République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

> Université Ibn Khaldoun-Tiaret-Faculté des Sciences de la Nature et la Vie



Département des Sciences de la Nature et la Vie Mémoire de fin d'études En vue de l'obtention du diplôme de Master 2 Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie Filière : Biotechnologie Spécialité : Biotechnologie Microbienne

Présente par :

M^{elle} ABID NADIA

M^{elle} AGAAG ZINEB

Etude de la biosorption / désorption d'un colorant (bleu de méthylène) par un biomatériau encapsulé

Date de soutenance : 29/06/2022

Devant un Jury composé de :

- Président: Mr. S. KADI.
- Examinateur: Mr. K. FETOUHI.
- Promotrice : Mme. S. RAIS.
- Co- Promoteur: Mr. M. SASSI.

Année universitaire : 2021 / 2022

Remerciements

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui nous a aidé de réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier profondément et sincèrement tout ceux qui ont participé de prés ou de loin à la réalisation de ce travail et particulièrement à :

- ✓ Nos encadreurs Mme Rais et Mr Sassi, pour leur aide précieuse et de nous avoir encadrées et pour leur disponibilité et leur conseils pratiques tout au long de notre travail.
- ✓ Nous tenons à exprimer notre remerciement à Mr Kadi pour l'attention qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de présider le jury de la soutenance de ce mémoire et à Mr Fetouhi pour l'attention qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de le juger.
- ✓ Nous tenons à exprimer notre remerciement à Mr Ali Nehari, responsable de la spécialité Master Biotechnologie Microbienne de Tiaret, pour son accueil chaleureux, sa grande disponibilité et son humanité.
- ✓ Nous remercions profondément Mme Ben Araba directrice du laboratoire d'Amélioration et Valorisation des Productions animales locales pour nous avoir accueillies au sein de son laboratoire.
- Nous somme particulièrement, reconnaissantes à Melle Ben Abdellah l'ingénieure du laboratoire pour l'aide précieuse qu'elle nous a apporté, pour la confiance et la liberté qu'elle nous a confié en nous accueillant au sein du laboratoire.

Enfin, nous remercions nos collègues pour leurs encouragements quant à la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail : A ma très chère mère et A mon cher père. Oui ne cessent de me soutenir dans Tous les domaines de la vie particulièrement mes études ainsi Que ce travail à vous maman et papa je vous dis Mille fois merci. A ma grand-mère qui m'a beaucoup encouragée. A ma sœur Amina ainsi que son époux et leur fils : Tassbih et Assile. A mes chers frères : Norddine et Yassine. A ma belle famille : Abid. A ma proche amie et ma sœur Souad. A celle qui ma partager le travail Zineb et sa famille A tous mes collègues de promotion. A tous ce qui croit en moi, qu'ils trouvent l'expression de ma reconnaissance.

Nadia

Dédicace

A mes parents.

Je leurs dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de profonde gratitudes, tous les sacrifices consentis, Qu'ils voient en moi la fille qu'ils ont souhaité avoir. A la mémoire de ma grand-mère, qui dieu l'accueille dans son vaste paradis. A ma sœur, et mes frères :Taher, Hamid, Baghdad, Nacer, Bilal, Mohamed. Sans oublier les enfants de la famille : Aissa, Ahmed, Zahra, Yousra. A ma belle famille : Agaag. A mes amis proches : Karima et Sabrina et tous mes amis. A ma binôme Nadia qui ma toujours soutenue ainsi que tout sa famille. A tous ceux qui m'ont encouragé tous ou long des mes études.

Zineb

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Nomenclature	
Introduction générale	1
Chapitre I : Matériels Et méthodes	
I.1. Objectif du travail	4
I.2. Date et lieu de travail	4
I.3. Matériel utilisé	4
I.3.1. Verrerie et autres matériels	4
I.3.2. Appareillages	4
I.3.3. Réactifs	5
I.3.4. Boues d'épuration	5
I.3.5. Alginate	5
I.3.5.1. Structure chimique de l'alginate	6
I.3.5.2. Propriétés physico-chimiques de l'alginate de sodium	7
I.3.5.3. Propriétés de gélification de l'alginate, modèle de la boite à œufs	8
I.3.6. Colorant et adsorbant utilisés	8
I.3.7. Chlorure de calcium	9
I.4. Méthodes de caractérisation du biosorbant	9
I.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	9
I.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF)	10
I.5. Méthodes instrumentales d'analyses	10
I.5.1. pH-mètrie	10
I.5.2. Spectrophotométrie UV-Visible	10
I.6. Protocole expérimental	11
I.7. Méthodologie expérimentale	13
I.7.1. Préparation de biosorbant	13
I.7.1.1. Traitement de biosorbant	13
I.7.1.2. Préparation des biosorbants encapsulés	13
I.7.1.2.1. Encapsulation	13
I.7.1.2.2. Préparation des billes composites de boue-alginate	13
I.7.2. Adsorption	14
I.7.2.1. Préparation de la solution mère du colorant	14

I.7.2.2. Détermination de la longueur d'onde	14
I.7.2.3. Courbe d'étalonnage	14
I.7.2.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption	14
I.7.2.4.1. Rapport solide /liquide (S/L)	15
I.7.2.4.2. Effet du pH	15
I.7.2.4.3. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	15
I.7.2.4.4. Effet de la concentration	16
I.7.2.4.5. Effet de la température sur le processus d'adsorption	16
I.7.3. Etude de la désorption de BM	17

Chapitre II : Résultat et discussion

II.1. Préparation de l'adsorbant encapsulée	
II.1.1.Diamètre des billes	19
II.2. Caractérisation de l'adsorbant	
II.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IFTR)	
II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	21
II.3. Fixation de la longueur d'onde spécifique	23
II.4. Courbe d'étalonnage	23
II.5. Paramètres influençant l'adsorption	
II.5.1. Rapport solide/liquide	24
II.5.2. Effet de pH	
II.5.3. Variation de pH final en fonction de pH initial	
II.5.4. Temps de contact	
II.5.4.1. Rendement d'élimination du BM	27
II.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption	
II.6.1 Modèle de pseudo premier-ordre	
II.6.2. Modèle du pseudo-second ordre	
II.7. Processus de diffusion	
II.7.1. Processus de diffusion externe	
II.7.2. Modèle de diffusion intra-particulaire:	

II.8 Isotherme d'adsorption	
II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption	
II.8.1.1. Isotherme de type L	
II.8.1.2. Isotherme de type S	
II.8.1.3. Isotherme de type H	
II.8.1.4. Isotherme de type C	
II.8.2 Modélisation des isothermes	
II.8.2.1. Isotherme de Langmuir	
II.8.2.2. Isotherme de Freundlich	
II.9. Etude thermodynamique	
II.10. Etude de la désorption de BM	
Conclusion générale et perspectives	48
Références bibliographiques	
Annexe	
Résumé	

Listes des Figures

<u>Chapitre I :</u>

Figure I.1 : présentation d'une structure d'alginate, (a) monomères mannuronate M	et
guluronate G ; (b) conformation des chaînes ; (c) exemple d'enchaînement des blocs M, blo	ocs
G et blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate	7
Figure I.2 : Réticulation ionique de l'alginate en présence du calcium	8
Figure I.3 : Structures chimiques de Bleu de Méthylène	9
Figure I.4 : Organigramme récapitulatif de la préparation des biosorbants	.11
Figure I.5 : Organigrammes récapitulatif de la démarche expérimentale	.12

<u>Chapitre II :</u>

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 après séchage
Figure II.2 : Photographies numérique de la détermination des diamètres des billes
alginate/boue (a)diamètre de bille alginate/boue après la gélification par la CaCl ₂ . (b)
diamètre de bille alginate/boue après séchage20
Figure II.3: Spectres IFTR des boues encapsulées avant l'adsorption du BM21
Figure II.4 : Spectres DRX des boues encapsulées avant et après l'adsorption du BM22
Figure II.5 : Détermination de la longueur d'onde maximale du BM23
Figure II.6 : Courbe d'étalonnage du BM
Figure II.7 : Influence du rapport S/L sur l'adsorption du BM par la boue encapsulée (BE).24
Figure II.8 : Effet de pH sur l'adsorption du BM par la boue encapsulée25
Figure II.9 : Variation du pH après l'adsorption du BM par boue encapsulée (BE)26
Figure II.10 : Effet de temps de contact sur l'adsorption du BM par la boue encapsulée
(BE)
Figure II.11 : Rendement d'élimination du BM par la boue encapsulée (BE)28
Figure II.12 : Modèle cinétique pseudo-premier-ordre appliqué à l'adsorption du BM par la
boue encapsulée (BE)
Figure II.13 : Modèle cinétique de pseudo-second-ordre appliqué à l'adsorption du BM par la
boue encapsulée (BE)
Figure II.14 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du BM par la
boue encapsulée (BE)
Figure II.15 : Représentation de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BM par la
boue encapsulée

Figure II.16 : Isothermes d'adsorption du BM par la boue encapsulée (BE) à 20, 30, 40 et
50°C35
Figure II.17 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du BM sur les boues
encapsulées à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C
Figure II.18 : Représentation graphique de facteur de séparation R _L du BM adsorbé à 20°C
,30°C ,40°C et 50°C par la boue encapsulée (BE)
Figure II.19 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption BM à 20°C, 30°C, 40°C et
50°C par la boue encapsulée (BE)41
Figure II.20 : Effet de la température sur l'adsorption du BM par la boue encapsulée (BE).44
Figure II.21: Détermination du taux de désorption en fonction de différents milieux à
concentration variée

.

Liste des tableaux

<u>Chapitre I :</u>	
Tableau I.1: quelques applications de l'alginate	6
Tableau I.2 : les principales propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	8
<u>Chapitre II :</u>	
Tableau II.1 : Constante cinétique du modèle pseudo-premier-ordre du BM	29
Tableau II.2 : Constante cinétique du modèle pseudo-second-ordre du BM	30
Tableau II.3 : Constantes cinétiques du modèle de diffusion externe pour l'adsorption	on du
BM	32
Tableau II.4 : Constantes cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire	pour
L'adsorption du BM par les boues encapsulées	33
Tableau II.5: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir du BM	37
Tableau II.6 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich du BM	41
Tableau II.7: Valeurs d'isotherme pour l'adsorption de BM sur différents adsorbants	42
Tableau II.8 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du BM	44

NOMENCLATURE

Liste des symboles

BE	Boue encapsulée.	
CaCl2	Chlorure de calcium.	
Ce	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre, (mg/l).	
C ₀	Concentration initiale de l'adsorbat, (mg/l).	
DO	Densité optique.	
DRX	Diffraction par rayon X.	
ERM	Erreurs relatives moyennes (%).	
IFTR	Infrarouge à transformée de Fourrier.	
HCl	Acide chlorhydrique.	
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	Constant de l'équilibre d'adsorption selon Freundlich.	
k _L	Constante de l'équilibre d'adsorption selon Langmuir.	
1	Epaisseur de la solution traversée par la lumière en (cm).	
m	Masse de l'adsorbat en (mg).	
n	Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.	
nm	nanomètre.	
Ν	Normalité.	
NaOH	L'hydroxyde de sodium.	
ONA	L'Office National de l'Assainissement.	
рН	Potentiel hydrogène.	
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 (8,314KJ/mol).	
R _L	Facteur de séparation.	
R (S/L)	Rapport solide/liquide.	
STEP	Station d'Epuration des eaux polluées.	
Т	Température absolue.	
V	Volume de la solution.	
BM	Bleu de Méthylène.	

UV-Vis	Spectrophotomètre UV-Visible.	
μm	micromètre.	
Kbr	Bromure de potassium.	
КОН	L'hydroxyde de potassium.	
H_2SO_4	Acide sulfurique.	
NaCl	Chlorure de sodium.	
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X.	
CAR/PP	Centre d'activités Régionales pour la production propre.	

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution (**Djemah et Ouadi, 2016**).

L'eau est le vecteur choisi par l'homme pour éliminer la plupart de ses déchets. Les différentes applications de l'eau par l'homme donnent lieu à la formation des eaux usées, présentes en différentes concentrations. D'autre part, presque tous les processus industriels et artisanaux consomment de l'eau et rejettent des eaux résiduaires (**Bouterfas, 2017**).

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles à cause de leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et de leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement (Ben Mansour et al., 2011).

D'après les données fournies par le ministère 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).

Parmi tous les processus d'élimination des polluants en particulier les colorants, l'adsorption sélective et non sélective a fait l'objet de plusieurs études. Elle a été appliquée largement dans l'élimination des différents polluants (Aichour, 2019).

Le mécanisme d'adsorption du BM est principalement lié à la surface spécifique, la capacité d'échange ionique et les interactions électrostatiques. La texture, la granulométrie et la composition des échantillons naturels jouent aussi un rôle important dans les processus d'adsorption (Bentahar, 2016).

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre les ions molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbées se détachent du substrat (Aksas, 2013).

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, complexassions, précipitation) par l'intermédiaire d'interactions physiques chimiques (Sassi, 2011).

1

L'objectif principal de ce travail est la valorisation d'une boue de stations d'épuration et les encapsuler par l'alginate (BE) pour traiter un colorant cationique « bleu de méthylène » par la technique adsorption/désorption.

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

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

Cette étude est structurée en deux chapitres :

- Le premier chapitre aborde la partie « matériels et méthodes », le protocole expérimental, le matériel et les réactifs employés ainsi que les méthodes expérimentales utilisées.
- Le seconde partie est « résultats et discussion », consacrée aux résultats et discussion sur l'élimination du bleu de méthylène par le procédé de biosorption / désorption.

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives sont présentées en fin du document.

Chapitre I Matériels et méthodes

I.1. Objectif du travail :

L'objectif principal de notre étude est d'évaluer la capacité d'adsorption/désorption des boues issues de la STEP de Tiaret vis-à-vis le colorant de bleu de méthylène (BM), afin de comprendre les phénomènes comme la gélification, l'encapsulation l'adsorption. Ce travail s'intéresse sur l'optimisation de la préparation des billes encapsulant la boue, en utilisant l'alginate pour évaluer des propriétés de ces billes dans l'élimination d'un colorant de BM, et sur la détermination du rôle de la désorption pour le recyclage du biosorbant afin de le récupérer.

I.2. Date et lieu de travail :

Elle a lieu au sein des laboratoires : d'Amélioration et Valorisation des Productions animales locales, Synthèse et de Catalyse et de Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret durant la période allant du 07 février 2022 au 18 avril 2022.

I. 3. Matériels utilisé :

I. 3.1. Verrerie et autres matériels :

Béchers
Broyeur (mortier et pilon)
Entonnoirs
Eprouvettes graduées
Flacons
Fiole juges
Micropipettes
Pipettes graduées
Spatule
Tamis (150_ 250µm)
Tubes à essais

I.3.2. Appareillages :

-Agitateur (IKa Labor Technic)

-Bain marie

-Balance analytique (OHAUS)

-Minuterie

-pH mètre (OHAUS)

-Spectrophotomètre (UV-1202)

-Spectroscopie infrarouge (SHIMADZU) FTIR-8400S

-Appareil de DRX RIGAKU (MiniFlex600)

I.3.3. Réactifs :

-Blue de Méthylène

- -Eau distillée
- -Acide chlorhydrique (HCl 38%)
- -Acide sulfurique (H₂SO₄ 95%)
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Hydroxyde de potassium (KOH)
- Boues de STEP
- Alginate
- Chlorure de calcium (CaCl₂)
- Chlorure de sodium (NaCl)

I.3.4. Boues d'épuration:

Les boues des STEP sont des résidus ou des sous-produits issus du traitement des eaux usées résiduaires urbaines (majoritairement domestiques) ou industriels avant leur réintroduction dans le milieu naturel. Les eaux du service public, utilisées pour le lavage des rues et des caniveaux, ainsi que les eaux pluviales peuvent également être acheminées vers les STEP lorsque le réseau est unitaire (**Benoudjit, 2016**).

En Algérie, d'après l'office national de l'assainissement (ONA), 60% de boues résiduaires sont mis en décharge, 25% en agriculture et 15% sont stockées. Selon les chiffres du ministère 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).

I.3.5. Alginate :

L'alginate est utilisé dans de nombreux domaines (tableau I.1). Ses propriétés colloïdales uniques font qu'il peut être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc.

Application	Rôle de l'alginate
Agroalimentaire	Agent texturant (épaississant ou gélifiant)
Travail du papier	Amélioration de l'uniformité de surface
Production de céramiques	Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant
Pharmacie et biotechnologies	Immobilisation de cellules, diffusion contrôlée de principes actifs, empreintes dentaires
Crémage du latex	Concentration du latex naturel durant son extraction
Impression des textiles	Fixation, homogénéité de l'impression
Traitement des eaux	Agent coagulant floculant

 Tableau I.1: quelques applications de l'alginate (Rehm et Valla 1997).

I.3.5.1 Structure chimique de l'alginate :

L'alginate a été découvert par le chimiste britannique E.C. Standford. Un brevet daté du 12 Janvier 1881 montre comment il a réussi à préparer de l'alginate par extraction d'acide alginique à partir d'algues brunes avec du carbonate de sodium. L'alginate est un polysaccharide naturel relativement abondant puisqu'il constitue le composant structurel des algues brunes marines (Phaeophyceae). Ces algues peuvent se trouver au bord des littoraux du monde entier. L'alginate est également l'un des polysaccharides constituant la capsule entourant certaine bactéries. Il peut également être produit par fermentation microbiologique. Les alginates sont des copolymères binaires linéaires composés de deux monomères, l' α -L-guluronate (noté G) et le β -D-mannuronate (noté M), liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4). Ces motifs M et G ayant une masse molaire identique égale à 194 g.mol-1 sont organisés en blocs formant des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Les alginates sont donc considérés comme de vrais copolymères à blocs composés de régions homopolymères d'unités M (blocs M) ou G (blocs G) séparées par des zones de structure alternée (blocs MG) (figure I.1).



Figure I.1 : présentation d'une structure d'alginate, (a) monomères mannuronate M et guluronate G ; (b) conformation des chaînes ; (c) exemple d'enchaînement des blocs M, blocs

G et blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate (Haug et Smidsrod, 1965).

I.3.5.2. Propriétés physico-chimiques de l'alginate de sodium :

Solubilité de l'alginate de sodium :

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

> Gélification :

La gélification est un phénomène qui résulte de l'association intermoléculaire. Le rôle des constituants mineurs est essentiel car ils permettent de modifier à la fois les propriétés mécaniques et physiques du gel. Dans le cas des alginates, la gélification conduit à des textures très variées selon le nombre de jonctions entre les macromolécules. Toutefois, elle ne peut se faire sans l'intervention de réactifs susceptibles de neutraliser les charges répulsives des carboxylates. La structure du gel produit une résistance au cisaillement et cette viscosité

Chapitre I

des alginates dépend de plusieurs facteurs tels que le degré de polymérisation, la concentration, la température, le pH et la présence des ions bi ou trivalents. Globalement, la viscosité croit rapidement, à la fois, avec la concentration et avec la longueur de la molécule et diminue rapidement avec l'augmentation de la température (Ely, 2010).

I.3.5.3. Propriétés de gélification de l'alginate, modèle de la boite à œufs :

L'alginate est un polysaccharide chargé négativement, ayant la capacité de former un hydrogel en présence de cations divalents ou trivalents. Cette méthode de gélification, dite ion tropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylates portées par les chaînes d'alginate (**Stequert, 2002**).

Pour obtenir un gel homogène, il faut ajouter du chlorure de sodium à la solution de chlorure de calcium qui sert à gélifier l'alginate, ainsi qu'à la solution d'alginate. Ainsi l'alginate n'a plus tendance à se déplacer vers la zone de gélification, car la présence d'ions sodium conduit à un équilibre des charges.





Bleu de méthylène :

Le BM (colorant cationique), pris comme polluant modèle est utilisé sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités du colorant dans de l'eau distillé, vous avez utilisé la méthode cité par (Abdallah et al., 2016) avec un léger modifier.

 Tableau I.2 : les principales propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène (Madani,

 2014)

2014).		
Nom	Bleu de méthylène (BM)	
Famille	Colorants Basiques	
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	
Appellation chimique	3,7-bis-(dimethylamino)	
	phenazathionium	
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol	
Dimensions (A°)	15 (diamètre)	
λmax	665 nm	
CAS	61-73-4	
CI	52015	

Structure chimique :



Figure I.3 : Structures chimiques de Bleu de Méthylène.

I.3.7.Chlorure de calcium :

C'est un sel de calcium. C'est un produit anhydre et il est recherché pour ses qualités exothermiques. Il est déliquescent et très soluble dans l'eau. C'est un sel solide à la température ambiante, qui se comporte comme un sel bonne conductivité électrique à l'état liquide et des liaisons chimique ionique. Il est notamment utilisé dans des unités de réfrigération, pour le salage des routes par grand froid, ou dans les ciments. Il peut être obtenu directement à partir de la craie, mais il est également produit secondaire de réactions mises en œuvre dans le procédé Solvay. C'est un matériau très hygroscopique qui doit donc être conservé dans des récipients bien fermés.

Sa formule chimique est : CaCl₂.

I.4. Méthode de caractérisation du biosorbant :

I.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux (**Brindley et Brown, 1980**), (**Guinier, 1964**) à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la

loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$\mathbf{n} \ \lambda = 2\mathbf{d} \ \mathbf{sin} \boldsymbol{\theta}$$

Avec

 λ : la longueur d'onde du faisceau incident (λ =1,5418).

 θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.

d : la distance réticulaire entre les plans diffractants.

I.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) :

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire elle fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux (Fina et Abbenhuis, 2006). C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales (Thomas, 2008). Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation (γ) avec variation de la distance interatomique.

- La déformation angulaire (δ) avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

I.5. Méthodes instrumentales d'analyses :

I.5.1. pH-mètrie :

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire. Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons.

I.5.2. Spectrophotométrie UV-Visible :

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement, d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert (Roussac et Roussac, 1981 cité par Boucherine, 2013).

- La loi de Beer – Lambert: (Med.Lamin et al., 2017).

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

DO: densité optique.

I et I_0 : intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.

l : épaisseur de la cellule de référence (cm).

C : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mole/l).

 ϵ : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm).

I.6. Protocole expérimental :





Chapitre I



Figure I.5 : Organigrammes récapitulatif de la démarche expérimentale.

I.7. Méthodologie expérimentale :

I.7.1. Préparation de biosorbant :

I.7.1.1. Traitement de biosorbant :

Un traitement préliminaire a 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 12h.

c- Broyage : le broyeur utilisé est un mortier.

d-Tamisage : 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 biosorbant encapsulés :

I.7.1.2.1. Encapsulation :

L'encapsulation est un procédé économique et écologique pour immobiliser un matériau dans une matrice d'hydrogel, tout en conservant leurs propriétés d'adsorption. Ces billes gélifiées de tailles uniformes offrent des avantages liés non seulement à la teneur élevée en composants actifs, mais aussi leur facilité d'utilisation en réacteur, Les matériaux encapsulés peuvent être, après usage et saturation, récupérés par une simple séparation dans le cas de réacteur batch ou régénérés in situ s'ils sont mis en œuvre sous la forme de filtres dans un réacteur ouvert (Lulu Zhao, 2016).

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 10h. Cette méthode a été utilisé par plusieurs chercheurs comme (Ely et al., 2011 ; 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. Adsorption :

I.7.2.1. Préparation de la solution mère du colorant :

Une solution mère de BM avec une concentration 40 mg/l. Ainsi, l'adsorption du BM a été étudiée sur les différents biosorbants.

I.7.2.2.Détermination de longueur d'onde :

La longueur d'onde spécifique d'absorption, a été déterminée par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de 40 mg/l en colorant. Le spectre obtenu est présenté dans la partie résultat est discussion.

I.7.2.3.Courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène, nous avons préparé une solution mère de concentration (10 mg/l) à partir de laquelle nous préparons une série de solutions de concentration connues de 1 à 10 mg/l (par dilution successive) à pH de la solution. Celle- ci seront analysées par spectroscopie UV- Visible qui donne la variation de DO en fonction des concentrations C_0 des solutions aqueuses du bleu de méthylène (Aichoure, 2019).

La concentration de chaque dilution est déterminée par la relation suivante :

Où :

C= concentration de la solution mère (10mg/l de BM).

V= volume de la solution (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 et 10).

C'=concentration de bleu de méthylène dans chaque délitions.

V'= volume de la solution fille (10ml).

I.7.2.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption :

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé d'adsorption, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats (**Betrand, 2011**). Plusieurs facteurs vont donc influer sur ces phénomènes comme:

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées.

- La taille de ces molécules.

- La nature de leurs groupements fonctionnels..
- Leur solubilité.

- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en eau, température, ...).

- Le pH du milieu (Tobbi, 2015).

I.7.2.4.1. Rapport solide /liquide (S/L) :

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du bleu de méthylène par les boues encapsulées, en utilisant 20ml de colorant de concentration 40mg/l avec trois masses de boues encapsulées(20mg,40mg et 60mg) sous agitation pendant 2 h, à une température ambiante de 20°C, ensuite les surnageant sont dosés à 665nm.

I.7.2.4.2. Effet du pH :

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

A fin étudier l'influence du pH sur l'adsorption du BM par les boues encapsulées, une masse de matériau utilisé de 20 mg a été mis en contact avec un volume de 20 ml la solution colorée (BM) à une concentration initiale de 40 mg/l. Le pH des suspensions est ajusté, selon le pH désiré (2, 3, 5, 6, 7, 9 et 11), en utilisant des solutions de HCl (0,1N) et de NaOH (0,1N), à une température 20°C et un temps de contacte de 2h et le surnageant est analysé par spectrophotomètre UV-Visible. Nous obtenons ainsi les concentrations résiduelles au pH de l'adsorption à partir des courbes d'étalonnage établies précédemment.

I.7.2.4.3. Cinétique d'adsorption (temps de contact) :

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

Le transport des molécules du soluté de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant.

Le transport des molécules du soluté à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant.

La diffusion des molécules du soluté à l'intérieur des pores.

La réaction (physique ou chimique) des molécules du soluté à la surface interne de l'adsorbant.

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le

tranfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant (**Reffas, 2010**). (Des fois, la première étape elle est négligeable).

La cinétique d'adsorption a été étudiée à une masse de 600 mg de boue encapsulée, sont mis en contacte avec 600 ml d'une solution de bleu de méthylène à concentration initial 40 mg/l, à pH adéquat. Ensuite placés sur un agitateur pendant des temps variant de 1min à 180min à une température ambiante de 20°C. Les échantillons sont ensuite filtrés, et les surnageant sont analysés au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde 665nm. La quantité fixée est déterminée par la relation suivante :

Qe = (Ci-Ce)*V/m

Où :

Qe : La quantité fixée à l'équilibre en (mg/g).

Ci : La concentration initiale de l'adsorbat en (mg/l).

Ce : La concentration résiduelle (concentration à l'équilibre) de l'adsorbat en (mg/l).

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

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

Le rendement d'élimination des colorants est défini par :

$$R(\%) = (Ci - Ct)/Ci *100$$

Où :

Ci: Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

Ct: Concentration résiduelle du composé organique testé à l'instant « t » en (mg/l).

R : le pourcentage de la quantité du BM fixé.

I.7.2.4.4. Effet de la concentration :

Les concentrations en colorant et la masse de l'adsorbat sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. En mettant en contacte 20 mg de matériau utilisé (boue encapsulée) avec 20 ml d'une solution de BM de concentration variées (10, 20, 40, 50, 80, 100, 150 et 200 mg/l) durant un temps de contact égal à 2 h et un pH adéquat et une température à 20°C.les surnageant sont dosés à 665nm.

I.7.2.4.5. Effet de la température sur le processus d'adsorption :

L'adsorption du soluté est un phénomène qui présente de point de vue thermodynamique un caractère exothermique ou endothermique suivant les couples adsorbatadsorbant considérés. Pour cela on peut dire que la température est un paramètre très important pour le processus d'adsorption (**Drisi, 2015**). L'effet de la température sur la fixation de colorant bleu de méthylène sur les boues encapsulées a été étudié à quatre températures : 20, 30, 40 et 50°C. Les échantillons sont préparés en dispersant une quantité de 20mg de matériau adsorbant dans 20ml de solution de colorant à des concentrations différentes : 10 à 200mg/l, et un pH adéquat. Ils sont ensuite placés dans un bain-marie thermostaté pour préserver la température désirée constante. Le temps de contact est de 120 minutes, et les surnageant sont analysés au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde 665 nm.

I.7.3. Etude de la désorption de BM :

La désorption est une étape importante dans la régénération de la biomasse fongique pour une réutilisation dans un processus de biosorption. Les bio-adsorbants peuvent être régénérés par des traitements avec certains produits chimiques comme des alcalis, des agents chélatants, etc. La récupération du biosorbant et du colorant rend le traitement plus économique (Sassi, 2011).

Le pourcentage désorption (D%) est déterminée par la relation suivante (Mashkoor1 et al., 2018) :

$$\mathbf{D}\% = \frac{\mathrm{md}}{\mathrm{ma}} \times 100$$

Où :

ma : concentration du BM adsorbée en mg/l.

md : concentration du BM désorbée en mg/l.

Une fois adsorbé sur les Boues encapsulées (BE), le BM peut être enlevé par une désorption. Nous avons récupéré les matériaux de BE contenant le BM adsorbés (BE+BM) à la fin de l'essai de l'étude Cinétique d'adsorption et nous avons séché les adsorbants BE+BM à l'aire libre pendant 24 h. 20 mg BE+BM à concentration initiale 40 mg/l de BM a été mélangé avec 20ml une série par une gamme des acides (HCl, H₂SO₄), des bases (NaOH, KOH) et des sels (NaCl, CaCl₂), à différentes concentration (0.1N, 0.5N et 1N). Et le mélange a été soumis sous une agitation pendant 120 min, et les surnageant sont analysés au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde 665nm. Comme pour l'étude de l'adsorption, des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés afin de déterminer la quantité de BM désorbée.

Chapitre II Résultats et discussion

II.1. Préparation de l'adsorbant encapsulé :

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux dépendent du nombre et de la nature des sites actifs mais sont également liées à la présence de pores. La détermination de la surface spécifique, du volume poreux et de la distribution du volume poreux des billes est donc essentielle pour caractériser nos matériaux (Vincent, 2010).

Sachant que tous les adsorbants n'ont pas les mêmes caractéristiques physicochimiques, donc pas les mêmes propriétés adsorbante, alors, nous allons essayer d'améliorer les propriétés adsorbante vis-à-vis des colorants en trouvant un adsorbant plus efficace et ceci en mélangeant les précurseurs (Aichour, 2019).

La préparation de ce matériau composite boue-alginate est décrite dans le chapitre précédant, 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 CaCl₂. (b) billes alginate/boue après séchage.

Selon les résultats consignés dans les figures **II.1.** Les billes humides sont sphériques, Après le séchage elles restent sphériques ou prennent une forme allongée.

II.1.1.Diamètre des billes :

Le diamètre des billes de chaque matrice a été déterminé en prenant une seule bille, mesurer leurs diamètres a l'aide d'une règle graduée. Représenter dans la figure **II.2** cidessus :



Figure II.2 : Photographies numérique de la détermination des diamètres des billes alginate/boue **(a)** diamètre de bille alginate/boue à l'état humide après la gélification par la

CaCl₂. (b) diamètre de bille alginate/boue après séchage.

En analysant d'après la figure **II.2** ces résultats, nous remarquons que les billes humides obtenues après la synthèse sont sphériques à un diamètre de l'ordre de 4mm, lors du séchage elles restent sphériques ou prennent une forme allongée de l'ordre 2mm, elles prennent une forme plus petite.

II.2. Caractérisation de l'adsorbant :

II.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IFTR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IFTR à été utilisée pour étudier les caractéristiques chimiques des biosorbants (Talidi, 2006).

La spectroscopie infrarouge à transformée a été utilisée afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface des boues encapsulées avant l'adsorption du BM.

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 attenue ATR. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 4000-400 cm⁻¹.

Le spectre IR-TF des boues encapsulées avant l'adsorption du BM est présenté sur la figure **II.3.** Le choix d'identification de ce dernier est basé selon le résultat suivant : Le spectre obtenu met en évidence d'une bande large située à **3348,5 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 cm**⁻¹ est assignée aux élongations symétriques du groupement CH₂. L'apparition d'une bande peut large à **1033,8 cm**⁻¹ est la conséquence de l'élongation de **Si-O**.

L'apparition d'une bande à 871,8 cm⁻¹ est due à la vibration fondamentale active en infrarouge de Si-O.





II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification les minéraux argileux des argiles naturelles ainsi que les minéraux (« impuretés ») associés. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière (**Bentahar, 2016**).

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 Spectres des boues encapsulées avant et après la biosorption du BM. Obtenus par DRX sont présentés sur la figure **II.4.** Le composant cristallin principal est la calcite (CaCO₃) (JCPDS-47-1743), pour la boue encapsulée avant l'adsorption du BM (spectre (a)). Une exception de spectre (b), qui a probablement perdu toute la quantité de la calcite suite à sa décomposition en milieu acide. Le quartz (SiO₂) est aussi présent en quantité significatives. Il est présent dans les deux échantillons. L'hématite (Fe₂O₃) dont les pics les plus intenses sont détectés à 2 Θ valeurs de 31,27° et 42,8° (JCPDS no. 83-1530) est présente dans l'échantillon initial, avant l'adsorption. Le pic de diffraction à 67.034° (JCPDS card No79-1558), indique probablement la présence l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃). Un autre pic a été observé à 2 θ = 45,49° peut être attribué au fer métallique (Fe) (JCPDS card No. 01-087-0721). Le pic caractéristique de l'alginate est belle bien présent dans le diffractogramme de l'échantillon (spectre (b)), ce qui confirme le processus d'enrobage.

C : Calcite ; Q : Quartz ; D : Hématite ; A : Alumine, F : Fer métallique ; AG : Alginate.



Figure II.4 : Spectres DRX des boues encapsulées avant et après l'adsorption du BM.



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

Figure II.5 : Détermination de la longueur d'onde maximale du BM.

La figure **II.5** représente le balayage entre 500 et 700 nm, d'une solution de 10mg/l de bleu de méthylène, introduite dans une cuve de 1cm de largeur mise dans un spectrophotomètre d'UV- Visible. Les valeurs obtenues après ce balayage nous ont permis de tracer le spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Ainsi la longueur d'onde λ_{sp} du bleu de méthylène correspondante à l'absorbance maximale qui est de l'ordre de 665 nm.

II.4. Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage montre l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu de méthylène est représentée dans la figure **II.6**.


Figure II.6 : Courbe d'étalonnage du BM.

Cette courbe a été établie à partir des concentrations allons de 1 à 10 mg/l de la solution BM.

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction des concentrations étalons du BM est abs=0,123C avec un coefficient de régression R² qui est égal à 0,976.

II.5. Paramètres influençant l'adsorption :

II.5.1. Rapport solide/liquide :

L'influence du rapport sur l'adsorption du BM par les boues encapsulées est présentée dans la figure **II.7**.

L'effet de la masse de l'adsorbant a été étudié dans un intervalle de 20 à 60 mg des boues encapsulées.





Condition : V=20 ml, C=40 mg/l, T=20°C.

D'après la figure **II.7**, nous remarquons que la quantité adsorbée de BM à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la masse de BE. Nous observons une diminution très rapide de la capacité d'adsorption du colorant de 25,544 à 12,890mg/g, lorsque la masse de biosorbant augmente de 20 à 40 mg. Après on a une légère diminution jusqu'à la masse 60mg qui correspond à une quantité adsorbée de 8,609 mg/g.

Nous prenons la masse de 20mg (R S/L= 1) comme masse optimale de BM pour le reste du travail.

II.5.2. Effet de pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations (Khalfaoui, 2012).

La figure **II.8**, présente l'effet du pH initial de la solution sur la quantité adsorbée de BM par boue encapsulée.



Figure II.8 : Effet de pH sur l'adsorption du BM par la boue encapsulée. **Condition :** V=20 ml, C=40 mg/l, R(S/L)=1, T=20°C.

Les résultats obtenus dans la figure **II.8** montrent généralement une faible variation de la quantité adsorbée avec l'augmentation du pH. Ce qui est expliqué d'une manière générale qu'on n'a pas un effet significatif de pH sur l'adsorption du BM par la boue encapsulée.



II.5.3. Variation de pH final en fonction de pH initial :

Figure II.9 : Variation du pH après l'adsorption du BM par boue encapsulée (BE). **Condition :** V= 20 ml, C= 40 mg/l, R(S/L) =1, $T= 20^{\circ}C$.

Les résultats illustrés sur la figure **II.9**, ont révélé une augmentation du pH des solutions du BM vers les valeurs légèrement neutre (entre pH =4 et 8). Dans le milieu acide et basique (inferieur à 5 et supérieur à 8) les solutions du BM restent stables, ce qui a négligé l'effet de ce paramètre lors de cette étude.

L'augmentation de pH peut être expliquée par la fixation des protons par la boue. Les biosorbants peuvent exprimer un effet tampon en modifiant le pH du milieu à l'occasion des échanges protoniques entre la solution et le biosorbant (Sassi, 2011).

II.5.4. Temps de contact :

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental.

D'après la détermination de rapport solide/liquide et l'effet de pH et sous les mêmes conditions expérimentales, nous avons étudiés 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 Qe = f(Ce), ils sont représentés dans la figure **II.10**.





Puisque l'adsorption est un procédé de transfert d'un soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases est un facteur important. En effet une adsorption rapide des solutés avec établissement de l'équilibre dans une période courte explique les propriétés remarquables de l'adsorbant pour son utilisation dans le traitement des effluents (**Bouras, 2003**).

Dans cet essai une quantité adsorbée du BM à l'équilibre par la boue encapsulée est égale 24,089mg/g.

II.5.4.1. Rendement d'élimination du BM :

La cinétique de l'adsorption représente le taux d'élimination de l'adsorbant contrôlé par le temps.





27

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

Nous avons trouvez à travers la figure **II.11**, que le rendement d'élimination du colorant varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité ou bout de dix minutes. En effet la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est de l'ordre de 60,22 %.

II.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption :

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'indentification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- la réaction d'adsorption elle-même.

Au cours des expériences d'adsorption menées dans cette thèse, une agitation des solutions est maintenue, ce qui permet de les considérer comme homogènes et de négliger la diffusion des espèces dans le volume de la solution (Rocher, 2008).

Dans cette optique, deux modèles ont été appliqués pour d écrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du BM par boue encapsulée :

Le pseudo-premier-ordre (PPO) et le pseudo-second-ordre (PSO).

II.6.1. Modèle de pseudo premier-ordre :

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren (**Cassan et al., 1976 cité par Bendada, 2016**):

$dQt/dt = K_1 (Qe - Qt)$

 K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (1/min).

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

Qe: quantité du BM adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

Les constantes du pseudo-premier-ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé log (Qe-Qt) en fonction du temps (figure **II.12**).

L'application et les paramètres de ce modèle sont illustrés dans le tableau II.1.



Figure II.12 : Modèle cinétique pseudo-premier-ordre appliqué à l'adsorption du BM par la boue encapsulée (BE).

La boue	L'équation	K ₁ (min ⁻	Qe _{exp}	Qe _{cal} (mg/g)	\mathbf{R}^2	
		1)	(mg/g)			ERM%
Boue encapsulée	y = 0,008x - 1,033	0,008	24,0894	2,809	0,222	5,84

D'après des résultats obtenus, et les valeurs mentionnées dans le tableau **II.1**, montre que les valeurs consignées sur le tableau confirment le non validité du modèle dans la boue encapsulée. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, et calculées. En plus le coefficient de détermination est faible.

II.6.2. Modèle du pseudo-second ordre:

L'expression du mécanisme du pseudo-second ordre est également très souvent utilisée :

$$dQt/dt = K_2 (Qe - Qt)^2$$

Où :

 K_2 : la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (g/mg/min).

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

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

t : temps de contact en (min).

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivantes (Cassan et al., 1976 cité par Bendada, 2016):

$t/\mathrm{Qt} = (1/K_2.\mathrm{Q}e^2) + t/\mathrm{Qt}$

La figure **II.13** illustre les résultats de l'application du modèle cinétique du pseudoseconde-ordre relatifs à l'adsorption du BM par la boue encapsulée.

Les valeurs calculées des quantités adsorbée Qe, les constante de pseudo-secondeordre K_2 et les coefficients de régression R^2 sont donnés sur le tableau **II.2.**



Figure II.13 : Modèle cinétique de pseudo-second-ordre appliqué à l'adsorption du BM par la boue encapsulée (BE).

Tableau II.2 : Constante cinétique du modèle pseudo-second-ordre du BM.

La boue	L'équation	$K_2 (g.mg^{-1}$.min ⁻¹)	Qe (mg. g ⁻¹)	\mathbf{R}^2	ERM%
Boue encapsulée	y = 0,042x + 0,016	0,1102	23,81	0,998	5,52

D'après la figure **II.13**, et les résultats mentionnés dans le tableau **II.2**, les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo-seconde-ordre.

D'après les données de régression linéaire des différents modèles et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité, et les valeurs des capacités d'adsorption calculées qui sont proches de celles expérimentales, il peut être conclu que les cinétiques d'adsorption du colorant sont mieux décrites par le modèle de pseudo deuxième ordre que celui du premier ordre dans la boue encapsulée.

II.7. Processus de diffusion :

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (le colorant dans notre cas) sur une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe). La troisièmes concerne la diffusion intraparticulaire, 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):

$$-(dCt/dt) = k (a/V). (Ct-Ce)$$

Où :

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

a : aire de l'interface solide/liquide.

V : volume de solution.

La forme intégrée est :

Ln
$$[(C_0-C_e)/(C_i-C_e)] = K(a/V).t = K'.t$$

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

La figure **II.14** présente respectivement les tracés de ce modèle pour l'adsorption du BM par les biosorbants utilisés.



Figure II.14 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du BM par la boue encapsulée (BE).

Tableau II.3 : Constantes cinétiques du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du

La boue	L'équation	K'	\mathbb{R}^2
Boue encapsulée	y = -0,019x + 5,256	-0,019	0,460

En analysant ces résultats, nous remarquons que les valeurs de la constante de diffusion externe k', ainsi que celles de R^2 , ne reflètent pas une bonne corrélation Tableau **II.3.** A partir de la figure **II.14**, il est facile de constater que la diffusion externe du colorant entre les particules de l'adsorbant ne représente pas une étape déterminante dans le processus d'adsorption, les points expérimentaux ne s'ajustent pas sur l'équation de ce modèle (les valeurs de R^2 ne sont pas très élevées).

II.7.2. Modèle de diffusion intra-particulaire:

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption (Weber et Morris, 1963 cité par Bentahar, 2016).

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant BM on utilise l'équation de Weber et Morris :

$$\mathbf{Q}\mathbf{t} = \mathbf{k}_{id} \mathbf{*} \mathbf{t}^{1/2} + \mathbf{C}$$

 \mathbf{Qt} : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g).

C: l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite.

 K_{id} : la constante de diffusion intra-particule (mg/g min^{1/2}) (Mall et al., 2005).

Les tracés de Qt en fonction de \sqrt{t} illustrés sur la figure **II.15** pour la boue encapsulée. Les valeurs de la constante de diffusion externe k_{id} , ainsi que celle de R^2 sont données sur le tableau **II.4**.





Tableau II.4 : Constantes cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire pour

Ľ	adsorption	du	BM par	les	boues	encapsulées.
---	------------	----	--------	-----	-------	--------------

La boue	L'équation	k _{id} (mg /g .min ^{1 /2})	Q exp (mg /g)	\mathbf{R}^2	С	ERM%
Boue	Y=0,016x+ 23,84	0,016	24,089	0,542	23,84	0,001
encapsulée						

D'après des résultats obtenus, on constante que la diffusion intra particulaire est une étape représentative dans le processus d'adsorption du BM par les boues encapsulées, en particulier dans les premiers minutes.

Les molécules du BM sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intra-particulaire à cause de la porosité de

l'adsorbant. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux :

 Transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe).

2) Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intra particule, dans les pores).

3) Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore (J.Ma et al., 2012).

II.8. Isotherme d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât 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.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I-2 présente cette classification (Sedira, 2013).

II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption (Termwiki.com/FR, 2013):

II.8.1.1. Isotherme de type L :

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

II.8.1.2. Isotherme de type S :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

II.8.1.3. Isotherme de type H :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

II.8.1.4. Isotherme de type C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

Les isothermes d'adsorption du BM à 20, 30, 40 et 50°C par les boues encapsulées sont représentées sur la figure **II.16**, en coordonnées quantités adsorbée par gamme d'adsorbant Qe (mg/g) en fonction de la quantité de colorants restante en solution à l'équilibre Ce (mg/l).



Figure II.16 : Isothermes d'adsorption du BM par la boue encapsulée (BE) à 20, 30, 40 et 50°C.

D'après les résultats obtenus dans les figures **II.16**, on remarque une augmentation de la quantité adsorbée du BM à l'équilibre au fur et à mesure que la température augmente pour la boue encapsulée (BM).

Les isothermes d'adsorption du BM montrent une forme L (Langmuir) selon la classification de Giles, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption du BM à l'équilibre à 30°C pour la boue encapsulée avec une quantité d'adsorption égale 141,951 (mg/g).

II.8.2 Modélisation des isothermes :

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Pour notre étude, nous avons eu recours à deux modèles empiriques les plus sollicités. Le modèle de Freundlich et celui de Langmuir. Ces deux modèles donnent dans la pluparts des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption (**Reffas, 2010**).

II.8.2.1. Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses (Nordine, 2018).

. Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.

. Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.

. L'adsorption se fait en monocouche.

. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

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

$$Qe/Qm = (k.Ce)/(1 + k.Ce)$$

Où:

Ce: concentration à l'équilibre.

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

$$1/Qe = 1/Qm + (1/k.Qm)*1/Ce$$

Où :

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

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

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

k_L: constante de Langmuir (L/mg).

La figure **II.17**, représente l'application de ce modèle au résultat obtenu expérimentalement par la boue encapsulée (BE).



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

	T (°C)	L'équation	Qm (mg/g)	K _L (l/mg)	\mathbf{R}^2	ERM%
Boue	20°C	y = 0,168x + 0,009	111,111	0,053	0,975	11,80
encapsulee	30°C	y = 0,141x + 0,012	83,33	0,085	0,946	11,75
	40°C	y = 0,167x + 0,011	90,90	0,066	0,942	11,85
	50°C	y = 0,128x + 0,014	71,428	0,109	0,941	11,81

Tableau	II.5:	Paramètres	de	linéari	sation	du	modèle	de	Langmuir	du	BM.	•
									0			

Tableau II.5, 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 du coefficient de régression ($0.94 < R^2 < 0.97$), il apparait que le modèle

de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption, les molécules du colorant pourraient être adsorbées en monocouche, sans qu'il ait d'interaction colorant-colorant par boue encapsulée.

Pour savoir si l'adsorption est favorable, l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en matière de facteur de séparation RL de fini par la relation suivante :

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

Où:

 C_0 : la concentration initiale (mg/L).

K_L : la constante de Langmuir (L/mg).

 $(R_L > 1)$ indique que l'adsorption est de favorable, $(R_L = 1)$ indique que l'adsorption est linéaire, $(0 < R_L < 1)$ indique que l'adsorption est favorable et $(R_L = 0)$ indique que l'adsorption est irréversible (Karim et al., 2010).

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





D'après les résultats obtenus, les valeurs trouvées de R_L sont toutes comprises entre 0 et 1, ce qui révèle une adsorption favorable du BM par boue encapsulée.

II.8.2.2. Isotherme de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (Nordine, 2018).

 $Qe = k_F * Ce^{1/n}$

Avec :

Qe : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

K_F: Constante de Freundlich (L/g).

Ce: Concentration à l'équilibre (g/L).

n : Coefficient de Freundlich.

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

$\ln Qe = \ln k_F + (1/n) \ln Ce$

La représentation graphique du « ln Qe » en fonction de ln Ce devrait être une droite (Chawki, 2014).

L'application de ce modèle sur l'adsorption du BM par la boue encapsulée est illustrée sur les figures **II.19**.

Les valeurs numériques de k 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.2.**



Figure II.19 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption BM à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C par la boue encapsulée (BE).

	T (°C)	L'équation	K _F	1/n	\mathbf{R}^2	ERM%
Boue encapsulée	20°C	y = 0,787x + 1,748	5,743	0,787	0,981	0,14
	30°C	y = 0,740x + 1,809	6,104	0,740	0,984	0,32
	40°C	y = 0,793x + 1,651	5,212	0,793	0,984	0,26
	50°C	y = 0,703x + 1,871	6,494	0,703	0,984	0,34

Tableau II.6 : para	amètres de linéa	risation du m	odèle de Freun	dlich du BM.
---------------------	------------------	---------------	----------------	--------------

D'après les résultats trouvés de tableau **II.6**, les valeurs de k_F sont faibles, et la valeur numérique de 1/n est trouvée entre 0,703 et 0,793. Le coefficient de corrélation R^2 est élevé, il est supérieur à celui du modèle de Langmuir.

Généralement, les valeurs de coefficients de corrélation R² pour les deux modèles sont très important et proche de l'unité, c'est pour cela nous avons calculé les erreurs ERM. Nous pouvons remarquer que les erreurs commises dans le modèle de Freundlich sont très petites par rapport au modèle de Langmuir. Donc le modèle qui réponde mieux à l'adsorption de BM par les boues encapsulées est le modèle de Freundlich.

Des études scientifiques menées sur l'adsorption du BM par d'autres adsorbants ont représenté dans le tableau **II.7**.

Adsorbant	Modèle d'isotherme	Qe max	K _L /K _F	R ²	Référence
EPT (épluchures de pomme de terre)	Freundlich	20,408	0,344	0,994	Djemah, Ouadi Merabet, (2016)
Cendres de bois	Langmuir	50	0,02	0,98	Fayoud et al., (2015)
Charbon actif en poudre	Langmuir	86,207	2,365	0,930	Madekhel, (2018)
Pelure de citron active par l'acide phosphorique	Langmuir	208,64	0,024	0,986	
Billes composites de la pelure de citron activée par l'acide phosphorique/ alginate de calcium 1/1	Langmuir	841,37	0,022	0,991	Aichour, (2019)
L'argile pontée 300°C.	Langmuir	250	0,0008	0,997	Feddal, (2016)
Kaolin activé avec L'hydroxyde de sodium (KL- NaOH)	Langmuir	55,56	0,31	0,92	Belazizia, (2018)
D'Aspergillus niger	Langmuir	90,09	0,84	0,958	Sassi, (2017)
Bille composite (boue- alginate)	Freundlich	141,95	5 ,743	0,981	Notre étude

Tableau II.7: Valeurs d'isotherme pour l'adsorption de BM sur différents adsorbants.

En analysant notre résultat avec les données du tableau **II.7**, on constate que les boues encapsulées les plus efficace pour l'élimination des colorants en particulier le bleu de méthylène contenant dans les effluents de textiles.

♦ Qe max= 141,95mg/g , $\mathbf{R}^2 = 0,981$, dose=0,04g/l, $\mathbf{K}_F = 5,743$.

II.9. Etude thermodynamique :

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

 ΔG : enthalpie libre de l'état final – enthalpie libre de l'état initial.

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (Δ H) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (Δ S) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par Δ G (KJ.mol⁻¹), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que Δ G soit négatif.

$\Delta \mathbf{G} = \Delta \mathbf{H} - \mathbf{T} \ \Delta \mathbf{S}$

 ΔG (KJ .mol⁻¹) : variation d'enthalpie.

 ΔS (J.mol-1 .K⁻¹) : variation d'entropie.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) (Mechaels, 1952).

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG), l'enthalpie standard (ΔH) et l'entropie standard (ΔS) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes (Bouberka et al., 2005 cité par Belaid et Kacha, 2011) :

$$K_d = Qe / Ce$$

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

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

43

Où :

- $\mathbf{K}_{\mathbf{d}}$: constante de distribution.
- **R** : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mol•K).
- T : température absolue [K].

Le tracé de $ln(K_d)$ en fonction de 1/t (Figure **II.20**), les paramètres thermodynamique de l'adsorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus aux différentes températures (tableau **II.8**).





Tableau II.8 : paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du BM.

			ΔG° (Kj/mole)				
La boue	ΔH° (KJ /mole)	ΔS (KJ/mole.K)	20°C	30°C	40°C	50°C	\mathbf{R}^2
Boue encapsulée	-3,4893	-0,0045	-2,1705	-2,1258	-2,0808	-2,0358	0,714

La figure **II.20** Présent l'influence de la température sur le taux de rétention du colorant sur les adsorbants. A partir de ces résultats, nous remarquons que ce taux diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement (**Belaid et kacha, 2011**).

44

Le tableau **II.8** donne les valeurs de l'enthalpie libre standard (ΔG°) qui sont négatives, l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°), ces valeurs sont différentes (positives et négative). Les valeurs de ces trois paramètres indiquent que la réaction est spontanée exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorption augmente par rapporte à celui dans la solution (**Blaide et Kacha, 2011 ; Ncibi et al., 2008**)

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

II.10. Etude de la désorption de BM :

Les études de désorption sont extrêmement utiles pour le recyclage de l'adsorbant et la récupération de l'adsorbat (Mondal, 2017).

C'est un processus qui n'a pas été aussi bien étudié que l'adsorption, en particulier au niveau théorique. La majorité des notions dont on dispose pour caractériser la désorption (Aldor et al., 1995 city par Aksas, 2013), cet essai à été étudié en fonction de la concentration des différents milieux, représenté dans la figure ci-dessus :



Figure II.21: Détermination du taux de désorption en fonction de différents milieux à concentration variée.

En analysant les résultats indiqués sur la figure **II.21**, nous remarquons que l'élution basique est meilleur avec KOH à 0,5N avec un taux de désorption de 13,02 %.

Le phénomène le plus probable est celui d'un échange ionique, indique que la désorption du BM est régie principalement par des interactions physiques (interaction électrostatique).

Conclusion générale et perspectives

La protection et la préservation de l'environnement sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue actuellement un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. Actuellement, l'humanité se trouve devant une croissance alarmante de la pollution du milieu naturel par des matières organiques ou inorganiques diverses : des pesticides, des détergents, des métaux lourds, et autres substances toxiques...

Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine (**Sakr et al., 2015**). Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées des industries sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leur rejet dans les milieux naturels.

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 était de comprendre les mécanismes adsorption /désorption sur les boues encapsulées pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textiles (élimination des colorant cationique bleu de méthylènes).

D'après les résultats obtenus lors de l'étude de l'élimination de bleu de méthylène en solution sur les boues encapsulées, nous pouvons conclure que :

- Le taux d'élimination de BM est l'ordre de 60,22% pour les boues encapsulées.
- Le rendement de l'adsorption de bleu de méthylène est maximal pour un rapport =1 (m=20mg) et à pH adéquat.
- L'étude cinétique montre que l'équilibre s'établit au bout de 180 min pour une solution de BM à 40 mg/l et que le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique pseudo-seconde-ordre pour la boue encapsulée.
- Le modèle de Freundlich décrit mieux l'isothermes d'adsorption, et la capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle de Langmuir est 111,111 mg/g.
- Les isothermes d'adsorption sont de type L (Langmuir).
- Les paramètres thermodynamique obtenus indiquent que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur la boue encapsulée est un processus de physisorption spontané et exothermique.

• Les tests de désorption nous a permis d'obtenir un taux maximale récupéré de l'ordre de 13,02%. La base l'hydroxyde de potassium (KOH) à 0,5 N apparait comme un bon éluant par rapport aux autres milieux.

Tous les résultats révèlent que les boues encapsulées pourraient être utilisées efficacement comme un adsorbant à faible coût, pour l'élimination du colorant bleu de méthylène d'une solution aqueuse.

Enfin, cette étude se voulait une source important d'information sur la boue encapsulée. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse libre à une poursuit des travaux. Certains points restent cependant à approfondir :

 D'essayer de traiter d'autres familles de colorants en utilisant cette biomasse pour voir l'efficacité du système.

> De tester l'efficacité de la boue encapsulée dans des milieux réels.

- > De tester ce système de traitement à grand échelle.
- > Il faudra également une étude plus détaillée de la structure interne des billes.

Références bibliographiques

- Abdallah. M, Hijazi. A, Hamieh. M, Alameh. M, Toufaily. J et Rammal. H (2016): Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus.
- Aichour. A (2019) : Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsules dans l'alginate
 : application à l'élimination des colorants du milieu aqueux. Thèse de doctora. Université Ferhat Abbas, STIF, 16 p 34.
- Ait Mahamed-Mouhoubi (2018): Etude de sorption aux interfaces solide-liquide. Application aux cas de dérives oxygènes de fer et d'aluminium. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis, Motaganem.
- Aksas. H, (2013): Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des metauxlourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université M'hamed bougara-Boumerdes, P 39.
- 5. Aldor. I, Fourest. E, Volesky.B (1995): Desorption of cadmium from algal biosorbent, Can. J. Chem. Eng.73 516-522.
- 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) 138-141.
- Belazizia. K (2018): Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés, en milieu aqueux. Mémoire de Master. Université Larbi Ben M'Hidi Oum El-Bouaghi.
- 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. Sei. 135, 9-15.
- 9. Ben Mansour. H, Boughzala. O, Dridi. D, Barillier. D, Chekir-Ghedira. L et Mosrati.R (2011): Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, p. 209-238.
- Bendada. A (2016) : Elimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur un déchet naturelle (Tige des dattes). Mémoire de Master. Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi. P 19.

- Benhouria. A, Islam. MdA, 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.
- 12. **Benoudjit. F (2016)** : Caractérisation et Valorisation des Boues Issues d'un Office d'Assainissement. Cas ONA Boumerdès (STEP Boumerdès).
- 13. Bentahar.Y (2016): Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis, Thèse de docteur, P58.161.47.
- 14. Bertrand Sancey (2011) : Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejet industriel : Abattement chimique et gain environnemental. Thèse de doctorat, Université de Franche comté, France.
- 15. Bouacherine. S (2013): Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Mémoire de Master. Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, p 54.
- Bouberka. Z, Kacha. S, Kameche. M, Elmaleh. S et Derriche. Z (2005): Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays. J. Hazard. Mater. B119, 117-124.
- 17. **Bouras. O (2003)** :"propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation". Thèse de doctorat, Université Limoges.
- Bouterfas. I (2017) : Identification et Caractérisation des déchets ménagers solides de la ville de Tlemcen, mémoire de master, Université ABOU BAKR BELKAID TLEMCEN.
- Brindley. G.W, Brown. G (1980): « Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5. Mineralogical Society, London ».
- 20. 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.
- Cassan. Ph, Baglin. A et Frit. D (1976) : les hyperoxaluries, Revue de médecine 17, p 80.
- 22. Chakir. A, Bessiere. J, El Kacemi. K et Marouf. B (2002): A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. Journal of Hazardous Materials, 95, 29-46.

- 23. Chawki. D (2014) : Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra. 34 et 35 p.
- 24. **Djemah. A, Ouadi Merabet. L (2016) :** (Valorisation des déchets des épluchures de pomme de terre pour l'élimination de bleu de méthylène), mémoire master.
- 25. Drici. N, (2015) : Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences en Chimie (HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES, SYNTHESE, CARACTERISATION, ET PROPRIETES).
- 26. Ely. A (2010): Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulée dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse de Doctorat. Université de Limoges.
- 27. 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. d. Chem. Eng. 178, 168-174.
- 28. Fayoud. N, Alami Younssi. S, Tahiri. S et Albizane. A (2015): Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). Article Université Chouaïb Doukkali B.P. 20, El Jadida 24000, Maroc.
- 29. Feddal. I (2016) : « Contribution a l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique bleu de methylene (BM), sur des matériaux argileux modifies ». Thèse de doctorat. Université djillali liabes faculte des sciences exactes sidi bel Abbes.
- Fina. A, H.C.L. Abbenhuis (2006): « Polymer Degradation and Stability, 91, p.1064-1070 ».
- 31. Guinier. A (1964) : « Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunned, Paris, 740p ».
- Haug. A, Smidsrod. O (1965): The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions II- comparisons of different metal ions, acta chemica scandinavia. 19, 341.
- 33. J. Ma, F. Yu, L.Zhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W.Yuan, J.H. Chen (2012): Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkaliactivated multiwalled carbon nanotubes. Appl. Mater. Interfaces 4 5749-5760.

- 34. Jian-min. R, Si-wei. W et Wei.J (2010) : Adsorption of Crystal Violet oNto BTEAand CTMA-bentonite from aqueous solutions. Word Academy of Science, Engineering and Technology.41.
- 35. Karim. A. B, Mounir.B, Hachkar. M, Bakasse. M et Yaacoubi. A (2010): limination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, P 386.
- 36. Khalfaoui. A (2012): Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orenge et de Banane. IsoThèse de doctorat, Univ, Mentouri de Coustantine p119.
- 37. Kuhbeck. D, Mayr. J, Haring. M, Hofmann. M, Quignard. F et Diaz. D. D (2015)
 :(Evaluation of the nitroaldol reaction in the presence of metal ion-crosslinked alginates) New J Chem, 2306–2315.
- 38. Lulu Zhao (2016) : Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.
- 39. Madani. M.A (2014) : « Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) ». Mémoire de Master. Université Mohamed Khaider, Biskra.
- 40. Mall. I. D, Srivastava. V. C, Agarwal.N. K, Mishra. I.M (2005): Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Chemosphere, 61.492-501.
- 41. Mashkoor1. F, Abu Nasar1, Inamuddin2, 3 et Abdullah M (2018): Exploring the Reusability of Synthetically Contaminated Wastewater Containing Crystal Violet Dye using Tectona grandis Sawdust as a Very Low-Cost Adsorbent Scientifique Reports.
- 42. Mechaels. S (1952):"Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ionexchange", engineering and process development, vol. 44, N°8, pp.1922-1929.
- Med.Lamin. L, Smail. C, Smail. L, (2017) : Dépollution par charbon actif d'une eau contaminée par bleu de méthylène. Master. Université Hamma Lakhdar El oued, p30-33.
- 44. **Medekhel. A (2018) :** Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif. Mémoire de Master. Université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued.
- 45. Mondal. N.K, Samanta. A, Dutta. S et Chattoraj. S (2017): « Optimization of Cr(VI) biosorption onto *Aspergillus niger* using 3-level Box-Behnken design:

Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies ». Journal of Genetic Engineering and Biotechnology. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jgeb.2017.01.006</u>.

- 46. Ncibi. M.C, Borhane. M et Mongi S (2008) : "Etude de la biosorption du Chrome (VI) par une biomasse méditerranènne Posidonia occanico (L.) delile" Erudit, P 441-449, 2008.
- 47. Nordine. N (2018): Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DJILLALI LIABE- SIDI BEL ABBÈS.
- 48. Onal, Y., Akmil-Basar, C., Eren, D., Sarıcı-Ozdemir, C., Depci, T (2006): Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tuncbilek lignite. J. Hazard. Mater. B128, 150–157.
- 49. Reffas. A (2010) : Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir marc de café. Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine. Algérie.
- Rehm. B. H. A, Valla. S (1997): Bacterial alginates: biosynthesis and applications, Applied Microbiology and Biotechnology. 48, 281.
- 51. Rehm. B.H.A (2009): Alginates: Biology and Application. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 13.
- 52. 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.
- 53. Roussac.F, Roussac.A, (1981): Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes Edition Masson, 8, 253.
- 54. Sakr. F, Sennaoui. A, Elouardi. M, Tamimi. M et assabbane. A(2015) : Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus, Journal of Materials and Environmental Science. 6, 397- 406.
- 55. **Sassi. M (2011) :** « Mise en œuvre d'une boue de laiterie dans l'élimination des micropolluants ». Thèse de Doctorat. Université Abdehamid Ibn badis, Mostaganem.
- 56. Sassi. S (2017): Effet du pH et du Pb sur la biosorption du BM par une biomasse d'Aspergillus niger et étude de la désorption acide. Mémoire de Master. Université ibnkhaldoun Tiaret.

- 57. Sedira. N, (2013) : Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option environnement et traitement des eaux, université de SOUK-AHRAS,pp : 37.
- 58. Stequert. A (2002): Transfert de matière dans les gels d'alginate, thèse de diplôme d'Etat de docteur en pharmacie, Nancy, pp. 21-30.
- 59. Talidi. A (2006): (Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée).Univercity Mohammed V-Agdal,Rabat,Maroc.
- 60. Terwiki.com/FR (2013): adsorption isotherm.
- 61. **Thomas.** N.W (2008): «The Physics of selecting ball clays. Ceramic Forum International/Ber. DKG, vol. 85, n°3, p. 29-40 ».
- 62. Tobbi. O (2015): Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'ouest algérien sodique et intercalée. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar– Annaba, Algérie.
- 63. Vincent. E (2010) : Les alginates et leurs applications en pharmacie.et en ingenerte. Application à la construction d'un biomatériau, Université Henri Poincare. Nancy1.106P.
- 64. Weber WJ, Morris JC (1963): Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division; 89:31-60.

Annexe

Annexe

λ (nm)	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590
D.0	0,027	0,0338	0,0276	0,0355	0,0276	0,0546	0,0732	0,0913	0,1238	0,1719
λ (nm)	600	610	620	630	640	650	660	661	662	663
D.0	0,3501	0,4164	0,433	0,4534	0,5331	0,6759	0,7477	0,7532	0,7637	0,7556
λ (nm)	664	665	666	667	668	669	670	680	690	700
D.O	0,7589	0,7802	0,7695	0,7621	0,7467	0,7327	0,7131	0,2511	0,1017	0,0358

	Tableau 1	1 : Déteri	nination	de la	longueur	d'onde	maximale	eλ(nm) de BM.
--	-----------	------------	----------	-------	----------	--------	----------	-------	----------

Tableau 2 : Détermination de la courbe d'étalonnage.

C (mg/l)	1	2	3	4	6	7	8	9	10
DO	0,141	0,259	0,426	0,566	0,758	0,782	0,9	1,17	1,258

Tableau 3 : Détermination de rapport solide liquide pour la boue encapsulée.

R S/L	DO	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)		
1	1 1,778		25,5447		
2	1,749	14,2195	12,8902		
3	1,743	14,1707	8,6097		

Résumé :

L'adsorption sur des biosorbants est un procédé courant pour éliminer les colorants textiles. Dans cette étude, des composites à base d'alginate et boues issues du traitement des eaux usées de STEP de Tiaret. Les matériaux préparés (boue encapsulée) ont été caractérisés par DRX, IFTR pour l'identification des bio- adsorbant.

Le premier objectif de cette étude est l'application des ces matériaux dans l'élimination de colorant cationique bleu de méthylène en solution aqueuse. Ce dernier à été effectué en fonction de différents paramètres influant tel que le rapport solide/liquide, le pH, la température, la concentration initiale de l'adsorbat et le temps de contacte. Les donné de l'isothermes et la cinétiques d'adsorption ont été étudiées et traité avec différents modèles mathématiques. Le seconde objectif est l'essai de régénération de l'adsorbant ont été menés au laboratoire par désorption des cations du colorant BM adsorbé afin d'examiner la possibilité de réutilisation de l'adsorbant plusieurs fois. Généralement les résultats ont bien montré l'efficacité d'adsorption des boues encapsulées pour l'élimination de BM avec un taux de 60,22%.

Mots clés : adsorption, désorption, boue de STEP encapsulation, alginate et bleu de méthylène.

الملخص:

الامتزاز على الماصات الحيوية هو طريقة شائعة لإزالة أصباغ النسيج. في هده الدراسة المركبات تتكون من الجينيات والحماة الناتجة عن تصفية مياه الصرف الصحي بمحطة التصفية بتيارت تتميز المواد المحظرة (طين مغلف) بتحاليل الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية لتحديد مكوناتها. الهدف الأول من هذه الدراسة هو تطبيق هذه المواد في إزالة صبغة الميثيلين الأزرق في المحلول المائي. تم تنفيذ هذا الأخير وفقا لمختلف العوامل المؤثرة مثل النسبة الصلبة / السائلة، الرقم الهيدروجيني، درجة الحرارة والتركيز الابتدائي من المحبول المائي. تم تنفيذ هذا الأخير وفقا لمختلف العوامل المؤثرة مثل النسبة الصلبة / السائلة، الرقم الهيدروجيني، درجة الحرارة والتركيز الابتدائي من المحبول المائي. تم تنفيذ هذا من الحبير وفقا لمختلف العوامل المؤثرة مثل النسبة الصلبة / السائلة، الرقم الهيدروجيني، درجة الحرارة والتركيز الابتدائي من الصباغ ووقت الاتصال. وأظهرت مدى التوافق مع مختلف النماذج الرياضية . الهدف الثاني هو اختبار التجديد الذي تم من الصباغ ووقت الاتصال. وأظهرت مدى التوافق مع مختلف النماذج الرياضية . الهدف الثاني هو اختبار التجديد الذي تم من الصباغ وقت الاتصال. وأظهرت مدى التوافق مع مختلف الماذج الرياضية . الهدف الثاني هو اختبار التجديد الذي تم من الصباغ ووقت الاتصال. وأظهرت مدى التوافق مع مختلف الماذج الرياضية . الهدف الثاني هو اختبار التجديد الذي تم معوما أظهرت الأزرق في المخبين الأزرق بنسبة 20,00 %. المكلب عدة مرات.

Abstract:

Adsorption on biosorbents is a common method for removing textile dyes. In this study, alginate composites and sludge from wastewater treatment of Tiaret. Prepared materials (encapsulated mud) were characterized by DRX, IFTR for the identification of bio-adsorbent. The first objective of this study is the application of these materials in the removal of methylene blue cationic dye in aqueous solution. The latter was carried out according to various influencing parameters such as the solid / liquid ratio, the pH, the temperature, the initial concentration of adsorba and the contact time. The gayed isotherms and adsorption kinetics have been studied and treated with different mathematical models. The second objective is the regeneration test of the adsorbent have been conducted in the laboratory by desorption of the cations of the adsorbed BM dye to examine the possibility of reuse of the adsorbent several times. Generally the results have shown that the adsorption efficiency of sludge encapsulated for the elimination of methylene blue with a rate of 60,22%.

Key words: adsorption, desorption, sludge of STEP encapsulation, alginate and methylene blue.