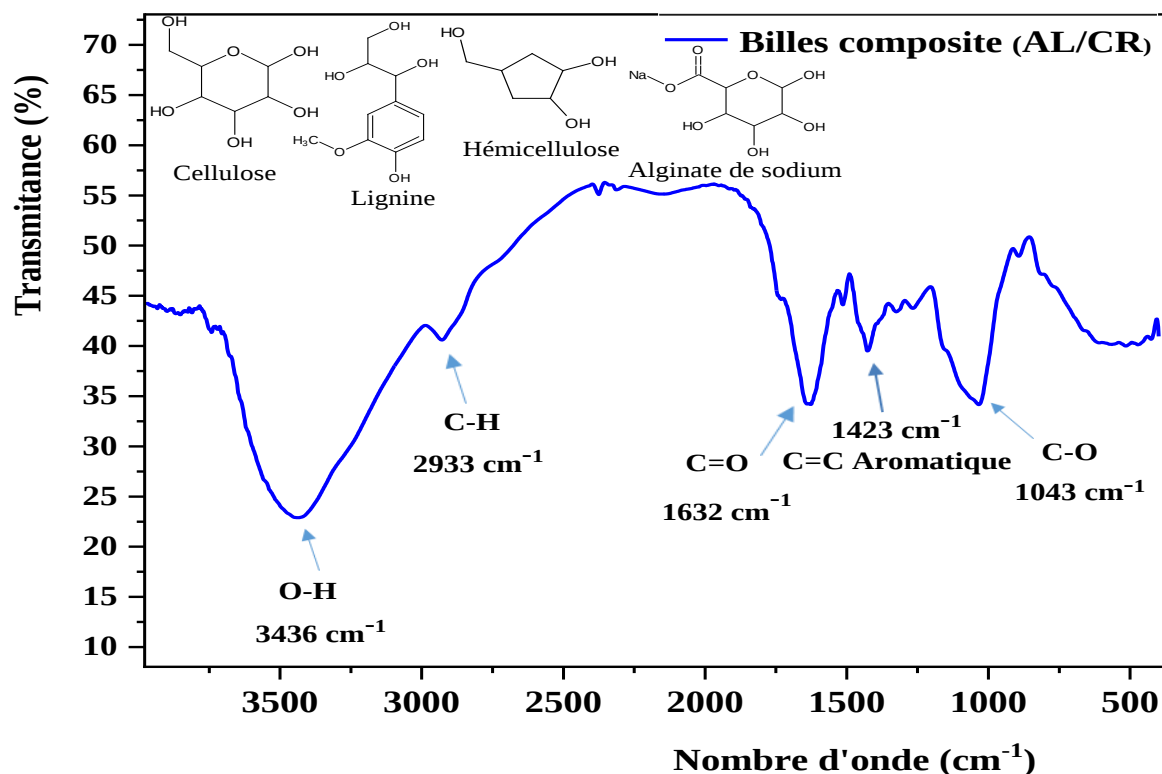


Figure I.7 : Spectre infrarouge de billes composites .

b) Interprétation des résultats

➤ Le spectre IR de coque d'arachide

On observe une large bande vers 3392 cm^{-1} et une bande d'intensité moyenne vers 2927 cm^{-1} illustrent les vibrations d'étirement du groupe hydroxyle OH et des liaisons C-H, respectivement (ces groupes sont présents dans la lignine). On note également que des bandes d'absorption autour de 1730 et 1489 cm^{-1} sont principalement attribuées aux vibrations des groupements C=O et C=C du cycle aromatique présents dans l'hémicellulose. Le pic à 1070 cm^{-1} est associé à C-OH d'hémicellulose et de cellulose [89].

➤ Le spectre IR des billes d'alginate

Le spectre IR de l'alginate de sodium (Figure I.6) a montré une large bande à 3445 cm^{-1} de groupement hydroxyle OH, Une bande d'intensité moyenne vers 1619 cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation asymétrique des groupements COO, on observe également une bande vers 1415 cm^{-1} associée aux vibrations symétriques des groupements COO. La bande faible se trouvant à 1065 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O-C [90].

➤ Le spectre IR des billes composites

Pour le spectre des billes composites, on observe une large bande vers 3436cm^{-1} associée aux vibrations du groupe OH présente dans l'alginate et coque d'arachide. une pic faible vers 2933cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation du groupe -CH et -CH₂ contenus dans les structures de coque d'arachide. Les bandes se trouvant vers 1632 et 1423cm^{-1} sont attribuées aux bandes asymétriques et symétriques du C-O-O de la molécule d'alginate. La bande faible se trouvant à 1043cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O-C présente dans l'alginate.

I.4.4 La diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction à rayons X a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux. C'est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle permet une analyse non destructive d'une large gamme de matériaux tels que les métaux, les minéraux, les catalyseurs etc. Elle sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et à analyser le degré de cristallinité. Les phases amorphes ne sont pas observables par cette méthode [91].

Elle consiste à irradier l'échantillon réduit en poudre avec des rayons X dont on regarde l'intensité des rayons diffusés selon l'orientation dans l'espace.

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux si l'échantillon présente un arrangement cristallin régulier, l'intensité présente donc des maxima (appelé pics de diffraction) dans certaines directions. Ce phénomène est nommé diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. A chaque angle de diffraction θ correspond une distance réticulaire exprimée par la loi de Bragg.

$$2 d.\sin\theta = n \lambda \quad (1.2)$$

Avec ;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident;

d : Distance interréticulaire, (entre deux plans cristallographiques);

θ : Angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans;

n : Ordre de réflexion (nombre entier);

L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ . Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle θ d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé (figure I.8).

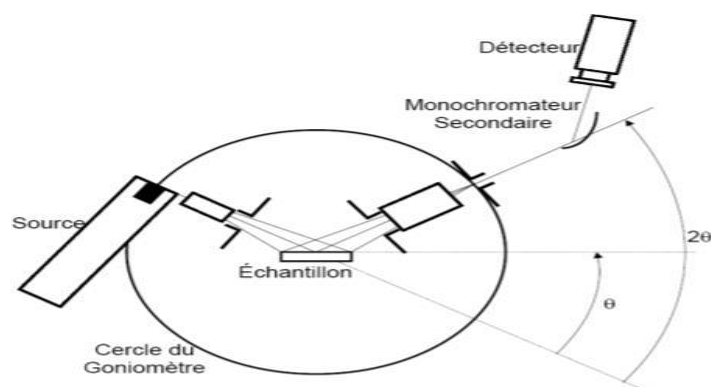


Figure I.8 : Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta / 2\theta$.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre à rayons X de type Rigaku MiniFlex 600, avec un rayonnement Cu-K α de longueur d'onde ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) à température ambiante, à une vitesse de balayage de $2^\circ / \text{min}$. sous une tension de 45KV et un angle (2θ) de 5° à 90° . Les analyses de nos échantillons ont été réalisées au laboratoire de synthèse et catalyse de l'université de Tiaret. Les résultats sont illustrés sur les figures suivantes

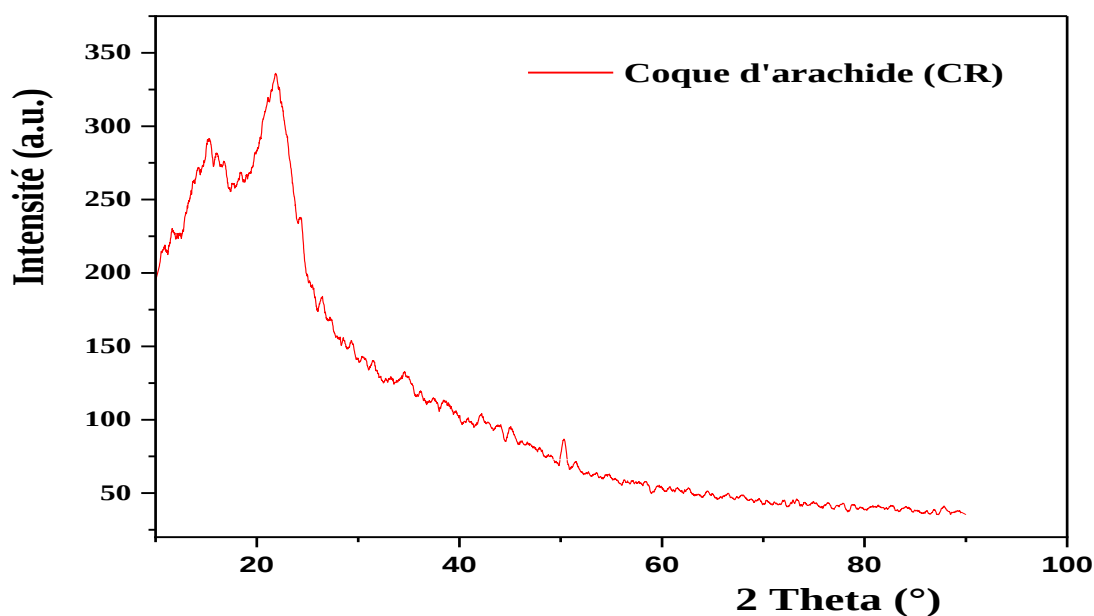


Figure I.9 : Diffractogramme DRX de coque d'arachide

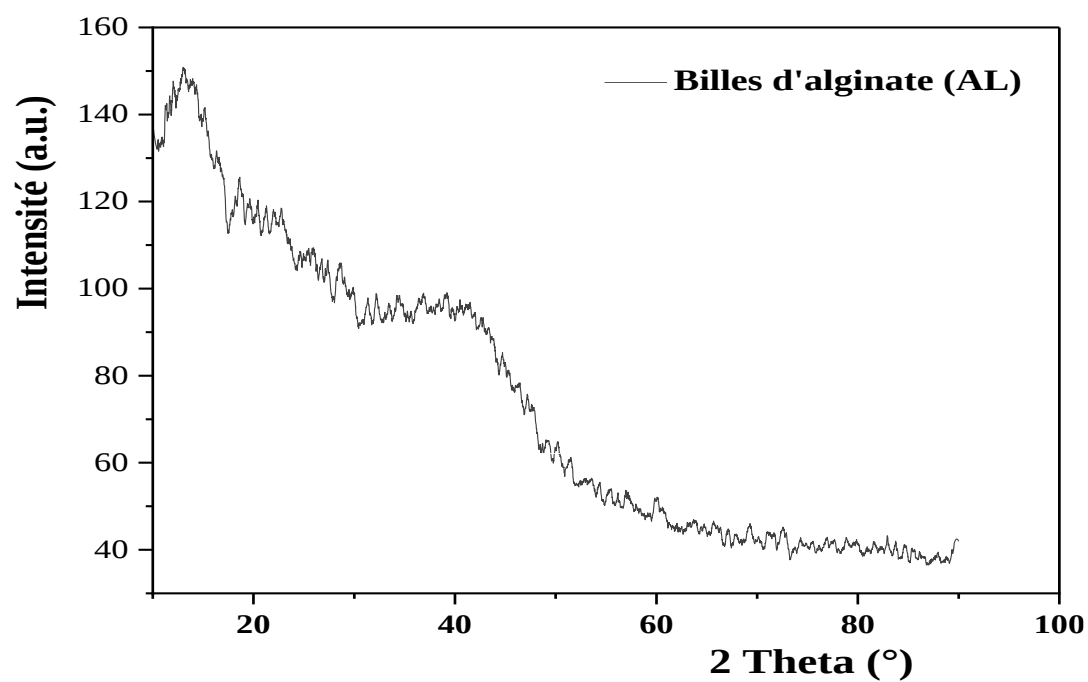


Figure I.10 : Diffractogramme DRX de billes d'alginate.

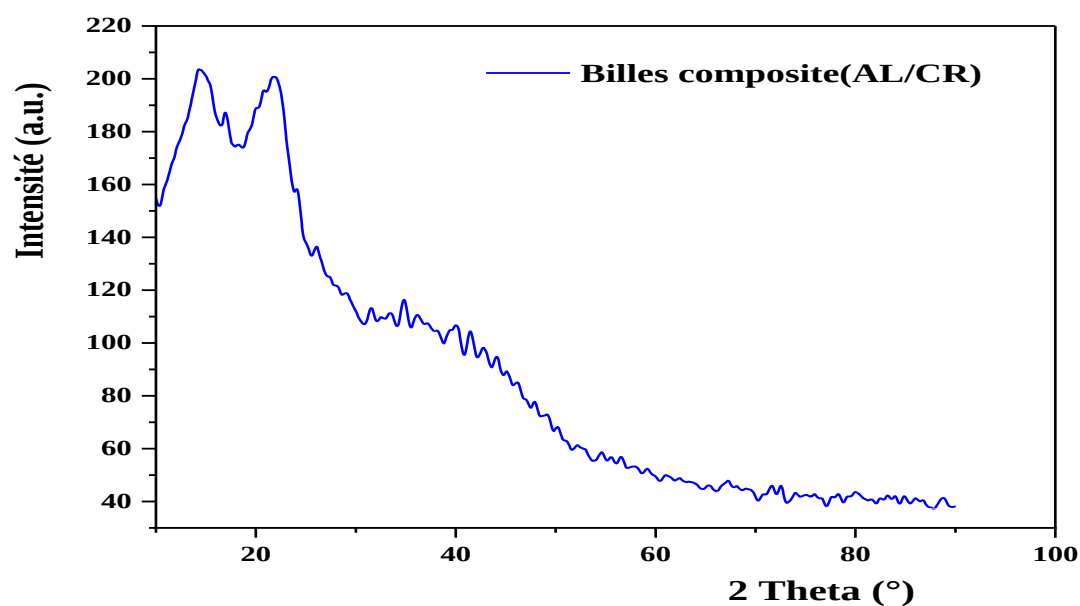


Figure I.11: Diffractogramme DRX de billes composites (AL/CR).

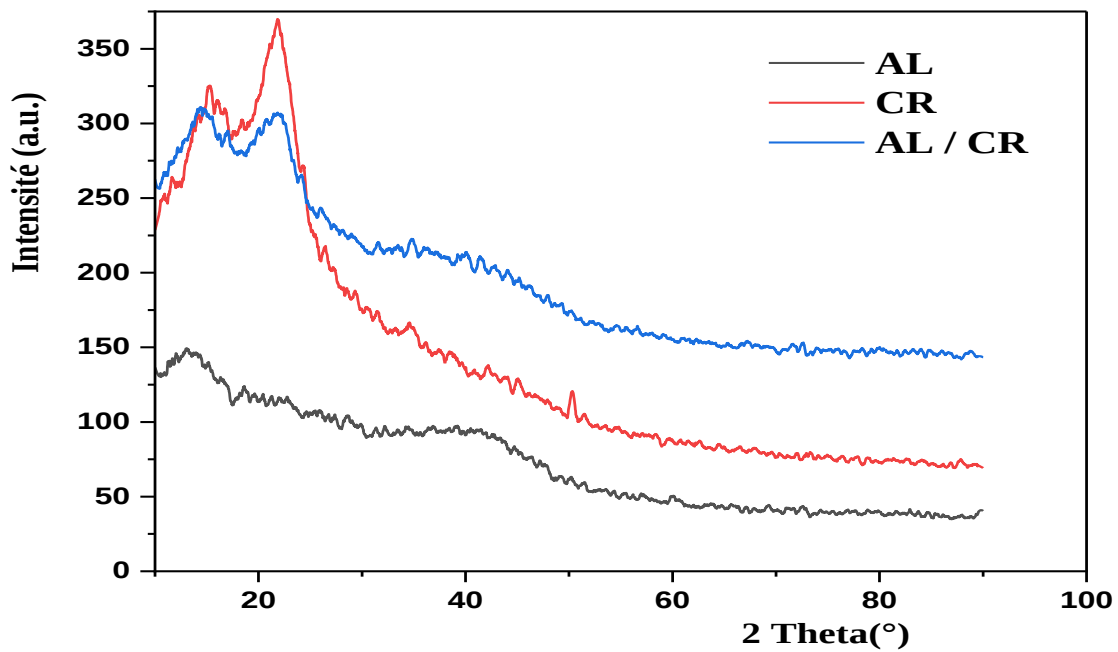


Figure I.12 : Diffractogramme DRX des trois échantillons.

b) Interprétation des résultats

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée afin de déterminer la nature cristalline ou amorphe des matériaux synthétisés.

- La figure I.9 présente un diagramme de diffraction des rayons X des coques d'arachide qui met en évidence un spectre caractéristique de la matière cellulosique. On note deux pics : un pic majeur à $2\theta = 22^\circ$, lié à la présence de cellulose cristalline hautement structurée, et un pic secondaire à $2\theta = 16^\circ$, généralement associé à une structure polysaccharidique moins structurée. Ce résultat est confirmé par l'analyse IR où des pics de cellulose ont été détectés. On en déduit donc que la poudre d'arachide est semicristalline, ce qui concorde bien avec la littérature [92,93].
- L'examen du spectre DRX des billes d'alginate de sodium montre que sa structure est amorphe.
- Dans le Diffractogramme DRX des billes composites on observe que les pics de diffraction à $2\theta = 16^\circ$, et à $2\theta = 22^\circ$, présentent un élargissement, accompagné d'une réduction de leur intensité. Cela s'explique par le fait que l'incorporation de poudre d'arachide dans l'alginate de sodium entraîne une diminution de la cristallinité du matériau.

I.3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

a) Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. De cette façon, on peut avoir la surface de l'adsorbant, sa morphologie : forme, apparence, forme de porosité, etc. Ces propriétés sont très importantes pour étudier le mécanisme d'adsorption et les interactions adsorbant-adsorbat [94].

Les billes ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques CRAPC Laghouat.

b) Résultats

Les observations morphologiques par le Microscopie Electronique à Balayage (MEB) des échantillons sont rassemblées dans les figures suivantes :

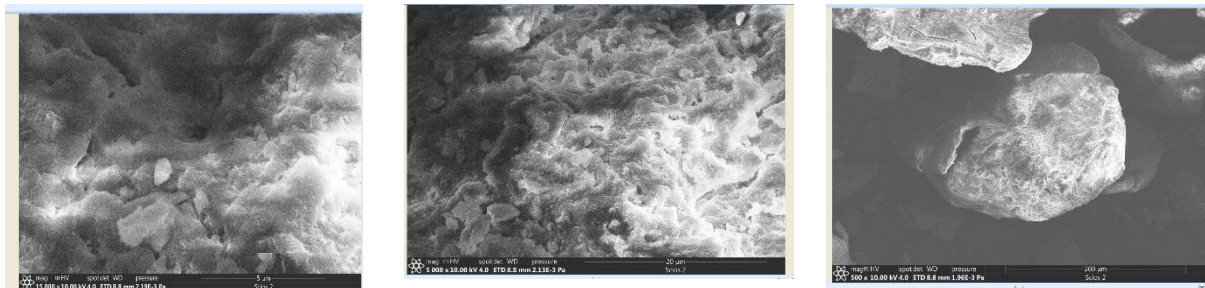


Figure I.13: Les images de MEB des billes d'alginate.

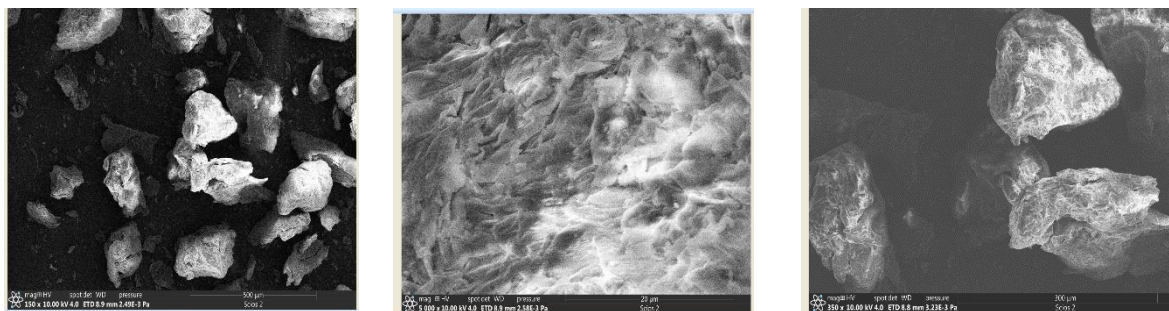


Figure I.14: Les images de MEB des billes composites.

c) Interprétation des résultats

Les caractéristiques morphologiques de surface des billes ont été examinées par microscopie électronique à balayage

- La figure I.13 illustre les billes d'alginate (AL), révélant une micrographie de surface caractérisée par une texture distincte ressemblant à celle d'une structure lisse et douce semblable à un tissu. La surface des billes est légèrement rugueuse et très homogène. Le plissement des microsphères à l'état sec est dû à leur hydrophilie, due à leurs composants.
- Les images des surfaces des billes d'hydrogel composites AL/CR sont présentées sur la figure I.14. Cette observation révèle d'une structure dense et poreuse, de plus l'incorporation de précurseurs CR a augmenté la rugosité de surface avec de nombreuses protubérances. On observe une multitude de cavités apparaître à la surface du composite dues à la présence de la poudre de coque d'arachide dans les billes qui donnent une surface hétérogène et rugueuse. Cette porosité augmente l'efficacité d'adsorption par la création de sites actifs.

I.4. Dosage des solutions

I.4.1 Spectrophotométrie Ultra- Violet-Visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [95]. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [96].

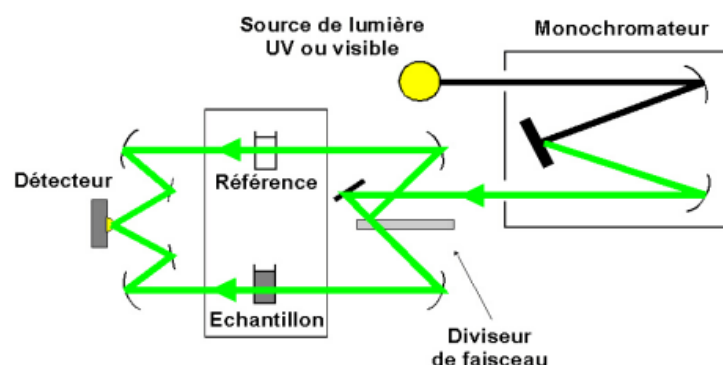


Figure I.15 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre [96].

I.4.1.1. Loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV- Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. Cette loi est valable pour des solutions diluées [95].

La loi de Beer-Lambert est définie comme suite :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (I.3)$$

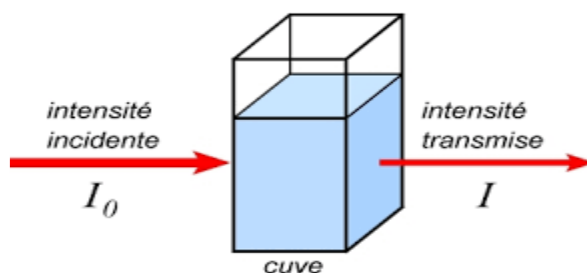


Figure I.16 : La loi de Beer Lambert.

Avec :

A : Absorbance ;

ε : coefficient d'extinction molaire (L.mole⁻¹. cm⁻¹) ;

L : Epaisseur de la cellule de mesure (cuve) (cm) ;

C : Concentration molaire du composé dosé (mole/L) ;

I₀ : Intensité initiale de la lumière traversée ;

I : Intensité de la lumière transmise.

I.4.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale

La longueur d'onde maximale est déterminée à l'aide du spectrophotomètre de type (Shimadzu UV-1650), en utilisant une solution du Bleu de Méthylène à une concentration initiale 10mg/L et en suivant le processus de dilution approprié. On obtient la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 663\text{nm}$.

a) Préparation de solution de bleu de méthylène

La solution mère de Bleu de méthylène (100 mg/l) a été préparée en dissolvant le sel dans l'eau distillée. Les solutions filles destinées à l'analyse ont été créées par des dilutions successives jusqu'à atteindre les concentrations souhaitées, en utilisant la loi de dilution. Ces solutions seront utilisées pour établir la courbe d'étalonnage.

b) Etablissement des courbes d'étalonnage

Variation de la densité optique en fonction de la concentration, $Abs=f(C)$, est effectuée à une longueur d'onde spécifique, $\lambda_{max}=663nm$. Nous obtenons une ligne avec un coefficient de corrélation qui se rapproche de 1. Cette ligne, conforme à la loi de Beer-Lambert, sera utilisée pour calculer les concentrations inconnues des solutions après l'adsorption. Les données relatives à la variation de l'absorbance selon la concentration de BM obtenue sont compilées dans l'annexe I.2 et la courbe d'étalonnage est illustrée dans le graphique ci-dessous

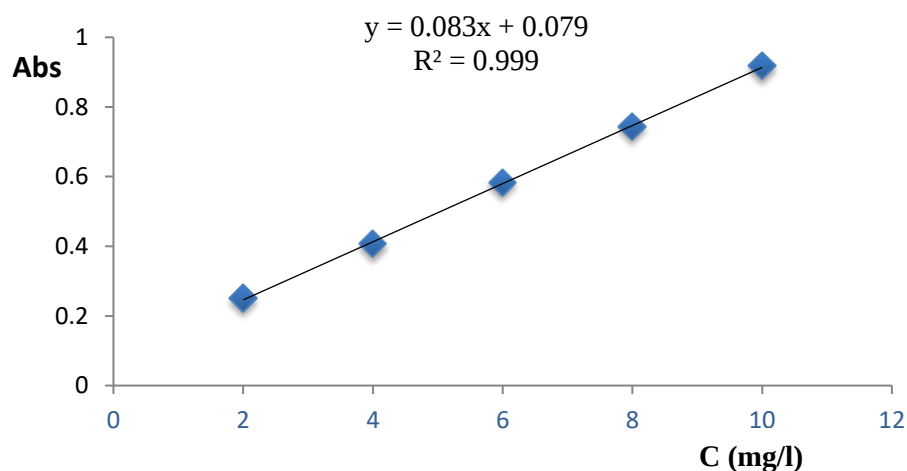


Figure I.17 : Courbe d'étalonnage de BM au maximum d'absorption.

Chapitre II

Etude de l'adsorption de colorant

I.1 Introduction

Dans cette partie, nous avons examiné le comportement des billes composite AL/CR dans l'adsorption du Bleu de méthylène. L'objectif était d'évaluer son efficacité en tant qu'adsorbant en étudiant l'influence de plusieurs paramètres clés la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la température, ainsi que la quantité d'adsorbant utilisée dans le but d'identifier les conditions optimales pour atteindre une adsorption maximale.

I.2 Cinétique d'adsorption

L'expérience de la cinétique d'adsorption a été réalisée selon le protocole de Tong al [97] avec une petite modification. Dans une série de fioles coniques, chacune contenant 20 ml d'une solution de Bleu de méthylène à une concentration de 20 mg/L. À chaque fiole, une même masse (25 mg) de billes composites a été ajoutée. Les fioles ont ensuite été placées sur un agitateur de type GFL 3016 et maintenues à température ambiante (19 ± 2 °C), pendant différentes durées de contact : 10, 20, 30, 60, 120 et 180 minutes. À la fin de chaque intervalle de temps, les échantillons ont été centrifugés pendant 10 minutes à 5000 tr/min. La concentration en colorant résiduel a été mesurée par spectrophotomètre UV-vis à une longueur d'onde de 663 nm (Shimadzu UV-1650). L'absorbance à cette longueur d'onde produit une absorbance maximale pour le surnageant, et la concentration en colorant a été calculée à partir de l'équation linéaire de la courbe d'étalonnage. Les différents résultats obtenus ont été représentés sous forme de courbes $Q_e = f(t)$. La capacité d'adsorption de BM par l'adsorbant à l'équilibre a été calculée selon l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{II.1})$$

Le pourcentage de décoloration est déterminé à l'aide de la relation suivante :

$$P\% = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (\text{II.2})$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du colorant en solution (mg/l).

C_e : Concentration du colorant en solution à l'équilibre (mg/l)

V : Volume de la solution (l).

m : Masse d'adsorbant (g).

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure ci-dessous et dans l'annexe (II.1)

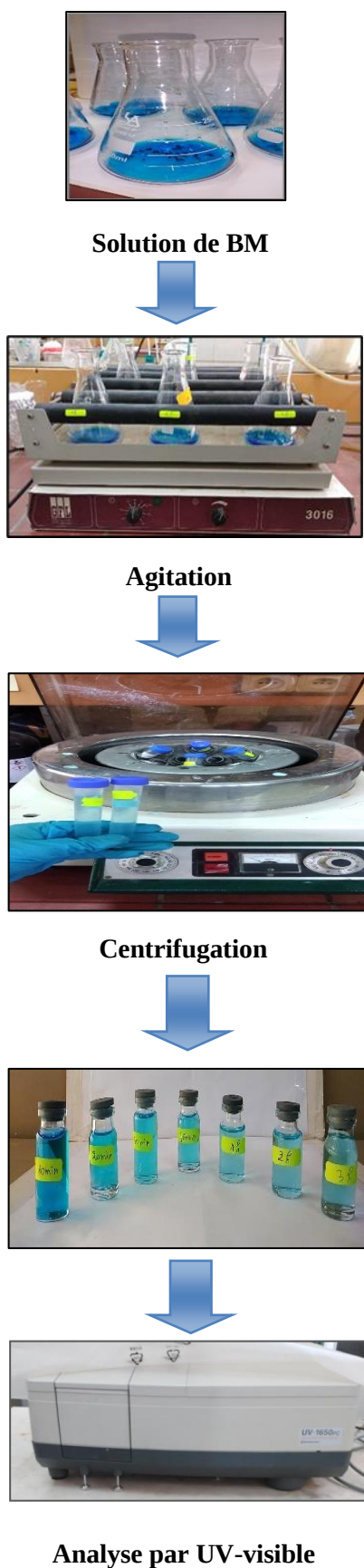


Figure II.1: Protocole expérimentale de l'adsorption du colorant sur les billes.

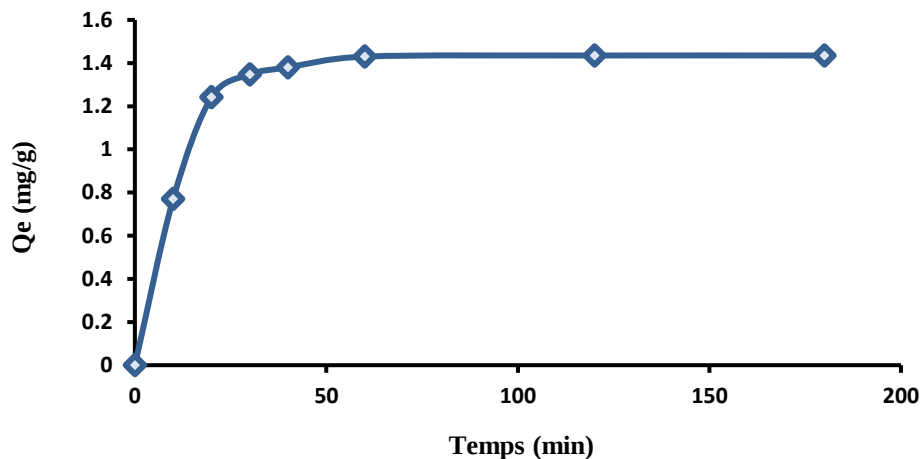


Figure II.2 : Cinétique d'adsorption du BM sur les billes composites.

I.2.1 Interprétation des résultats

D'après la figure II.2, la courbe se divise en trois parties :

- ✓ **1^{ère} partie (de 0 à environ 30 minutes)** : on observe une augmentation rapide de la quantité de bleu de méthylène adsorbée. Cela indique que le colorant est rapidement capté par les billes AL/CR au cours des premières minutes. Cette adsorption rapide s'explique par la forte disponibilité des sites actifs présents à la surface des billes.
- ✓ **2^{ème} partie (30 à 60 minutes)** : L'augmentation de la quantité adsorbée du colorant devient plus lente. Cela traduit que les sites d'adsorption commencent à se saturer.
- ✓ **3^{ème} partie (à partir de 60 minutes environ)** : La courbe semble se stabiliser, indiquant que le système se rapproche d'un état d'équilibre autour de 60 minutes avec un taux d'élimination de 89,34%. À ce stade, la quantité de colorant adsorbé reste constante au fil du temps, à environ 1,45 mg/g, ce qui signifie que tous les sites actifs disponibles sont occupés et que l'adsorption est stabilisée.

I.3 Les paramètres influençant sur l'adsorption

I.3.1 Effet du pH sur l'élimination de colorant

Le pH initial de la solution est un paramètre très important, car il a un grand effet sur la quantité adsorbée. Cela peut modifier la charge de la surface de l'adsorbant, le niveau d'ionisation de l'adsorbat, ainsi que le niveau de dissociation des groupes fonctionnels présents sur les sites actifs de l'adsorbant [98]. Cette étude a impliqué l'examen de l'influence du pH initial sur les mécanismes d'adsorption du BM sur les billes composites, en ajustant le

pH de la solution de 3 à 12 tout en maintenant une concentration initiale stable de 20 mg/L et une température de 19 ± 1 °C. Le pH a été contrôlé en utilisant du HCl 0,1 M ou du NaOH 0,1M. Les mélanges ont été exposés à une agitation continue durant une heure. Suite à la centrifugation, on a procédé à une analyse des solutions récupérées par le biais de la spectrophotométrie UV-Visible.

Les résultats sont exposés sur la figure suivante et dans l'annexe (II. 1)

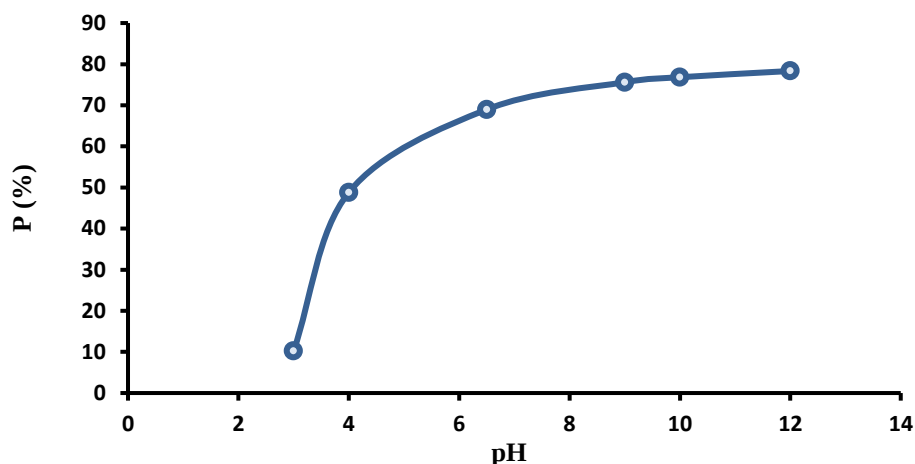


Figure II.3 : Effet de pH sur l'adsorption d BM par les billes.

1.3.2 L'effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption, une série d'expériences a été menée. Un volume de 20 ml de solution de BM ayant une concentration de 20 mg/l est mélangée avec des billes composites pesant au total 25 mg, le tout étant agité à différentes températures varie entre 25 °C et 60 °C pendant une durée de 60 minutes. Après centrifugation, les solutions recueillies sont examinées par spectroscopie UV-Visible.

Les résultats sont exposés dans les tableaux de l'annexe (II.1) et sur la figure suivante.

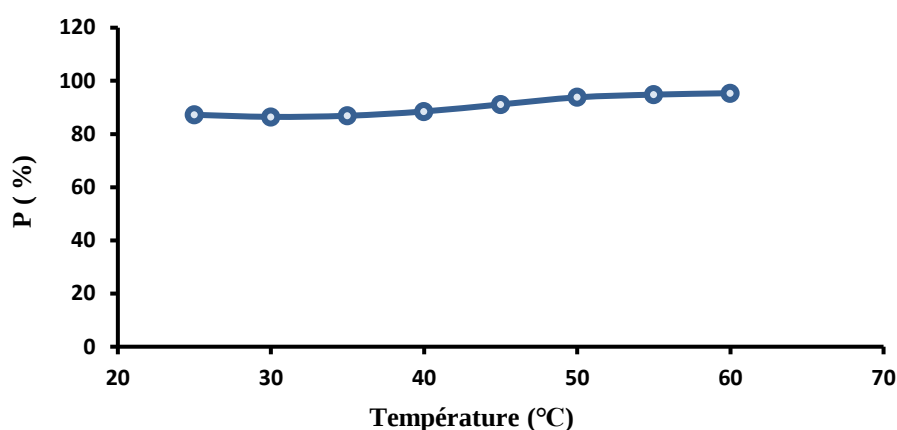


Figure II.4 : Effet de la température sur la fixation du BM sur les billes.

I.3.3 Effet de la masse de l'adsorbant

Pour examiner l'impact de la masse de l'adsorbant sur le processus d'adsorption, une série d'expériences a été menée en faisant varier la masse de l'adsorbant entre 0,1 g et 0,5 g. chaque masse est mise en contact avec 20ml de solution de bleu de méthylène à concentration initial de 20 mg.l^{-1} , dans des erlenmyeur, sous une agitation constante à température $19 \pm 2^\circ\text{C}$, et au pH initial 6,5. Après chaque expérience, l'analyse de la concentration résiduelle du colorant a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure suivante et détaillés dans l'annexe (II.1).

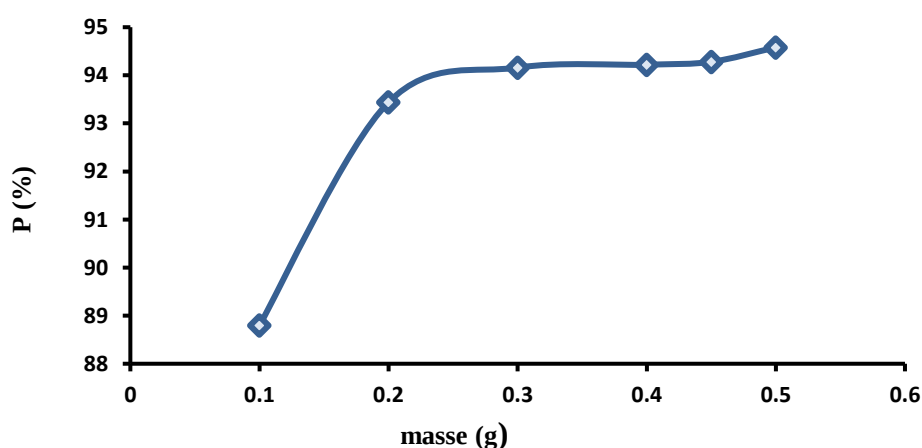


Figure II.5 : Effet de la masse de billes sur l'adsorption du BM.

I.3.4 Effet de la concentration du soluté

Le processus d'adsorption est fortement influencé par la concentration du colorant. Afin d'évaluer cet effet, des tests ont été réalisés en combinant 25 mg d'adsorbant avec des solutions de colorant dont les concentrations initiales variaient entre 10 et 30 mg/L. Chaque essai a été mené en maintenant une agitation continue, avec un pH initial de 6,5 et à une température ambiante ($19 \pm 2^\circ\text{C}$). Les concentrations résiduelles ont été mesurées afin de calculer la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration initiale. Les résultats sont exposés dans les tableaux de l'annexe (II.1) et sur la figure suivante.

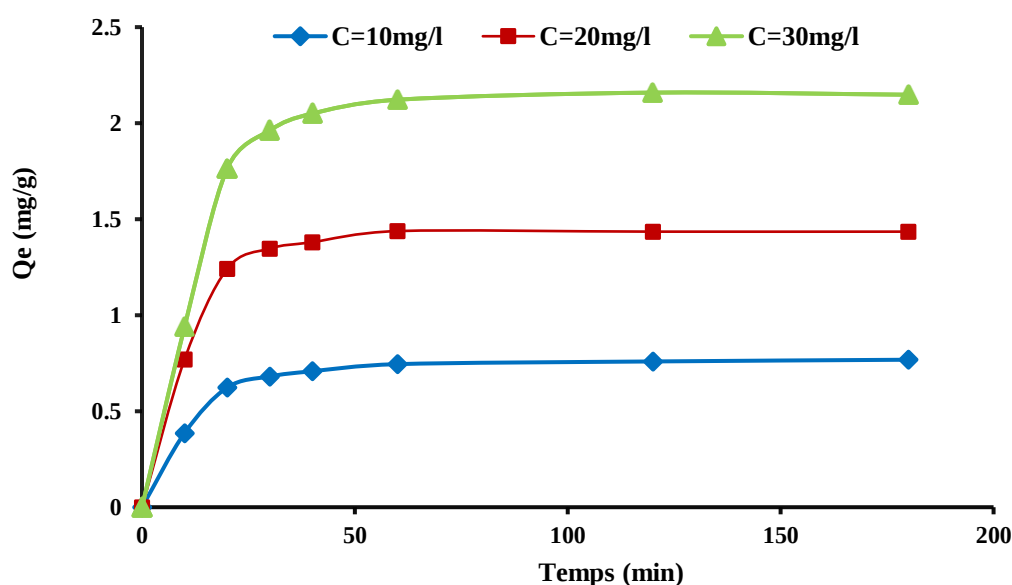


Figure. 11.6 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination de BM.

I.3.5 Interprétation de résultats

➤ L'effet du pH

La figure II.3, illustre l'évolution de pourcentage d'élimination du colorant BM en fonction du pH. Il a été constaté que la quantité d'adsorption de colorant BM, en Q_t (mg/g), passait de 0.16 mg/g à 1,25 mg/g, tandis que le pourcentage d'élimination du colorant BM augmentait de 10,25 % à 78,33 % avec l'augmentation du pH de la solution. Ceci peut s'expliquer par les variations de la charge de surface de l'adsorbant en fonction du pH de la solution et du point de charge nulle. À un pH de solution plus élevé, la surface adsorbante se charge négativement par déprotonation, ce qui renforce la force électrostatique d'attraction entre les molécules de colorant chargées positivement et la

surface adsorbante, augmentant ainsi la quantité d'adsorption de colorant et le pourcentage d'élimination du BM. De plus, à tout pH supérieur au pH_{PZC} , la surface est négative et en dessous, positive, ce qui confirme l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du pH.

➤ *L'effet de la température*

L'évolution du pourcentage d'élimination (P %) en fonction de la température, est illustrée dans la figure (II.4). on constate que le pourcentage d'adsorption de BM a augmenté de 87,23% à 95,36% lorsque la température a passé de 25°C à 60°C. Cela indique une forte affinité entre l'adsorbant et le colorant. Cette tendance suggère que l'adsorption est un processus endothermique. Ce processus peut être expliqué par l'amélioration du mouvement des molécules du colorant et l'augmentation du nombre des sites actifs d'adsorption lorsque la température augmente [99]. Cette observation pourrait être attribuée à l'amélioration du taux de diffusion des molécules du colorant dans les pores de l'adsorbant et la génération facile de billes de cavitation en raison de la réduction de la viscosité du liquide, qui a dirigé à la génération de quelques nouveaux sites actifs d'adsorption [100].

➤ *L'effet de la masse de l'adsorbant*

La figure (II.5) montre l'évolution du pourcentage P% en fonction de la masse m. Le pourcentage d'adsorption de BM est passé de 88,8 % à 92,89 %. lorsque la dose des billes composites est passé de 0,10 g à 0,3 g. À mesure que la quantité d'adsorbant s'accroît, le nombre de sites d'adsorption disponibles pour la liaison des molécules de colorant augmente également [101,102]. Les molécules de colorant ont plus de chances d'interagir avec les sites de liaison, car cela correspond à une augmentation des sites actifs et de la surface totale d'adsorption. Cependant, à partir de $m=0,45$ g, cette augmentation ralentit fortement, et le pourcentage tend à se stabiliser autour de 94,7 %. Cette tendance suggère que le système atteint une valeur limite, appelée point de saturation, qui se situe aux environs de 0,45 g.

➤ *Effet de la concentration du soluté*

La figure 1I.6 illustre l'évolution de la quantité de soluté adsorbée en fonction du temps. On remarque que les courbes d'adsorption obtenues présentent une étape assez rapide de la variation de la capacité de rétention dans la région de faibles concentrations, suivie d'une variation assez lente dans la région de fortes concentrations, pour finalement atteindre l'équilibre après, un temps plus ou moins important. Ceci peut être attribué à

l'accessibilité aux sites actifs vacants qui devient avec le temps assez difficile pour les molécules d'adsorbat.

I.4 Isothermes d'adsorption

On utilise souvent les isothermes d'adsorption pour établir la capacité maximale de rétention des polluants et déterminer le genre d'adsorption en action. L'utilisation des résultats expérimentaux via les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich et Temkin a facilité l'estimation de la capacité d'adsorption maximale ainsi que des paramètres spécifiques à chaque modèle.

I.4.1 Mode opératoire

Afin d'examiner les isothermes d'adsorption du BM, on introduit 20ml de solution de colorant dans une série d'Erlenmeyer de 250 ml, avec des concentrations initiales qui vont de 5 à 50 mg/L. On ajoute une masse de 25 mg d'adsorbant à chaque solution. Ensuite, les mélanges sont agités pendant une heure à température ambiante (19 ± 2 °C) et au pH de départ. Une fois l'équilibre atteint, les solutions sont soumises à une centrifugation puis analysées par spectrophotométrie UV-visible afin de définir la concentration résiduelle en colorant. La figure ci-dessous illustre la courbe d'adsorption obtenue.

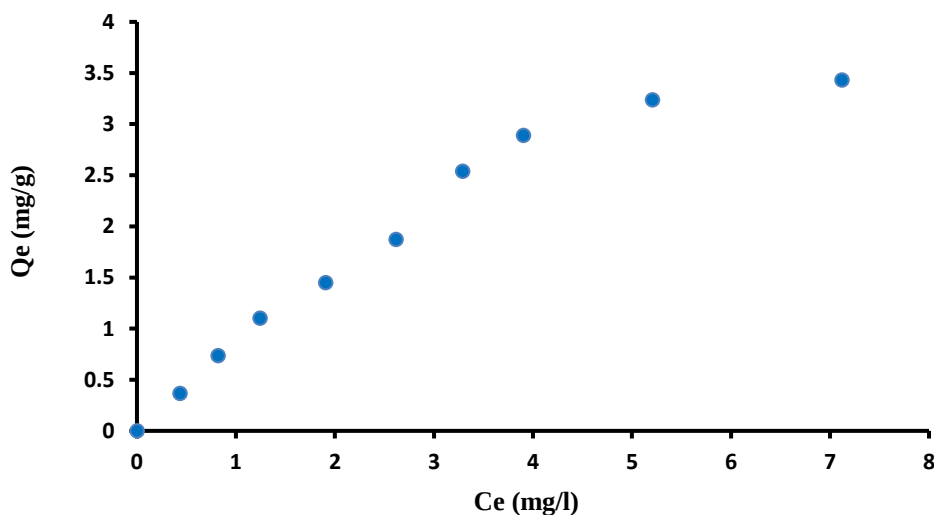


Figure II.7 : Isothermes d'adsorption de BM sur les billes AL/CR.

I.4.2 Interprétation des résultats

L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les billes composites, illustré par la courbe Q_e en fonction de C_e , indique un comportement de type I, caractéristique d'un processus en monocouche. À faible concentration, l'adsorption Q_e croît rapidement avec C_e ,

indiquant une forte affinité initiale entre l'adsorbant et le colorant. Par la suite, cette croissance ralentit pour atteindre un plateau, signalant l'épuisement des sites actifs en disponibilité. Ce seuil indique que, au-delà d'un certain degré de concentration, l'adsorption devient insignifiante, ce qui valide l'établissement d'une monocouche de BM sur la surface des billes composites.

1.4.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'optimiser la conception d'un système d'adsorption pour éliminer le bleu de méthylène, il est important d'établir les corrélations les plus appropriées pour les données d'équilibre de chaque système. Dans cette étude, les données isothermes expérimentales obtenues ont été ajustées à l'aide de modèles d'adsorption, notamment les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. L'applicabilité des équations isothermes est comparée en évaluant le coefficient de corrélation R^2 .

1.4.3.1 Modèle de Langmuir

L'équation linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max} C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (\text{II.3})$$

Où

C_e : est la concentration d'équilibre (en mg/l).

Q_e : est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

K_L : est la constante de Langmuir (l/mg).

$Q_{\max}$: est la quantité maximale adsorbée (mg/g).

En traçant la courbe $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$, on obtient une droite dont la pente est $1/Q_{\max} \cdot K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{\max}$

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure II.3 et dans l'annexe II.2

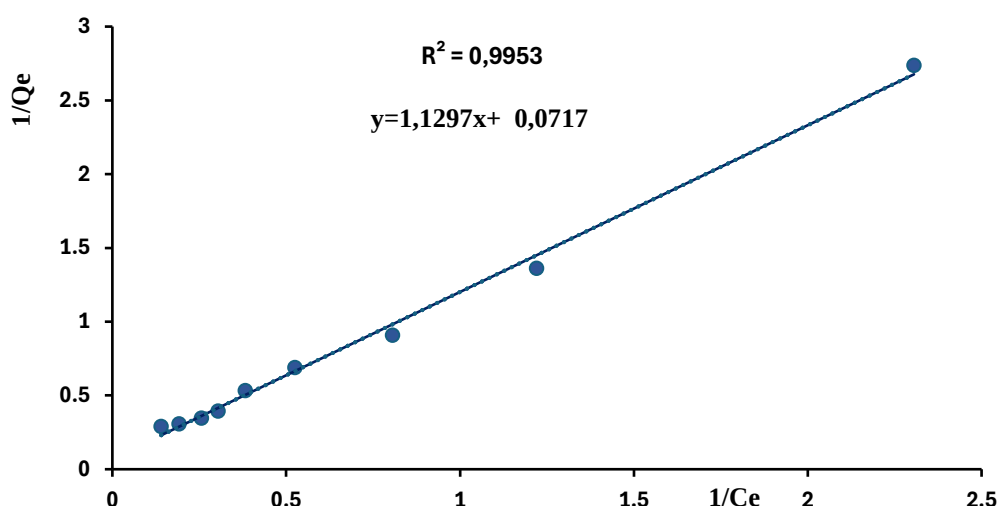


Figure II.8 : L'isotherme de Langmuir du BM sur les billes composites

Les paramètres de Langmuir sont consignés dans le tableau ci-dessous

Tableau II.1 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour le BM

L'équation de courbe	Equation de Langmuir	Q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2
$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$	$y = 1.1297x + 0.0717$	13.9470	0,0635	0.9953

I.4.3.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich peut être exprimé sous forme linéaire à l'aide de l'équation suivante : $\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ (II.4)

K_F : La constante indicative de la capacité d'adsorption. (l. g⁻¹)

n : paramètre lié à l'intensité de l'adsorption.

La représentation graphique de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur les billes composite est une droite dont la pente est $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$

La figure II.4 illustre les résultats obtenus, tandis que les paramètres de Freundlich et les coefficients de corrélation sont enregistrés dans le Tableau II.2.

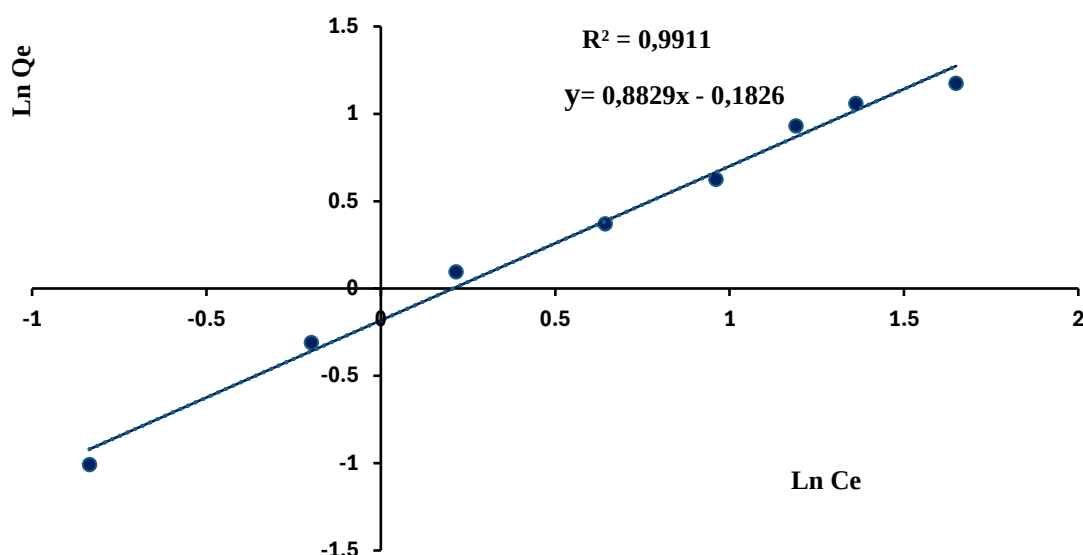


Figure II.9 : L'isotherme de Freundlich du BM sur les billes composites

Tableau II.2 : Les paramètres du modèle de Freundlich du colorant BM.

L'équation de courbe	Equation de Freundlich	1/n	k _F (l/g)	R ²
$\ln Q_e = f(\ln C_e)$	$y = 0.8829 x - 0.1826$	0,8829	0.8331	0,9911

I.4.3.3 Modèle de Temkin

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (\text{II.5})$$

Avec

Q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

ΔQ : la chaleur moyenne d'adsorption(J/mol).

K_T : La constante de Temkin (l/g).

C_e : La concentration d'équilibre (en mg/l).

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol · K).

T : La température en Kelvin (K).

Le tracé de Q_e en fonction de $\ln C_e$, illustrant l'adsorption du Bleu de méthylène sur les billes composites, présente une ligne droite dont la pente est $RT/\Delta Q$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{RT}{\Delta Q} \ln k_T$

Les résultats obtenus sont affichés dans la figure ci-dessous et les paramètres de Temkin sont regroupés dans le tableau suivant

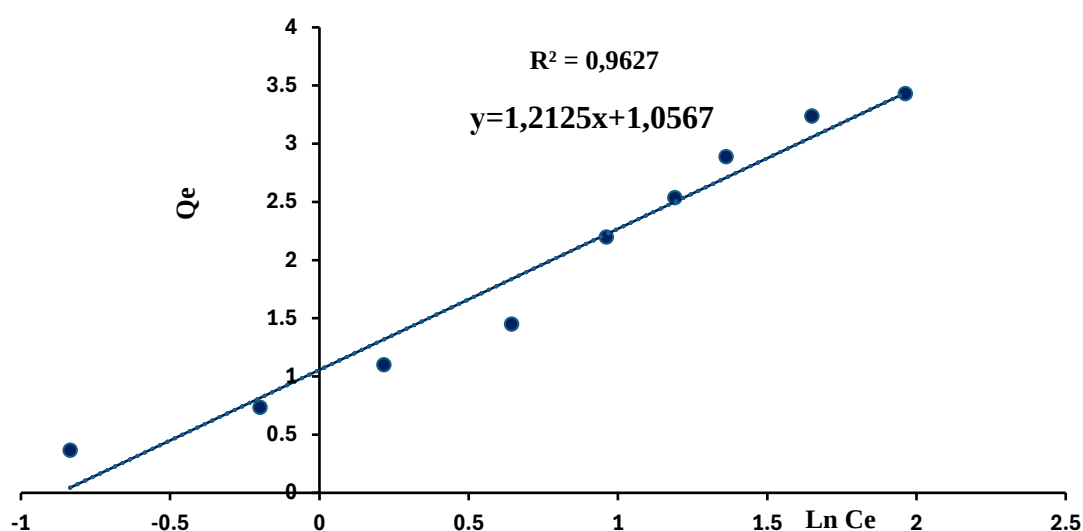


Figure II.10 : L'isotherme de Temkin du BM sur les billes composites

Tableau II.3 : Les paramètres du modèle de Temkin.

Equation de courbe	Equation de Temkin	ΔQ (J/mol)	K_T (l/g)	R^2
$Q_e = f(\ln C_e)$	$y = 1.2125 x + 1.0567$	2009.07	2.3905	0,9627

I.4.3.4 Interprétation des résultats

- Selon les données compilées dans le tableau II.4, il est évident que la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes composites correspond bien à l'équation de Langmuir, comme en témoigne un coefficient de corrélation élevé ($R^2=0,995$). Cela indique une adsorption en monocouche sur des sites uniformes, sans interaction notable entre les molécules adsorbées.
- Selon les données obtenues dans le tableau II.3, on remarque que la forte valeur du coefficient de régression ($R^2=0.99$) indique que le modèle de Freundlich représente

fidèlement l'adsorption du colorant basique bleu de méthylène par les billes composites. Par conséquent, la valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable [103], ce qui traduit une forte affinité entre le BM et les sites d'adsorption. On peut donc déduire que l'adsorption est favorable.

- D'après les résultats affichés dans le tableau II.5 on note une faible valeur du coefficient de corrélation R^2 de 0,96 donc, le modèle de Temkin ne décrit pas l'isotherme expérimentale relative à l'adsorption du bleu de méthylène par les billes composites.

I.5. Les modèles cinétiques

I.5.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Pour mesurer les variations d'adsorption dans le temps et bien comprendre le processus d'adsorption, l'emploi de multiples modèles cinétiques est courant pour illustrer la fixation des colorants ou autres solutés sur divers matériaux naturels. Traditionnellement, une large part se fonde sur l'équation du premier ordre de Langergren [104]. De nombreux auteurs utilisent ce modèle, qui est caractérisé par la relation suivante :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + \frac{k_1}{Q_e} \left(\frac{1}{t} \right) \quad (\text{II.6})$$

Où :

Q_e est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par l'adsorbant en (mg.g^{-1}).

Q_t est la quantité de soluté adsorbé par l'adsorbant à l'instant t en (mg.g^{-1}).

k_1 est la constante de vitesse du premier ordre en (min^{-1}).

t est le temps de contact en (min).

le tracé de $1/Q_t$ en fonction de l'inverse du temps $1/t$ donne une droite (figure II.10) de pente k_1/Q_e et d'ordonnée à l'origine $1/Q_e$. Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le tableau ci-dessous

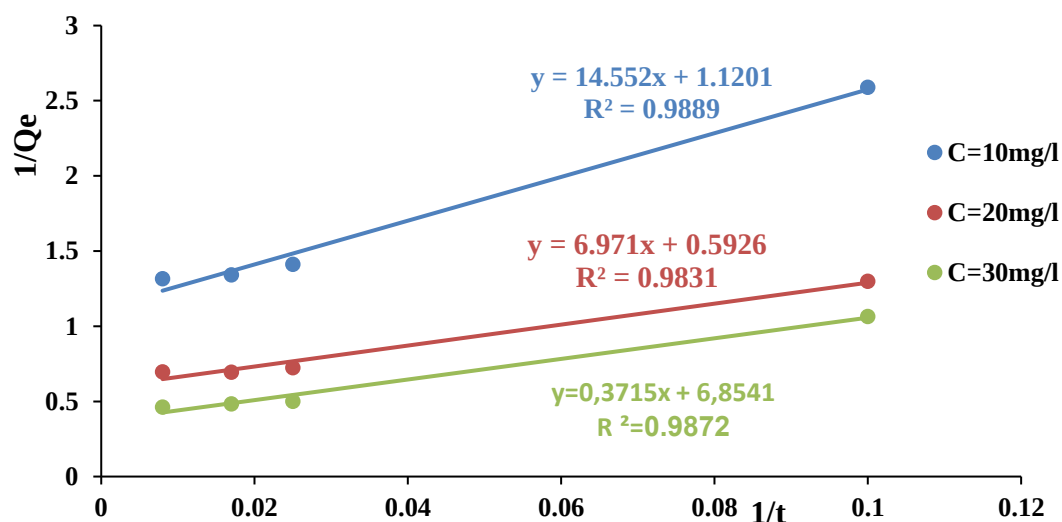


Figure II.11 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre de BM

Tableau II.4 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre

Paramètres cinétiques	Concentration initiale de BM		
	10 mg/l	20 mg/l	30 mg/l
Pseudo second ordre	$\frac{1}{Q_t} = f\left(\frac{1}{t}\right)$		
$Q_{e_{The}} (mg/g)$	0.8928	1.6875	2.6918
$k_1 (mg/g \cdot min)$	12.9920	11.7636	18.4499
R^2	0.9889	0.9831	0.9872
$Q_{e_{Exp}} (mg/g)$	0.745	1.438	2.068

I.5.2 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est satisfaisante dans les processus d'adsorption chimique et efficace pour les systèmes à surfaces adsorbants hétérogènes [105]

L'équation d'Elovich basée sur l'équilibre d'adsorption est exprimée par:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (II.7)$$

Avec:

Q_t : la capacité d'adsorption en fonction du temps ($mg \cdot g^{-1}$),

t : le temps (min), α : le taux d'adsorption initiale en ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)

β : la constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g.mg^{-1})[106].

La représentation graphique de Q_t en fonction de $\ln t$ donne une droite, de pente $\frac{1}{\beta}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$.

Les données expérimentales sont représentées dans la figure suivante.

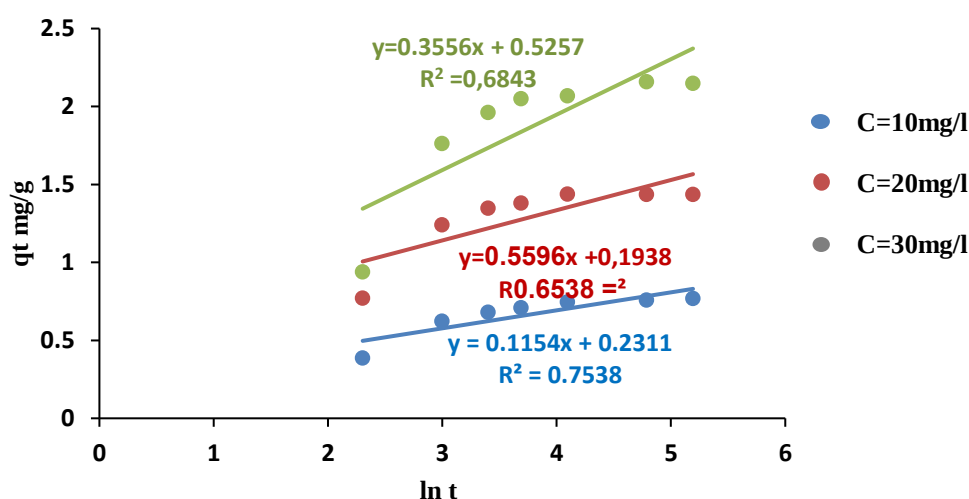


Figure II.12 : Cinétique d'adsorption d'Elovitch de BM

Les valeurs des paramètres et les coefficients de corrélation (R^2), obtenues à l'aide de modèle cinétiques d'Elovich sont listés sur le tableau ci-dessous:

Tableau II.5 : Paramètres caractérisant les modèles d'Elovich

Paramètres cinétiques	Concentration initiale de BM		
	10 mg/l	20 mg/l	30 mg/l
Equation d'elovitch	$Q_t = f(\ln t)$		
α	0.8549	3.4784	1.5595
β	8.6655	5.1600	2.8121
R^2	0.7538	0.6538	0.6843

I.5.3 Interprétation des résultats

- Selon les informations présentées dans la figure II.11, on constate que les valeurs des coefficients de régression R^2 sont particulièrement hautes, toutes proches de l'unité. De surcroît, les quantités établies à l'équilibre Q_e sont quasiment en accord avec celles obtenues par expérimentation. Ces deux observations récentes nous conduisent à croire que le processus d'adsorption suit effectivement le modèle du pseudo-premier ordre.
- Le tableau II.5 illustre les résultats de l'application du modèle cinétique d'Elovich relatifs à l'adsorption du colorant BM sur les billes composite, Au vu de ces résultats, il apparait que les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont assez loin de l'unité. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du bleu de méthylène ne suit pas l'équation d'Elovich.

I.6 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés en faisant varier la température entre 20-50 °C dans le but de calculer l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 , l'enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 à partir de l'équation suivante [107]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d = -RT \ln \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{II.8})$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{II.9})$$

En combinant l'équation (1) et (2) on obtient :

$$\ln K_d = \frac{Q_e}{C_e} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{II.10})$$

Le tracé de la courbe $\ln(K_d) = f(1/T)$ on peut déterminer à partir de la pente ΔH^0 , ensuite de l'ordonnée à l'origine ΔS^0 [108].

Avec K_d est la constante d'équilibre, C_e la concentration à l'équilibre (mg/l), Q_e la quantité adsorbée (mg/g). ΔG^0 l'énergie de Gibbs en ((J/mol). ΔH^0 l'enthalpie (kJ/mol) et ΔS^0 l'entropie en (J/mol. K). Les résultats sont présentés dans la figure suivante :

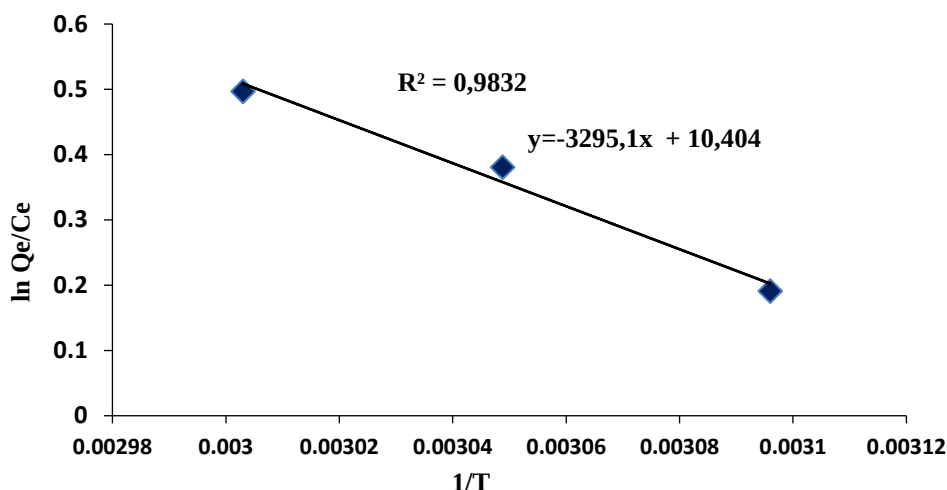


Figure II.13: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le BM sur les billes composite

Les paramètres thermodynamiques obtenues sont consignés dans le Tableau ci-dessous.

Tableau II.6 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption

.Température (K)	323	328	333
ΔG° (J/mol)	-543.6833	-976.1778	-1408.6723
ΔH° (J/mol)	27395.4614		
ΔS° (J/mol.K)	86.4989		

I.5.1 Interprétation des résultats

D'après les paramètres thermodynamiques résumés dans le tableau II.5. Les valeurs positifs de ΔH° montrent que le phénomène d'adsorption de Bleu de Méthylène sur les billes est endothermique, était due à l'augmentation de la vitesse de diffusion des molécules de colorant BM dans les sites actifs disponibles des billes lorsque la température de la solution augmentait aussi les valeurs négatives de ΔG° suggèrent que l'adsorption des colorants sur les matériaux est spontanée et favorable à toutes les températures et la valeur positive de l'entropie montre une augmentation du degré du désordre des molécules des colorants à l'interface solide-liquide pendant l'adsorption de BM [109].

Conclusion générale

Conclusion générale et perspective

Actuellement, Les composites à base d'alginate de sodium sont avérés présenter un fort potentiel dans le traitement de la pollution de l'eau, en raison de leurs propriétés biocompatibles, non toxiques, économiques, rentables et écologiques. Ce travail a pour objectif de développer des billes composites à base de coques d'arachide encapsulées dans l'alginate de sodium, pour éliminer le colorant bleu de méthylène en milieu aqueux. L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la quantité de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale du colorant et la température a été examinée.

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse par spectroscopie infrarouge confirme la présence des bandes caractéristiques des différents groupements fonctionnels de chaque biopolymère.
- Les données de diffraction des rayons X ont permis d'identifier la nature semicristalline du matériau.
- L'image MEB révèle une surface hétérogène et rugueuse des billes composites
- Les résultats obtenus démontrent que les billes composites présentent une affinité d'adsorption significative vis-à-vis bleu de méthylène.
- Le graphe des isothermes d'adsorption affirme que le modèle de Langmuir et Freundlich représente parfaitement l'adsorption du Bleu de Méthylène sur les billes composites.
- La cinétique d'adsorption de colorant est décrite parfaitement par le modèle cinétique du pseudo-premier ordre.
- Les paramètres thermodynamiques montrent que l'adsorption du colorant est spontanée et endothermique.

Perspectives

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail. Comme perspectives à réaliser dans le futur, on peut citer

- Effectuer une caractérisation thermique des billes par l'analyse thermogravimétrique (ATG et DSC).

- Optimiser la capacité d'adsorption des billes composites par un traitement des coques d'arachide, soit par activation chimiques (avec des acides ou des bases), soit thermiques (calcination).
- Examiner l'adsorption d'autres polluants organiques (colorants , phénols, détergents, pesticides, etc.) ou bien inorganiques (métaux lourds).

Références Bibliographiques

- [1] Lee SL, Liew SW, Ong ST. Experimental design approach for methylene blue dye removal in aqueous environment by nitrilotriacetic modified banana pith. *Acta Chim Slov* 2016;63:144–53. <https://doi.org/10.17344/acs.2015.2068>.
- [2] Senthil Kumar P, Joshiba GJanet, Femina CC, Varshini P, Priyadharshini S, Arun Karthick MS, et al. A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater. *Desalin Water Treat* 2019;172:395–416. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24613>.
- [3] Al-Gheethi AA, Azhar QM, Senthil Kumar P, Yusuf AA, Al-Buriahi AK, Mohamed RMSR, et al. Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review. *Chemosphere* 2022;287:132080. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132080>
- [4] V.K. Gupta, A. Mittal, L. Kurup, J. Mittal, Process development for removal and recovery of Metanil Yellow by adsorption on waste materials – Bottom Ash and De-Oiled Soya, *J. Hazard. Mater.* 151 (2-3) (2008) 834–845.
- [5] Hassani, A., Soltani, R. D. C., Karaca, S., Khataee, A., 2015. Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approach. *J. Ind. Eng. Chem.*, 21, 1197-1207. [6] TABET Mouna, Etude physico-chimique et microbiologique des eaux usées et évaluation du traitement d'épuration. Thèse Doctorat, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2015.
- [7] M.Chaouki, Evolution spatio-temporelle et la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines de la région de Ouargla , thèse Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [8] Chaoui M., (2013) : Contribution à l'étude de la qualité physico-chimique et métallique des eaux de surface (oued Moulouya/barrage Hassan n) au voisinage de la mine abandonnée Zeïda (haute Moulouya). Mémoire de Master, Université cadi ayyad.13p.
- [9] L.Graini, Contrôle de la pollution de l'eau par méthode acousto-optique, Mémoire de Magistère en optique appliquée, Université Ferhat Abbas Sétif, 2011, P (4, 5, 6).
- [10] N.Oubagha, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister en chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2011, P (6, 10, 11).
- [11] M. Zeghoud. (2014). "Etude de système d'épuration des eaux usées urbaines par lagunage naturel de village de Méghibra" ; Mémoire master Diagnostic et Conception des systèmes d'AEP et d'assainissement.
- [12] Djilani .C. (2006). Analyse et traitement des eaux de rejets de l'unité VCM du complexe pétrochimique de Skikda, Mémoire de Magister. Université de Skikda.
- [13] Amiard-Triquet. C. (1989). Bioaccumulation et nocivité relatives de quelques polluants métalliques à l'égard des espèces marines. *Bull. Ecol*, 20, 2, 129-151.
- [14] Bryan. G.W et Langoston W.J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects heavy metals in sediments with special reference to united estuary. *Environ. Pollution*, 76, 89-131.
- [15] Aminot ; A ; Guillaud, J.F.1993 : Spéciation du phosphore et apports en baie de seine orientale, IFREMER, Océanologique acta, Vol 16, N°5-6, pp 617-623
- [16] Ben Mehraz, Ahcene et LOUELH, Djamel. Contribution à l'évaluation de la qualité des effluents industriels au niveau de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager «ENIEM». 2016. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri.
- [17] Pesson, P. (1976). Pollution des eaux continentales, Édition bordas, paris.p 285.
- [18] Gauthier, M.J, F-E, Perry.J, 1980 : Introduction to environmental toxicology Black wellscientific publication, 484p.

- [19] Chaouki. M. (2010). Evolution spatio-temporelle et la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines de la région d'Ouargla, thèse doctorat, université de K M Ouargla, p132.
- [20] Mamy. L, Barriuso. E et Gabrielle. B. (2008). Evaluer les Risques Environnementaux des Pesticides, Exemple du désherbage des cultures résistantes ou non au glyphosate, Innovations Agronomiques, Livre, p. 3, 121-143.
- [21] Xi T, Hong S, Xia F, « Green synthesis of CuO nano flakes from $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ powder and H_2O_2 aqueous solution », Powder technology, vol 228, p 128–130, 2012., (n.d.).
- [22] BENABBAS Khaled, « Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant », thèse Doctorat 3^{ème} Cycle, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2020, n.d. [23] M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal 237 (2014) 352–361.
- [24] Lei Yu, Yong-ming lu. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 220-229.
- [25] A. Maghni, Traitement d'une bentonite calcique par activation acide. Caractérisation et étude structural. Application dans l'élimination de colorants industriels. Thèse doctorat 3^{ème} Cycle (2020), Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès., n.d.
- [26] Soumia Abir AMIAR, Sara BELAMEIRI, Synthèse des nanoparticules de ZnO par la méthode de précipitation. Application à la dégradation d'un polluant organique par voie photocatalytique en milieux aqueux, Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, Génie des procédés de l'environnement, 12/07/2021, P3, 4., n.d.
- [27] Donzé J.J., 2006. Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K350, 6 pages. [28] Desoille H., Scherrer J., Truhauter R., (1987). Précis de médecine du travail, 5^{ème} Edition Masson, p838-845.
- [29] Abouzaid A., (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.
- [30] RAIS A., RAJEEV K., (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using baël shell carbon, Applied Surface Science, Vol 257, p1628–1633.
- [31] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In : G. Crini, P.-M. Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris (2007).
- [32] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [33] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37 (1998) 335-356.
- [34] T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77 (2001) 247-255.
- [35] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. Environmental Technology, 21 (2000) 1147-1155.
- [36] N.P. Cheremisinoff. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [37] S.A. Avlonitis, I. Poulis, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination 221 (2008) 259–267.

- [38] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.
- [39] T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19 (1907) 647-670.
- [40] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the heteroassociation of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697.
- [41] M elle Fatima Zahra SAIDI « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée ». Mémoire de MAGISTER Université De Tlemcen
- [42] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman : Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [43] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of méthylène Blue. *Journal of Quantum Information Science* 1 (2011) 69-72.
- [44] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation*, Edition Te, 2001.
- [45] L.S. Oliveira, A.S. Franca, T.M. Alves, S.D.F. Rocha, Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 507–512. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.093.
- [46] K.R.N. Ahou Florentine Kokora, Leonce David Kouadio, Donafologo Baba Soro, Dembele Ardjouma, K.S. Traore, Élimination d'un colorant textile sur des adsorbants issus de déchet agricoles, *Rev. Ivoir. Sci. Technol.* 31 (2018) 39–54.
- [47] J.F. Fiset, J.F. Blais, R. Ben Cheikh, R.D. Tyagi, Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois, *Rev. Des Sci. l'eau*. 13 (2000) 325. doi:10.7202/705397ar.
- [48] Tabet Mouna, *Etude physico-chimique et microbiologique des eaux usées et évaluation du traitement d'épuration*. Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945-Guelma, 2015.
- [49] Eddabra R. Évaluation de la contamination bactériologique des eaux usées des stations d'épuration du grand Agadir : isolement, caractérisation moléculaire et antibioresistance des espèces du genre vibrio. Thèse Doctorat, université de Strasbourg, France, 2011.
- [50] Ouslimani N (2012). Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, option chimie de la matière et de l'environnement, université de Boumerdes, pp : 24-25., n.d.
- [51] W. J. Weber., J.C. Morris., Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Amer. Soc. Eng.*, 89(1963)31-63.
- [52] Maazi M.C., *Eco-éthologie des anatidés hivernants dans la garaet de timerganine (w: d'oum elbouaghi)*. Mémoire de magister, Université L'arbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, 2009.
- [53] Yagub, M.T.; Sen, T.K.; Afroze, S.; Ang, H.M. Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014, 209, 172–184.
- [54] Habila S., *Etude De L'impact Du Barrage Beni Haroun sur L'environnement : Effets Eco-Toxicologique*. Mémoire de magister, Université De Jijel., 2008
- [55] Cherraye Ridha « Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant) » mémoire master académique

- [56] H. Maiza (2009), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 3, 4.
- [57] A. Boivin (2003), Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36.
- [58] C Cavalier, M. Gibert, Vivien et P.Lamblin, «Détermination des phénols dans les effluents aqueux» Revue des Sciences de l'Eau, 3, 19-28. (1984)., (n.d.).
- [59] Desjardins R (1997), Le traitement des eaux. 2^{ème} édition, Montréal, p 38-48.
- [60] Langmuir, I., 1918. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am.Chem. Soc. 40, 1361-1403. 7
- [61] Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem. 57, 385–471.
- [62] Kumar, U, Bandyopadhyay, M (2006), "Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk", Bioresour. Technol., 97, 104–109.
- [63] Sakr, F, Sennaoui, A : Elouardi, M., Tamimi, M., Assabbane, M. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus, J, Mater, Environ, Sci, 2015, vol, 6, n° 2, p, 397-406.
- [64] Dbik, A., El Messaoudi, N., Et Lacherai, A., Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène, J, Mater, Environ, Sci, 2014, vol, 5, n° S2, P, 2510-2514.
- [65] Inas MIHOUBI, Souhila SEBGAG, Application de la méthode du plan d'expériences pour la modélisation du phénomène d'adsorption, Mémoire de Master, Université Ahmed Draïa Adrar, 2020.
- [66] Hannat KATIA , Djamila BELAID, Adsorption du Chrome VI par les microsphères à base de polyether sulfone modifiées par l'Aliquat-336, Mémoire de MASTER, université a. mira – Bejaia, 2017.
- [67] Gálvez, A.R., 2016. Préparation et application de biosorbants activés chimiquement pour l'élimination du plomb des médias aqueux. Thèse de Doctorat. Université de Granada. Espagne.
- [68] Z.Y. Zhonga., Q.Yang, X.M.Li., K. Luo., Y.Liu., G.M.Zeng. Preparation of peanut hullbased activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption, Industrial Crops and Products, 178– 185, 2012.
- [69] J. Liu, Z. Wang, H. Li, C. Hud, P. Raymerb, Q. Huang. Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption Performance, Bioresource Technology, 249, 2018.
- [70] N.Tahira, H.N.Bhattia, M. Iqbalb, S.Noreen, Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption, International Journal of Biological Macromolecules, 210–220, 2017.
- [71] W. Krowiak, R. Szafran, S. Modelski. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, Desalination 126–134, 2011.
- [72] C-S Zhua, L-P.Wanga, W-B.Chena. Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, Journal of Hazardous Materials, 739–746, 1978. [73] Y. Han, X. Cao, X. Ouyang, P.S. Sohi, J. Chen. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution : Effects of production conditions and particle size, Chemosphere, 336-341, 2016.
- [74] S-W. Liao, C-I. Lin, L-H.Wang, Kinetic study on lead (II) ion removal by adsorption onto peanut hull ash, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 166– 172, 2011. [75] X. Tao and L. Xiaoqin, Peanut Shell Activated Carbon : characterization, surface modification

and adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution, Chinese Journal of Chemical Engineering, 401-406, 2007.

[76] Rocher. V (2008) , Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie. France

[77] L. Rolland, Propriétés physico-chimiques de capsules d'hydrogel à coeur liquide, ESPCI ParisTech, 2013.

[78] G.A.P. Juárez, M. Spasojevic, M.M. Faas, P. de Vos, Immunological and technical considerations in application of alginate-based microencapsulation systems, *Frontiers in bioengineering and biotechnology* 2(2014).

[79] Rehm. B.H.A (2009), *Alginates : Biology and Applications*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 13.

[80] Aichour. A (2019), Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate : application à l'élimination des colorants du milieu aqueux. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas, STIF. 1, 11, 12, 13 et 26 p.

[81] 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.

[82] Kuhbeck. D, Mayr. J, Haring. M, Hofmann. M, Quignard. F et Diaz. D. D (2015) (Evaluation of the nitroaldol reaction in the presence of metal ion-crosslinked alginates) *New J Chem*, 2306–2315.

[83] M. Miyake, Y. Kimura, T. Ohashi et M. Matsuda (2008). *Microporous and Mesoporous Materials* 112(1-3): 170-177.

[84] X. Hou, X. Wang, B. Gao et J. Yang (2008). *Carbohydrate Polymers* 72(2) ;248-254.

[85] W. W. Yang, G. S. Luo et X. C. Gong (2005). *Separation and Purification Technology* 43(2): 175-182.

[86] Edwin Makhado and Mpitloane Joseph Hato ; Preparation and Characterization of Sodium Alginate-Based Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes Hydrogel Nanocomposite and its Adsorption Behaviour for Methylene Blue Dye ; *Frontiers in Chemistry* ,. Volume 9 | Article 576913 ; doi: 10.3389/fchem.2021.576913 Volume 9 | Article 576913

[87] Mall, I.D., Srivastava, V.C., Kumar, G.V.A., & Mishra, I.M. (2006). Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278, 175– 187.

[88] Francis Rouessac.,« Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5^{ème} edition DUNOD, PARIS (2000), p165-191.

[89] A.M.K. and A.I. Ahmad Aziz, Zahid Ali Ghazi, Muhammad Saeed, Mohammad Ilyas, Rashid Ahmade, A Comparative Study for the Removal of Cr (VI) from Synthetic Solution Using Natural Biosorbents, *Rsc.Li/Njc*. (2017) 10799–10807. doi:10.1039/C7NJ02026K

[90] Formulation and Evaluation of Floating Alginate Beads of Diclofenac Sodium Mohammad Abu Taher Rasel and Moynul Hasan Department of Pharmacy, Dhaka International University, Banani, Dhaka-1213, Bangladesh.

[91] G. Kamel, Adsorption Des Co₂ Sur Montmorillonite Et Matériaux Mesoporeux De Type Mcm-48 Modifiés Par Dendrimers, These Dr. L'UNIVERSITÉ D'oran. (2016).

[92] C.S. Zhu, L.P. Wang, W. bin Chen, Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 739–746. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.085.

- [93] R. Gong, Y. Sun, J. Chen, H. Liu, C. Yang, Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dye. Pigment.* 67 (2005) 175–181. doi:10.1016/j.dyepig.2004.12.003.
- [94] Thakur, S., Pandey, S., Arotiba, O.A., 2016. Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue. *Carbohydr. Polym.* 153, 34–46.
- [95] Mlle YAHIAOUI Nouara, “Etude de l'adsorption des composés phenoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif” Mémoire de Magister, Faculté des sciences, Département de chimie, Université Mouloud Mammeri- Tizi Ouazou-, 2012.
- [96] Chelouche Salim, “Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS” Pour obtention du Diplôme de Magister, Faculté de Technologie, Département d'Electronique, Université Ferhat Abbas-Setif, 2012.
- [97] Kah-Tong Chan, Siew-Teng Ong, Sie-Tiong Ha, Adsorptive removal of Congo Red dye from its aqueous solutions by tetraethylenepentamine modified peanut husks composite beads ; *Desalination and Water Treatment* 317 (2024) 100060 ; <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100060>
- [98] Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K., 2009. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazard. Mater.* 161, 387-395.
- [99] Roosta, M., Ghaedi, M., Shokri, N., Daneshfar, A., Sahraei, R., & Asghari, A. Optimization of the coBMined ultrasonic assisted/adsorption method for the removal of malachite green by gold nanoparticles loaded on activated carbon: Experimental design. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 55–65 (2014);
- [100] Oveisi, M., Asli, M. A., & Mahmoodi, N. M. MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. *Journal of Hazardous Materials*, 347, 123–140 (2018)
- [101] Khan MI, Akhtar S, Zafar S, Shaheen A, Khan MA, Luque R, et al. Removal of Congo Red from aqueous solution by anion exchange meBMrane (EBTAC): Adsorption kinetics and thermodynamics. *Materials* 2015;8:4147–61. <https://doi.org/10.3390/ma8074147>. [102] Foroughi-Dahr M, Abolghasemi H, Esmaili M, Shojamoradi A, Fatoorehchi H. Adsorption characteristics of Congo Red from aqueous solution onto tea waste. *Chem Eng Commun* 2015;202:181–93. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.836633>.
- [103] W.T. Tsai, Y.M. Chang, C.W. Lai, C.C. Lo ; Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth ; *Applied Clay Science* 29 (2005) 149 – 154 ; <https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.10.004>.
- [104] Kannan, N., Sundaram, M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study, *Dyes Pigments*, 51, 25-40 [105] Bliefert, C., & Perraud, R. (2007). *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*. De Boeck Supérieur
- [106] Y. S. Ho, G. McKay," Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat", *Adsorption Science & Technology*, Vol.20,No.8,pp. 797-813,(2002).
- [107] Arunima S, Bhattacharyya KG (2005) Utilization of biosorbent based on *Azadirachta Indica* (Neem) leaves for removal of water-soluble dyes. *Chem. Technol.*, (12):285-295.

- [108] Mittal A, Kurup L, Gupta VK, (2005) Use of waste materials bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of Amaranth from aqueous solutions. J. Hazard.Mater., 117:171–178.
- [109] Gupta, VK, Jain, R, Malathi, S, Nayak, A (2010) Adsorption–desorption studies of indigocarmine from industrial effluents by using deoiled mustard and its comparison with charcoal. J. Colloid Interface Sci. 348(2):628–633.

Annexe I.1

I. Etablissement de courbe d'étalonnage.

Tableau 1 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de BM.

C (mg/l)	2	4	6	8	10
Abs	0.251	0.406	0.582	0.743	0.917

Annexe II.1

I.1. Résultats de la cinétique d'élimination de colorant BM.

Tableau1 : Résultat de la cinétique d'adsorption du BM sur les billes AL/CR.

t (min)	10	20	30	40	60	120	180
Abs	0.94	0.451	0.341	0.307	0.256	0.250	0.250
Ce (mg/l)	10.373	4.482	3.157	2.747	2.133	2.060	2.060
Qe (mg/g)	0.77	1.241	1.347	1.38	1.438	1.435	1.435
P%	48.14	77.59	84.22	86.27	89.34	89.70	89.70

II. Les paramètres influençant sur l'adsorption

II.1. Influence de la concentration initiale sur l'élimination de colorant

Tableau 1 : L'effet de la concentration sur l'adsorption de BM ($C_0=10\text{mg/l}$).

t (min)	10	20	30	40	60	120	180
Abs	0.508	0.263	0.202	0.174	0.136	0.122	0.112
Ce (mg/l)	5.169	2.217	1.482	1.145	0.687	0.518	0.398
Qe (mg/g)	0.386	0.623	0.681	0.708	0.745	0.759	0.768
P%	48.31	77.83	85.18	88.55	93.13	94.82	96.02

Tableau 2 : L'effet de la concentration sur l'adsorption de BM ($C_0=20\text{mg/l}$).

t (min)	10	20	30	40	60	120	180
Abs	0.94	0.451	0.341	0.307	0.256	0.250	0.250
$C_e(\text{mg/l})$	10.373	4.482	3.157	2.747	2.133	2.060	2.060
$Q_e(\text{mg/g})$	0.77	1.241	1.347	1.38	1.438	1.435	1.435
P%	48.14	77.59	84.22	86.27	89.34	89.70	89.70

Tableau 3 : L'effet de la concentration sur l'adsorption de BM ($C_0=30\text{mg/l}$).

t (min)	10	20	30	40	60	120	180
Abs	1.595	0.740	0.533	0.442	0.367	0.329	0.340
$C_e(\text{mg/l})$	18.265	7.964	5.470	4.373	3.470	3.012	3.145
$Q_e(\text{mg/g})$	0.939	1.763	1.962	2.050	2.122	2.159	2.148
P%	39.12	73.45	81.77	85.42	88.43	89.96	89.52

II.2. Influence de la masse sur les rendements d'élimination des colorants

Tableau 1 : L'effet de la masse sur les rendements d'élimination de BM.

m (g)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.45	0.5
Abs	0.265	0.260	0.197	0.175	0.174	0.169
$C_e(\text{mg/l})$	2.241	2.181	1.422	1.157	1.145	1.084
$Q_e(\text{mg/g})$	3.552	1.782	1.239	0.942	0.838	0.757
P%	88.8	89.1	92.89	94.22	94.28	94.58

II. 3. Influence de pH sur les rendements d'élimination des colorants

Tableau 1 : L'effet du PH sur les rendements d'élimination de BM.

PH	3	4	6.5	9	10	12
Abs	0.377	0.249	0.182	0.160	0.156	0.151
C_{ef} (mg/l)	3.59	2.048	1.241	0.976	0.928	0.867
C_{em} (mg/l)	17.95	10.24	6.205	4.88	4.639	4.335
Q_e (mg/g)	0.164	0.781	1.104	1.21	1.229	1.253
P%	10.25	48.8	68.98	75.6	76.82	78.33

II.4. Influence de température sur les rendements d'élimination des colorants

Tableau 1 : L'effet de la température sur les rendements d'élimination de BM.

T (C°)	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.291	0.304	0.297	0.27	0.226	0.182	0.165	0.156
C_e (mg/l)	2.554	2.711	2.627	2.301	1.771	1.241	1.036	0.928
Q_e (mg/g)	1.396	1.383	1.39	1.416	1.458	1.501	1.517	1.526
P%	87.23	86.45	86.87	88.50	91.15	93.80	94.82	95.36

Annexe II.2

I. Les valeurs des Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour AL/CR

Tableau 1 : Valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption de BM.

C_0	5	10	15	20	26	35	40	45	50
Abs	0.115	0.147	0.182	0.237	0.296	0.352	0.403	0.511	0.670
C_e	0.434	0.819	1.241	1.904	2.615	3.289	3.904	5.205	7.121
Q_e	0.365	0.735	1.101	1.448	1.871	2.537	2.888	3.238	3.430
$1/C_e$	2.306	1.221	0.806	0.525	0.383	0.304	0.256	0.192	0.140
$1/Q_e$	2.738	1.362	0.909	0.691	0.535	0.394	0.346	0.309	0.292
$\ln C_e$	-0.835	-0.199	0.216	0.644	0.961	1.191	1.362	1.650	1.963
$\ln Q_e$	-1.007	-0.309	0.096	0.361	0.787	0.931	1.061	1.175	1.233

Résumé: Cette étude a révélé la synthèse des billes composites à base d'alginate de sodium/coque d'arachide pouvait servir comme bioadsorbant écologique et économique pour l'élimination du colorant bleu de méthylène (BM) des solutions aqueuses. Les billes composites élaborées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, le taux de gonflement et le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) ont été également mesurés. Dans des études d'adsorption, divers paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale de colorant, le pH, la dose de l'adsorbant et la température ont été inclus afin d'étudier leur influence sur le processus d'adsorption. Les données expérimentales se sont avérées conformes au modèle cinétique du pseudo-premier ordre et au modèle isotherme de Freundlich et Langmuir. L'étude thermodynamique a confirmé que le processus d'adsorption est spontané et de nature endothermique.

Mots-clés : Adsorption ; alginate ; Bleu de méthylène ; coque d'arachide ; isotherme.

Abstract: This study revealed the synthesis of sodium alginate/peanut shell composite beads could serve as an environmentally friendly and economical bioadsorbent for the removal of methylene blue (MB) dye from aqueous solutions.. The developed composite beads were characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. Swelling ratio and pH at the point of zero charge (pH_{PZC}) were also measured. Adsorption studies included various parameters such as contact time, initial dye concentration, pH, adsorbent dose, and temperature to investigate their influence on the adsorption process. Experimental data were found to be consistent with the pseudo-first-order kinetic model and the Freundlich-Langmuir isotherm model. Thermodynamic studies confirmed that the adsorption process is spontaneous and endothermic in nature.

Keywords: Adsorption; Alginate; Methylene Blue; Peanut shell; isotherm

ملخص: كشفت هذه الدراسة أن تخليق حبيبات مُركبة مصنوعة من ألجينات الصوديوم وقشر الفول السوداني ,يمكن أن يكون بمثابة bioadsorbant حيوية صديقة للبيئة واقتصادية لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق (BM) من المحاليل المائية. تم توصيف حبيبات المركبات المطورة باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، وحيود الأشعة السينية، والمجهر الإلكتروني الماسح. كما تم قياس le taux de gonflement ودرجة الحموضة عند نقطة انعدام الشحنة (pH_{PZC}) في دراسات الامتزاز، تم تضمين معايير مختلفة مثل زمن التلامس، وتركيز الصبغة الأولي، ودرجة الحموضة، و كتلة الممتز، ودرجة الحرارة لدراسة تأثيرها على عملية الامتزاز. وُجد أن البيانات التجريبية تتوافق مع نموذج الحركة شبه الأول ونموذج تساوي الحرارة فرويندليش-لانغموير. وأكدت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز تلقائية وذات طبيعة ماصة للحرارة .

الكلمات المفتاحية: الادمصاص ؛ ألجينات؛ أزرق الميثيلين؛ قشرة الفول السوداني؛ خط تساوي الحرارة .