

République algérienne démocratique et populaire
Ministre de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Ibn Khaldoun –TIARET-
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Sciences de la Nature et la Vie



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master
académique

Option: Biotechnologie Microbienne

Présenté par :

CHENNA Naima

***Elaboration de biomatériaux encapsulés (boue de
STEP-alginate) : Application pour la biosorption
d'un colorant***

Date de soutenance : 13-07-2021

Devant un Jury composé de :

Président : Mr. S. KADI

Promoteur : Mme. S. RAIS

Co-promoteur : Mr. M. SASSI

Examineur : Mr. K. Fetouhi

Année universitaire : 2020 – 2021

Remerciements

Je dois tout d'abord remercier et me prosterner devant ALLAH, Dieu le tout Puissant, qui m'aide et m'offre tout ce que j'ai aujourd'hui.

Je voudrais offrir mes sincères remerciements à certaines personnes sans qui je n'aurais pu mener bien ce projet.

En premier lieu, je désire remercier mes directeurs de thèse, Madame Rais Sanaa et Monsieur Le Professeur Sassi Mohamed, pour ses expériences, ses précieux conseils et le soutien exceptionnel qu'il m'a offert. Je le remercie également pour leur accueil chaleureux à chaque fois que j'ai sollicité leur aide, ainsi que ses infinis encouragements.

Monsieur Kadi Samir, m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici mes sentiments de respect.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur Fetouhi Khaled, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

La réalisation de ce travail n'aurait pu aboutir sans l'accueil de Madame Benaraba Rachida directrice du laboratoire d'Amélioration et Valorisation des Productions animales locales, que je tiens aussi à remercier.

Je tiens également à remercier plus particulièrement, Madame Abdellah Fatima, pour ses conseils et pour toutes les heures qu'elle a consacrées à me diriger. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect. J'ai extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à toutes les personnes que j'ai rencontrées durant mon master en particulier Monsieur Ali-Nehari Abdelkader et Madame Mekhloufi Shakra et Mademoiselle Ayad Noura.

Je voudrais exprimer à toute l'équipe de l'école Tourak Mohamed –Faidja ma profonde reconnaissance pour leur réconfort dans les moments de doutes et de découragements.

Un énorme merci à tous mes professeurs de m'avoir formé, enseigné et appris durant mes années de master.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut ...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,

l'amour, le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que ...

Je dédie cette thèse

A mes chers parents,

A mes chères sœurs,

A mon neveu Cheikh Ahmed,

A mes amies et mes élèves,

A tous ceux qui me sont chers.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclature

Introduction générale.....1

Chapitre I : Matériels et méthodes

I-1. Objectif de travail.....	4
I -2. Date et lieu de travail.....	4
I -3. Matériels utilisés.....	4
I -3-1. Appareillage.....	4
I -3-2. Verrerie.....	5
I -3-3. Réactifs.....	5
I-3-4. Boues d'épuration.....	5
I -3-5. Alginate.....	6
I -3-5-1. Structure chimique de l'alginate.....	6
I -3-5-2. Propriétés physico-chimiques de l'alginate.....	7
I -3-6. Crystal Violet.....	8
I -3-7. Chlorure de calcium.....	10
I -3-8. Chlorure de calcium et l'encapsulation.....	10
I -4. Méthodes de caractérisation des biosorbants.....	11
I -4-1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	11
I -4-2. Diffraction des rayons X (DRX).....	11
I -5. Méthodes instrumentales d'analyses.....	12
I -5-1. pH-métrie.....	12

I -5-2. Spectrophotométrie UV/Visible.....	12
I -5-2-1. Loi de Beer-Lambert.....	12
I -6. Protocole expérimental.....	13
I -7. Méthodologie expérimentale.....	15
I -7-1. Préparation des biosorbants.....	15
I -7-1-1. Traitement des biosorbants.....	15
I -7-1-2. Préparation des biosorbants encapsulés.....	15
I -7-1-2-1. Encapsulation.....	15
I -7-1-2-2. Préparation des billes composites de boue-alginate.....	15
I -7-2. Préparation de la solution mère du colorant.....	16
I -7-3. Paramètres influençant l'adsorption.....	16
I -7-3-1. Rapport Solide/liquide (S/L).....	16
I -7-3-2. Effet du pH.....	16
I -7-3-3. Etude cinétique (temps de contact).....	17
I -7-3-4. Effet de la concentration.....	18
I -7-3-5. Influence de la température.....	18

Chapitre II : Résultats et discussion

II-1. Préparation de l'adsorbant encapsulée.....	20
II-2. Caractérisation des adsorbants.....	20
II-2-1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR).....	20
II-2-2. Diffraction des rayons X (DRX).....	22
II-3. Fixation de la longueur d'onde spécifique.....	23
II-4. Courbe d'étalonnage.....	23
II.5. Paramètres influençant l'adsorption.....	24
II-5-1. Rapport solide/liquide.....	24
II-5-2. Effet de pH.....	25
II-5-3. Variation de pH final en fonction de pH initial.....	26
II-5-4. Temps de contact.....	27
II-5-4-1. Rendement d'élimination du VG.....	28

II-6. Etude de la cinétique.....	29
II-6-1. Modèle de pseudo-premier-ordre (PPO).....	30
II-6-2. Modèle pseudo-second-ordre (PSO).....	32
II-7. Processus de diffusion.....	33
II-7-1. Processus de diffusion externe.....	34
II-7-2. Processus de diffusion intra-particulaire.....	35
II-8. Isotherme d'adsorption.....	37
II-8-1. Classification des isothermes d'adsorption.....	37
II-8-1-1. Isotherme de type S.....	37
II-8-1-2. Isotherme de type L.....	37
II-8-1-3. Isotherme de type H.....	37
II-8-1-4. Isotherme de type C.....	37
II-9. Modélisation des isothermes.....	39
II-9-1. Isotherme de Langmuir.....	39
II-9-2. Isotherme de Freundlich.....	44
II-10. Etude thermodynamique (effet de la température).....	50
II-11. Mécanisme d'adsorption du VG.....	53
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	55

Références bibliographiques

Résumé

Listes des figures

Chapitre I :

Figure I -1 : Représentation de la structure chimique de l'alginate. (a) la conformation de β -D-mannuronique acide (M) et la conformation de α -L-guluronique acide (G). (b) la composition des blocs de l'alginate avec G-bloque, M-bloque, et MG-bloques	7
Figure I-2 : Gélification de l'alginate par les ions calcium et le modèle en boîte à œufs	10
Figure I-3 : Organigramme récapitulatif de la préparation des biosorbants.....	13
Figure I-4 : Organigramme récapitulatif de la démarche expérimentale	14

Chapitre II :

Figure II-1 : Photos de billes composite alginate/boue. (a) billes alginate/boue à l'état humide après la gélification par le CaCl_2 . (b) billes alginate/boue à l'état humide après séchage.....	20
Figure II-2 : Spectres IFTR des boues avant l'encapsulation par l'alginate (a) et après l'encapsulation (b).....	21
Figure II-3 : Spectres DRX de la boue brute (a) et de la boue encapsulée (b).....	22
Figure II-4 : Evolution de l'absorbance du VG en fonction de la longueur d'onde.....	23
Figure II-5 : Courbe d'étalonnage du VG.....	24
Figure II-6 : Influence du rapport S/L sur l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).....	24
Figure II-7 : Effet de pH sur l'adsorption du VG par la boue brute et par la boue encapsulée.....	25
Figure II-8 : Variation du pH après l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).....	26
Figure II-9 : Effet de temps de contact sur l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).....	27
Figure II-10 : Rendement d'élimination du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).....	28

Figure II-11 : Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).....	31
Figure II-12 : Modèle cinétique de « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).....	32
Figure II-13 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).....	34
Figure II-14 : Représentation de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du VG par la boue brute et par la boue encapsulée.....	36
Figure II-15 : Isothermes d'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE) à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C.....	38
Figure II-16 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues brutes à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C.....	40
Figure II-17 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues encapsulées à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C.....	41
Figure II-18 : Représentation graphique de facteur de séparation R_L du VG adsorbé à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).....	43
Figure II-19 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du VG à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C par la boue brute (B).....	45
Figure II-20 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du VG à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C par la boue encapsulée (BE).....	46
Figure II-21 : Effet de la température sur l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).....	51

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I -1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Crystal violet.....9

Chapitre II :

Tableau II-1 : Quantité maximale adsorbée du VG à pH 7, 9 et 11.....26

Tableau II-2 : Quantités adsorbées du VG à l'équilibre par la boue brute et par la boue encapsulée.....28

Tableau II-3 : Valeurs maximales d'élimination du VG par la boue brute et la boue encapsulée.....29

Tableau II-4 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier-ordre du VG.....31

Tableau II-5 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-second-ordre du VG.....33

Tableau II-6 : Constantes cinétiques du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du VG.....35

Tableau II-7 : Constantes cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du VG.....36

Tableau II-8 : Valeurs maximales de la capacité d'adsorption du VG à l'équilibre à 20°C et à 40°C.....38

Tableau II-9 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir du VG.....41

Tableau II-10 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich du VG.....46

Tableau II-11 : Valeurs d'isotherme pour l'adsorption de VG sur différents adsorbants.....48

Tableau II-12 : Paramètres du modèle Langmuir-Freundlich du VG.....49

Tableau II-13 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du VG.....51

NOMENCLATURE

Liste des symboles

ATR	Réflectance totale atténuée.
B	Boue brute.
BE	Boue encapsulée.
CaCl ₂	Chlorure de calcium.
Ce	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre, (mg/l).
C ₀	Concentration initiale de l'adsorbat, (mg/l).
CEN	Comité Européen de Normalisation.
cm	Centimètre.
DO	Densité optique.
DRX	Diffraction par rayon X.
ERM	Erreurs relatives moyennes (%).
IFTR	Infrarouge à transformée de Fourier.
g	Gramme.
HCl	Acide chlorhydrique.
h	Heure.
k ₁	Constante de vitesse de pseudo-premier-ordre, (min ⁻¹).
k ₂	Constante de vitesse de pseudo-second-ordre, (min ⁻¹).
K _d	Coefficient de distribution.
K _F	Constante de l'équilibre d'adsorption selon Freundlich.
K _L	Constante de l'équilibre d'adsorption selon Langmuir.
Kbr	Bromure de potassium.
l	Épaisseur de la solution traversée par la lumière en (cm).
m	Masse de l'adsorbat en (mg).
min	Minute.
ml	Millilitre.

mg	milligramme.
n	Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.
nm	nanomètre.
N	Normalité.
NaOH	L'hydroxyde de sodium.
ONA	L'Office National de l'Assainissement.
pH	Potentiel hydrogène.
P.A.D.E	Portail Algérien des Energies Renouvelables.
Qe	Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).
Qm	Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) en (mg/g).
Qt	Quantité adsorbée à l'instant « t » en (mg/g).
R ²	Coefficient de détermination (%).
R	Constante des gaz parfaits (8,314 KJ/mol).
R _L	Facteur de séparation.
R (S/L)	Rapport solide/liquide.
STEP	Station d'Épuration des eaux polluées.
T	Température.
t	Temps.
trs	Tours.
V	Volume de la solution.
VG	Violet de gentiane.
UV-Vis	Spectrophotomètre UV-Visible.
µm	micromètre.
ΔG°	Energie libre (kJ.mol ⁻¹).
ΔH	Enthalpie (J/mol.k)
ΔS	Entropie (J/mol).

Symboles Grecques

λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X.
I_0	Intensité de la lumière incidente.
I	Intensité de la lumière transmîtes.
T	Transmittance.
ε	Coefficient d'adsorption d'extinction molaire, ($\text{dm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
A	Absorbance ou densité optique.

Introduction
générale

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques puisqu'il touche plusieurs secteurs vitaux de la société (**Mehennaoui et Tafat, 2018**).

La question de l'eau, problématique récurrente, est l'une des plus stratégiques de notre temps et des difficiles parce qu'elle est associée à la vie et qu'elle n'est pas le produit de l'homme (**Meroufel, 2015**).

De ce fait, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Elle suscite actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations,) (**Meroufel, 2015**).

L'eau est une substance unique parce qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement en permettant au polluant de s'infiltrer (par le processus de sédimentation) ou de se détruire, en diluant les polluants au point qu'ils aient des concentrations qui ne sont pas nuisibles. Cependant, ce processus naturel prend du temps et devient très difficile lorsqu'il y a une quantité importante de polluants qui sont ajoutés à l'eau (**Aichour, 2019**).

Dans le cadre de l'industrie le secteur du textile représente l'un des consommateurs majeurs de l'eau, l'industrie du textile génère d'énormes quantités de rejets liquides très polluants qui menacent un environnement de plus en plus fragilisé par la surindustrialisation (**Petricic et al., 2007**).

D'après les données fournies par le ministre de l'aménagement du territoire et de l'environnement et publiées par le CAR/PP, la consommation annuelle de l'industrie textile algérienne est de 40,12 tonnes de pigments et de colorants (**CAR/PP, 2002**).

Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur (**Benmansour et al., 2011**).

Pour remédier à ce problème, il existe différents procédés d'élimination des polluants, chacun de ces procédés a ses avantages et ses inconvénients, mais les majeurs inconvénients les plus communs est leurs coût élevé ainsi que l'utilisation d'additifs persistants qui peuvent polluer l'eau traitée de nouveau (**Baccar Ep Yangui et al., 2014**).

La nouvelle méthode d'élimination des colorants textiles en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle, caractérisés par leur capacités d'adsorption, une importante surface spécifique ainsi leur abondance dans la nature (**Lefki, 2017**).

Dans le présent travail, nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant violet de gentiane par les boues activées. Ces résidus issus des traitements biologiques et qui sont donc riches en microorganismes. Les boues sont considérées comme de bons biosorbants pour l'élimination des micropolluants. En effet, la diversité des microorganismes constituant la boue ainsi que les différents polymères (polysaccharides, acides, protéines, ...) contribuent à l'élimination des polluants grâce à des procédés surtout passifs (adsorption physique, échange ionique, complexations, précipitation) par l'intermédiaire d'interactions physiques et chimiques (**Sassi, 2011**).

L'objectif de cette étude consiste à la valorisation des boues de stations d'épuration et les encapsuler par l'alginate pour éliminer le colorant de violet de gentiane.

Nous avons réalisé au niveau du laboratoire, le traitement d'une eau distillée polluée artificiellement par le violet de gentiane, au moyen d'une boue de STEP brute et une boue de STEP encapsulé par l'alginate.

L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la température, le pH et la masse de biosorbant seront exposés, ainsi que des principales caractéristiques physicochimiques des boues encapsulées, les modélisations de cinétique et isotherme seront aussi étudiées.

Notre travail est agencé en deux parties :

La première partie : qui est appelé « Matériels et méthodes », présente l'ensemble des moyens mis en œuvre et décrit les méthodes de travail au laboratoire pour réaliser le travail.

La deuxième partie : qui est appelée « Résultats et discussion », est consacré aux résultats et discussions sur l'élimination du violet de gentiane par le procédé de biosorption.

Enfin, l'étude est terminée par une conclusion générale.

Chapitre I

Matériels et méthodes

I-1. Objectif de travail :

L'objectif principal de notre étude est d'évaluer la capacité d'adsorption des boues issues de la STEP de Tiaret vis-à-vis le colorant de violet de gentiane (VG), afin de comprendre les phénomènes comme la gélification, l'encapsulation et l'adsorption, on s'intéresse particulièrement à l'évaluation des activités biologiques du complexe « boue-alginate » en forme de bille.

Cette étude sera réalisée, en examinant l'effet de plusieurs facteurs comme la température, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et le pH, sur le pouvoir dépolluant du matériau utilisé.

Les résultats obtenus seront traités en appliquant quelques modèles d'équilibre et de cinétique.

I -2. Date et lieu de travail :

Notre travail a été réalisé au sein de Laboratoire d'Amélioration et Valorisation des Productions animales locales de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret durant la période 31 janvier au 31 mars 2021.

I -3. Matériels utilisés :**I -3-1. Appareillage :**

- Agitateur (Ika Labor Technic)
- Bain marie
- Balance analytique (OHAUS)
- Centrifugeuse (Sigma) 20000 trs/min
- Minuterie
- pH mètre (OHAUS)
- Réfrigérateur (Philips)
- Spectrophotomètre (UV-1202)
- Spectroscopie infrarouge (SHIMADZU) FTIR-8400S
- Appareil de DRX RIGAKU (MiniFlex600)

I -3-2. Verrerie :

- Béchers
- Broyeur (mortier et pilon)
- Entonnoirs
- Eprouvettes graduées
- Erlenmeyers
- Flacons
- Micropipettes
- Pipettes graduées
- Spatule
- Tamis (150 – 250 μ m)
- Tubes à essais

I -3-3. Réactifs :

- Violet de gentiane
- Eau distillée
- Acide chlorhydrique (HCl : 0,1N)
- Hydroxyde de sodium (NaOH : 0,1N)
- Boues de STEP
- Alginate
- Chlorure de calcium (CaCl₂)

I-3-4. Boues d'épuration :

La Comité Européen de Normalisation (CEN) définit la boue comme « un mélange d'eau et de matières solides, séparé par des procédés naturels ou artificiels des divers types d'eau qui le contiennent ». Les traitements des eaux domestiques ou industrielles dans les stations des eaux usées domestiques ou industrielles dans les stations d'épuration, résultent d'une production d'eau épurée que l'on rejette dans le milieu naturel, et des quantités importantes d'un résidu principal : des boues résiduelles. La composition des boues est différente, selon le

type des effluents traités, soit les eaux usées domestiques, agro-alimentaires ou industrielles. Ces boues sont constituées de matières inertes, d'azote, de phosphore et de matières organiques (**Jarde, 2002 cité par Ait Mahamed-Mouhoubi, 2018**).

En Algérie, d'après l'office national de l'assainissement (ONA), 60% de boues résiduairees sont mis en décharge, 25% en agriculture et 15% sont stockées. Selon les chiffres du ministre en ressource en eau, les 165 STEP produisent actuellement 250000 tonnes de boues annuellement avec des prévisions de 400000 en 2020 ; ces données nous à penser à leur valorisation (**P.A.D.E, 2015 cité par Ait Mahamed-Mouhoubi, 2018**).

Les boues après leurs traitements sont éliminées, soit par l'incinération, la mise en décharge ou par épandage. Il existe d'autres méthodes pour minimiser leurs volumes, et sont généralement de types thermodynamiques et regroupent notamment la pyrolyse, la gazéification et l'oxydation par voie humide (**Jarde, 2002 cité par Ait Mahamed-Mouhoubi, 2018**).

Les recherches actuelles sont orientés vers le recyclage de boues, pour traiter les différents polluants contenus dans les eaux résiduairees tel que : les métaux lourds, les colorants, les pesticides, etc (**Ait Mahamed-Mouhoubi, 2018**).

I -3-5. 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 (**Rocher, 2008**).

I -3-5-1. Structure chimique de l'alginate :

Les alginates appartiennent aux exopolysachharides. Les alginates sont des copolymères binaires linéaires dont les monomères l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G), sont liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4). Les motifs M et G sont organisés en blocs, formant ainsi des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginates (**Huang et al., 2014**).

Comme présenté sur la figure **I-1**, ces blocs forment des régions homopolymériques de motif M (appelés blocs M), de motif G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG). Une hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement peut permettre séparer ces blocs (**Huang et al., 2014**).

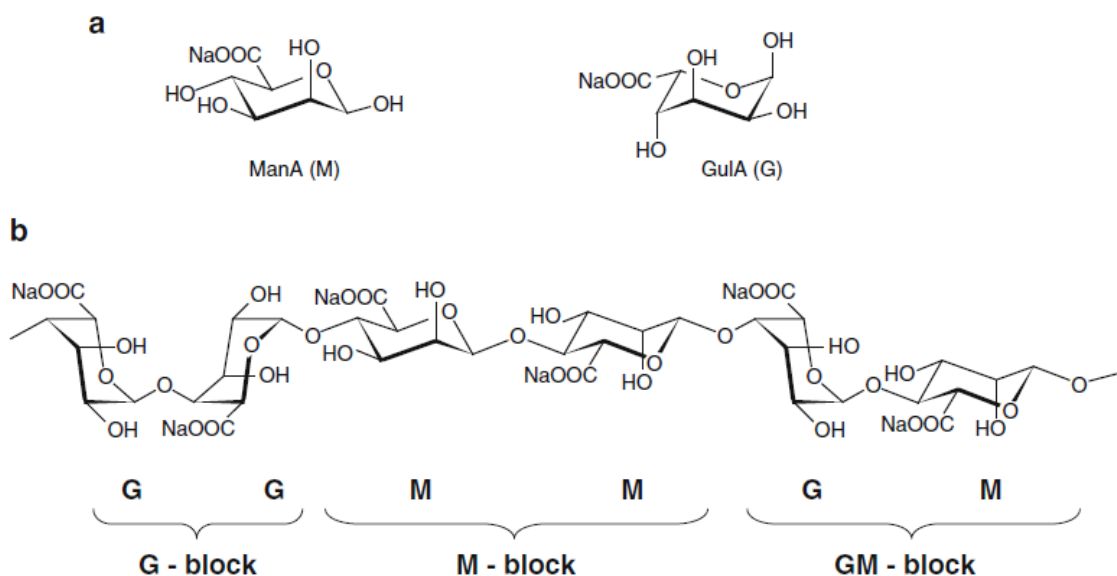


Figure I -1 : Représentation de la structure chimique de l'alginate. (a) la conformation de β -D-mannuronique acide (M) et la conformation de α -L-guluronique acide (G). (b) la composition des blocs de l'alginate avec G-bloque, M-bloque, et MG-bloques (**Rehm, 2009**).

I -3-5-2. 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 (**Rehm, 2009**). L'addition des sels tels que le potassium, le chlorure, défavorisera progressivement la solubilité de la chaîne d'alginate, menant par la suite à la séparation en phase. Cet effet de salage peut être efficacement employé pour le fractionnement des alginates. En outre, la présence des ions pourrait avoir un fort effet (négatif) sur la cinétique de dissolution de l'alginate, puisqu'ils agissent en réduisant la différence du potentiel chimique de l'eau entre particule d'alginate et le liquide environnant (**Aichour, 2019**).

➤ **Gélification :**

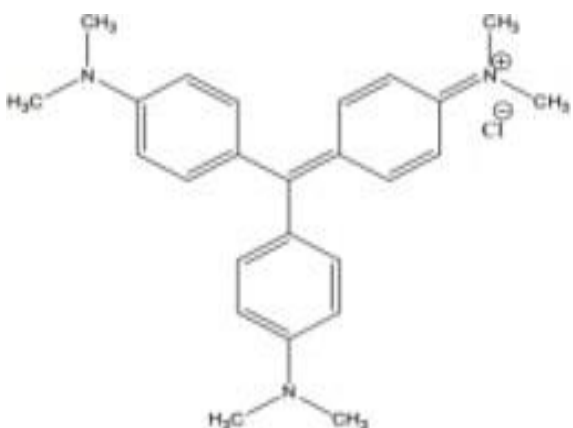
La gélification est un phénomène qui résulte de l'association intermoléculaire. Le rôle des constituants mineurs est essentiel car ils permettent de modifier à la fois les propriétés mécaniques et physiques du gel. Dans le cas des alginates, la gélification conduit à des textures très variées selon le 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 (Ely, 2010).

I-3-6. Crystal Violet :

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

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

Tableau I -1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Crystal violet.

<i>Dénomination</i>	Crystal Violet
	(Mittal et al ., 2010)
<i>Appellation chimique</i>	Chlorure de méthylrosaniline Basic Violet 3
<i>Famille</i>	Colorant basique
<i>Formule brute</i>	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Structure	
	
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	407.98
<i>Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)</i>	4
<i>Point de fusion (°C)</i>	215
<i>Pureté (%)</i>	≥ 90
<i>pH</i>	5.9
<i>λ_{max} (nm)</i>	580

I -3-7. Chlorure de calcium :

C'est un produit anhydre recherché pour ses qualités exothermiques, sa formule chimique est CaCl_2 , il est déliquescent et très soluble dans l'eau. C'est un sel solide à la température ambiante, qui se comporte comme un sel d'halogénure typique, avec notamment une bonne conductivité électrique à l'état liquide et des liaisons chimiques ioniques. Il est notamment utilisé dans des unités de réfrigération, pour le salage des routes par grands froids, ou dans les ciments. Il peut être obtenu directement à partir de la craie, mais il est également produit en grandes quantités comme produit secondaire de réactions mises en œuvre dans le procédé Solvay. C'est un matériau très hygroscopique qui doit être conservé dans des récipients bien fermés (Wikipédia, 2021).

I -3-8. Chlorure de calcium et l'encapsulation :

L'alginate est un polysaccharide chargé négativement, il gélifie en présence d'ions divalents tels que le Ca^{+2} et le Ba^{+2} . La gélification de l'alginate de sodium en présence d'ions divalents se fait selon le modèle de la « boîte à œufs » (Grant *et al.*, 1973 cité par Moustafa, 2007).

Généralement, le sel de cation divalent le plus souvent utilisé pour la gélification de l'alginate est le chlorure de calcium qui est très soluble dans l'eau et qui offre une bonne disponibilité des ions calcium. Il a été montré que 90 % des ions sodium contenus dans une solution d'alginate de sodium peuvent être facilement déplacés par des ions calciques (Seely *et Hart*, 1974 cité par Moustafa, 2007). L'alginate de sodium se transforme alors en alginate de calcium qui gélifie (Moustafa, 2007).

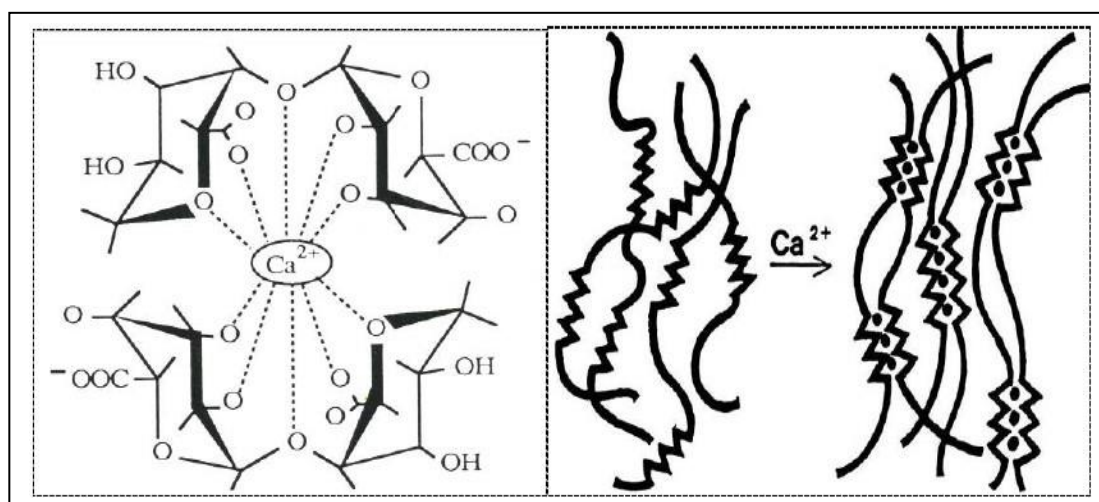


Figure I-2 : Gélification de l'alginate par les ions calcium et le modèle en boîte à œufs (Moustafa, 2007).

I -4. Méthodes de caractérisation des biosorbants :**I -4-1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):**

La spectrométrie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

-Vibrations de valence ou d'élongation.

-Vibrations de déformation angulaire.

De nombreux groupements fonctionnels de molécules organiques présentent ainsi des vibrations caractéristiques, qui correspondent aux bandes d'absorption dans les régions définies du spectre IR. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules (**Boussoum, 2015**).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infrarouge de type SHIMADZU (FTIR-8400S) au laboratoire de Génie Physique de l'université Ibn Khaldoun Tiaret, sur des pastilles de bromure de potassium KBr contenant les argiles. Le spectre obtenu a été enregistré entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

I -4-2. Diffraction des rayons X (DRX) :

C'est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Cette technique est la plus répandue pour l'identification des matériaux argileux (**Zaghouane-Boudiaf, 2011**). Elle permet d'avoir la structure cristalline ou amorphe des échantillons, la pureté et la distance inter lamellaire qui est déterminée par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin selon la loi de Bragg (**Aichour, 2019**).

Les analyses par cette technique ont été effectuées à l'aide d'un appareil RIGAKU (MiniFlex600) au laboratoire de Synthèse et de Catalyse de l'université Ibn Khaldoun Tiaret.

I -5. Méthodes instrumentales d'analyses :**I -5-1. pH-métrie :**

Les mesures de pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre (OHAUS) de laboratoire. L'étalonnage a été effectué à l'aide des solutions tampons.

I -5-2. Spectrophotométrie UV/Visible :

Selon **Koolman et Rohm (2004)**, beaucoup de substances absorbent la lumière dans le domaine visible ou ultraviolet du spectre, on peut utiliser cette propriété pour estimer une concentration. L'importance de l'absorption dépend du type et de la concentration de la substance mais également de la longueur d'onde de la lumière utilisée. C'est pourquoi on utilise la lumière monochromatique, c'est-à-dire de la longueur d'onde définie, que l'on peut isoler à partir de la lumière blanche, à l'aide d'un monochromateur.

I -5-2-1. Loi de Beer-Lambert :

La proportion de la lumière incidente par le milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière. D'après Beer, l'adsorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du milieu.

$$DO = \log(I_0/I) = \epsilon.l.C$$

DO : la densité optique.

I₀ : l'intensité lumineuse incidente.

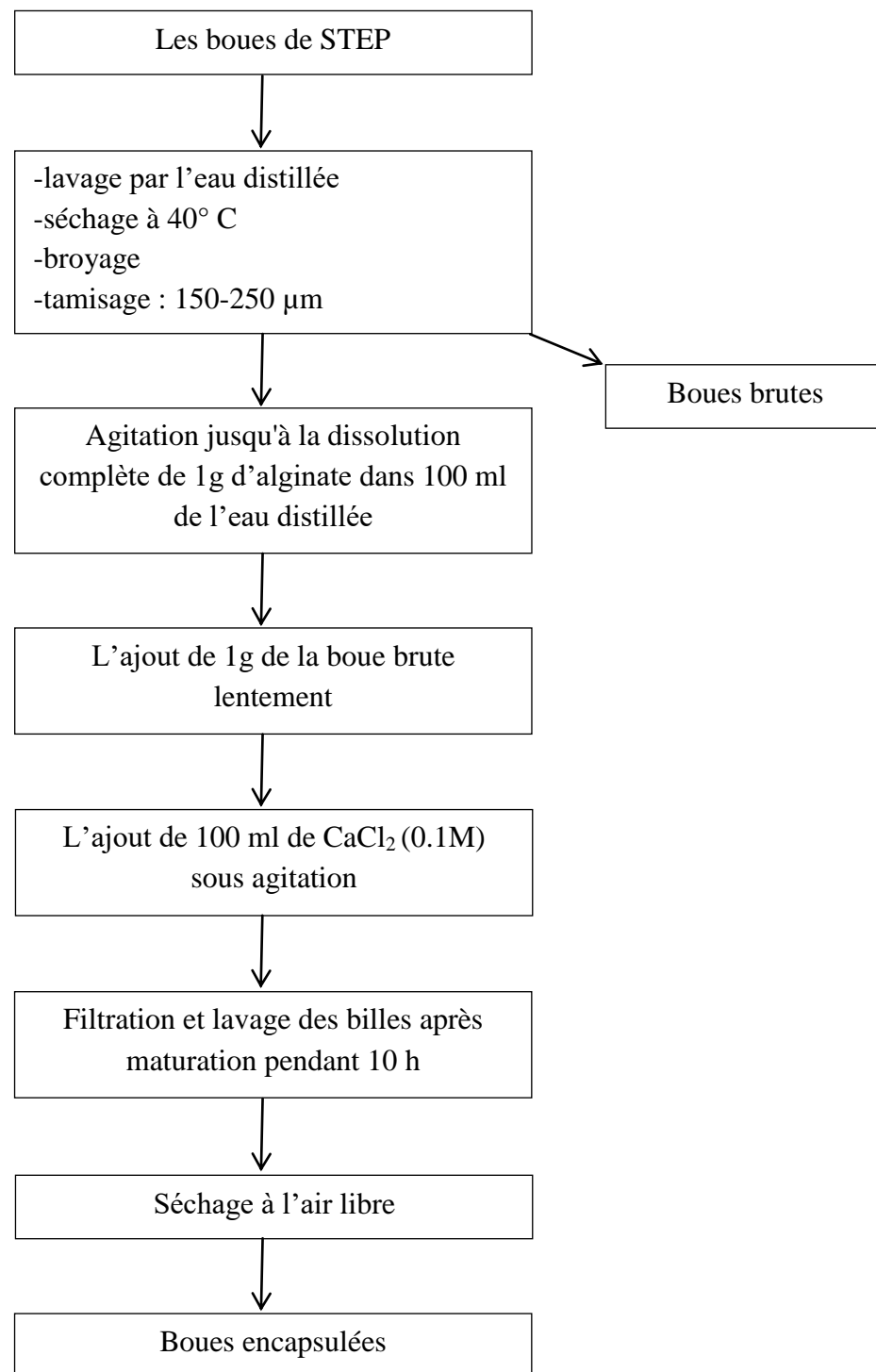
I : l'intensité lumineuse transmise.

ε : le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée a une longueur d'onde donnée en L mol⁻¹ cm.

l : l'épaisseur traversée en cm.

C : concentration de la solution en mol.L⁻¹.

I -6. Protocole expérimental :

**Figure I-3** : Organigramme récapitulatif de la préparation des biosorbants (Aichour, 2019)

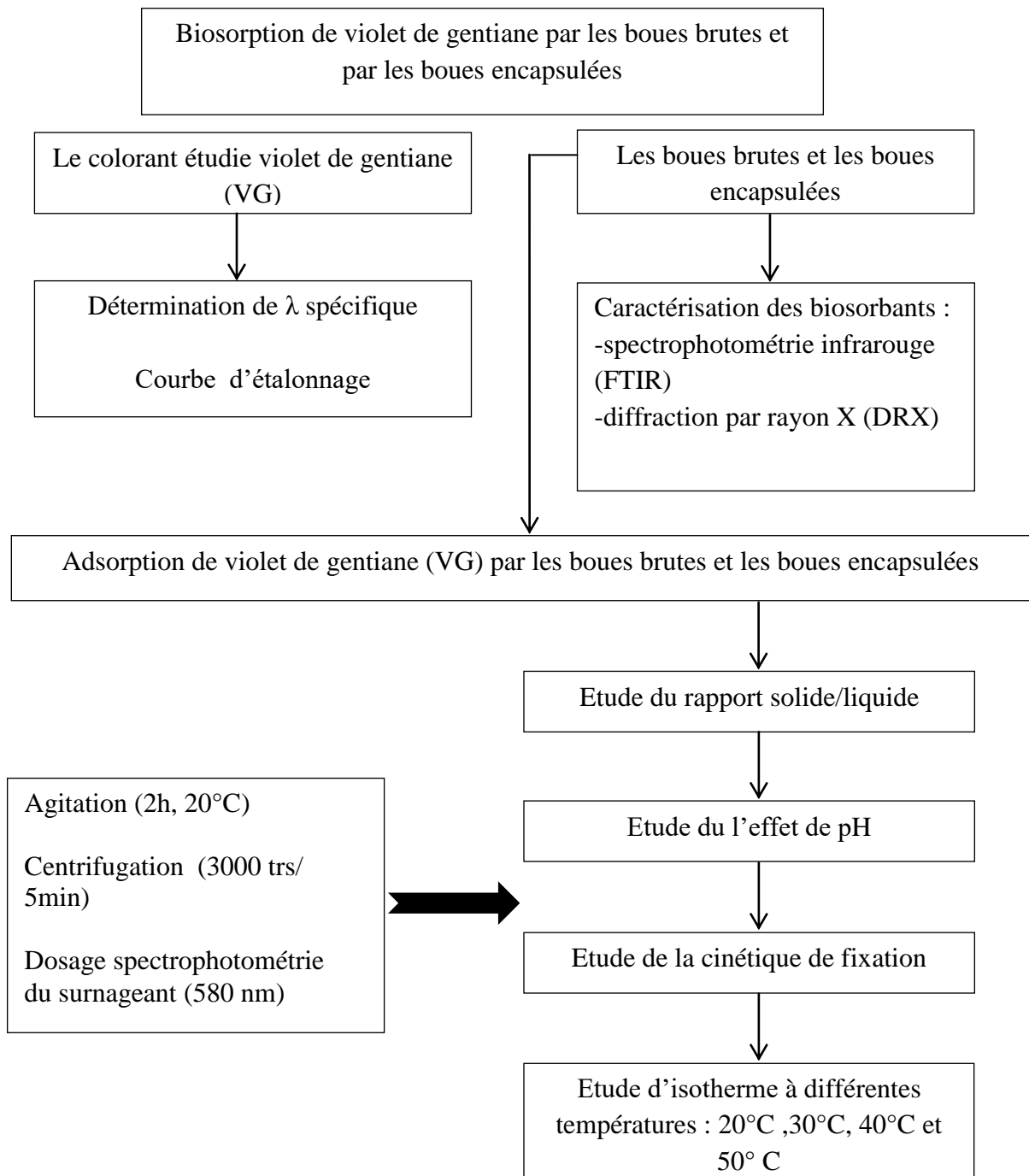


Figure I-4 : Organigramme récapitulatif de la démarche expérimentale.

I -7. Méthodologie expérimentale :**I -7-1. Préparation des biosorbants :****I -7-1-1. Traitement des biosorbants :**

Un traitement préliminaire comporte 4 étapes :

a-Lavage : il a été effectué avec une quantité d'eau distillée.

b-Séchage : c'est la déshydratation des boues en étuve à 40°C pendant 12 h.

c-Broyage : le broyeur utilisé est un mortier pour se débarrasser des grosses molécules.

d-Tamissage : pour homogénéiser, on fait un tamisage à l'aide des tamis d'épaisseur de pores de 150µm et 250µm.

I -7-1-2. Préparation des biosorbants encapsulés :**I -7-1-2-1. Encapsulation :**

C'est le piégeage d'un composé ou d'un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation. L'encapsulation comprend un ensemble de structures solides obtenues par séchage, agglomération ou enrobage de particules solides, elle a pour objectifs les 5 propriétés suivantes : immobiliser et isoler, protéger, contrôler la libération, structurer et fonctionnaliser (**Vincent, 2010**).

Les mécanismes qui permettent la libération des substances encapsulées sont : la pression externe, l'abrasion, la chaleur, la combustion-décomposition, la lumière, les solvants, le pH, la dégradation enzymatique et la perméabilité (**Vincent, 2010**).

I -7-1-2-2. Préparation des billes composites de boue-alginate:

Pour notre étude, on utilise l'alginate pour ces propriétés de gélification. Une synthèse par extrusion a été mise en œuvre. Une masse de 1 g d'alginate de sodium est ajoutée à 100ml de l'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à la dissolution complète de l'alginate, puis 1 g de boue brute sont alors ajoutés lentement dans la suspension maintenue sous agitation. Le mélange boue-alginate est ensuite introduit goutte à goutte à l'aide d'une burette dans 100 ml d'une solution de 1% de chlorure de calcium. Le mélange billes d'alginate et solution de chlorure de calcium est laissé au repos pour un temps de maturation de 10 h. Cette

méthode a été utilisée par plusieurs chercheurs comme **Ely et al. (2009)** ; **Benhouria et al. (2015)** ; **Belhouchat et al. (2017)**.

Après maturation, les billes sont filtrées. Pour éliminer les ions de Ca^{+2} et diminuer la force ionique dans les billes, des lavages à l'eau distillée sont nécessaires. Nous avons lavé les billes plusieurs fois avec l'eau distillée. A la fin, les billes sont séchées à l'air libre.

I -7-2. Préparation de la solution mère du colorant :

Une solution mère du VG avec une concentration de 40 mg/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée du colorant avec l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du VG a été étudiée sur les différents biosorbants.

I -7-3. Paramètres influençant l'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencé par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité, ...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules ...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques) (**Abouzaid, 2001**).

I -7-3-1. Rapport solide/liquide (S/L) :

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du violet de gentiane par les boues brutes et les boues encapsulées, en utilisant 20 ml de colorant de concentration 40 mg/l avec quatre masses de boue : 20 mg, 40 mg et 60 mg sous agitation pendant 2 h, à une température ambiante de 20°C, ensuite le matériau est séparé par centrifugation 3000 trs/5min les surnageants sont dosés à 580nm.

I -7-3-2. Effet du pH :

Le pH de la solution a un effet primordial sur le processus d'adsorption. Il peut affecter la charge superficielle du support et les structures moléculaires des adsorbants. Ce qui rend l'étude de l'effet de ce facteur sur la capacité de rétention indispensable (**Ait Mamhamed-Mouhoubi, 2018**).

Pour évaluer l'effet de pH sur l'élimination du violet de gentiane par les boues brutes et les boues encapsulées, une masse de matériau utilisé de 20 mg a été mis en contact avec un volume de 20 ml de la solution colorée (VG) à une concentration initiale de 40 mg/l. Le pH des suspensions est ajusté, selon le pH désiré (2, 5, 7, 9 et 11), en utilisant des solutions de

HCl (0,1N) et de NaOH (0,1N). Le mélange obtenu a été agité pendant 2 h à une température ambiante de 20°C. La suspension est ensuite centrifugée afin de déterminer la concentration résiduelle en colorant de VG à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

I -7-3-3. Etude cinétique (temps de contact) :

La cinétique exprimée en termes de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption (Ait Mamhamed-Mouhoubi, 2018).

La cinétique d'adsorption a été étudiée à pH adéquat (pH = 11), en prenant un volume de 20 ml d'une solution de colorant à une concentration initiale de 40 mg/l, qu'on place dans des flacons et on additionne des masses de 20 mg de différentes boues étudiées (brute, encapsulée). Les flacons sont ensuite placés sur un agitateur pendant des temps variant de 1min à 120min à une température ambiante de 20°C.

Les échantillons sont ensuite centrifugés, et les surnageants sont analysés au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde 580nm.

Pour les tests d'adsorption, le temps d'équilibre est évalué par la mesure de la quantité du colorant fixé sur les boues à différents temps, la quantité fixée est déterminée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) * V / m$$

Où :

Q_e : la quantité fixée à l'équilibre en (mg/g).

C_i : la concentration initiale de l'adsorbat en (mg/l).

C_e : la concentration résiduelle (concentration à l'équilibre) de l'adsorbat en (mg/l).

V : le volume de la solution en (ml).

m : la masse de l'adsorbant en (g).

Le rendement d'élimination des colorants est défini par :

$$R(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} * 100$$

Où :

C_0 : la concentration initiale du composé organique testé en (mg/l).

C_t : la concentration résiduelle du composé organique testé à l'instant « t » en (mg/l).

R : le pourcentage de la quantité du VG fixé.

I -7-3-4. Effet de la concentration :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante (**Nait Merzoug, 2014**).

L'étude de l'influence de la concentration initiale en colorant sur la quantité fixée du colorant est effectuée en mettant en contact 20 mg de matériau utilisé (boue brute, boue encapsulée) avec 20 ml d'une solution de VG de concentrations variées (10, 20, 40, 60, 80, 100 et 200 mg/l) durant un temps de contact égal à 2 h et un pH égal à 11 et une température égale à 20°C, ensuite une centrifugation est effectuée à 3000 trs/5min. les surnageants sont dosés à 580nm.

I -7-3-5. Influence de la température :

Les grandeurs thermodynamiques, mettent en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, (ΔG), de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS). Elles permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique (**Ncibi et al., 2008 ; Pan et al., 2014**), qui peut être soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption (**Ait Mahamed-Mouhoubi, 2018**).

L'effet de la température sur l'adsorption du colorant (VG) a été étudié à pH égal à 11, en prenant un volume de 20 ml d'une solution de colorant de (VG) à une concentration initiale de 40 mg/l, qu'on place dans des flacons et on additionne des masses de 20 mg de différentes boues étudiées (brute, encapsulée). Les flacons sont ensuite placés sur un agitateur pendant 2h à des températures variées : 20, 30, 40 et 50°C.

Les échantillons sont ensuite centrifugés, et les surnageants sont analysés au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde 580nm.

Chapitre II

Résultats et discussion

II-1. Préparation de l'adsorbant encapsulée :

Sachant que tous les adsorbants n'ont pas les mêmes caractéristiques physicochimiques, donc pas les mêmes propriétés adsorbantes, alors, nous allons essayer d'améliorer les propriétés adsorbantes vis-à-vis des colorants en trouvant un adsorbant plus efficace et ceci en mélangeant les précurseurs (**Aichour, 2019**). Nous allons préparer des billes composites avec la boue brute et les encapsuler par l'alginate.

La préparation de ce matériau composite était décrite dans le chapitre précédent, l'adsorbant obtenu est illustré dans la figure **II-1**.

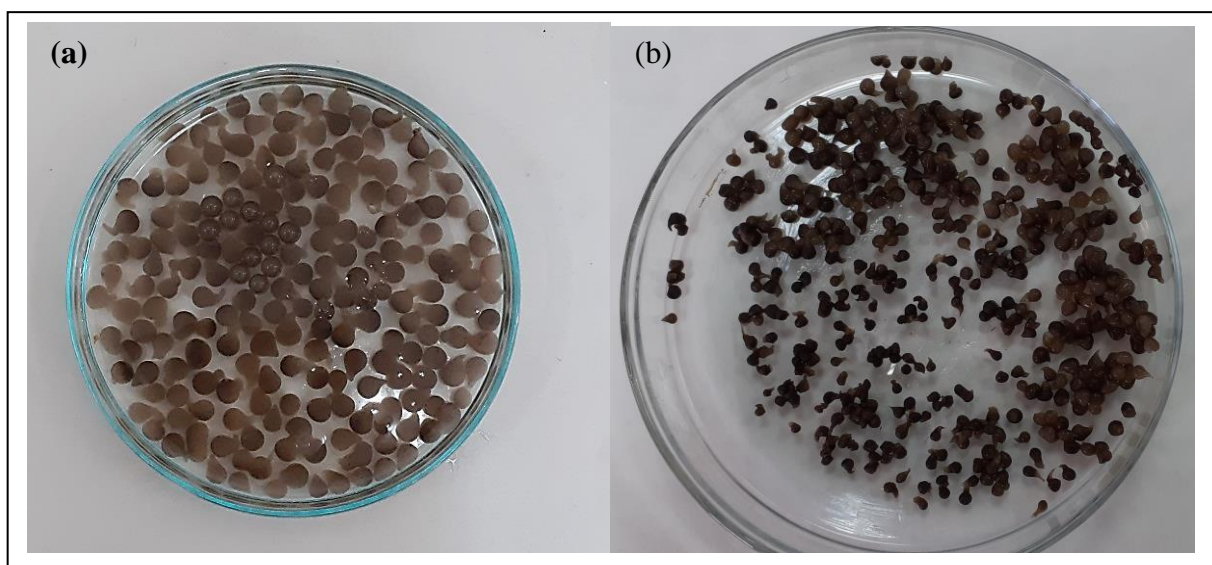


Figure II-1 : Photos de billes composite alginate/boue. **(a)** billes alginate/boue à l'état humide après la gélification par la CaCl_2 . **(b)** billes alginate/boue à l'état humide après séchage.

Les billes humides sont sphériques, leur diamètre est de l'ordre de 4 mm, sous l'effet du séchage, elles prennent une forme plus petite.

II-2. Caractérisation des adsorbants :

II-2-1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR) :

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant (**Kushwaha et al., 2011 cité par Bourahla, 2018**).

La spectroscopie infrarouge à transformée a été utilisée afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface des boues brutes et des boues encapsulées.

Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type Shimadzu FTIR-8400S utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression et la réflexion total atténuée ATR. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$.

Les spectres des boues brutes et encapsulées sont présentés sur la figure II-2. Le choix d'identification de ces derniers est basé selon les résultats obtenus. Les spectres obtenus manifestent une large et intense bande à $3348,5\text{ cm}^{-1}$ et 3294 cm^{-1} laquelle peut être due au chevauchement des vibrations d'élongation O-H et de N-H.

Une bande très large à $2923,9\text{ cm}^{-1}$ et $2854,5\text{ cm}^{-1}$ est assigné aux élongations symétriques du groupement CH_2 . L'apparition d'une bande moins intense à $1434,9\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations fondamentales actives en infrarouge de CO_3^{2-} . Une bande peu large à $1033,8\text{ cm}^{-1}$ est la conséquence de l'élongation de Si-O.

L'apparition d'une bande à $871,8\text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations fondamentales actives en infrarouge de Si-O.

Le spectre de la boue encapsulée révèle une bande très intense à $1635,5\text{ cm}^{-1}$ et à $1427,2\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux bandes asymétriques et symétriques du $-\text{COO}^-$ de la molécule d'alginate respectivement (Singh et al., 2009 cité par Aichour, 2019).

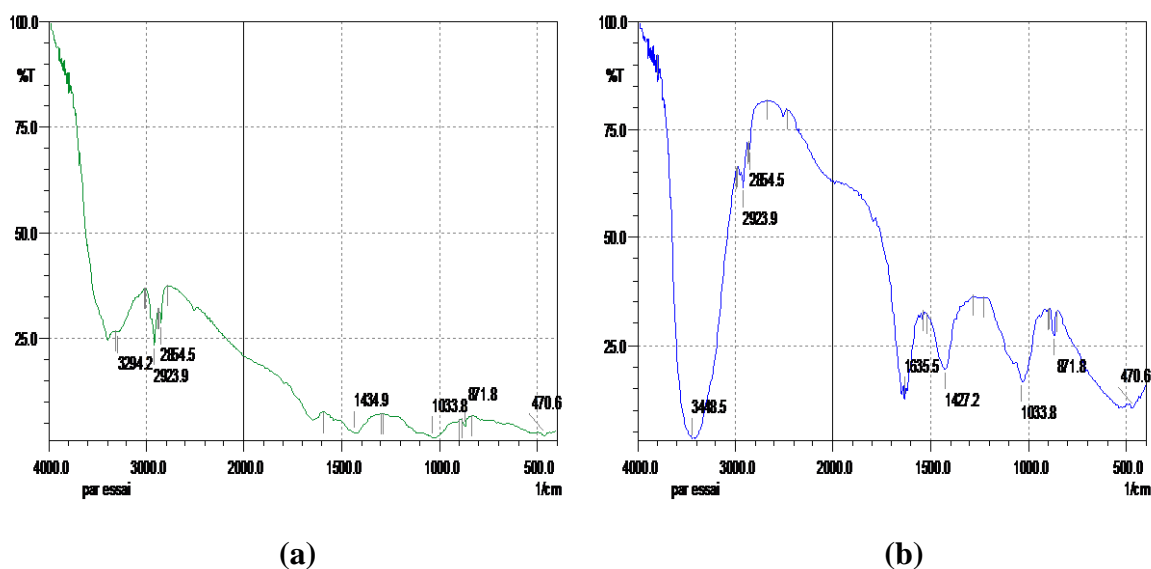


Figure II-2 : Spectres IFTR des boues avant l'encapsulation par l'alginate (a) et après l'encapsulation (b).

II-2-2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée pour analyser la structure cristalline. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) (Janati, 2017).

Les raies de diffraction mal formés ou très larges sont la marque d'une faible cristallinité (microcristallinité) ou même d'une structure amorphe (Talidi, 2006).

L'analyse des matériaux par cette technique (DRX) a été réalisée au laboratoire de Synthèse et de Catalyse de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, par l'utilisation d'un appareil de type RIGAKU (MiniFlex 600).

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la boue brute sont présentés sur le diffractogramme de la figure II-3 (a). La composition chimique de la boue montre la présence du quartz (SiO_2), de calcite (CaCO_3), de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et l'hématite (Fe_2O_3) qui sont les principaux composants de la boue.

Le diffractogramme de la figure II-3 (b) est celui de la boue encapsulée. Sur l'ensemble, la composition chimique reste la même avec intensification de réflexion au quartz qui devient le composant dominant. Ceci est du probablement à la réactivité des autres au cours de l'encapsulation, notamment la calcite.

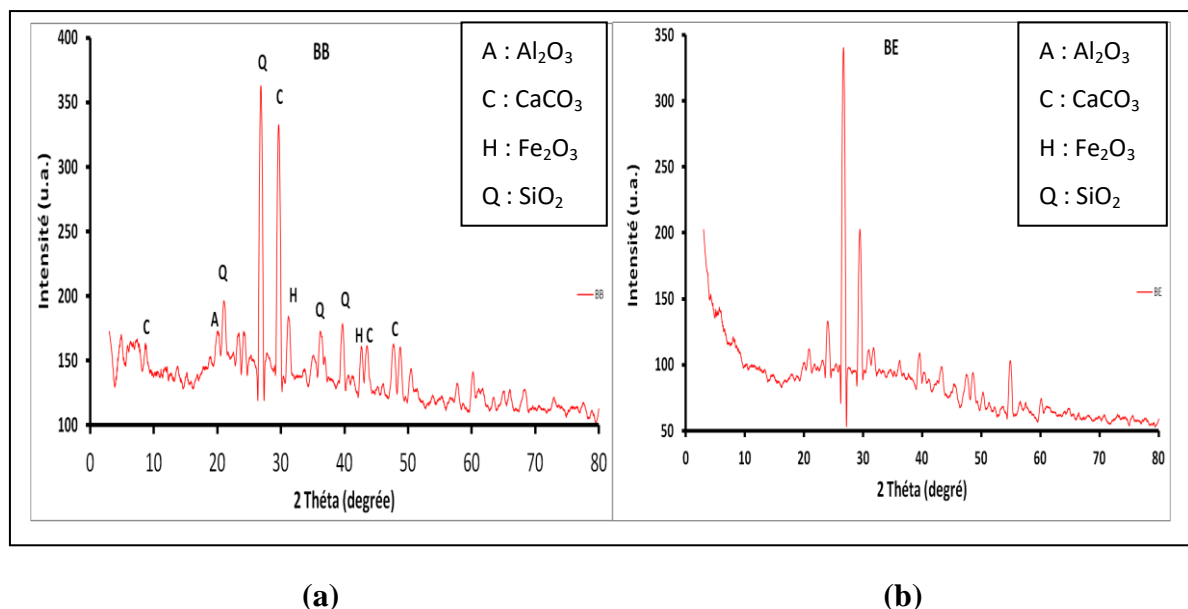


Figure II-3 : Spectres DRX de la boue brute (a) et de la boue encapsulée (b).

II-3. Fixation de la longueur d'onde spécifique :

L'évolution de la densité optique de la longueur d'onde est présentée dans la figure II-4. Le choix de la longueur d'onde a été effectué suite à un balayage entre 450 nm et 620 nm, ce dernier a montré que l'absorbance maximale se situe à 580 nm (Antar et Benaida, 2018).

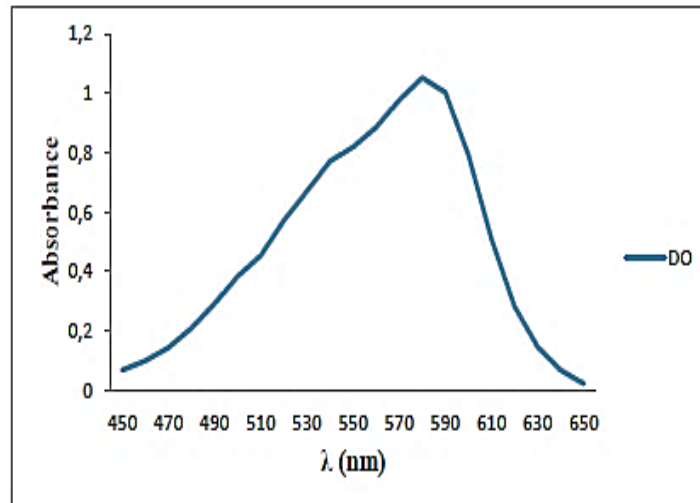


Figure II-4 : L'évolution de l'absorbance du VG en fonction de la longueur d'onde.

II-4. Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage montrant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration de VG est représentée dans la figure II-5.

La courbe a été obtenue en employant des solutions du VG de concentration entre 1 et 10 mg/l. les valeurs obtenues montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du VG avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,98$ (Antar et Benaida, 2018).

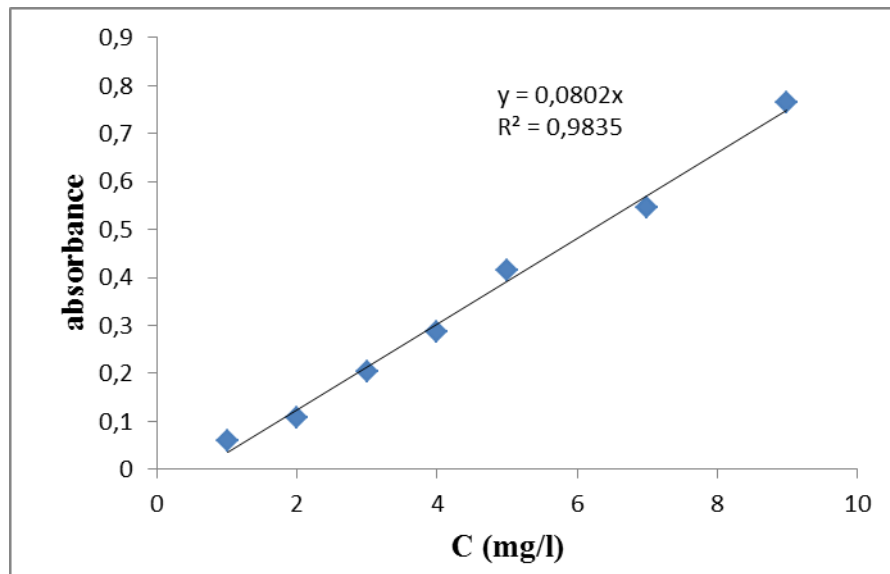


Figure II-5 : Courbe d'étalonnage du VG.

II.5. Paramètres influençant l'adsorption :

II-5-1. Rapport solide/liquide :

L'influence du rapport sur l'adsorption du VG par les boues brutes et par les boues encapsulées est présentée dans les figures II-6.

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans un intervalle de 20 à 60 mg pour chaque boue.

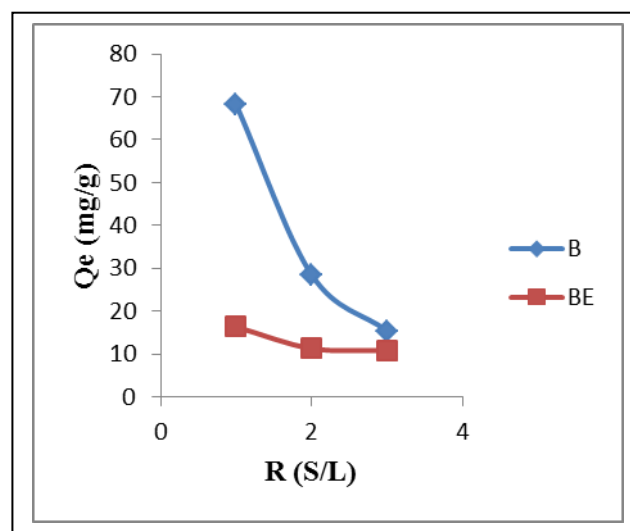


Figure II-6 : Influence du rapport S/L sur l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).

Conditions : V=20ml, C=40mg/l, T=20°C

D'après les résultats consignés dans les figures II-6. On remarque une diminution de la quantité du VG à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration du solide/liquide augmente pour la boue brute et la boue encapsulée. La meilleure quantité adsorbée et remarquée pour un rapport solide/liquide égal à 1, ce qui correspond à une masse optimale égale à 0,02g. Cette déduction est rapportée par différents auteurs (Hui *et al.*, 2011).

Le dosage de l'adsorbant est l'un des paramètres les plus influents dans le processus de transfert de matière pendant la réaction d'adsorption. Celui-ci assure un certain nombre de sites actifs capables d'interagir avec des molécules ou ions en solution. Un nombre de sites insuffisant crée une saturation non efficace, due à l'encombrement des espèces à adsorber autour des sites ; par contre un nombre de sites en excès favorise des interactions entre les sites occupés par les espèces adsorbées et ceux libres (Mekhalef Benhafsa *et al.*, 2018).

II-5-2. Effet de pH :

Le pH initial est un paramètre important qui doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption (Safa *et Bhatti*, 2011), l'influence du pH sur l'adsorption d'une série de solutions colorées à 40 mg/l en VG par la boue brute et la boue encapsulée a été suivie. Le pH des solutions a été ajusté sur les valeurs de 2 à 11.

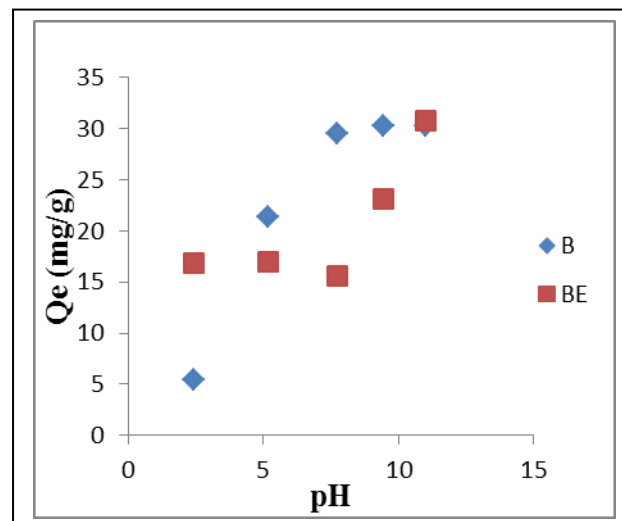


Figure II-7 : Effet de pH sur l'adsorption du VG par la boue brute et par la boue encapsulée.

Conditions : V=20ml, C=40 mg/l, R (S/L)=1, T= 20°C.

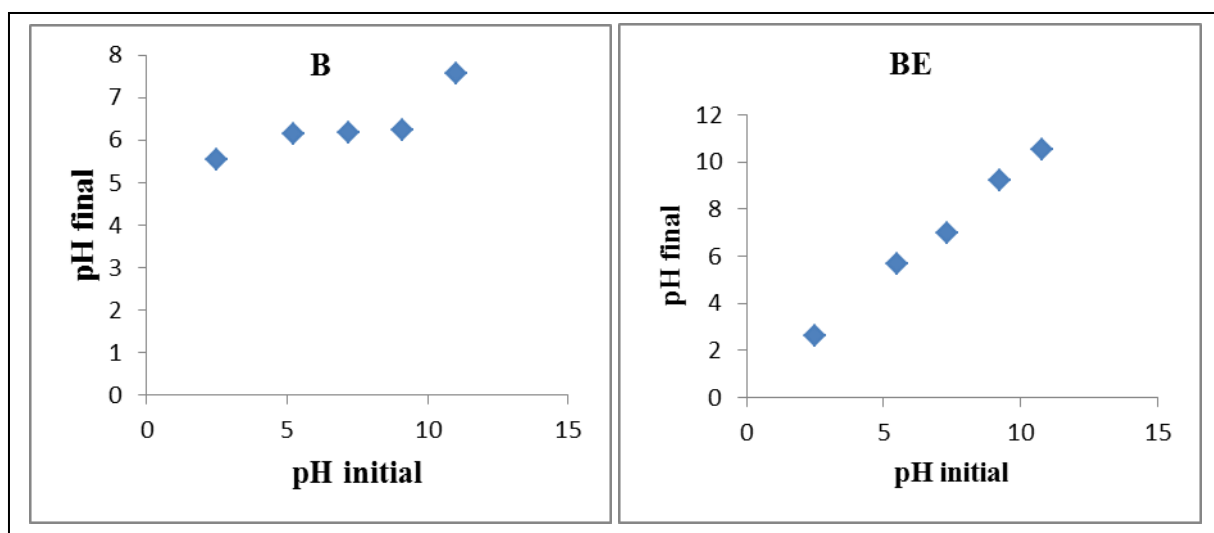
Les figures ci-dessus ont montré que la quantité maximale adsorbée du VG se produit à un pH égal à 9 et 11 avec les boues brutes et 11 pour les boues encapsulées.

Tableau II-1 : Quantité maximale adsorbée du VG à pH 7, 9 et 11.

	Boue brute			Boue encapsulée		
	pH = 7	pH = 9	pH = 11	pH = 7	pH = 9	pH = 11
Qe (mg/g)	29,47	30,23	30,23	15,56	23,09	30,79

II-5-3. Variation de pH final en fonction de pH initial :

Les absorbances lus après la centrifugation ont permis le calcul des quantités adsorbées du VG à chaque pH testé pour tous les échantillons, la figure ci-dessous met en évidence l'évolution du pH final en fonction du pH initial.

**Figure II-8** : Variation du pH après l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).

Les résultats illustrés sur la figure **II-8 (B)** ont révélés une augmentation du pH de toutes les solutions du VG vers les valeurs légèrement neutre quel que soit le pH initial testé (2, 5, 7, 9 et 11). Toutes les solutions du VG deviennent légèrement basiques après l'ajout des boues brutes.

D'après **Prescott et al. (2003)**, la nature et le degré de la charge des enveloppes varient avec le pH.

Selon **Bhol et al. (2004)**, le maximum de fixation au pH basique est expliqué par l'augmentation des charges négatives de la paroi ce qui augmente la fixation des colorants

cationiques. De même l'acidité du milieu élimine les charges négatives de la paroi ce qui diminue la fixation.

Les résultats illustrés sur la figure **II-8 (BE)** ont révélé une stabilité du pH de toutes les solutions du VG après l'ajout des boues encapsulées.

L'alginate n'apporte ni goût, ni odeur, ni couleur : il ne modifie donc pas la solution dans laquelle il est incorporé. Il change uniquement la viscosité (**Goujon, 2004**).

La stabilité des alginates dans les limites étendues de pH et de salinité et leur compatibilité avec de nombreuses molécules organiques ou minérales font que leurs utilisations sont aujourd'hui très diverses (**Goujon, 2004**).

Plusieurs formes d'alginates sont utilisées pour un usage d'excipient, une des propriétés des excipients est l'inertie (**Vincint, 2010**).

II-5-4. Temps de contact :

Après la détermination de rapport solide/liquide et l'effet de pH et sous les mêmes conditions expérimentales, nous avons étudié le temps de contact qui est l'un des facteurs les plus importants à contrôler.

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité du colorant adsorbé à différents intervalles de temps. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_e=f(C_e)$, ils sont représentés dans la figure **II-10**.

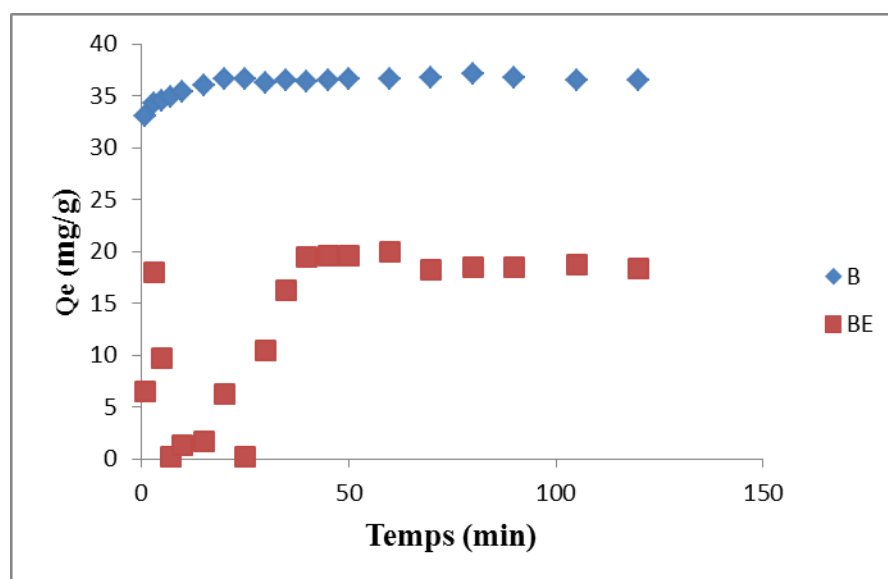


Figure II-9 : Effet de temps de contact sur l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).

La figure II-9 représente l'évolution de la quantité adsorbée du VG par les boues brutes et les boues encapsulées en fonction du temps de contact.

Si on fait une comparaison entre la quantité adsorbée à l'équilibre pour la boue brute et pour la boue encapsulée, on trouve que : $Q_e(\text{boue brute}) > Q_e(\text{boue encapsulée})$.

Tableau II-2 : Quantités adsorbées du VG à l'équilibre par la boue brute et par la boue encapsulée.

	Boue brute	Boue encapsulée
Q_e (mg/g)	37,07 mg/g	19,90 mg/g

L'adsorption rapide des molécules du colorant est attribuée à l'existence de sites libres pendant les premières minutes, mais au fur et à mesure les sites se saturent et le nombre de sites libres est réduit (Mekhalef Benhafsa *et al.*, 2018).

II-5-4-1. Rendement d'élimination du VG :

La cinétique de la biosorption représente le taux d'élimination du biosorbant contrôlé par le temps.

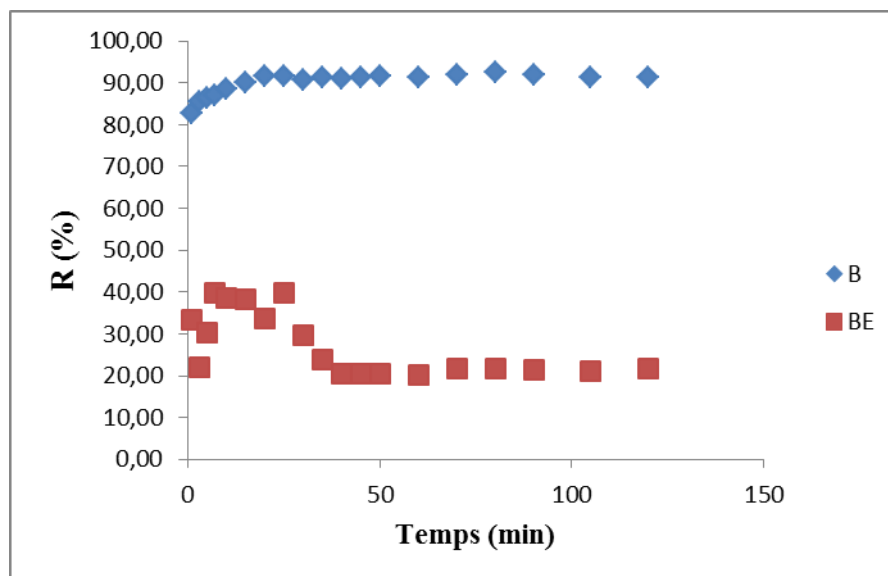


Figure II-10 : Rendement d'élimination du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).

Le rendement d'élimination du VG par la boue brute et par la boue encapsulée est représenté par la figure **II-10**, les résultats montrent que le rendement d'élimination du colorant varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 30 minutes pour la boue brute et pour la boue encapsulée.

En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est exprimée dans le tableau suivant :

Tableau II-3 : Valeurs maximales d'élimination du VG par la boue brute et la boue encapsulée.

	Boue brute	Boue encapsulée
R (%)	92,67	49,75

En analysant ces résultats, nous remarquons que le taux d'élimination du VG par la boue brute est supérieur à celui par la boue encapsulée, cela peut indiquer que le nombre de sites libres de la boue brute est supérieur à celui de la boue encapsulée.

La fixation rapide des molécules d'adsorbats sur les adsorbants s'explique par l'existence des sites actifs facilement accessibles, c'est-à-dire ceux qui sont localisés à la surface d'adsorbant (**Aichour, 2019**).

En effet, la capacité d'adsorption du VG par un matériau d'alginate préparé par les méthodes de gélification conventionnelles est très peu (**Djelad et al., 2019**).

II-6. Etude de la cinétique :

L'adsorption est le phénomène qui exprime le partage d'un soluté entre la solution où il est dissous et le solide sur lequel il se fixe. Ce phénomène a lieu aux interfaces solide-liquide et il est quantifié suivant le taux de transfert de masse de l'adsorbant. Comme il n'est pas toujours facile de préciser la surface exacte de l'adsorbant intervenant dans ce déplacement (**Chitour, 2004**).

Afin d'examiner le mécanisme d'adsorption, les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés pour tester les données expérimentales dynamiques (**Bennani et al., 2010**).

Dans cette optique, deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du VG par la boue brute et par la boue encapsulée :

Le pseudo-premier-ordre (PPO).

Le pseudo-second-ordre (PSO).

II-6-1. Modèle de pseudo-premier-ordre (PPO) :

Les molécules d'adsorption à partir d'une phase liquide à une phase solide peuvent être considérées comme un procédé réversible avec l'équilibre étant établi entre la solution et la phase solide (**Rivard, 2011**).

Le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre est exprimé comme suit (**Gürses et al., 2006 ; Önal et al., 2007 cité par Bennani Karim, 2010**) :

$$dQ_t/dt = k_1(Q_e - Q_t)$$

Où :

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du VG par la boue en (min^{-1}).

Q_e : quantité du VG adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

Q_t : quantité du VG adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Les constantes du pseudo-premier-ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (figures **II-11**).

L'application et les paramètres de ce modèle sont illustrés dans le tableau **II-4**.

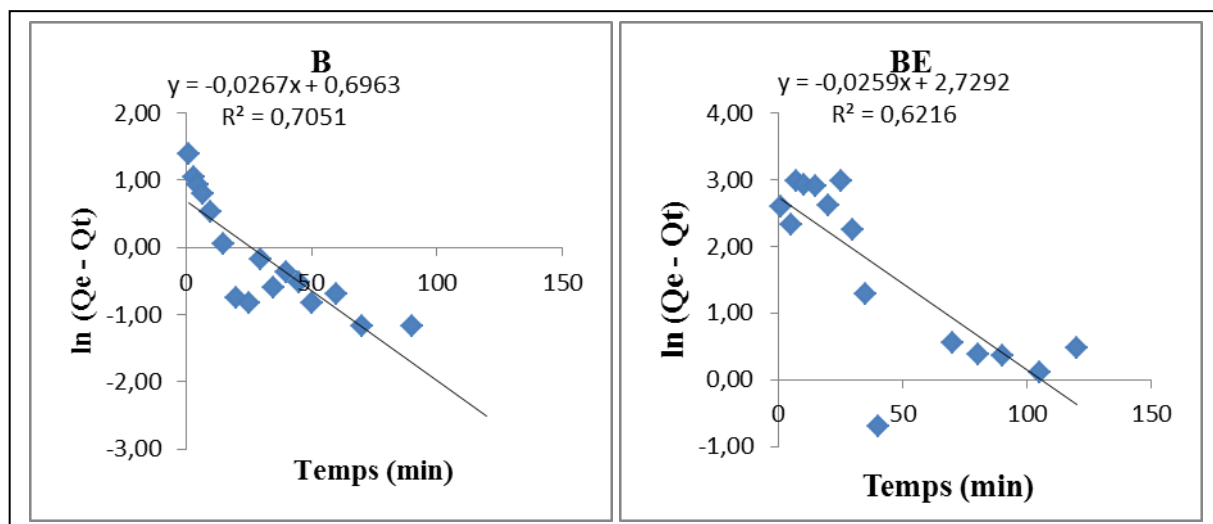


Figure II-11 : Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).

Tableau II-4 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier-ordre du VG.

La boue	L'équation	k_1 (min^{-1})	$Q_{e_{\text{exp}}}$ (mg/g)	$Q_{e_{\text{cal}}}$ (mg/g)	R^2	ERM%
Boue brute	$y = -0,0267x + 0,6963$	-0,0267	37,07	2,006	0,70	5,90
Boue encapsulée	$y = -0,0259x + 2,7292$	-0,0259	19,90	15,32	0,62	2,67

La valeur de R^2 de la boue brute est égale à 0,70, elle est supérieure à celle de la boue encapsulée qui est égale à 0,62. Le calcul de Q_e pour les deux boues montre que la quantité adsorbée de colorant par la boue brute est très faible par rapport à la quantité expérimentale et la quantité adsorbée du même colorant par la boue encapsulée est proche de la quantité expérimentale.

Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du VG n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation de pseudo-premier-ordre, donnée par Lagergen.

II-6-2. Modèle pseudo-second ordre :

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs par l'adsorbant. Le modèle est exprimé par (Rivard, 2011).

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

Où :

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du VG par les boues en (g/mg/min).

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

Q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t .

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e$$

La figure II-12 illustre les résultats de l'application du modèle cinétique du pseudo-second-ordre relatifs à l'adsorption du VG par la boue brute et par la boue encapsulée.

Les valeurs calculées des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-second-ordre K_2 et les coefficients de régression R^2 sont donnés sur le tableau II-5.

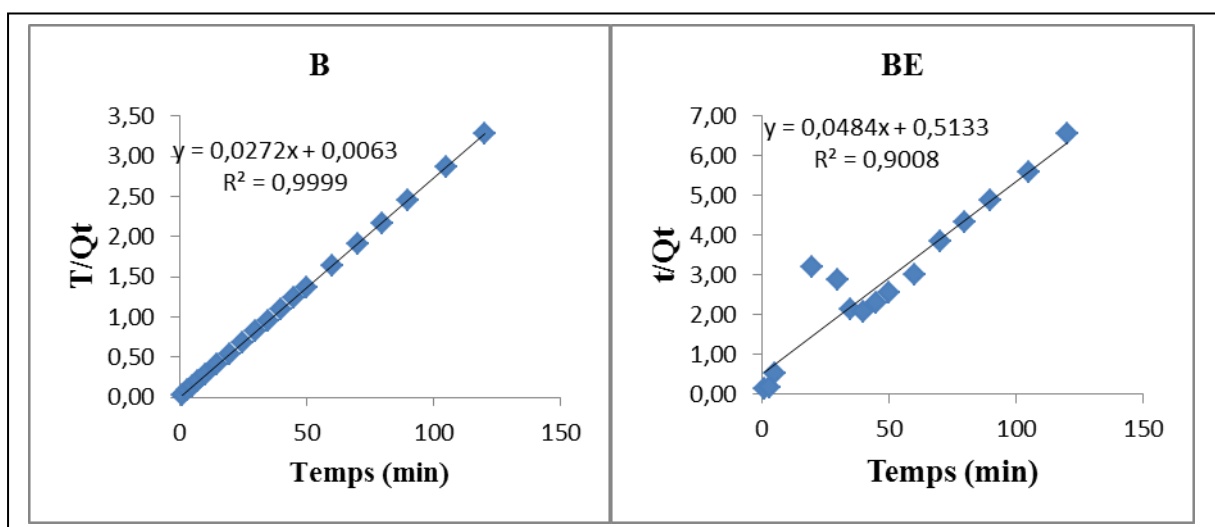


Figure II-12 : Modèle cinétique de « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).

Tableau II-5 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-second-ordre du VG.

La boue	L'équation	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	ERM%
Boue brute	$y = 0,0272x + 0,0063$	0,1174	36,76	0,99	0,11
Boue encapsulée	$y = 0,0484x + 0,5133$	0,0045	20,66	0,90	2,02

Ces résultats montrent une variation linéaire de t/Q_t en fonction de t . D'après ces résultats, il apparaît que les valeurs de R^2 sont très élevées : 0,99 pour la boue brute et 0,90 pour la boue encapsulée.

Pour les deux boues, la quantité fixée à l'équilibre Q_e est très proche de la valeur retrouvée expérimentalement.

Ces dernières constatations, nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-second-ordre pour les deux boues.

II-7. Processus de diffusion :

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (le colorant) sur une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première présente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces inter-particulaires (diffusion externe). La troisième concerne la diffusion intra-particulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs du colorant. Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption (**Belaid et Kacha, 2011**).

II-7-1. Processus de diffusion externe :

La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe, est souvent donnée par l'expression (**Belaid et Kacha, 2011**) :

$$-(dC_t/dt) = k(a/V).(C_t - C_e)$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en solution.

a : aire de l'interface solide/liquide.

V : volume de solution.

La forme intégrée est :

$$\ln [(C_0 - C_e)/(C_t - C_e)] = k(a/V).t = k'.t$$

Le tracé de $\ln[(C_0 - C_e)/(C_t - C_e)]$ en fonction du temps de réaction (t) devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe détermine pour l'ensemble de la réaction.

La figure **II-13** présente respectivement les tracés de ce modèle pour l'adsorption du VG par les biosorbants utilisés.

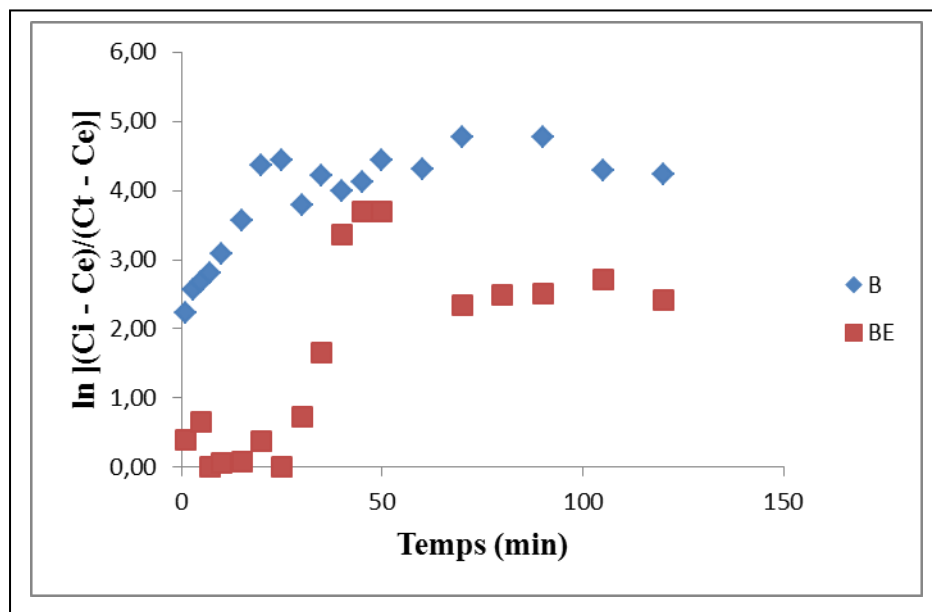


Figure II-13 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).

Tableau II-6 : Constantes cinétiques du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du VG.

La boue	L'équation	k'	R ²
Boue brute	$y = 0,0267x + 2,9165$	0,0534	0,70
Boue encapsulée	$y = 0,0251x + 0,2431$	0,0502	0,62

Au vue des valeurs obtenues de la constante de diffusion externe k' , ainsi que celles de R^2 , nous constatons que ce modèle ne conduit pas à une bonne corrélation des points expérimentaux pour les deux boues, ce qui nous permet de dire que la diffusion interparticulaire ne représente pas une étape limitative dans le processus d'adsorption du VG sur les deux adsorbants.

II-7-2. Processus de diffusion intra-particulaire :

Conformément aux travaux de **Srivastava et al. 2006 cité par Belaid et Kacha, 2011**, l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$Q_t = K_{id} * t^{1/2} + C$$

Où :

K_{id} : constante de diffusion intra-particulaire.

C : l'épaisseur de la couche limite.

Les tracés de Q_t en fonction de \sqrt{t} illustrés sur la figure **II-14** pour la boue brute et pour la boue encapsulée. Les valeurs de la constante de diffusion externe K_{id} ainsi que celle de R^2 sont donnés sur le tableau **II-7**.

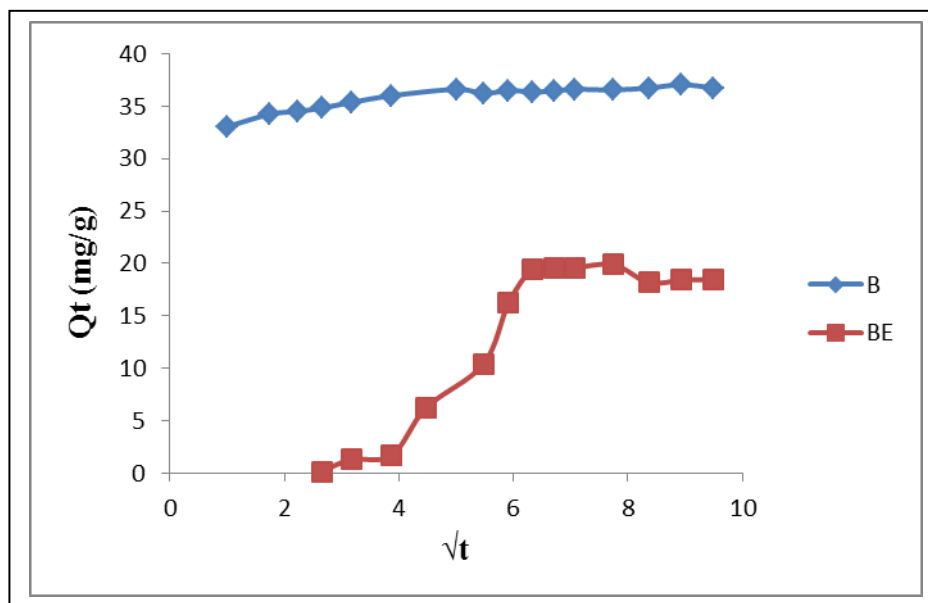


Figure II-14 : Représentation de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du VG par la boue brute et par la boue encapsulée.

Tableau II-7 : Constantes cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du VG.

La boue	L'équation	k_{id} (mg/g.min ^{1/2})	Q_{exp} (mg/g)	R^2	C	ERM%
Boue brute	$y = 0,3834x + 33,828$	0,38	37,07	0,80	33,82	12,49
Boue encapsulée	$y = 3,2263x + 6,8522$	3,22	19,90	0,79	6,85	5,15

A partir des résultats obtenus, on constate que la diffusion intraparticulaire est une étape représentative dans le processus d'adsorption du VG par les boues brutes et encapsulées, en particulier dans les premiers 30 minutes.

D'après **Lee et al. 1989** cité par **Ait Mahamed-Mouhoubi, 2018**, trois étapes de transfert de masse sont associées lors de l'adsorption d'un soluté par un matériau poreux. Initialement, l'adsorbat migre à travers la solution pour atteindre la surface externe de l'adsorbant par diffusion moléculaire, suivi d'un mouvement de soluté de la surface externe, des particules vers des sites internes à travers des pores et finalement, le soluté s'adsorbe sur les sites actifs d'adsorption à l'intérieur des particules de l'adsorbant.

II-8. Isotherme d'adsorption :

La relation spécifique obtenue entre la concentration d'un soluté en solution et son degré d'élimination par un sorbant à température constante est définie comme une isotherme de sorption. L'isotherme de sorption fournit des données physico-chimiques fondamentales afin d'évaluer l'applicabilité du procédé de sorption comme une opération unitaire. Les isothermes permettent de déterminer la capacité d'adsorption du solide pour un soluté donné ; elles permettent donc de mettre en évidence si une purification est réalisable ou non. Elles permettent également d'estimer approximativement la quantité de solide nécessaire pour atteindre un rendement de traitement (**Guechi, 2013**).

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté sorbée par unité de masse de sorbant à l'équilibre Q_e et la concentration du soluté en solution à l'équilibre C_e . La quantité de soluté sorbée est calculée à l'aide de l'équation (**Guechi, 2013**).

II-8-1. Classification des isothermes d'adsorption (Guechi, 2013) :**II-8-1-1. Isotherme de type S :**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

II-8-1-2. Isotherme de type L :

Langmuir normal, indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles, dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

II-8-1-3. Isotherme de type H :

Ne commence pas par zéro mais a une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

II-8-1-4. Isotherme de type C :

Ligne droite croissante avec le zéro comme d'origine, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage, concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du VG sur la quantité adsorbée (mg/g) par les boues, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (10 – 200 mg/l) à quatre températures différentes (20, 30, 40 et 50°C).

Les isothermes d'adsorption du VG à 20, 30, 40 et 50°C par les boues brutes et par les boues encapsulées sont représentées sur la figure **II-15** en coordonnées quantités adsorbée par

gamme d'adsorbant Q_e (mg/g) en fonction de la quantité de colorants restante en solution à l'équilibre C_e (mg/l).

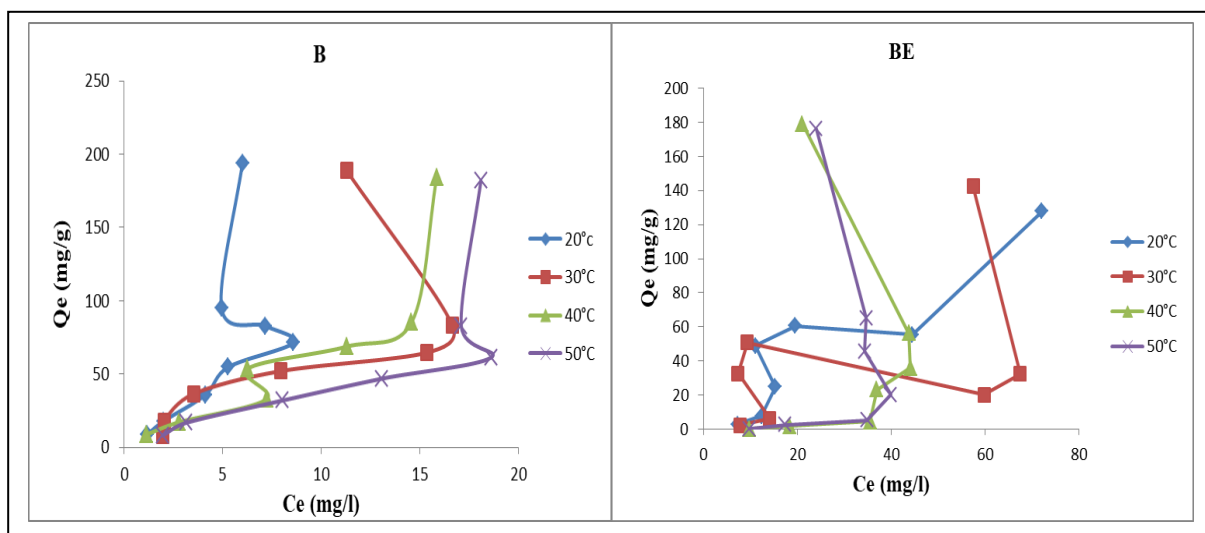


Figure II-15 : Isothermes d'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE) à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C.

D'après les résultats consignés dans les figures II-15, on remarque une diminution de la quantité adsorbée du VG à l'équilibre avec l'augmentation de la température pour la boue brute (B).

On remarque une augmentation de la quantité adsorbée du VG à l'équilibre au fur et à mesure que la température augmente pour la boue encapsulée (BE).

Les isothermes d'adsorption du VG montrent une forme L (Langmuir) selon la classification de Giles, indiquent une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les valeurs maximales d'adsorption du VG à l'équilibre à 20°C pour la boue brute et à 40°C pour la boue encapsulée.

Tableau II-8 : Valeurs maximales de la capacité d'adsorption du VG à l'équilibre à 20°C et à 40°C.

	Boue brute	Boue encapsulée
Q_e (mg/g)	194,002	178,95

II-9. Modélisation des isothermes :

Pour un système adsorbat-adsorbant donné, les quantités adsorbées à l'équilibre pour une concentration donnée sont déterminées par des isothermes d'adsorption régies par différents modèles mathématiques (**Pascaud, 2012**).

II-9-1. Isotherme de Langmuir :

Les réactions d'adsorption sont souvent décrites en utilisant le modèle d'adsorption de Langmuir. Ce modèle repose sur des considérations d'équilibre chimique en surface et a initialement été développé au vu de l'interprétation des réactions d'adsorption de gaz (G) sur un site superficiel d'adsorption (**Pascaud, 2012**).

Ce n'est que plus tard qu'il sera adapté aux réactions d'adsorption à l'interface solide-liquide. Ce modèle fait intervenir une adsorption sur une seule couche de l'adsorbant et suppose trois conditions (**Pascaud, 2012**) :

- Des sites d'adsorption énergétiquement équivalents.
- Une seule molécule par site.
- Aucune interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation proposée pour décrire l'isotherme de Langmuir est :

$$Q_e/Q_m = (k.C_e)/(1 + k.C_e)$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre.

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q_e = 1/Q_m + (1/k.Q_m)*1/C_e$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l).

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

Q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

k_L : constante de Langmuir (L/mg).

Cette relation est linéarisable sous cette forme :

$$1/Q_m = 1/kQ_m + 1/Q_m * C_e$$

Les figures II-16 et II-17 représentent l'application de ce modèle aux résultats obtenus expérimentalement par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).

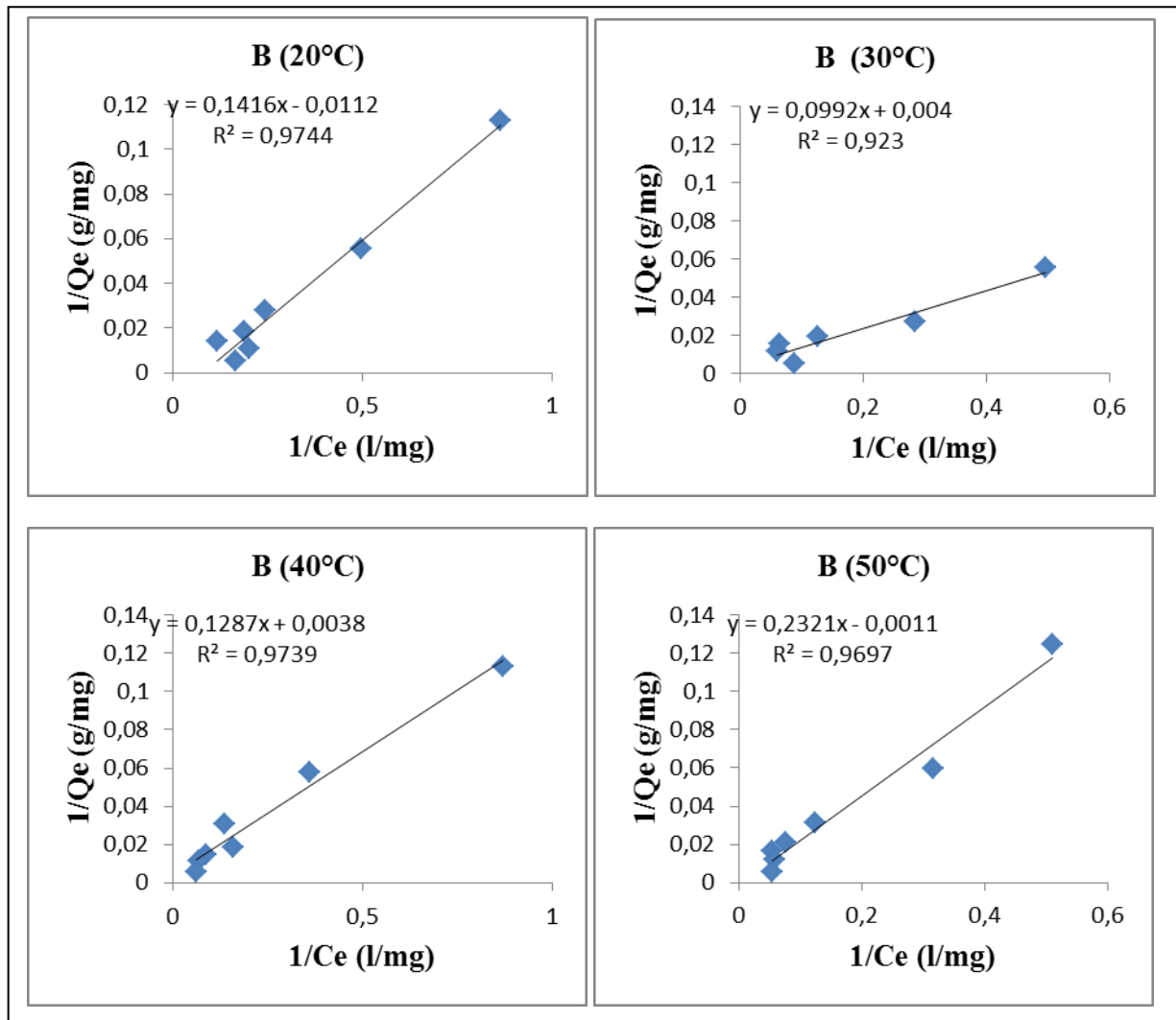


Figure II-16 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues brutes à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C.

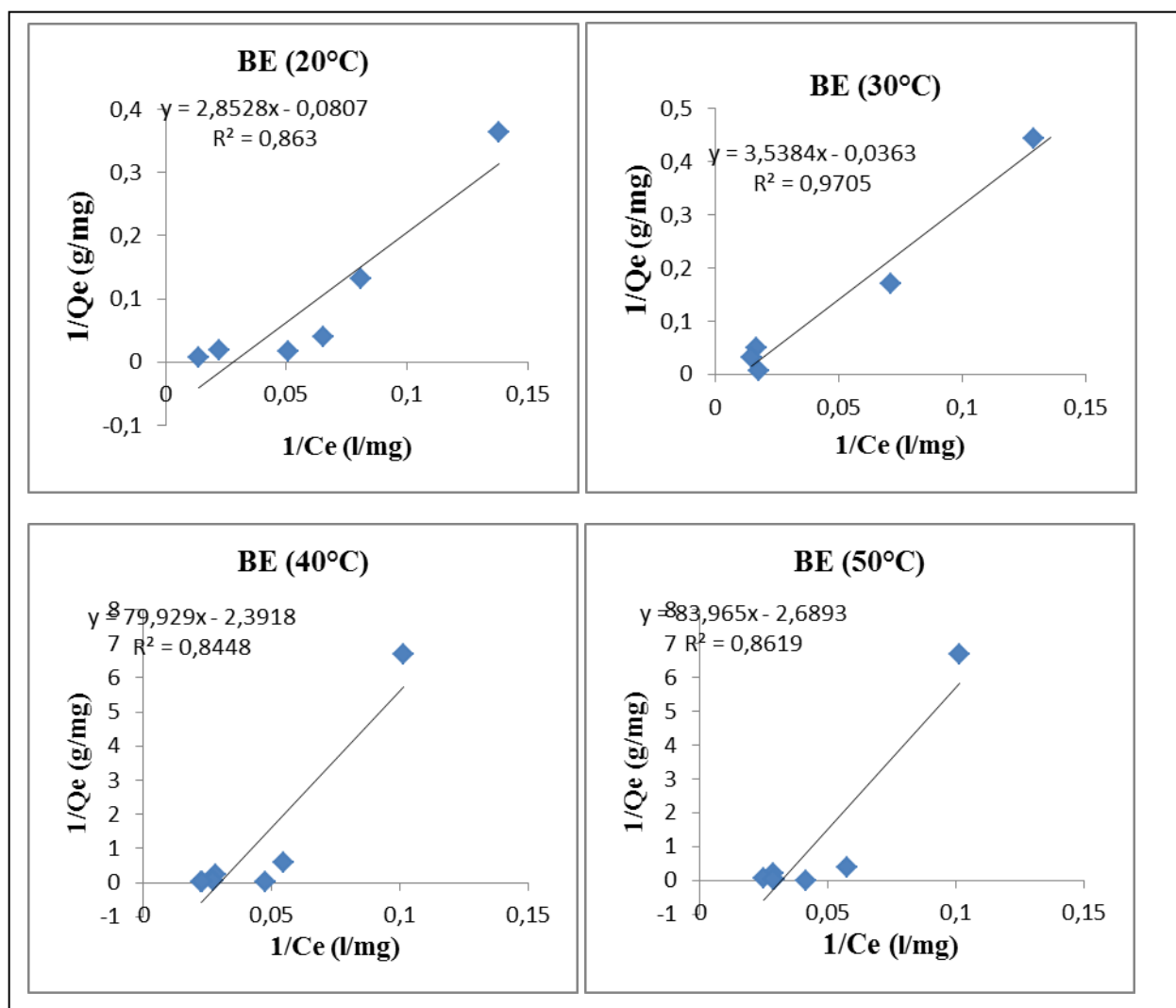


Figure II-17 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues encapsulées à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C.

Tableau II-9 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir du VG.

La boue	T (°C)	L'équation	Qm (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	ERM%
Boue brute	20°C	$y = 0,1416x - 0,0112$	89,28	0,0790	0,97	17,05
	30°C	$y = 0,0992x + 0,004$	250	0,0403	0,92	12,24
	40°C	$y = 0,1287x + 0,0038$	293,15	0,0295	0,97	11,17
	50°C	$y = 0,2321x - 0,0011$	909,09	0,0047	0,96	12,00
Boue encapsulée	20°C	$y = 2,8528x - 0,0807$	12,39	0,0282	0,86	13,96
	30°C	$y = 3,5384x - 0,0363$	27,54	0,0102	0,97	7,23
	40°C	$y = 79,929x - 2,3918$	0,42	0,0299	0,84	12,82
	50°C	$y = 83,965x - 2,6893$	0,37	0,0320	0,86	15,10

Le tableau **II-9** présente les valeurs des constantes de Langmuir à partir de l'utilisation de la droite de régression linéaire de ce modèle.

En ajustant les points expérimentaux et en se basant sur les valeurs de coefficient de régression ($0,84 < R^2 < 0,97$), il apparaît que le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption, les molécules du colorant pourraient être adsorbées en monocouche, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant pour les deux boues.

La forme de l'isotherme de Langmuir est indiquée par un terme adimensionnel R_L , dit facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, défini par (**Baliti et al., 2014**) :

$$R_L = 1/(1 + k_1 * C_0)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

K_L : constante de Langmuir (l/mg).

La valeur de R_L indique le type d'isotherme, ($R_L > 1$) indique que l'adsorption est défavorable, ($R_L = 1$) l'adsorption est linéaire, ($0 < R_L < 1$) l'adsorption est favorable, ($R_L = 0$) l'adsorption est irréversible (**Sidiras et al., 2011**).

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale du VG est représentée sur la figure **II-18**.

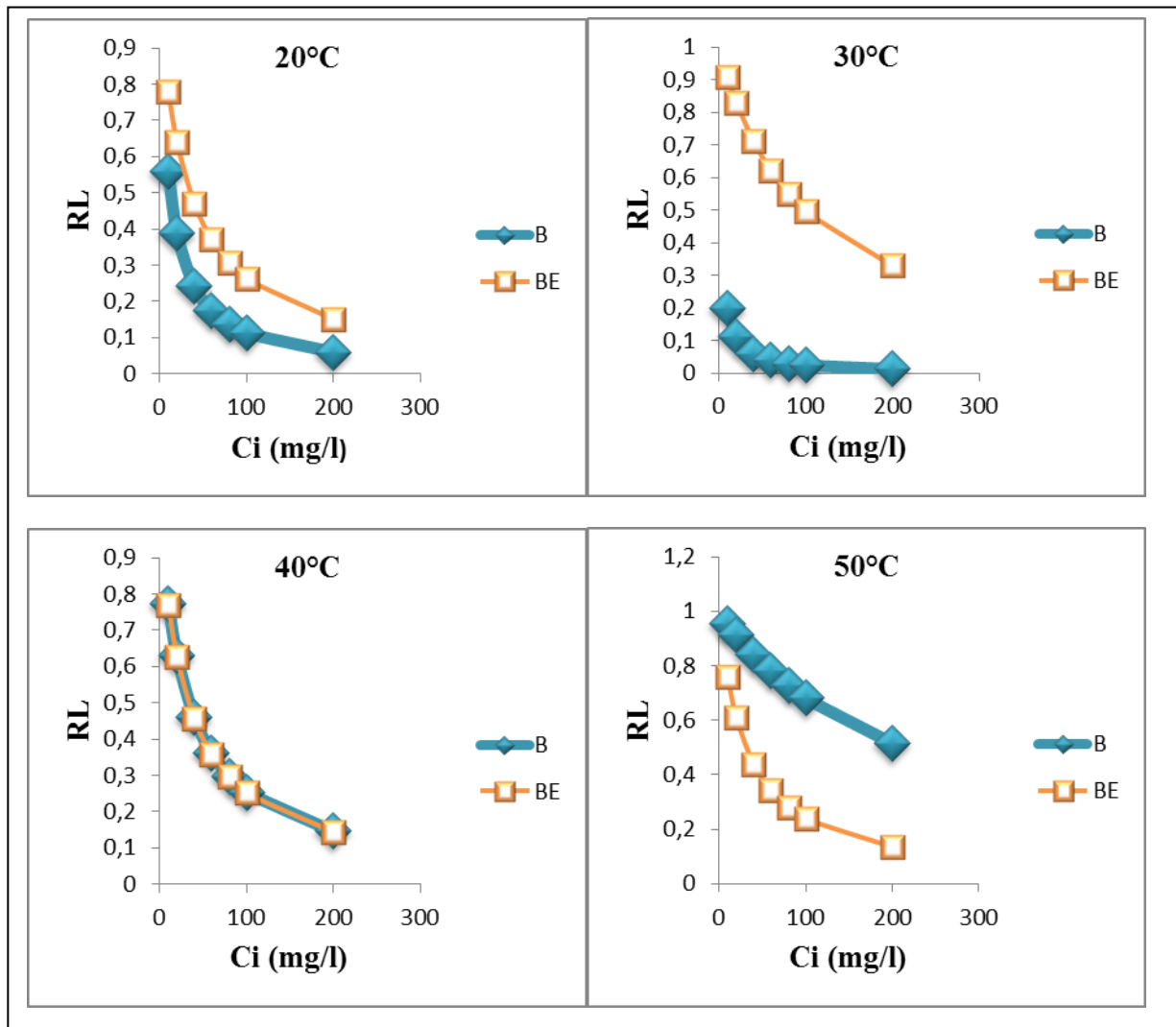


Figure II-18 : Représentation graphique de facteur de séparation R_L du VG adsorbé à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).

D'après les résultats obtenus, les valeurs trouvées de R_L sont toutes comprises entre 0 et 1, ce qui indique une adsorption favorable du VG par les boues brutes et par les boues encapsulées.

II-9-2. Isotherme de Freundlich :

Cette relation établie pour l'adsorption des gaz a été, et est encore, très utilisée pour décrire l'adsorption des solutés sur des solides (**Chawki, 2014**).

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante (**Pascaud, 2012**) :

$$Q_e = k_F * C_e^{1/n}$$

Où :

k_F et n sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible, indiquant simplement que k_F dépend du nombre total des sites d'adsorption et que « n » est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption (**Chawki, 2014**).

L'application de cette formation se fait par passage au logarithme :

$$\ln Q_e = \ln k_F + (1/n) \ln C_e$$

La représentation graphique du « $\ln Q_e$ » en fonction de « $\ln C_e$ » devrait être une droite (**Chawki, 2014**).

L'application de ce modèle sur l'adsorption du VG par les boues est illustrée sur les figures **II-19** et **II-20**.

Les valeurs numériques de k_F et de $1/n$ calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées dans le tableau **II-10**.

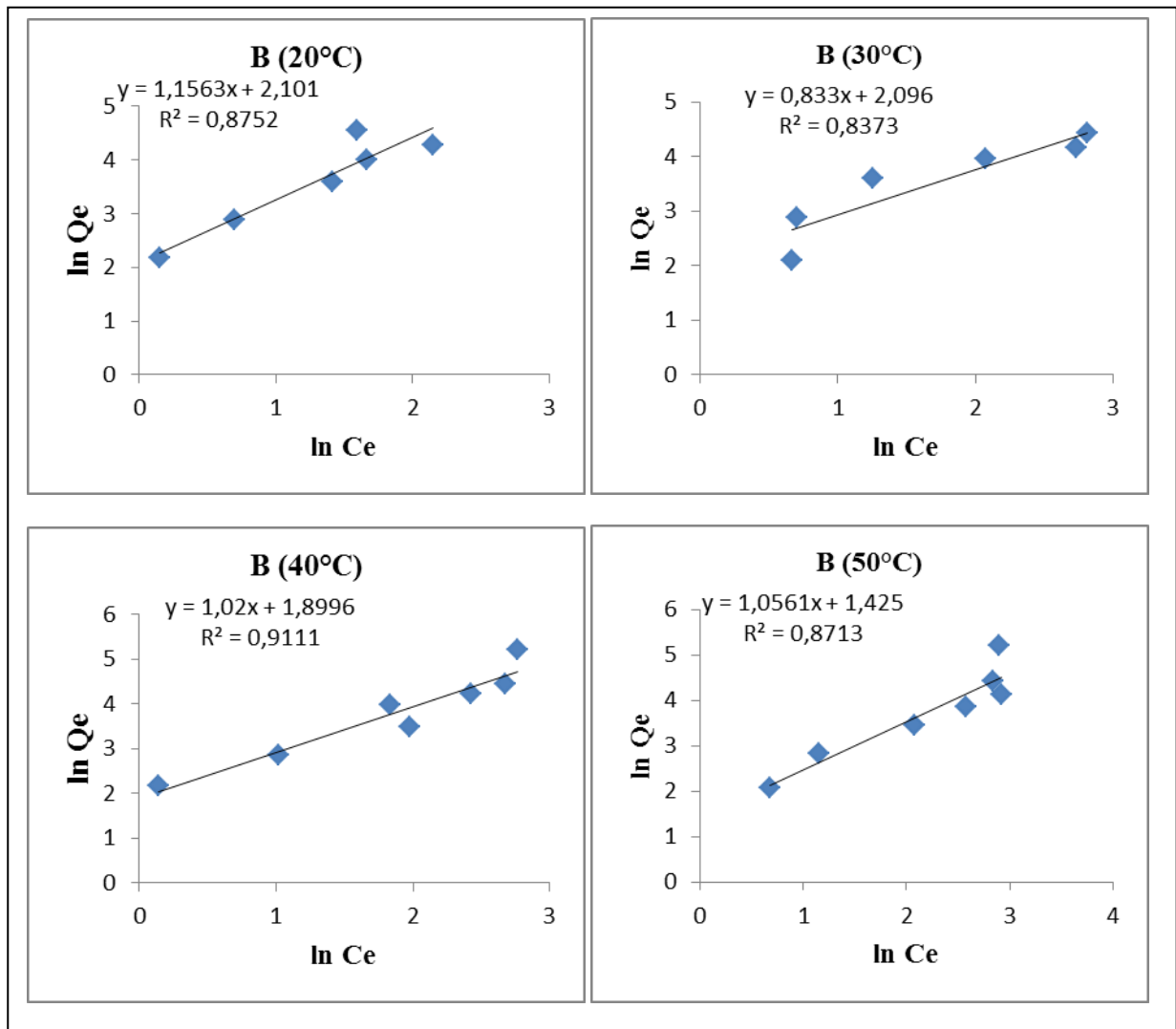


Figure II-19 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du VG à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C par la boue brute (B).

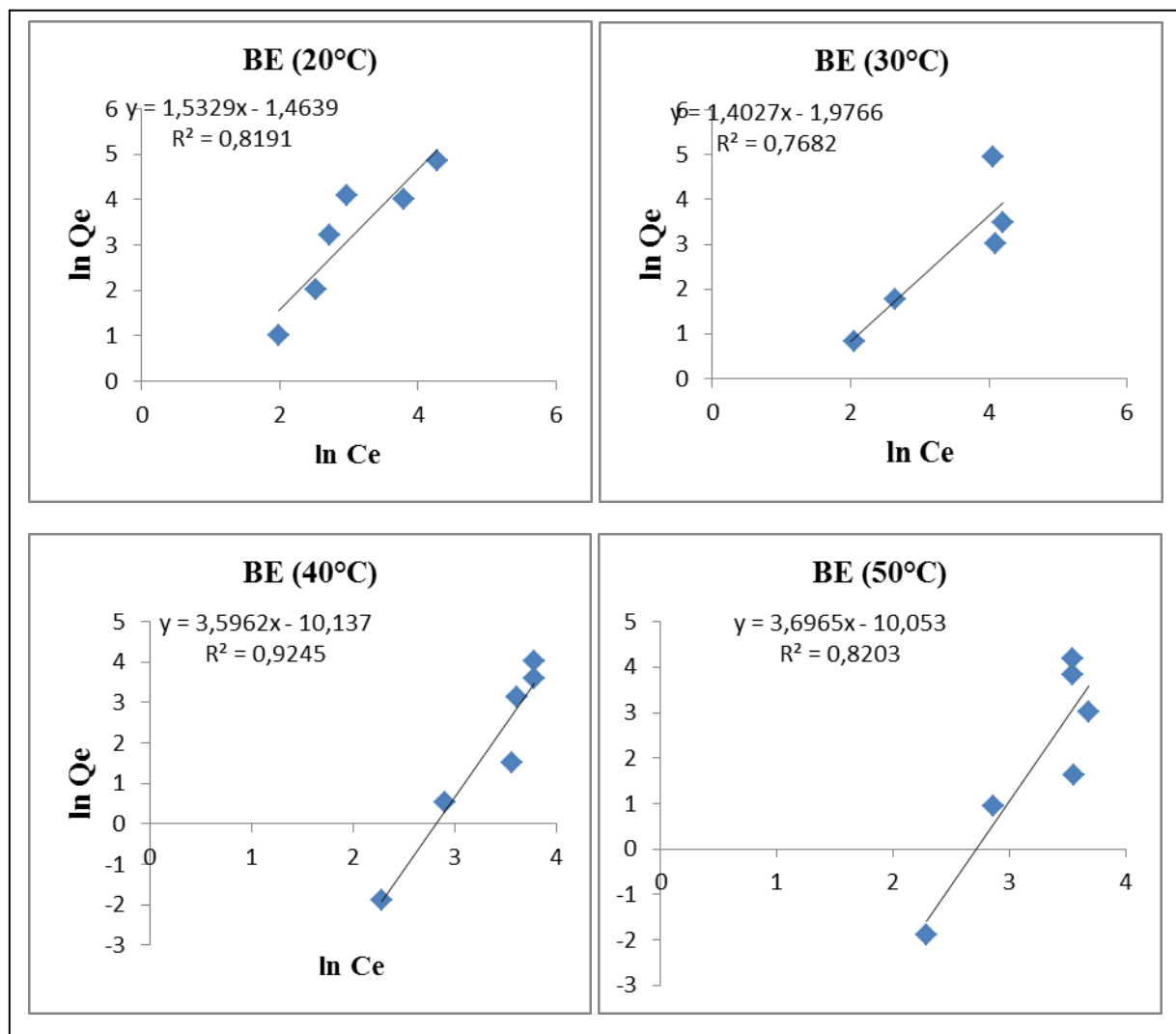


Figure II-20 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du VG à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C par la boue encapsulée (BE).

Tableau II-10 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich du VG.

La boue	T (°C)	L'équation	k_F	n	R^2	ERM%
Boue brute	20°C	$y = 1,1563x + 2,101$	8,1743	0,86	0,87	12,92
	30°C	$y = 0,833x + 2,096$	8,1335	1,20	0,83	7,77
	40°C	$y = 1,02x + 1,8996$	6,6832	0,98	0,91	8,02
	50°C	$y = 1,0561x + 1,425$	4,1578	0,95	0,87	7,10
Boue encapsulée	20°C	$y = 1,5329x - 1,4639$	4,3227	0,65	0,81	6,64
	30°C	$y = 1,4027x - 1,9766$	7,2181	0,71	0,76	5,06
	40°C	$y = 3,5962x - 10,137$	25,260	0,27	0,92	11,73
	50°C	$y = 3,6965x - 10,053$	23,225	0,27	0,82	13,72

La constante «n» donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption (**H. M. F. Freundlich, 1906 cité par Ait Mahamed-Mouhoubi, 2018**) alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée, ($0,5 < n < 1$). Cette constante est très souvent remplacée par $1/n$ (facteur d'hétérogénéité). Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire (**Ait Mahamed-Mouhoubi, 2018**)

Pour les deux adsorbants, on remarque que les coefficients de corrélation du modèle de Freundlich sont inférieurs à ceux du modèle de Langmuir, donc l'adsorption du VG par la boue brute et la boue encapsulée suit bien le modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

Des études scientifiques menées sur l'adsorption du VG par d'autres adsorbants ont montré que son adsorption suit le modèle de Langmuir (**Tableau II-11**).

Dans le processus colorants-billes (BE), il n'y a pas qu'un seul mécanisme d'adsorption, mais deux puisque les molécules ne s'adsorbent pas avec la même énergie sur les sites actifs de la boue et sur les ions carboxylates de l'alginate. C'est pour cette raison que la courbe associée à l'adsorption des colorants sur les composites n'est pas parfaitement décrite par le modèle de Langmuir qui préconise que toutes les molécules s'adsorbent avec la même énergie (**Aichour, 2019**).

Tableau II-11 : Valeurs d'isotherme pour l'adsorption de VG sur différents adsorbants.

Adsorbant	Modèle d'isotherme	Q _e max	k _L / k _F	R ²	référence
Pelure de citron naturelle	Langmuir	148,70	0,025	0,98	(Aichour, 2019)
Pelure de citron active par H ₃ PO ₄	Langmuir	180,86	0,026	0,97	
Billes composites de la pelure de citron activée par H ₃ PO ₄ /alginate	Langmuir	492,40	0,025	0,99	
Billes composites de la bentonite activée/alginate	Langmuir	614,38	0,010	0,99	
Composite feuilles d'Urtica Dioica	Langmuir	1790	0,024	0,83	Derfa et al. (2018)
Composite feuilles d'Urtica Dioica-alginate	Langmuir	1107	0,008	0,95	
Nanobiocomposite : biosilice-alginate	Langmuir	21,32	0,0193	0,99	Darvishi Cheshmeh Soltani et al. (2015)
Composite alginate de sodium/ZnO/oxyde de graphène greffé	Langmuir	13,85	0,027	0,85	Mohamed et al. (2018)
Balle de riz modifiée par NaOH	Langmuir	44,87	5,632	0,99	Chakraborty et al. (2011)
Composite chitosan pyrrole avec coque d'arachide	Freundlich	93,50	11928,89	0,94	Tahir et al. (2017)
Composite chitosan aniline avec coque d'arachide	Freundlich	105,20	1,6143	0,98	
Artocarpus altilis (fruit à pain)	Langmuir	105,20	0,03	0,99	Lim et al. (2015)
Billes de bentonite actiées à l'acide/alginate	Langmuir	145,80	0,0065	0,95	Oladipo et al. (2014)
Boue traitée par HCl (0,1N) et par NaOH (0,1N)	Langmuir	191,1	0,031	0,99	(Antar et Benaida, 2018)
Boue brute	Langmuir	194	0,079	0,97	Notre étude
Boue encapsulée	Langmuir	178,95	0,029	0,84	

Tableau II-12 : Paramètres du modèle Langmuir-Freundlich du VG.

Adsorbant	Modèle d'isotherme	$Q_{e_{max}}$	k_{LF}	R^2	Référence
Billes composées d'alginate-Calcium	Langmuir-Freundlich	29	$1,68 \cdot 10^{-5}$	0,99	Djelad et al. (2019)
Billes composées d'alginate-lactosérum		220	5,99	0,98	

En comparant notre résultat avec les données du tableau **II-11** et **II-12**, on constate que la boue est l'un des adsorbants les plus efficace pour l'élimination des colorants en particulier le Crystal Violet contenant dans les effluents de textiles

- ($Q_{max} = 194 \text{ mg/g}$, $R^2 = 0,97$, dose = 0,04g/l, $k_L = 0,079$) pour la boue brute.
- ($Q_{max} = 178,95 \text{ mg/g}$, $R^2 = 0,84$, dose = 0,04g/l, $k_L = 0,029$) pour la boue encapsulée.

II-10. Etude thermodynamique (effet de la température) :

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques, alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. La relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat, de sorte que la détermination des paramètres thermodynamiques constitue un critère de choix, pour une meilleure compréhension de cette relation (**Ziane, 2015**).

La principale justification qui a toujours été donnée pour prouver que les adsorptions sont exothermiques et thermodynamiques est la suivante. Comme l'énergie libre de Gibbs doit décroître pour tout processus spontané et comme la chimisorption est un processus qui est toujours accompagné d'une diminution d'entropie et conformément au deuxième principe de la thermodynamique dont l'équation (**Chitour, 2004**) :

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

Les paramètres thermodynamique tels que l'énergie libre de Gibbs ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° sont des facteurs essentiels pour l'évolution du phénomène d'adsorption (**Aichour, 2019**).

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d$$

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff (**Ziane, 2015**):

$$\ln K_d = (-\Delta H/RT) + (\Delta S/R)$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution.

ΔH : Enthalpie (kJ/mole).

ΔS : Entropie (J/mole.K).

T : Température absolue (K).

R : Constant des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K).

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit (Ziane, 2015) :

$$K_d = Q_e/C_e$$

Le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/t$ (Figure II-21), le tableau II-13 regroupe des grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas des boues brutes et des boues encapsulées.

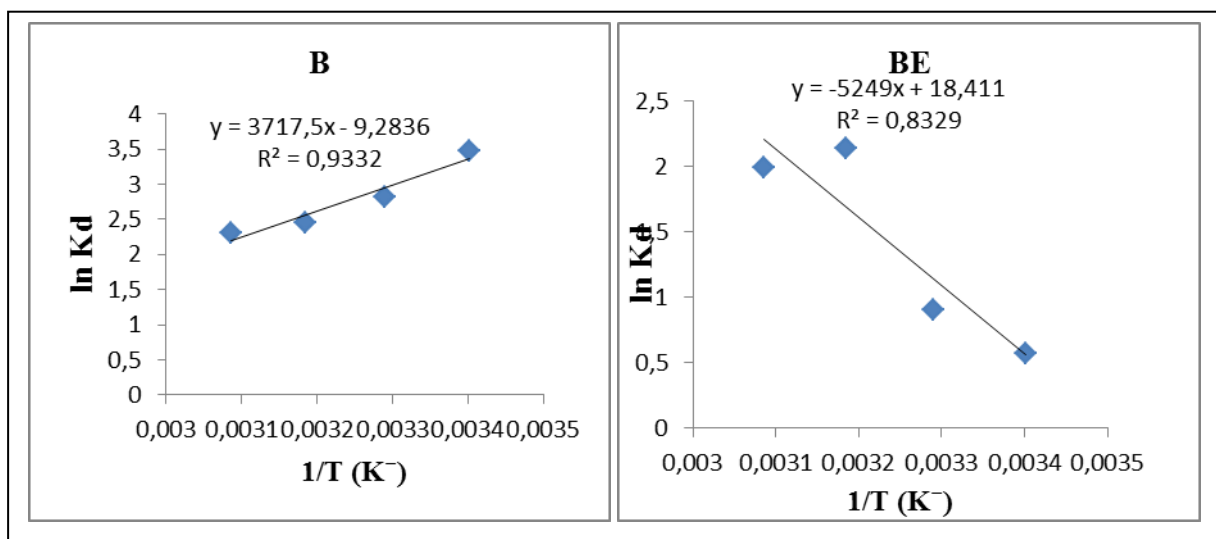


Figure II-21 : Effet de la température sur l'adsorption du VG par la boue brute (B) et par la boue encapsulée (BE).

Tableau II-13 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du VG.

La boue	ΔH° (KJ/mole)	ΔS° (KJ/mole.K)	ΔG° (Kj/mole)				R^2
			20°C	30°C	40°C	50°C	
Boue brute	-30,907	-0,0771	-8,232	-7,461	-6,690	-5,910	0,93
Boue encapsulée	43,640	0,1530	-1,382	-2,912	-4,442	-5,972	0,83

La figure **II-21** présente l'influence de la température sur le taux de rétention du colorant sur les adsorbants.

Pour la boue brute, nous remarquons que ce taux diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement (**Belaid et Kacha, 2011**).

Pour la boue encapsulée, nous remarquons que le taux augmente avec l'augmentation de la température. La capacité d'adsorption augmente avec la température, indiquant que l'adsorption est de nature endothermique (**Bennani Karim et al., 2010**).

Le tableau **II-13** donne les valeurs de l'enthalpie libre standard (ΔG°) qui sont négatives, l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°), ses valeurs sont différentes (négatives et positives).

La valeur négative de ΔH° montre que le processus d'adsorption du VG sur la boue brute (B) est exothermique donc favorable aux basses températures et la valeur positive de (ΔH°) montre que le processus d'adsorption du VG sur la boue encapsulée est endothermique, il est favorable aux haute températures (**Ncibi et al., 2008**).

La valeur négative de ΔS° indique la nature favorable du présent phénomène d'adsorption (**Ncibi et al., 2008**) et la valeur positive suggère un caractère aléatoire accru à l'interface solide/liquide pendant l'adsorption (**Pan et al., 2014**).

Les valeurs négatives de ΔG° révèlent la nature spontanée de l'adsorption du colorant pour les deux adsorbants (**Pan et al., 2014**), elles indiquent aussi que l'adsorption est favorable à toutes les températures (**Aichour, 2019**).

La valeur de ΔH° pour l'adsorption est inférieure à 80 KJ.mol^{-1} , suggérant la nature physique de la sorption, c'est-à-dire une physisorption réalisée avec les forces de Van Der Waals (**Jian-min et al., 2010**).

II-11. Mécanisme d'adsorption du VG :

Pour comprendre le mécanisme d'interaction entre les billes et les molécules du VG, l'analyse IFTR des adsorbants utilisés a été réalisée. Une large et intense bande à **3000-3500 cm⁻¹** a montré le chevauchement des vibrations d'élongation **O-H** et de **N-H** (**Djelad et al., 2019**).

Gong et al. (2005) ont montré que OH et COO⁻ étaient des groupes fonctionnels majeurs dans l'adsorption des colorants cationiques.

Le processus d'adsorption est généralement dû à plusieurs forces physico-chimiques qui se produisent à l'interface solide-liquide. La rétention des polluants par la surface des solides en général à trois phénomènes possibles (**Bentahar, 2016**) :

-L'absorption qui correspond à l'incorporation de contaminant à l'intérieur de la matrice solide.

-La précipitation qui correspond à la formation d'une nouvelle phase solide grâce aux interactions entre les deux phases solide et liquide.

-L'adsorption qui correspond à la fixation des molécules du contaminant sur la surface du solide.

*Conclusion générale
et perspectives*

Conclusion générale et perspectives

L'évolution de l'humanité et du confort de la vie quotidienne des gens a multiplié de façon continue les sources de pollution et les quantités d'éléments polluants rejetés par l'homme dans la biosphère et la diversité de ceux-ci sans cesse a augmenté (Loukil, 2017).

Les processus industriels, de plus en plus performants, assurent les produits nécessaires à la société actuelle mais, malheureusement, génèrent en même temps des résidus qui perturbent l'équilibre de la nature et menacent la vie sur la terre (Loukil, 2017).

Pour cette raison, cette étude s'inscrit dans le cadre du traitement des eaux de rejets industriels par le phénomène d'adsorption.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des billes formées par l'encapsulation de la boue par l'alginate afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textiles (élimination des colorants VG).

L'utilisation d'alginate pour l'encapsulation des boues de STEP a fait l'objet de nombreuses études afin de : faciliter leur utilisation, améliorer et régénérer l'adsorbant, abaisser les coûts.

Cette étude a mis en évidence l'efficacité des boues brutes et des boues encapsulées pour l'élimination du colorant « violet de gentiane » en solution aqueuse et elle révèle aussi l'impact de quelques paramètres tel que le temps de contact, la dose de l'adsorbant, le pH et d'autres.

Ce travail révèle que l'élimination du Crystal Violet par la boue brute est supérieure à celle par la boue encapsulée (boue brute 92,67% et boue encapsulée 49,75%).

- Le rendement de l'adsorption de Crystal Violet est maximal pour un rapport = 1 ($m = 40$ mg) et à pH = 11.
- L'étude cinétique montre que l'équilibre s'établit au bout de 30 min pour une solution du VG à 40 mg/l et que le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique pseudo-second-ordre pour les deux boues.
- Le tracé des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement l'adsorption du violet de gentiane sur les biosorbants utilisés avec une capacité d'adsorption maximale d'environ 194 mg/g et 178,95 mg/g pour la boue brute et la boue encapsulée respectivement.
- Les isothermes d'adsorption sont de type L (Langmuir).

Conclusion générale et perspectives

- Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du colorant Crystal Violet sur la boue brute est un processus de physisorption et exothermique tandis que l'adsorption de la même colorant sur la boue encapsulée est un processus de physisorption et endothermique.

L'ensemble des résultats obtenus concernant l'adsorption de VG par notre bille d'alginate-boue est encourageante. En effet, nous avons conçu d'un matériau original qui possède d'une part des propriétés adsorbantes très importantes permettant l'extraction de polluants avec une grande efficacité.

Nous pouvons dire que l'encapsulation de la boue diminue le nombre de sites actifs accessibles ce qui influe sur la capacité d'adsorption de la boue elle-même.

Lors de ce travail, nous avons tenté de caractériser au mieux notre bille boue-alginate et de comprendre les mécanismes d'adsorption. Certains points restent cependant à approfondir, il faudra également une étude plus détaillée de la structure interne des billes.

D'autre part, jusqu'à présent, l'efficacité des billes a été testée en solution aqueuse. Il faut maintenant envisager d'étudier le comportement des billes dans des milieux plus complexes proches des effluents réels.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques :

1. **Abouzaid. A (2001)** : Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de doctorat. Université Chouaib Doukkali, Maroc. 52 et 62 p.
2. **Adak. A, Bandyopadhyay. M, Pal. A (2005)** : Removal of Crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina. *Sep. Purif. Technol.* 44, 139-144.
3. **Ahmad. R (2009)** : Studies on adsorption of Crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *J. Hazard. Mater.* 171, 767-773.
4. **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.
5. **Ait Mahamed-Mouhoubi. (2018)** : Etude de sorption aux interfaces solide-liquide. Application aux cas de dérivés oxygénés de fer et d'aluminium. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis, Motaganem. 26, 30, 32, 63, 88 et 108 p.
6. **Antar. H et Benaida. M (2018)** : Biosorption d'un colorant (Violet de gentiane) par les boues traitées de la STEP de Tiaret. Thèse de master. Université de Tiaret. 13, 33 p.
7. **Baccar Ep Yangui. R, i Adroguer. S, Blanquez Cano. P et Bouzid. J (2014)** : Removal of water pollutants by adsorption on activated carbon prepared from olive-waste cakes and by biological treatment using ligninolytic fungi. Université de Barcelone. Espagne.
8. **Baliti. J, Asnaoui. A et Abouarnadasse. S (2014)** : L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. *International Journal of Innovation Research in Advanced Engineering (IJIRAE)*. 1 (6), 313-321.
9. **Belaid. K. D et Kacha. S (2011)** : Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau.* 24 (2) 131-144.
10. **Belhouchat. N, Zaghouane-Boudiaf. H et Viseras. C (2017)** : Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Appl Clay. Sci.* 135, 9-15.
11. **Benhouria. A, Islam. Md.A, Zaghouane-Boudiaf. H, Boutahala. M et Hameed. B.H (2015)** : Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chem. Eng. J.* 270, 621-630.

Références bibliographiques

12. **Benmansour. H, Boughzala. O, Dridi. D, Barillier. D, Chekir-Ghedira .L et Mosrati. R (2011)** : Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*. 24 (3), 209-238.
13. **Bennani Karim. A, Badia. M, Hachkar. M, Bakasse. M et Yaacoubi. A (2010)** : Elimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau*. 23 (4), 375-388.
14. **Bentahar. Y (2016)** : Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse Thèse de doctorat. Université Abdelmaleh Essaadi, Tetouan. Maroc. 41 et 43 p.
15. **Bhole. B.D, Ganguly. B, Madhuram. A, Deshpande. D et Joshi. J (2004)** : Biosorption of methyl, basic fuschin and their mixture using dead fungal biomass. *Current Science*, 86 (12), 1641-1645.
16. **Bourahla. S (2018)** : Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis, Motaganem. 44 p.
17. **Boussoum. M.O (2015)** : Méthodes physiques d'analyse. Université Ibn Khaldoun, Tiaret.
18. **CAR/PP (Centre d'activités Régionales pour la production propre) (2002)** : Prévention de la pollution dans l'industrie méditerranéenne. RAC/CP publication, Barcelone, p 30.
19. **Chakraborty. S, Chowdhury. S et Das Saha. P (2011)** : Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Elsevier*. 86, 1533-1541.
20. **Chawki. D (2014)** : Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra. 34 et 35 p.
21. **Chitour. C. E (2004)** : Physico-chimie des surfaces. Office des Publications Universitaires (OPU), Ben Aknoun, Alger, Algérie. 14, 49, 51 et 433 p.
22. **Darvishi Cheshmeh Soltani. R, Khataee. A. R, Godini. H, Safari. M, Ghanadzadeh. M. J et Rajaei. M. S (2015)** : Response surface methodological evaluation of the adsorption of textile dye onto biosilica/alginate nanocomposite : thermodynamic, kinetic and isotherm studies. *Desalination and Water Treatment*. 56 (5), p 1389-1402.
23. **Derfa. G et Zaghouane-Boudiaf. H (2018)** : Urtica Dioica leaves-calcium alginate es a natural, low cost and very effective bioadsorbent beads in elimination of dyes from aqueous meduim : Equilibrium isotherms and thermodynamic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*. 915-921.

Références bibliographiques

24. **Djelad. A, Mokhtar. A, Khelifa. A, Bengueddach. A et Sassi. M (2019) :** Alginate-whey an effective and green adsorbent for Crystal violet removal : Kinetic, thermodynamic and mechanism studies. Elsevier. 139, 944-954.
25. **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.
26. **Ely. A, Baudu. M, Ould Sid'Ahmed Ould Kankou. M et Basly. J.P (2011) :** Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads. *J. Chem. Eng.* 178, 168-174.
27. **Guechi. E (2013) :** Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar –ANNABA. 36 et 37 p.
28. **Guesmia. C. Y (2017) :** Etude de la cinétique de l'adsorption du vert de malachite sur un adsorbant à base de grains de citrouille. Thèse de master. Université Badji Mokhtar, Annaba. 31 et 32 p.
29. **Gong. R. , Li. C, Yang. C, Sun. Y. Z et Chen. J (2005) :** Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, *Journal Hazard Materials.* 121, 247-250.
30. **Goujon. I (2004) :** Les alginates : excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie pharmaceutique. Université Henri Poincare. Nancy1. 58 et 70 p.
31. **Huang. R, Cao. M, Guo. H, Qi. W, Su. R, et He. Z (2014) :** Enhanced ethanol production from pomelo peel waste by integrated hydrothermal treatment, multienzyme formulation, and fed-batch operation. *J. Agric. Food Chem.* 62, 4643-4651.
32. **Hui. D, Jianjiang. L, Guoxue. L, Genlin. Z et Xugen. W (2011) :** Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172, 326-334.
33. **Janati. S (2017) :** Etude comparative de deux méthodes de préparation d'un catalyseur à base de cuivre pour l'oxydation du Crystal violet. Thèse de master. Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Fès, Maroc. 27 p.
34. **Jian-min. R, Si-wei. W et Wei. J (2010) :** Adsorption of Crystal Violet onto BTEA- and CTMA-bentonite from aqueous solutions. Word Academy of Science, *Engineering and Technology.* 41.
35. **Koolman. J et Rohm. K.H (2004) :** Atlas de poche de biochimie. 3^{ème} édition médecine sciences flamation. 478 p.

Références bibliographiques

36. **Larbi. F (2008)** : Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Thèse de magister. Université d'ORAN ES-SENIA. 1 p.
37. **Lefki. N (2017)** : Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuilles d'olivier. Thèse de master. Université Mouloud Mammeri-TIZI-OUZOU. 1 p.
38. **Lim. L. B, Priyantha. N et Mansor. N. H. M (2015)** : Artocarpus altilis (beadfruit) skin as a potential low-cost biosorbent for the removal of Crystal Violet dye : equilibrium, thermodynamics and kinetics studies. *Environ Earth Sci.* 73, 3239-3247.
39. **Loukil. M (2017)** : Elimination du Crystal Violet par un charbon actif granulé. Thèse de master. Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem. 56 p.
40. **Mehennaoui. H et Tafat. A (2018)** : Etude d'élimination de violet de gentiane par les noyaux de datte à l'état brut et traités par une solution alcaline. Thèse de master. Université A. M. Oulhadj –BOUIRA. 1 p.
41. **Mekhalef Benhafsa. F, Kacha. S, Leboukh. A et Belaid. K.D (2018)** : Etude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau.* 31 (2), 109-126.
42. **Meroufel. B (2015)** : Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes. Thèse de doctorat. Université de Lorraine. 2 p.
43. **Mittal. A, Mittal. J, Malviya. A et Gupta. V.K (2010)** : Removal and recovery of Chrysoïdine Y from aqueous solutions by waste materials. *J. Colloid Interface Sci.* 344, 497-507.
44. **Mohamed. S. K, Hegazy. Sh. H, Abdelwahab. N. A et Ramadan. A. M (2018)** : Coupled adsorption-photocatalytic degradation of Crystal violet under sunlight using chemically synthesized grafted sodium alginate.ZnO/Graphene oxide composite. *International Journal of Biological Macromolecules.* 108, 1185-1198.
45. **Moustafa. T. M. M (2007)** : Microencapsulation de cellules chromaffines bovines dans le traitement des douleurs chroniques rebelles : Etude de faisabilité in vitro et in vivo. Thèse de doctorat. Université Toulouse III-Paul Sabatier, France. 26 p.
46. **Nait Merzoug. N (2014)** : Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Thèse de magister. Université Mohamed Cherif Massaadia, Souk-Ahras. 30 p.
47. **Ncibi. M. C, Mahjoub. B et Seffen. M (2008)** : Etude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : Posidonia oceanica(L.) Delile. *Revue des Sciences de l'eau.* 21(4). 441-449.

Références bibliographiques

48. **Oladipo. A.A et Gazi. M (2014)** : Enhanced removal of Crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads :Optimization and modelling using non-linear regression technique. *Journal of Water Process Engineering*. 2, 43-52.
49. **Pan. X, Li. X, Yang. J, Sun. S, Tian. J et Kong. Z (2014)** : Litchipercarps used as adsorbents for methylene blue removal from solution. *Desalination and Water Treatment*.
50. **Pascaud. P (2012)** : Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate. Thèse de doctorat. Université de Toulouse III- Paul Sabatier, France. 45 p.
51. **Petricic. I, Andersen. N.P.R, Sonja. S.T et Le Marechal. A.M (2007)** : The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. *Dyes and Pigments*.
52. **Prescott. L, Harley. J et Klein. D (2003)** : Microbiologie. 2^{ème} édition De Boeck et Larcier, s.a.
53. **Rehm. B.H.A (2009)** : Alginates : Biology and Applications. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 13.
54. **Rivard. G (2011)** : Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines. Mémoire comme exigence partielle de la maîtrise en sciences des pâtes et papiers. Université du Québec à Trois-Rivières, Canada. 51 p.
55. **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.
56. **Safa. Y et Bhatti. H. N (2011)** : adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste : Application of factorial design analysis. *Chemical Engineering Journal*.
57. **Sassi. M (2011)** : Mise en œuvre d'une boue de laiterie dans l'élimination des micropolluants. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem. 2 p.
58. **Sidiras. D, Batzias. F, Schroeder. E, Ranjan. R et Tsapatsis. M (2011)** : Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems. *Chemical Engineering Journal*. 171, 883-896.
59. **Tahir. N, Bhatti. H. N, Iqbal. M et Noreen. S (2017)** : Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*. 94, 210-220.

Références bibliographiques

60. **Talidi. A (2006)** : Etude de l'élimination du chrome et de bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed V –AGDAL, Rabat, Maroc. 40 p.
61. **Vincent. E (2010)** : Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau. Université Henri Poincare. Nancy1. 71,72, 80 et 81 p.
62. **Zaghouane-Boudiaf. H (2011)** : Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile Algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif1. Algérie.
63. **Ziane. S (2015)** : Etude des équilibres de coadsorption de polluants par des solides dolomitiques. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem. 104 et 105 p.
64. https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_de_calcium#:~:text=Le%20chlorure%20de%20calcium%20est,tr%C3%A8s%20soluble%20dans%20l'eau. 12-02-2021 à 20:40.

Résumé :

Cette étude a pour objectif de préparer des billes de bio-adsorbants à partir des boues issues du traitement des eaux usées de la STEP de Tiaret et de l'alginate pour l'élimination du colorant cationique « Crystal violet » issu de l'industrie textile. L'identification des bioadsorbants a été effectuée par différentes analyses à savoir la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X (DRX). Les propriétés adsorbantes des matériaux ont été évaluées par l'adsorption du Crystal violet. Le processus d'adsorption a été effectué en fonction de différents paramètres influant tels que le pH, la température et la concentration initiale de l'adsorbat. Les isothermes et les cinétiques d'adsorption ont été étudiées et traitées avec différents modèles mathématiques. Les résultats ont bien montré que les boues préparés sont des excellents adsorbants pour l'élimination du Crystal violet.

Mots clés : Adsorption, alginate, boue de STEP, Crystal violet, paramètres d'adsorption.

الملخص:

هدف هذه الدراسة هو صنع ممتزازات حيوية حبيبية الشكل من الألجينات و الحمأة الناتجة عن تصفية مياه الصرف الصحي بمحطة التصفية بتيارت من أجل امتزاز صبغ الكريستال البنفسجي الناتج عن الصناعة النسيجية، خضعت الممتزازات الحيوية لتحاليل مختلفة كطيف الأشعة تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية لتحديد مكوناتها، تمت دراسة خواص امتزاز الحمأة بنوعها لصبغ الكريستال البنفسجي حيث تضمنت تأثير بعض العوامل المتحكمة في الامتزاز كالرقم الهيدروجيني، درجة الحرارة و التركيز الابتدائي للصبغ و أظهرت مدى التوافق مع النماذج الرياضية كما أنها شرحت حركية الامتزاز. النتائج المتحصل عليها بينت فعالية الحمأة بنوعها في امتزاز صبغ الكريستال البنفسجي.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الألجينات، الحمأة، الكريستال البنفسجي، معايير الامتزاز.

Abstract :

The purpose of this study is to prepare bio-adsorbent beads on alginate and sludge resulting from a wastewater treatment of the STEP of Tiaret for removing cationic dye « Crystal violet » from textile industry.

The identification of adsorbents was carried out by various analyzes : FTIR spectroscopy, X-rays diffraction (DRX). The adsorption of Crystal violet by the bio-adsorbents was carried out according to various parameters which influence the process such as, the pH, temperature, the initial concentration of the adsorbate. Isotherms and adsorption kinetics have also been studied and treated with different mathematical models.

The results showed that the sludge is an excellent adsorbent for the removal of Crystal violet.

Key words : Adsorption, alginate, sludge, Crystal violet, adsorption's parameters.