



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique

(جامعة سعد دحلب البليدة)

Université SAAD DAHLEB-Blida 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'études MASTER Académique

en Génie des procédés

Option : Génie des polymères

Thème

**Synthèse et caractérisation d'un biocomposite à base d'alginate
et de peau de banane pour l'élimination du Cristal Violet.**

Présenté par :

- DJEDDI Ibtihal Doua
- HARTANI Chahira

Encadré par :

PR. BOUTEMAK Khalida
Mme. BOUTAIBA Zohra Mouna

Année universitaire : 2024/2025

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimiques (C.R.A.P.C) à **Bou Ismail**.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promotrice, Madame **BOUTEMAK Khalida**, pour son encadrement exceptionnel, sa patience, ses conseils avisés et son soutien indéfectible tout au long de ce travail. Nous remercions également chaleureusement notre co-promotrice, Madame **BOUTAIBA Zohra Mouna**, pour sa disponibilité, ses encouragements constants et son accompagnement précieux dans chaque étape de ce projet.

Nous adressons aussi nos sincères remerciements à Monsieur **BACHARI Khaldoun** le directeur de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimiques (**CRAPC**)

Nous remercions également Madame **BOUDJEMAA Amel** directrice de recherche au CRAPC, Monsieur **Hamitouche Adhya-Eddine**, Directeur de la Division Environnement, et Madame **Badri Fatima Zohra** ingénieur d'état au CRAPC.

Ainsi qu'à tous les ingénieurs du corps technique, pour leur soutien et leur collaboration précieuse...

Dédicace

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

Avec la générosité et l'aide d'ALLAH Le majestueux qui m'a donné la patience, le courage et la santé, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie :

À celui qui représente ma force et ma fierté, **mon cher père Youcef**, pour ses sacrifices silencieux, son amour constant, ses encouragements et sa présence bienveillante. Ce que je suis aujourd'hui est le fruit de tes efforts et de ton dévouement. Que Dieu te comble de santé, de bonheur et d'une longue vie paisible. À celle qui incarne l'amour inconditionnel, **Ma chère maman Souhila**, merci pour ta tendresse, ta patience, ton soutien indéfectible et ta confiance en moi. Ta présence constante à mes côtés m'a donné la force d'aller toujours plus loin. Que Dieu te protège et t'accorde une vie remplie de sérénité et de joie.

À **ma sœur Basmala et mon frère Wail**, merci pour votre soutien, votre affection et vos encouragements tout au long de mon parcours. Votre présence à mes côtés a été une source de motivation inestimable. À **ma belle-sœur Amel**, merci pour ton soutien, ta gentillesse et ta présence chaleureuse.

À **Fedoua et Nesrine**, mes sœurs de cœur depuis plus de 22 ans, merci pour cette amitié précieuse bâtie au fil du temps, des souvenirs, des confidences et des épreuves. Avec vous, j'ai grandi, ri, appris et trouvé du réconfort. Fedoua, amie d'enfance fidèle et généreuse, Nesrine, douce et soutenante, vous avez été une force dans ma vie. Je vous souhaite une vie pleine de paix, de bonheur et de succès.

Sabrina, merci pour ton aide, ton soutien et la motivation que tu m'as apportée tout au long de l'année

. À **Chahra**, mon binôme durant ce projet, merci pour ton sérieux, ton engagement et ta collaboration tout au long de cette aventure académique. Ta rigueur et ton implication ont contribué à la réussite de ce travail.

À **moi-même**, a celle qui, malgré les doutes, les nuits blanches, les larmes parfois silencieuses, a su tenir bon. À celle qui a persévéré avec foi et courage, qui a grandi, appris, et n'a jamais abandonné.

À toute la promotion de GPP.

À toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisations de ce projet, je vous dédie ce travail.

DJEDDI IBTIHEL DOUAA

Dédicace

Je dédie ce travail à : Mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leur patience, leurs prières et leurs sacrifices qui m'ont permis d'arriver jusque-là. À la mémoire de mon grand-père, qui a toujours voulu voir ma réussite, même en son absence, continue d'inspirer chacun de mes pas. Que ce travail soit un humble hommage à tout ce qu'il m'a transmis.

Mes frères Ali, Chaouki et Adem.

Mon amie Roumaïssa, pour leur aide, leur motivation et les bons moments partagés durant ces années d'études.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réussite de ce projet : recevez ici l'expression de ma profonde gratitude.

HARTANI CHAHIRA

Résumé

La pollution des eaux par les colorants synthétiques, notamment le cristal violet, pose un problème environnemental en raison de leur toxicité et faible biodégradabilité. Ce projet de fin d'études vise à créer un biosorbant écologique à partir de billes d'alginate enrichies en poudre de peau de banane, un déchet agroalimentaire riche en groupes fonctionnels pour adsorber les polluants. Les billes, synthétisées par gélification ionique, ont été caractérisées physico-chimiquement (ATR, ATG, DRX, BET) pour analyser leur structure et interactions. L'efficacité d'adsorption pour le cristal violet a été testée selon divers paramètres (pH, temps de contact, concentration initiale et masse d'adsorbant), montrant une bonne capacité d'adsorption et le rôle synergique de l'alginate. Les résultats obtenus ont montré un bon rendement atteignant 96% confirmant ainsi le potentiel de ce biosorbant dans le traitement des eaux colorées.

Summary

Water pollution caused by synthetic dyes, particularly crystal violet, presents an environmental issue due to their toxicity and low biodegradability. This final year project aims to develop an eco-friendly biosorbent using alginate beads enriched with banana peel powder—an agri-food waste rich in functional groups for pollutant adsorption. The beads, synthesized by ionic gelation, were physicochemically characterized (ATR, TGA, XRD, BET) to analyze their structure and interactions. The adsorption efficiency for crystal violet was tested under various parameters (pH, contact time, initial concentration, and adsorbent dosage), showing good adsorption capacity and the synergistic role of alginate. The results obtained showed a good yield reaching 96%, thus confirming the potential of this biosorbent in the treatment of colored water.

ملخص

يهدف هذا المشروع على دراسة إمكانية إزالة صبغة الكريستال البنفسجي، التي تُعد من الملوثات الصناعية الخطيرة، باستخدام مادة ماصة صديقة للبيئة. ولتحقيق ذلك، تم تطوير كرات هجينة مكونة من الألبينات ممزوجة بمسحوق قشور الموز. بعد تحضير هذه الكرات، خضعت لسلسلة من التحاليل الفيزيائية والكيميائية لتحديد خصائصها، من بينها تحليل ATR ، وتحليل الانعراج بالأشعة السينية (DRX) ، وتحليل المساحة السطحية

(BET)

تمت دراسة أداء المادة المحضرة من خلال اختبار فعاليتها في امتصاص صبغة الكريستال البنفسجي، مع تقييم تأثير مجموعة من العوامل مثل التركيز الابتدائي للصبغة، كمية المادة الماصة، زمن التلامس، والأس الهيدروجيني للمحلول. أظهرت النتائج فعالية ملحوظة للكرات المحضرة في إزالة الصبغة من المحلول، مما يعكس قدرة هذه المادة الحيوية والمستدامة على معالجة المياه الملوثة بطريقة بسيطة وفعالة.

Liste de figures

Liste des figures

Figure I.1 : L'indigo	6
Figure I.2 : le safrane	6
Figure I.3 : La racine de garance	6
Figure I.4 : Structure Cristal Violet	12
Figure I.5 : La structure chimique de l'alginate	16
Figure I.6 : Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide sur une particule de charbon active	21
Figure I.7 : Déplacement du soluté lors de son adsorption	23
Figure I.8 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide	32
Figure II.1 : Peau de banane	39
Figure II.2 : La poudre de peau de banane	39
Figure II.3 : Étapes de préparation de biosorbant	39
Figure II.4 : AL+PB	41
Figure II.5 : préparation des billes	41
Figure II.6 : Les billes dans la solution CaCL ₂	42
Figure II.7 : les billes AL / PB humide	42
Figure II.8 : les billes AL/PB séchée	43
Figure II.9 : les billes AL/PB humides et séchées	43
Figure II.10 : Réflectance totale atténué	45
Figure II.11 : Diffraction des rayons X (DRX)	46
Figure II.12 : BET (Brunauer–Emmett–Teller)	46
Figure II.13 : L'analyse thermogravimétrique (ATG)	47
Figure II.14 : Microscope optique	48
Figure II.15 : cristal violet	49
Figure II.16 : pH métrie	49
Figure II.17 : Courbe de détermination de pH _{pzc} des bille	50
Figure II.18 : pH=4.02	51
Figure II.19 : pH=8.02	51
Figure II.20 : pH=2.41	51
Figure II.21 : pH= 12.12	51
Figure II.22 : pH=6.52	51

Figure II. 23 : Spectrophotométrie UV- Visible	52
Figure III. 1 : La courbe d'étalonnage de Cristal violet.....	54
Figure III. 2 : Spectre ATR du composite des billes (AL/PB).....	55
Figure III. 3 : Spectre ATR du peau de banane.....	56
Figure III. 4 : Spectre ATG des billes (AL/PB).....	57
Figure III. 5 : Spectre DSC des billes (AL/PB)	58
Figure III. 6 : Spectre DRX des billes (AL/PB).....	59
Figure III. 7 : Billes (AL/PB) sèches.....	59
Figure III. 8 : La surface des billes humides.....	60
Figure III. 9 : L'effet de la masse en fonction du temps	61
Figure III. 10 : L'effet de la concentration en fonction du temps.....	62
Figure III. 11 : L'effet du pH en fonction du temps	63
Figure III. 12 : L'effet de la température en fonction du temps	63
Figure III. 13 : Les différentes masses des billes 3,4 et 5g	64
Figure III. 14 : les billes 3g et 4g et 5g a temps 30 min.....	65
Figure III. 15 : Le rendement des billes des masses.....	65
Figure III. 16 : Les différentes concentrations des billes a 2,5 ;5 ;10 ;30 ;50 ppm.....	66
Figure III. 17 : les billes 3g et 4g et 5g a temps 30 min	67
Figure III. 18 : Le rendement des billes de différentes concentration de CV	67
Figure III. 19 : Le rendement des billes de différentes pH de CV	68
Figure III. 20 : Le rendement des billes de différentes température de CV	68

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	5
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants	7
Tableau II.1 : Les réactifs chimiques.....	37
Tableau III.1 : : Les valeurs des absorbances correspondantes aux différentes concentrations.....	54
Tableau III.2 : Les valeurs optimales du meilleur rendement d'adsorption.....	69

Liste des abréviations :

AL : Alginate de sodium

PB : Peau de banane

CV : Cristal Violet

CaCl₂ : Chlorure de calcium

HCl : Acide chlorhydrique

NaCl : Chlorure de sodium

BET : Brunauer–Emmett–Teller

C : Concentration

T : Température

R% : Rendement

t : Temps

m : Masse

V : Volume de la solution

R² : Coefficient de corrélation

pH : Potentiel Hydrogène

pH_{pzc} : pH au point de charge zéro

C₀ : Concentration initiale du polluant (mg/L)

°C : Degrés Celsius

DRX : Diffraction des rayons X

ATR : Réflexion Totale Atténuée

MO : microscope optique

Min : Minute

% : Pourcentage

PPm : Partie par million

ATG : Analyse thermogravimétrique

DSC : Analyse Calorimétrique Différentielle

C_e : Concentration du polluant à l'équilibre (mg/L)

Q_t : Quantité de polluant adsorbée à un instant t (en mg/g)

Q_e : Quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Sommaire

Résumée	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction	

Chapitre I : Synthèse Bibliographiques.....	5
--	----------

Partie I : Polluants Émergents.....	5
--	----------

I.1. Les colorants.....	5
I.1.1. Définition.....	5
I.1.2. Classification des colorants.....	5
I.1.2.1. Les colorants naturels.....	6
I.1.2.2. Les colorants synthétiques.....	6
Classification chimique	7
Classification tinctoriale	9
• Les colorants acides ou anioniques	9
• Les colorants basiques ou cationiques	9
I.1.3. Utilisations des colorants	9
I.1.4. Toxicité et Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	10
I.1.4.1. L'environnement	10
A. Eutrophisation.....	10
B. La couleur, la turbidité et l'odeur	10
I.1.4.2. La santé	10
I.1.5. Procédés de traitement des colorants	11
I.2. Le Cristal Violet.....	12
I.2.1. Définition du Cristal Violet.....	12
I.2.2. Utilisation de Cristal Violet	12
I.2.3. Toxicité.....	13

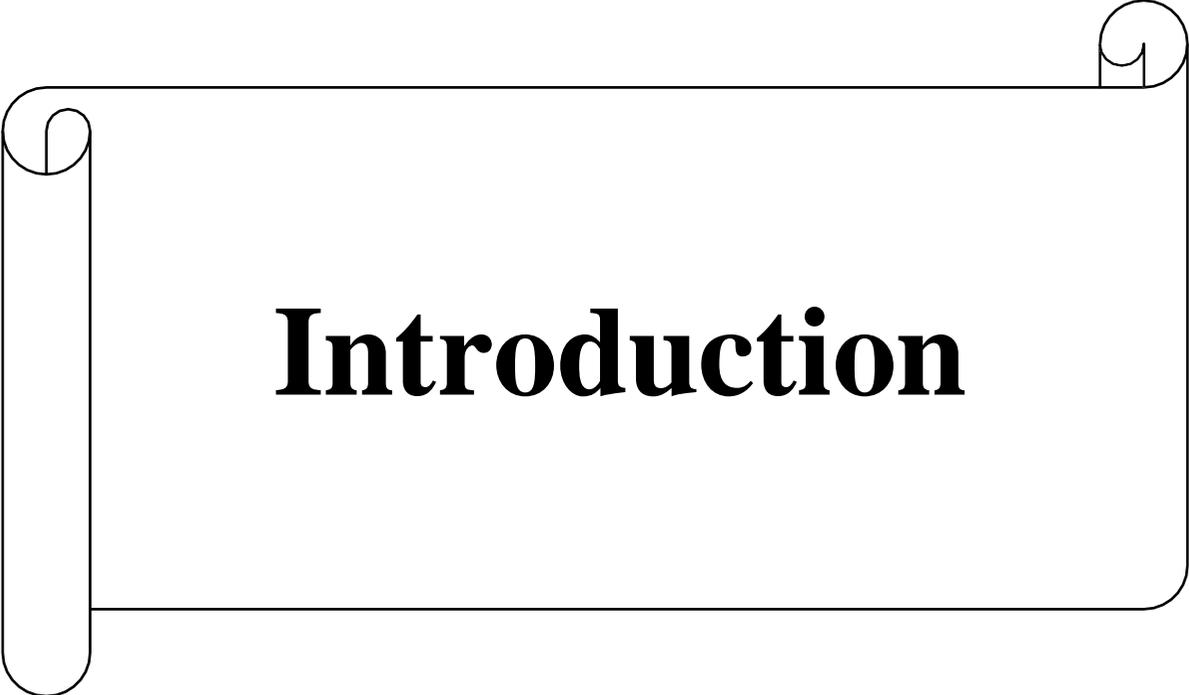
Partie II : Les biopolymères	14
---	-----------

I.II.1. Définition	14
I.II.2. Type de biopolymère	14
I.II.3. Biopolymères dans l'environnement.....	14
I.II.3.4. Alginate	16
I.II.4. Biosorbant.....	18

II.4.1. Définition d'un adsorbant.....	18
II.4.2. Définition de la peau de banane.....	18
Partie III : Phénomène d'adsorption.....	19
I.III .1. Historique du phénomène d'adsorption.....	19
I.III.2. Généralités sur l'adsorption.....	19
I.III.3. Définition d'adsorption	20
I.III.4. Types d'adsorption.....	20
I.III.4.1. Physisorption.....	20
I.III.4.2. Chimisorption.....	21
I.III.5. Principe de l'adsorption.....	22
I.III.6. Les facteurs influençant sur l'adsorption.....	24
a) Surface spécifique	24
b) Nature de l'adsorbant.....	24
c) Influence de l'adsorbat	25
d) Influence du pH	25
e) Influence de la Température	25
I.III.7. Mécanisme d'adsorption.....	26
I.III.8. Applications de l'adsorption	27
I.III.9. Cinétique d'adsorption.....	27
III.9.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren).....	28
III .9. 2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre.....	28
III .9. 3. Modèle de la diffusion intra- particulaire.....	29
❖ Choix de l'adsorbant.....	29
I.III.10. Les isothermes d'adsorption	30
I.III.10.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	30
i Classe L.....	30
ii Classe S.....	31
iii Classe H.....	31
iv Classe C	31
I.III.10.2. Modèle d'isotherme d'adsorption.....	32
a) Modèle de Langmuir.....	32
b) Modèle de Freundlich	34
Chapitre II : Matériels et Méthodes	35
II.1. Introduction.....	37
II.2. Verrerie et autres matériels	37
II.3. Préparation du biosorbant.....	39

II.4. Chlorure de calcium	40
II.4.1. Préparation de CaCl ₂	40
II.5. Préparation des billes du composite alginate-biosorbant	40
II.6. Méthodes de caractérisation du composite billes (AL/PB)	44
II.6.1. Spectroscopie infrarouge réflectance totale atténuée	44
II.6.2. Diffraction des Rayon X (DRX)	45
II.6.3. Brunauer–Emmett–Teller	46
II.6.4. L’analyse thermogravimétrique (ATG)	47
II.6.5. Microscope optique.....	47
II.7. Élimination du cristal violet (CV) comme polluant modèle.....	48
▪ PH-métrie.....	49
▪ Le pH au point de charge zéro (pHpzc).....	50
▪ Spectrophotométrie UV-Visible.....	51
▪ Les tests d’adsorption.....	52
Chapitre III : Résultats et Discussion	53
III.1. Introduction.....	54
III.2. La courbe d’étalonnage.....	54
III.3. Caractérisation	55
III.3.1. Spectroscopie infrarouge réflectance totale atténuée	55
III.3.2. Brunauer–Emmett–Teller	56
III.3.3. L’analyse thermogravimétrique (ATG).....	57
III.3.4. DSC	58
III.3.5. Diffraction des rayons X (DRX)	58
III.3.6. Microscope optique.....	59
• Détermination du pH au point de charge zéro (pHpzc).....	60
III.4. Effet des paramètres sur la capacité d’adsorption.....	60
III.4.1. L’Effet de la quantité des peaux de banane	60
III.4.2. L’effet de concentration.....	61
III.4.3. L’effet de pH	62
III.4.4. Effet de la température	63

III.5. Calcul du rendement d'adsorption.....	64
III.5.1. Effet de la quantité de biosorbant.....	64
III.5.2. Effet de la concentration.....	66
III.5.3. Effet de pH.....	67
III.5.4. Effet de température.....	68
Conclusion et perspectives	68
Références bibliographiques	73

A decorative scroll-like frame with a black outline. The frame has a vertical bar on the left side and a small scroll-like detail at the top right corner. The word "Introduction" is centered within the frame in a bold, black, serif font.

Introduction

Introduction

La contamination des milieux aquatiques par les colorants synthétiques constitue une problématique environnementale d'envergure mondiale. L'expansion rapide des industries textile, cosmétique, pharmaceutique, du papier et du plastique a entraîné une augmentation significative du rejet de ces substances dans les eaux usées. Parmi les nombreux colorants utilisés, le Cristal Violet, appartenant à la famille des triphénylméthanes, est largement répandu pour ses propriétés tinctoriales efficaces. Cependant, sa toxicité, sa stabilité chimique et sa résistance à la dégradation naturelle en font un polluant redoutable. Il peut provoquer des effets mutagènes, cancérogènes et toxiques sur les organismes aquatiques et humains, même à faibles concentrations.[1]

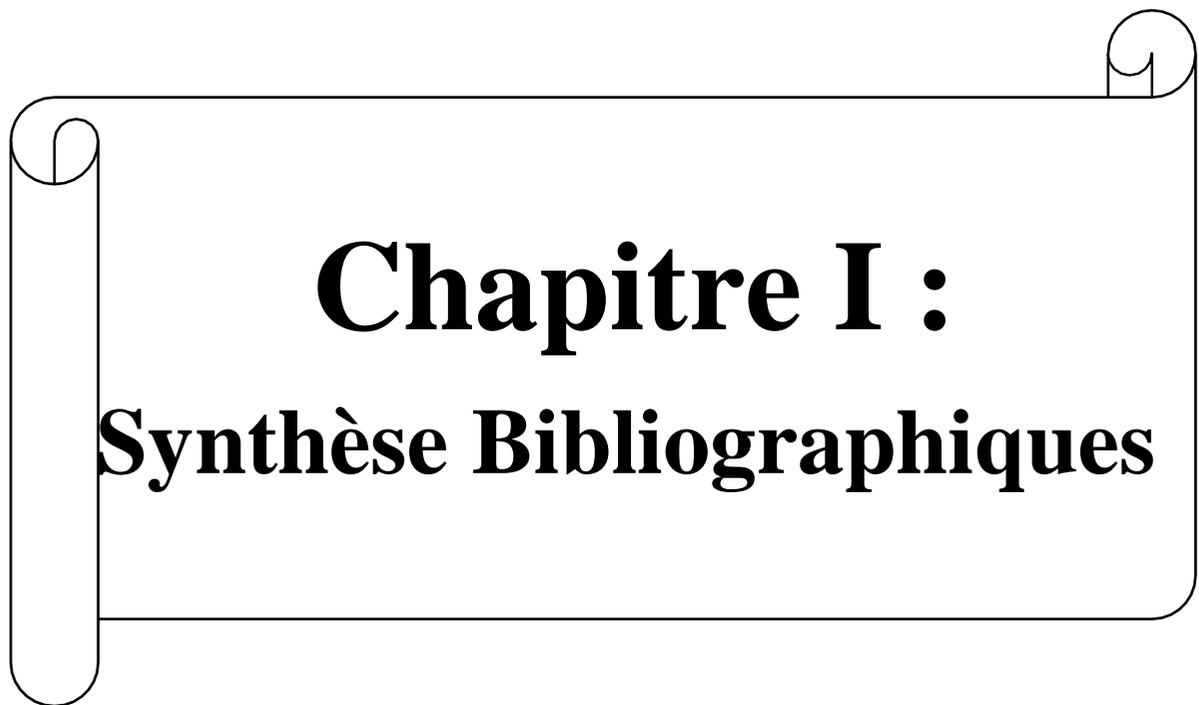
Face à ces enjeux environnementaux, le développement de solutions de traitement des eaux plus durables, économiques et écologiques devient une nécessité. Les techniques classiques de dépollution, bien qu'efficaces dans certaines conditions, présentent des inconvénients majeurs tels que le coût élevé, la complexité des procédés, la génération de sous-produits ou encore l'inefficacité à faibles concentrations. Dans ce contexte, la biosorption apparaît comme une alternative attrayante, reposant sur l'utilisation de matériaux naturels, souvent issus de déchets organiques, pour fixer les polluants présents dans l'eau.

Le sodium alginate, un polysaccharide naturel extrait des algues brunes, est largement reconnu pour ses propriétés gélifiantes, sa biocompatibilité et sa capacité à former des billes tridimensionnelles stables en présence d'ions divalents tels que Ca^{2+} . Ce polymère présente une structure riche en groupements carboxyle et hydroxyle, favorisant l'interaction avec des molécules chargées telles que les colorants cationiques. Par ailleurs, la peau de banane, sous-produit agricole très abondant et souvent non valorisé, contient des composés tels que la cellulose, la lignine, la pectine et divers acides phénoliques, qui jouent un rôle actif dans l'adsorption de polluants organiques.[2]

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé un biocomposite sous forme de billes, à base d'alginate de sodium et de poudre de peau de banane, pour l'élimination du Cristal Violet en solution aqueuse. La fabrication des billes a été réalisée par gélification ionique, permettant l'encapsulation de la biomasse végétale dans une matrice polymérique stable. L'objectif principal de ce mémoire est d'évaluer les performances de ce biosorbant dans un contexte de traitement des eaux contaminées par les colorants, tout en valorisant un déchet agroalimentaire local.

Afin de mieux comprendre la structure, la composition et les propriétés absorbantes du biocomposite, une série d'analyses physico-chimiques a été réalisée. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR) a permis d'identifier les groupes fonctionnels responsables de l'interaction avec le colorant. La thermogravimétrie (ATG) a été utilisée pour évaluer la stabilité Thermique du matériau. La diffraction des rayons X (DRX) a permis d'analyser la cristallinité du biocomposite, tandis que la méthode BET a fourni des informations sur la surface spécifique et la porosité, paramètres cruciaux dans les phénomènes d'adsorption. Enfin, des observations microscopiques ont été menées afin d'examiner la morphologie externe et interne des billes, révélant des structures poreuses propices à l'adsorption.

Ce mémoire de master vise ainsi à proposer une solution innovante et durable pour la dépollution des eaux, en combinant l'utilisation de matériaux biosourcés facilement accessibles avec des techniques de caractérisation avancées. Il s'inscrit dans une dynamique de recherche appliquée, au croisement des enjeux environnementaux, scientifiques et socio- économiques, et contribue à la valorisation des déchets organiques dans un objectif d'économie circulaire.



Chapitre I :
Synthèse Bibliographiques

Partie I : Polluants Émergents

Les polluants émergents (PEm) désignent généralement des substances chimiques, qu'elles soient synthétiques ou naturelles, qui ne sont pas réglementées et qui se trouvent dans l'environnement. Ces polluants peuvent se disperser dans divers compartiments environnementaux et entraîner des effets néfastes sur les écosystèmes et la santé humaine.[3]

Les principales catégories de ces contaminants incluent les produits chimiques industriels, les pesticides, les métaux, les tensioactifs (utilisés comme détergents), les médicaments, les antibiotiques, les cosmétiques, ainsi qu'un grand nombre d'hormones et de substances alkyles poly- et perfluorées (PFAS). En outre, les nanoparticules et les microplastiques /microfibres viennent s'ajouter à cette liste déjà préoccupante de substances chimiques.[3]

I.1.1. Les colorants :

I.1.1.1. Définition :

Les colorants sont des composés colorés qui contiennent une partie chromophore ainsi que des groupes chimiques capables d'interagir soit avec les fibres (groupes « réactifs »), soit avec leur solvant (groupes solubilisants ou dispersants). Ainsi, les colorants peuvent être solubles ou dispersibles dans un liquide, généralement de l'eau. Ils ont la capacité de se fixer sur un matériau fibreux par divers types de liaisons, telles que covalentes, ioniques, hydrogènes ou de Van der Waals. De plus, ils peuvent être intégrés directement dans des matériaux thermoplastiques, comme des pigments colorés mélangés à la structure du polymère lors de sa fabrication. [4]

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO$ ou $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulfure ($>C=S$)	Groupes donneurs d'électrons

I.1.1.2. Classification des colorants

On peut classer les colorants en deux grandes catégories :

- Les colorants naturels, qui proviennent de matières minérales ou organiques,

I.1.1.2.1. Les colorants naturels

La plupart des colorants utilisés proviennent de sources végétales, extraits de plantes, d'arbres ou de lichens. Certains sont d'origine animale, comme ceux issus d'insectes tels que le kermès et la cochenille, ou de mollusques comme la pourpre. D'autres colorants peuvent également être dérivés de micro-organismes.[5]

- Le bleu provient de l'indigo, une plante légumineuse.

- Le rouge est extrait de la racine de garance.

- Le jaune est dérivé du safran.[5]



Figure I.1 : L'indigo



Figure I.2 : Le safran



Figure I.3 : La racine de garance

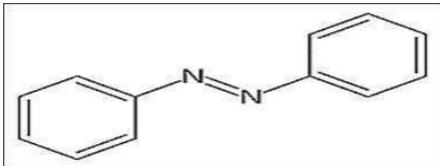
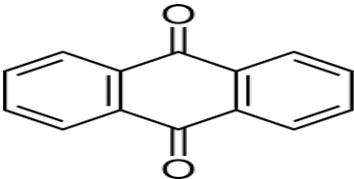
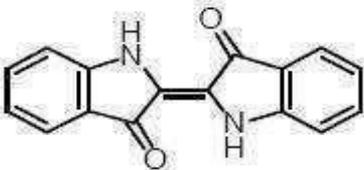
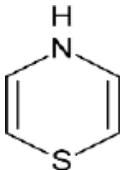
I.1.1.2.2. Les colorants synthétiques

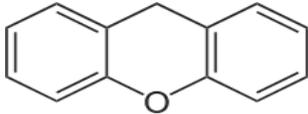
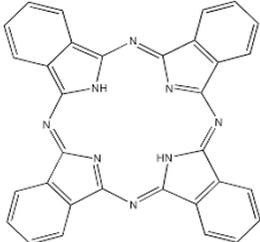
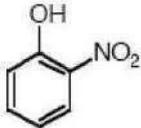
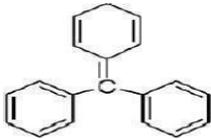
Les colorants synthétiques occupent actuellement une place prépondérante sur le marché, en raison de la possibilité d'adapter précisément leurs propriétés à des usages spécifiques. Ces colorants sont principalement fabriqués à partir de produits pétroliers, tels que le benzène et ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Leur utilisation croissante dans les secteurs de la coloration et du textile s'explique par leur synthèse relativement simple, leur production rapide et la diversité de leurs teintes par rapport aux colorants naturels. [6]

❖ **Classification chimique**

La classification des colorants selon leur structure chimique se base sur la nature du groupement chromophore. [7] (Tableau I. 2)

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [8]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Utilisations
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les monoazoïque, diazoïque, triazoïques, ...ect, - Toxiques, cancérigènes et récalcitrant au traitement biologique. - Constituent 50% de la production mondiale des colorants. - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés...ect. <p style="text-align: center;">Structure</p> 	Teinture des fibres celluloses
Anthraquinonique	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques. - Forme générale dérive de l'anthracène. - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino. - Couvre toute la gamme de nuance jaune-orange-rouge. - Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise. <p style="text-align: center;">Structure</p> 	Teinture de textile
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo. - Résistance remarquable aux traitements de lavage. - Faible solidité à la lumière <p style="text-align: center;">Structure</p> 	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre. <p style="text-align: center;">Structure</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Textile - Médecine - Pharmacie - Peinture

<p>Xanthènes</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence. - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. <p style="text-align: center;">Structure</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Teinture textile - Fongicide
<p>Phtalocyanines</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. - Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles <p style="text-align: center;">Structure</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Colorants - Pigments
<p>Nitrés et nitrosés</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). - Structure simple, très limitée en nombre et relativement pas cher. <p style="text-align: center;">Structure</p> 	<p>Coloration de papier</p>
<p>Polyméthinique</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique. - Faible résistance à la lumière bonne sensibilisatrice photographique (Particulièrement les cyanines) <p style="text-align: center;">Structure</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Colorants textiles - Indicateur de pH

❖ Classification tinctoriale :

Bien que la classification chimique soit utile pour les fabricants de matières colorantes, les teinturiers préfèrent un classement basé sur les domaines d'application. Cela leur permet de connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différentes fibres et la nature de la fixation. Cette fixation peut varier en force, selon que la liaison entre le colorant et le substrat est ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue plusieurs catégories de colorants, définies cette fois par les auxochromes.[9]

• Les colorants acides ou anioniques :

Ces colorants, solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, sont appelés ainsi car ils permettent de teindre les fibres animales, comme la laine et la soie, ainsi que certaines fibres acryliques modifiées, telles que le nylon et le polyamide, dans un bain légèrement acide.[10]

• Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques, également connus sous le nom de cationiques, sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils se lient aux sites anioniques des fibres grâce à leurs sites cationiques.[11]

I.1.1.3. Utilisations des colorants :

Les colorants ont de nombreuses applications dans divers secteurs. Voici quelques-unes des plus importantes :

- Pigments pour l'industrie des matières plastiques.
- Encres pour l'imprimerie et le papier.
- Colorants alimentaires dans l'industrie agro-alimentaire.

- Pigments utilisés dans les peintures, les matériaux de construction et la céramique dans le secteur du bâtiment.
- Colorants capillaires pour l'industrie cosmétique.
- Colorants et conservateurs dans l'industrie pharmaceutique.
- Colorants pour carburants et huiles dans l'industrie automobile, entre autres.
- Colorants textiles pour les vêtements, la décoration, le bâtiment, le transport, ainsi que pour des applications médicales.[12]

I1.14. Toxicité et Impact des colorants sur l'environnement et la santé :

L'utilisation de colorants peut présenter des risques tant pour l'environnement que pour la santé humaine.

I1.14.1. L'environnement :

A. Eutrophisation :

Sous l'effet des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans l'environnement. En quantités excessives, ces ions minéraux peuvent devenir toxiques pour la vie aquatique et compromettre la production d'eau potable. Leur absorption par les plantes aquatiques favorise une prolifération incontrôlée, entraînant un appauvrissement en oxygène en inhibant la photosynthèse dans les couches les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

B. La couleur, la turbidité et l'odeur :

L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau peut provoquer des goûts désagréables, une prolifération bactérienne, des odeurs nauséabondes et des colorations anormales. Selon Willmott et al., une coloration peut être perçue par l'œil humain.

Au-delà de leur aspect inesthétique, les agents colorants peuvent également interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.[9]

I1.14.2. La santé :

Les colorants présentent des risques pour la santé humaine, pouvant notamment être :

- Mutagènes.

- Génotoxiques.

Liés à des cancers de la thyroïde.

- Associés à des tumeurs des glandes surrénales.

- Contenant des substances cancérigènes.

- Affectant le système nerveux central.

- Provoquant une inhibition ou un déficit de certaines enzymes.

- Augmentant la perméabilité intestinale.[13]

I.1.1.5. Procédés de traitement des colorants :

Des quantités variables de colorants sont libérées dans l'environnement, principalement en raison du degré de fixation de ces colorants aux fibres cellulosiques. Il existe de nombreux procédés pour éliminer ou récupérer les colorants présents dans les effluents industriels. Ces procédés peuvent être classés en sept catégories distinctes :

1. Extraction liquide-liquide.
2. Techniques de séparation membranaire.
3. Procédés d'oxydation avancés.
4. Précipitation chimique.
5. Coagulation-floculation.
6. Oxydation biologique.
7. Sorption et biosorption.[14]

I.1.2. Le Cristal Violet :**I.1.2.1. Définition du Cristal Violet :**

Le cristal violet est un colorant organique appartenant à la famille des triphénylméthanés. Il est principalement utilisé comme agent de coloration biologique et comme antiseptique. Sa formule chimique est $C_{25}H_{30}ClN_3$, et il se présente sous forme de poudre violette soluble dans l'eau et l'alcool. En microbiologie, il joue un rôle crucial dans la coloration de Gram, permettant de différencier les bactéries Gram-positives, qui retiennent la couleur violette, des bactéries Gram-négatives. Historiquement, il a également été utilisé pour traiter des infections cutanées, bien que son utilisation médicale soit désormais restreinte en raison de préoccupations concernant sa toxicité.[15]

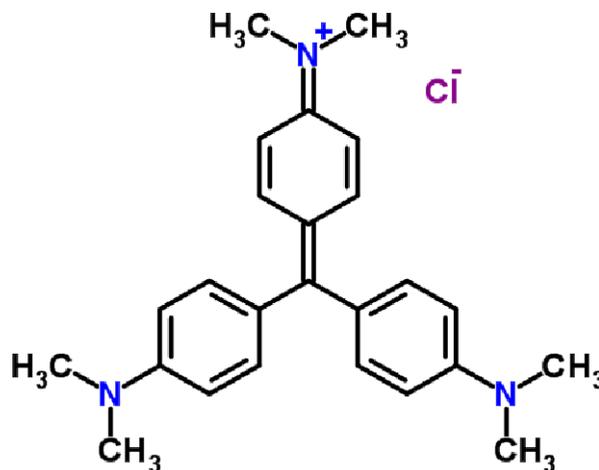


Figure I.4 : Structure Cristal Violet [15].

I.1.2.2. Utilisation de Cristal Violet :**a) Biologie/Microbiologie :**

Utilisé pour la coloration de Gram.

Les bactéries Gram-positives retiennent le cristal violet, ce qui leur donne une couleur violette. Les bactéries Gram-négatives ne conservent pas cette couleur après décoloration.

a) Médecine :

Ancien antiseptique utilisé pour traiter les infections bactériennes et fongiques.

b) Industrie :

Utilisé pour teindre des tissus, du papier et des encres.

c) Chimie analytique :

Peut servir d'indicateur de pH. [15].

I.1.2.3. Toxicité :

Il est important de noter qu'à l'état pur, le Cristal Violet présente plusieurs dangers :

- Irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires.
- Toxique pour les organismes aquatiques. Suspecté d'être cancérigène, en particulier à fortes doses ou lors d'expositions prolongées.
- Doit être manipulé avec des gants, une blouse et des lunettes de protection.[15]

Partie II : Les biopolymères

I.II.1. Définition :

Les biopolymères sont des macromolécules naturelles ou biosourcées constituées de monomères liés par des liaisons covalentes, produites par des organismes vivants ou obtenues à partir de ressources renouvelables via des procédés biotechnologiques. Ils se distinguent par leur biodégradabilité, leur biocompatibilité et leur faible impact environnemental. Ces propriétés font des biopolymères des matériaux de choix pour des applications variées, notamment dans les domaines de la biomédecine, de l'agroalimentaire, de l'emballage et de l'environnement.[16]

I.II.2. Type de biopolymère :

Ondénombre 5 types différents de biopolymère que l'on peut regrouper en 3 classes :

- **Polymère de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile
- **Polymère biodégradable** : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité
- **Biopolymère de biomasse** : ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe 3 sortes
 - ✓ Biopolymère issus de la faune et de la flore : cette famille comprend par exemple : l'amidon, les protéines, ets
 - ✓ Biopolymère produits par polymérisation chimique : cette famille est essentiellement constituée d'acidepolylactiques
 - ✓ Biopolymère produits par des micro-organismes génétiquement modifiés.[17]

III.3. Biopolymères dans l'environnement :

III.3.1. Amidon :

Provenant de plantes telles que le maïs, la pomme de terre et le blé.

Utilisation : Employé pour la fabrication de sacs biodégradables et d'emballages compostables.

Impact environnemental : Contribue à diminuer l'utilisation de plastiques dérivés du pétrole.

III.3.2. PHA (Polyhydroxyalcanoates)

Produits par des bactéries.

Utilisation : Films agricoles, sacs compostables et implants médicaux biodégradables.

Impact environnemental : Complètement biodégradable dans divers environnements (sol, eau).

III.3.3. PLA (Acide polylactique) :

Sucre de maïs ou de betterave.

Utilisation : Emballages alimentaires, gobelets et vaisselle jetable biodégradables.

Impact environnemental : Compostable industriellement, il constitue une alternative au plastique traditionnel.

III.3.4. Chitosane :

Provenant des carapaces de crustacés (chitine).

Utilisation : Traitement de l'eau (absorption des métaux lourds), films antibactériens.

Impact environnemental : Non toxique, biodégradable et contribue à l'amélioration de la qualité de l'eau.[17]

III.3.5. L'alginate :

L'alginate est un polysaccharide anionique d'origine naturelle, classé comme hétéropolysaccharide. On le trouve dans de nombreuses espèces, notamment dans certaines bactéries et dans les parois cellulaires externes des algues. L'alginate est constitué de deux résidus isomères : l'acide β -D-mannuronique (M) et l'acide α -L-gulonique (G). Ces résidus sont reliés par des liaisons glycosidiques 1 \rightarrow 4, formant ainsi des structures homogènes ou hétérogènes qui donnent naissance à trois types de blocs dans l'alginate : les blocs M, les blocs G et les blocs MG. La structure de l'alginate est illustrée à la figure I.4.a. Un polymère riche en blocs M produira des gels présentant une bonne élasticité, tandis qu'un polymère contenant davantage de blocs G produira des gels plus durs et plus fragiles.[18]

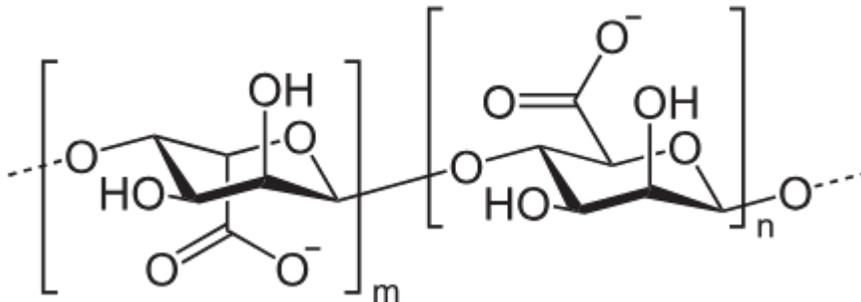


Figure I.5 : La structure chimique de l'alginate.

Le principal composant de l'alginate est l'acide alginique, tandis que l'alginate de sodium (AlgS) est un biopolymère dérivé du sel de sodium de cet acide.

Non toxique, il présente une viscosité élevée. L'alginate de sodium se distingue par ses fortes capacités de gélification, de formation de films et de complexation. AlgS est un polymère hydrophobe qui exhibe d'excellentes propriétés gélatineuses en présence d'ions divalents. L'aptitude de l'alginate à former des gels poreux en présence de cations divalents, notamment les ions calcium, a suscité un grand intérêt pour son utilisation dans le domaine de l'adsorption. Lorsque des ions Ca^{2+} sont ajoutés à une solution d'AlgS, ils remplacent les ions Na^+ pour former un gel d'alginate de calcium (AlgCa). Le mécanisme d'interaction ionique entre l'alginate et les cations divalents Ca^{2+} est illustré à la figure 5 Grâce à sa non-toxicité, sa biocompatibilité et sa capacité à établir des liaisons croisées avec des cations, l'alginate a été largement étudié.

De plus, l'alginate de sodium présente plusieurs groupes carbonyle, hydroxyle et carboxyle à sa surface et sur ses bords. La fixation des cations polluants se fait par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate $-\text{COO}-$.

Ainsi, la combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate permet de créer des billes adaptées au traitement des eaux polluées.

Par ailleurs, l'utilisation de biosorbants sous forme de poudre pour adsorber des molécules polluantes pose des défis en matière de régénération. C'est pourquoi de nombreux chercheurs se sont penchés sur l'incorporation de biosorbants en poudre dans un gel d'alginate, dans le but de développer des billes composites efficaces à base d'alginate pour le traitement des eaux polluées. L'alginate a été utilisé comme matrice pour l'immobilisation et la modification du biosorbant.[19]

III.4. Biosorbant :**III.4.1. Définition d'un adsorbant :**

Les adsorbants sont des solides microporeux dotés de surfaces spécifiques élevées, variant de 100 m²/g à plus de 1000 m²/g. Ils se distinguent par des caractéristiques extérieures telles que leur porosité et leur surface spécifique, cette dernière étant cruciale pour optimiser la capacité d'adsorption.

La taille des micropores joue un rôle essentiel dans l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne, ce qui permet de caractériser les adsorbants en fonction de la distribution des tailles de pores. Cela facilite le choix d'un adsorbant adapté à une séparation spécifique.

Il existe une grande variété de matériaux possédant des propriétés d'adsorption très diverses. Parmi les caractéristiques que l'on peut définir, on trouve :

- La capacité d'adsorption, qui peut être liée à la surface spécifique ou au volume poreux ;
- L'énergie d'interaction, qui influence le caractère réversible ou non de l'adsorption. [20]

III.4.2. Définition de la peau de banane :

La peau de banane, également connue sous le nom de pelure de banane, est l'enveloppe de ce fruit. Elle possède de nombreuses utilisations, [21]. C'est une source riche en fibres végétales (comme la cellulose et la lignine), en antioxydants (tels que les polyphénols), en minéraux essentiels (comme le potassium, le calcium et le magnésium), ainsi qu'en sucres fermentescibles et en protéines. Elle renferme également des tanins et d'autres composés bioactifs. Grâce à cette composition, la peau de banane offre un grand potentiel dans les domaines de la nutraceutique, de la biotechnologie, de l'alimentation animale et de la bioremédiation, favorisant ainsi une valorisation durable des déchets organiques. [22]

Partie III : Phénomène d'adsorption**LIII.1. Historique du phénomène d'adsorption :**

Le terme « adsorption » a été employé pour la première fois en 1881 par Keyser, afin de distinguer ce phénomène de la condensation d'un gaz à la surface d'un solide, l'adsorption désignant spécifiquement le processus par lequel des molécules de gaz s'accumulent à la surface sans pénétrer dans la masse.

Aujourd'hui, l'adsorption constitue un outil essentiel pour la purification et la séparation de substances indésirables. Ce phénomène est largement exploité pour l'élimination des polluants organiques, notamment les colorants, et trouve une application étendue dans le traitement des eaux usées. [23]

LIII.2. Généralités sur l'adsorption :

La technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur- liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont :

- La production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène).
- La séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés, par exemple).
- Les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (pesticides, solvants chlorés, composés soufrés, odeurs, COV, métaux lourds...).
- Le séchage, la production de médicaments, etc. [24]

LIII.3. Définition d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène interfacial au cours duquel des molécules d'adsorbat (qu'il s'agisse de gaz ou de liquide) se fixent à la surface d'un solide, désigné comme adsorbant. On appelle « adsorption » toute interaction entre un atome ou une molécule et la surface d'un adsorbant qui peut entraîner la formation d'une liaison entre la particule et cette surface.

Ce processus est l'une des méthodes utilisées dans le traitement des eaux pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, ainsi que pour extraire les métaux lourds présents dans l'eau.[25]

LIV Types d'adsorption :

L'adsorption est un procédé de séparation basé sur l'adsorption sélective des constituants gazeux ou liquides par un adsorbant, via des interactions spécifiques. Les molécules de soluté s'attachent à la surface du solide par des forces de Van der Waals ou des liaisons chimiques. La diffusion moléculaire dans les pores peut limiter l'absorption, et l'intensité des interactions dépend de leur nature.

Les procédés d'adsorption se divisent en deux types, selon les forces retenant les solutés à la surface du solide :

- **Physisorption** (adsorption physique).
- **Chimisorption** (adsorption chimique).

LIII.4.1 Physisorption :

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✓ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [26].
- ✓ Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [27].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température.

I.III.4.2. Chimisorption :

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.

La chimisorption se caractérise par un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.

- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.

- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.

- ✓ La non-réversibilité.

- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [28].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol

I.III.5. Principe de l'adsorption :

Le transfert de masse des molécules s'effectue depuis la phase fluide vers l'intérieur des grains d'adsorbant. Ce processus a lieu au sein même du matériau adsorbant, qui possède une large surface spécifique, généralement développée à partir de matériaux poreux utilisés dans l'industrie.

Lors de l'adsorption d'une espèce chimique par exemple, une molécule polluante présente en solution aqueuse [29]

- Le transfert depuis la phase liquide vers la phase solide s'effectue en plusieurs étapes, décrites comme suit :

a. Diffusion externe :

Il s'agit du transfert du soluté (molécules en phase liquide ou gazeuse) de la solution jusqu'à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert dépend de l'écoulement du fluide sur la surface du solide.

b. Diffusion interne :

Les molécules diffusent à l'intérieur des pores du matériau adsorbant, sous l'influence du gradient de concentration du soluté.

c. Diffusion de surface :

Cette étape correspond à la fixation des molécules à la surface interne des pores de l'adsorbant [30].

Ces différentes étapes, résumées dans le schéma ci-dessous, permettent au soluté d'atteindre le site actif d'adsorption, où il est finalement retenu. Cette rétention dépend du type d'interaction mis en jeu, qu'il s'agisse de **physiorption** (liaisons faibles) ou de chimisorption (liaisons fortes).

L'adsorption est un processus généralement **exothermique**, ce qui signifie qu'elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Cette libération thermique peut provoquer un échauffement de l'adsorbant et, dans certains cas, entraîner une diminution de la capacité d'adsorption.

[31]

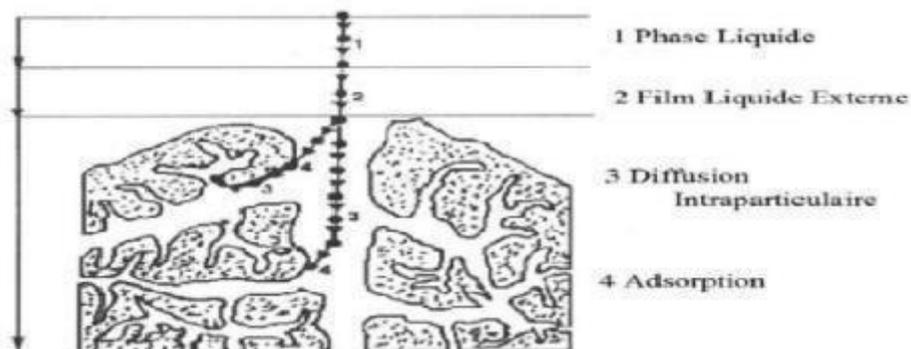


Figure I.6 : Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide sur une particule de charbon actif

I.III.6 Les facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs éléments peuvent affecter le processus d'adsorption, notamment la capacité et la vitesse de rétention. Parmi ces facteurs, nous pouvons mentionner :

a) Surface spécifique :

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La relation entre la cinétique d'adsorption et la taille de la surface externe des particules est essentielle pour l'utilisation d'un adsorbant. Cependant, cette surface spécifique externe ne représente qu'une petite fraction de la surface totale disponible pour l'adsorption [32].

b) Nature de l'adsorbant :

Les adsorbants peuvent être classés en deux catégories :

a) Adsorbants apolaires :

Ils présentent une plus grande affinité pour les substances non polaires, comme le charbon, le graphite ou le talc.

b) Adsorbants polaires :

Ils sont capables d'adsorber des électrolytes, rendant l'adsorption sélective. Selon la charge de la surface de l'adsorbant, soit des cations, soit des anions seront fixés. Parmi ces adsorbants polaires, on trouve le silice gel et diverses argiles.

c) Influence de l'adsorbat :

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont essentielles et jouent un rôle crucial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire constitue l'un des principaux facteurs influençant la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse, plus sa rétention par certaines phases solides devient difficile. De plus, l'adsorption des solutés dépend de la composition de la solution, car la présence simultanée de plusieurs espèces crée une concurrence pour les sites d'adsorption, en particulier pour celles ayant une structure similaire. [32].

d) Influence du pH :

Le pH est un paramètre clé dans le processus d'adsorption. Il influence directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. L'impact du pH sur la rétention des contaminants est souvent analysé. En général, un pH faible favorise l'adsorption des anions, tandis qu'un milieu alcalin privilégie celle des cations. [32].

e) Influence de la Température :

L'adsorption est un phénomène complexe résultant de plusieurs processus à l'interface entre un solide et un liquide. Ce processus peut être exothermique, endothermique ou athermique, ce qui le rend sensible aux variations de température. Ainsi, une augmentation de la température favorise les mécanismes de chimisorption, tandis qu'une baisse de celle-ci privilégie l'adsorption physique [33].

I.III.7. Mécanisme d'adsorption :

Le processus d'adsorption implique le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât (la molécule qui s'adsorbe) vers une phase solide (l'adsorbant), entraînant la rétention de solutés à la surface de l'adsorbant. Ce mécanisme peut être décomposé en quatre étapes, comme illustré dans la figure : [34].

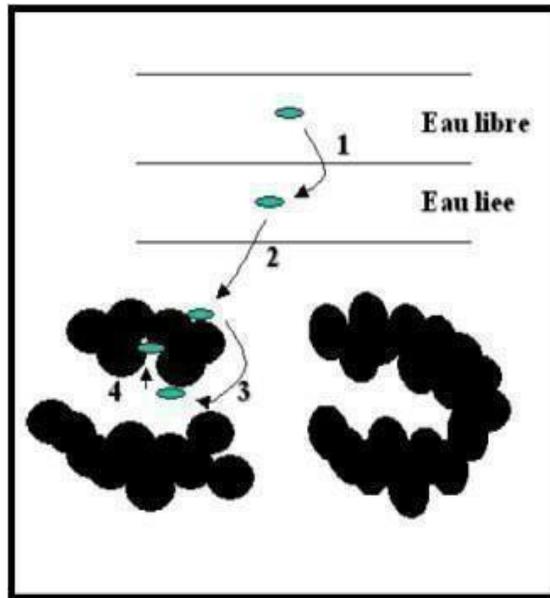


Figure I 7 : Déplacement du soluté lors de son adsorption

- ❖ Étape 1 : Transfert de la particule (très rapide).
- ❖ Étape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à contact avec l'adsorbant (rapide).
- ❖ Étape 3 : Diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration (lente).
- ❖ Étape 4 : Adsorption dans un micropore (très rapide). [34]

I.III.8. Applications de l'adsorption :

Voici quelques exemples d'applications de l'adsorption :

- Traitement de l'air contenant des composés organiques volatils.
- Récupération des métaux lourds dans les eaux usées industrielles.
- Séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Raffinage des produits pétroliers.
- Récupération des solvants volatils et de l'alcool lors du processus de fermentation.
- Décoloration des liquides.
- Chromatographie gazeuse, une méthode de séparation fondée sur les différences de vitesse d'absorption de diverses substances sur un adsorbant spécifique. [35]

I.III.9. Cinétique d'adsorption :

Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques ont été employés pour analyser le processus d'adsorption. Parmi eux, les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre sont les plus fréquemment examinés afin de modéliser la cinétique d'adsorption et d'évaluer certains paramètres cinétiques, tels que la constante de vitesse et la quantité d'adsorbant à l'équilibre.

I.III.9.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren) :

Lagergren a développé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre, qui peut être exprimé par la relation suivante :

$$dq/dt = k_1(q_e - q_t)$$

Avec :

- K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}).
- q_t : la capacité d'adsorption à l'instant « t » (mg/g).
- q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites

$$: q_t = 0 \text{ à } t = 0 \text{ et } q_t = q_e \text{ à } t = \infty$$

- Devient : $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$

I.III.9.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre :

Une autre expression fréquemment employée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle propose l'idée d'une chimisorption, illustrée par un échange d'électrons entre la molécule d'adsorbant et l'adsorbant solide. Il se conforme à la relation suivante : [36].

$$(dq/dt) = k_2(q_e - q_t)^2$$

- K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).
- En intégrant l'équation pour les conditions aux limites.
- $q_t = 0 \text{ à } t = 0 \text{ et } q_t = q_e \text{ à } t = \infty$

t On trouve

$$(t/qt) = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e)$$

I.III.9.3. Modèle de la diffusion intra- particulaire :

Webber et Morris ont démontré par des expériences que, lorsque l'adsorption est régulée par la diffusion à l'intérieur des particules, la fraction de soluté adsorbée évolue proportionnellement à la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) au cours de la phase initiale de la cinétique d'adsorption, tant que la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale. [37] L'équation cinétique décrivant la diffusion intra-particulaire est généralement formulée comme suit :

$$qt = K_{int} t^{0.5} + X_i$$

- K_{int} : la constante de la diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).
- X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite. [38].

❖ Choix de l'adsorbant

Pour réussir la séparation entre le solvant et les solutés, il est essentiel de choisir un adsorbant dont l'adsorbabilité pour le solvant est inférieure à celle du soluté. Cependant, le choix de l'adsorbant peut s'avérer complexe, voire impossible dans certains cas. Ainsi, l'adsorbant doit posséder certaines caractéristiques, notamment :

- Une surface spécifique suffisamment élevée.
- Une grande capacité d'adsorption.
- Une disponibilité et un coût abordable.
- La possibilité d'être régénéré. [39]

LIII.10. Les isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne présentent pas le même comportement.

L'adsorption est généralement étudiée à travers des isothermes, qui traduisent le comportement du système à l'équilibre. Ces courbes isothermes illustrent la relation, à température constante, entre la quantité de soluté adsorbée par l'adsorbant et sa concentration résiduelle dans la solution.

La forme de la courbe isotherme dépend du couple adsorbant/adsorbat étudié. D'un point de vue expérimental, on distingue principalement quatre types d'isothermes : S (sigmoïdale), L (type Langmuir), H (à haute affinité) et C (à partition constante). [40].

LIII.10.1. Classification des isothermes d'adsorption :**i. Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faibles concentrations de la solution, une concavité orientée vers le bas, indiquant une diminution des sites disponibles à mesure que l'adsorption progresse. Ce phénomène se manifeste lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Il est souvent observé lorsque les molécules s'adsorbent à plat, ce qui réduit leur attraction latérale. Ce type de comportement peut également se produire lorsque les molécules sont adsorbées verticalement et que la compétition entre le solvant et le soluté pour l'adsorption est faible.

Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est suffisamment forte pour rendre les interactions latérales négligeables. [40]

ii. Classe S

Les isothermes de cette classe affichent, à faible concentration, une concavité orientée vers le haut. Les molécules adsorbées facilitent l'adsorption ultérieure d'autres molécules, un phénomène connu sous le nom d'adsorption coopérative. Cela s'explique par l'attraction entre les molécules, qui interagissent par des forces de Van der Waals et se regroupent en îlots où elles se pressent les unes contre les autres. Ce comportement est accentué lorsque les molécules de soluté sont adsorbées de manière verticale, comme c'est le cas pour celles possédant un seul groupe fonctionnel, et lorsque ces molécules sont en compétition pour une adsorption forte avec le solvant. [40].

iii. Classe H

La première partie de l'isotherme présente une pente presque verticale, indiquant qu'une quantité significative de soluté est adsorbée même à des concentrations presque nulles dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont particulièrement intenses. L'isotherme de classe H est également observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères dérivés des molécules de soluté [40].

iv. Classe C

Les isothermes de cette classe se distinguent par une répartition constante entre la solution et le substrat jusqu'à atteindre un plateau. La linéarité observée indique que le nombre de sites disponibles reste stable durant le processus d'adsorption. Cela signifie que des sites sont générés au fur et à mesure de l'adsorption. En d'autres termes, les isothermes de cette classe se forment lorsque les molécules de soluté ont la capacité de modifier la structure du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été accessibles auparavant par le solvant. [40]

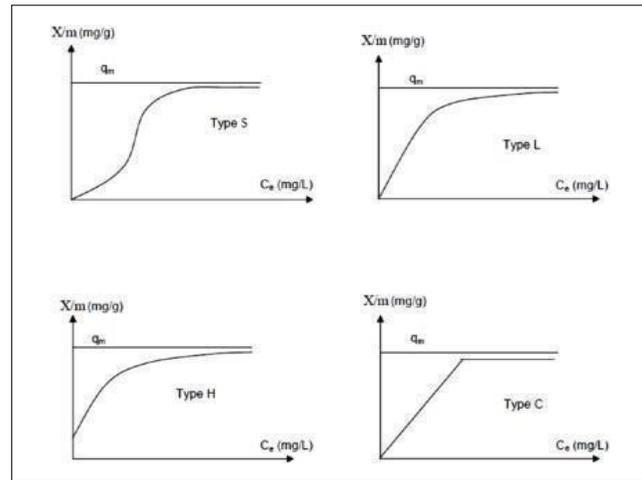


Figure I.8: isothermes d'adsorption en phase liquide

I.III.10.2. Modèle d'isotherme d'adsorption :

Diverses lois ont été proposées pour étudier les phénomènes d'adsorption, et de nombreux modèles ont été développés afin de caractériser les mécanismes impliqués.

L'approche la plus couramment utilisée consiste à déterminer les isothermes d'adsorption, qui décrivent la répartition à l'équilibre d'un soluté entre la phase liquide (solvant) et la phase solide (adsorbant).

Parmi les modèles les plus répandus, on peut citer notamment :

a) Modèle de Langmuir : [41]

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir. Les hypothèses sont :

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), Tous les sites actifs sont identiques,
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption- monocouche),

- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K_0 définie ci-dessous (I.4).

$$K_0 = \frac{(a_{\text{complexe}})}{(a_{\text{sites libres}}) \cdot (a_{\text{soluté}})} \quad (\text{I.1})$$

En remplaçant les activités par des concentrations et K_0 par K_L , l'équation (I.1) devient :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e(q_m - q_e)} \quad (\text{I.2})$$

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.3})$$

Tel que :

- ✓ K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg),
- ✓ θ : Taux de recouvrement,
- ✓ q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Des développements de l'équation (I.3) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\text{LANGMUIR } \frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \frac{1}{K_L C_e q_m} \quad (\text{I.4})$$

$$\text{LANGMUIR } \frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) + \left(\frac{C_e}{q_m}\right) \quad (\text{I.5})$$

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel RL :

$$RL = \frac{1}{1 + k_l \cdot C_0} \quad (I.6)$$

- Si $RL > 1$: les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- Si $RL < 1$: les conditions de l'adsorption sont favorables.
- Si $RL = 0$: l'adsorption est irréversible.

b) Modèle de Freundlich :

Le modèle simple et empirique de Freundlich, est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées suivant l'équation I.7.

$$q_e = K F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.7)$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.8)$$

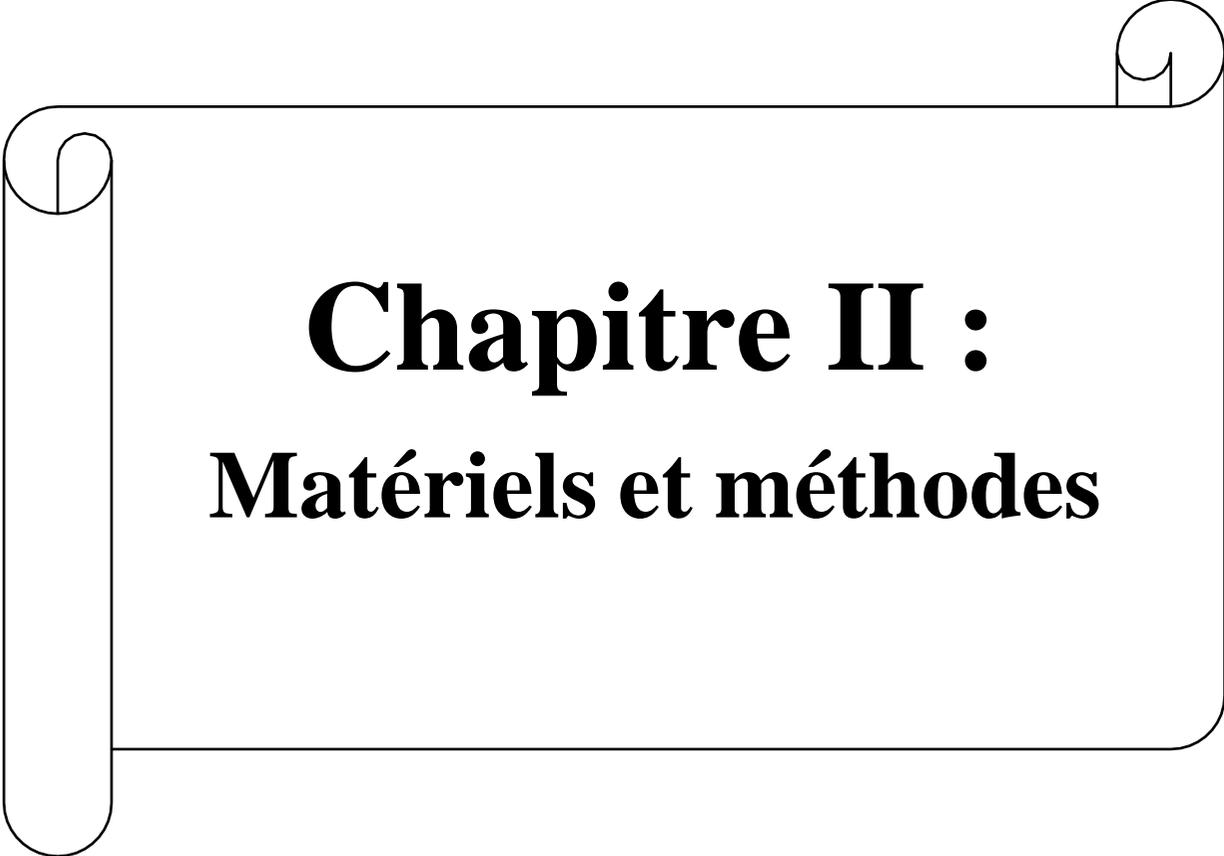
Talque :

- KF : la constante de Freundlich
- C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L),
- q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

La constante $1/n$ adimensionnelle donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. La relation entre KF et la capacité maximale d'adsorption q_m est :

$$kf = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (I.9)$$

- Il est généralement admis que de faibles valeurs de $1/n$ (comprises entre 0,1 et 0,5) indiquent une adsorption efficace. En revanche, des valeurs plus élevées traduisent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) voire faible ($1/n > 1$).
- Il est également important de noter que lorsque $1/n$ se rapproche de 1, l'isotherme tend vers une forme linéaire, correspondant au type C.



Chapitre II :

Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons le travail expérimental qui sera réparti en trois parties.

La première partie consiste à la préparation du biosorbant (peau de banane), ensuite l'encapsulation de ce dernier dans des billes d'alginate de sodium. La deuxième partie représente la caractérisation du composite élaboré par différentes techniques d'analyse telles que : ATR, DRX, BET, ATG et MO.

Notre travail a été réalisé au centre de recherche Scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC) à Bousmail, durant la période du :

02 Mars au 30 Mai 2025.

Dans cette étude, nous avons utilisés les produits chimiques illustrés dans le tableau II.1 et du matériels et appareillages nécessaire, nous citons :

II.2. Verrerie et autres matériels :

1. Appareillage :

- Agitateur magnétique (LABTECH HOTPLATE STIRRER).
- Balance analytique (OIAS).
- pH mètre (AD1030).
- Etuve (Philips).
- Spectrophotomètre (UV-SPECORD 210 PLUS).
- Spectroscopie infrarouge (ALPHA-P).
- Appareil de DRX D8 ADVANCE.
- BETmicromeritics (ASAP 2020).
- ATG (SDT Q600).
- Microscope optique BIOBASE (BXTV-2)

2. Verrerie :

- Béchers.
- Broyeur (mortier et pilon).
- Entonnoirs.
- Eprouvettes graduées.
- Fioles.
- Erlenmeyers.
- Flacons.
- Micropipettes.
- Spatule.
- Tamis (250µm).
- Tubes à essais.
- Papier filtre (whatman 150mm)

3. Réactifs :**Tableau II.1 : Les réactifs chimiques**

Les réactifs	Formule	Pureté (%)
Cristal violet (TMMEDIA) BHIWADI-301019 Rajasthan, India	C₂₅H₃₀ClN₃	98
Alginate de sodium	C₆H₇NaO₆	96
Chlorure de calcium	CaCl₂	99
L'hydroxyde de sodium	NaOH	98
Acide chlorhydrique HCl	HCl	37
Chlorure de sodium	NaCl	99

II.3. Préparation du biosorbant

Les peaux de banane (PB) ont été d'abord récupérées puis soigneusement lavées à l'eau distillée pour éliminer les impuretés visibles. Après le nettoyage, les peaux ont été découpées en petits morceaux, puis séchées à l'étuve à 50 °C pendant 48 heures. Une fois complètement sèches, elles ont été broyées à l'aide d'un moulin électrique pour obtenir une poudre fine, ensuite tamisée à l'aide d'un tamis de maille 250 µm. La poudre obtenue a été conservée dans un flacon hermétique à température ambiante jusqu'à utilisation.



Figure II. 1 : peau de banane



figure II. 2 : poudre PB après préparation

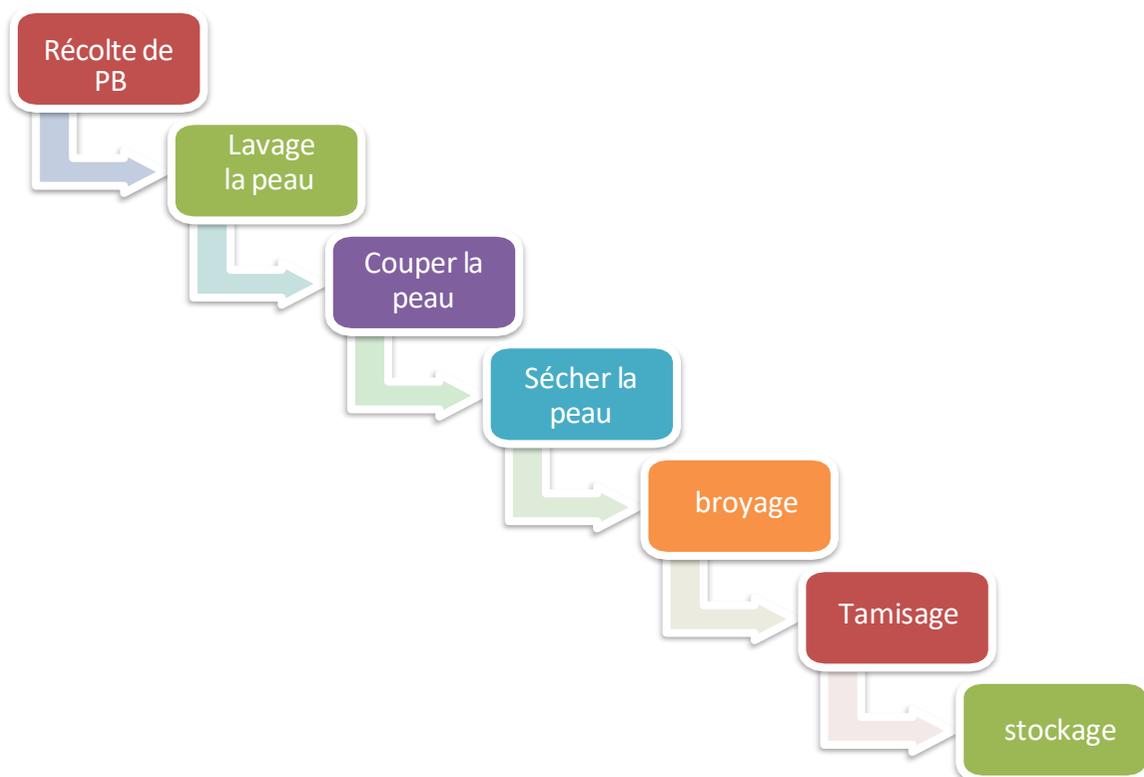


Figure II. 3 : Étapes de préparation de biosorbant

II.4. Chlorure de calcium :

Le chlorure de calcium est un sel de calcium anhydre, apprécié pour ses propriétés exothermiques. Il est déliquescent et se dissout facilement dans l'eau. À température ambiante, il se présente sous forme solide et possède une bonne conductivité électrique à l'état liquide, en raison de ses liaisons chimiques ioniques. Ce composé est couramment utilisé dans les systèmes de réfrigération, pour le déneigement des routes en hiver, ainsi que dans la fabrication de ciments. Il peut être obtenu directement à partir de la craie, mais il est également un produit secondaire des réactions du procédé Solvay. En raison de sa forte hygroscopicité, il doit être stocké dans des contenants hermétiques. Sa formule chimique est

: **CaCl₂**.

II.4.1. Préparation de CaCl₂ :

La solution de réticulation a été préparée en dissolvant 2% de chlorure de calcium (CaCl₂), sous agitation jusqu'à dissolution complète du sel. La solution claire obtenue a été utilisée comme bain de gélification pour la formation des billes d'alginate. Elle a été maintenue à température ambiante et utilisée immédiatement après préparation afin d'assurer une efficacité optimale de la réticulation ionique.

II. 5. Préparation des billes du composite Alginate- biosorbant :

La préparation des billes du composite à base d'alginate de sodium (AL) et le biosorbant la peau de banane (PB). Une synthèse ionotropique a été mise en œuvre.

Une masse 2 g d'alginate de sodium a été ajoutée dans 100 ml d'eau distillée sous agitation magnétique (pendant 2h) jusqu'à obtention d'une solution homogène.

4 g de poudre de peau de banane préalablement préparée a été ajouté progressivement à la solution d'alginate. Le mélange a été maintenu sous agitation continue pendant 4 heures, afin d'assurer une bonne dispersion de la poudre dans la matrice polymère. La solution obtenue a ensuite été introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue et perfuseur dans une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) à 2 % pour permettre la gélification ionique de l'alginate. Les billes formées ont été laissées dans la solution de CaCl_2 pendant 24h pour assurer une réticulation complète.

Après maturation, les billes ont été filtrées et rincées plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès des ions de Ca^{+2} , à la fin une partie de ces billes a été séchée à l'air libre pour la caractérisation. Voir les figure (11,12 et 13)



Figure II. 4 : AL + PB



Figure II. 5 : préparation des billes



Figure II. 6 : les billes dans la solution CaCl_2

Les billes humides (AL/PB) obtenues sont sphériques, de tailles millimétriques ($\approx 4\text{mm}$) et de couleur marron foncé

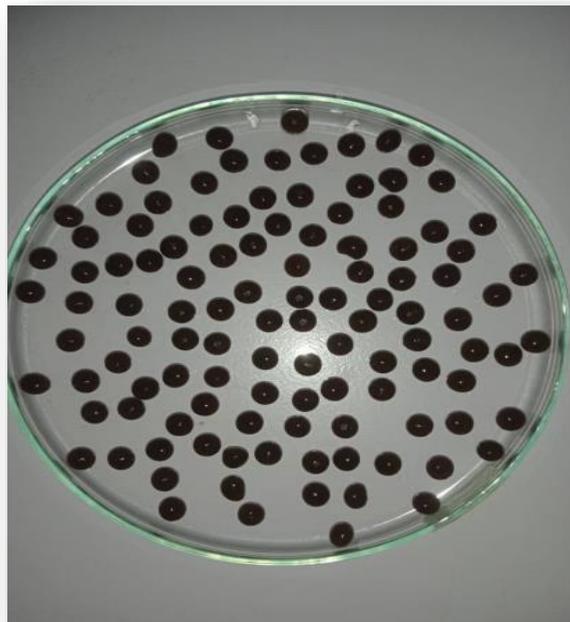


Figure II. 7 : les billes humides AL/PB

La taille des billes est réduite presque la moitié après leur séchage.

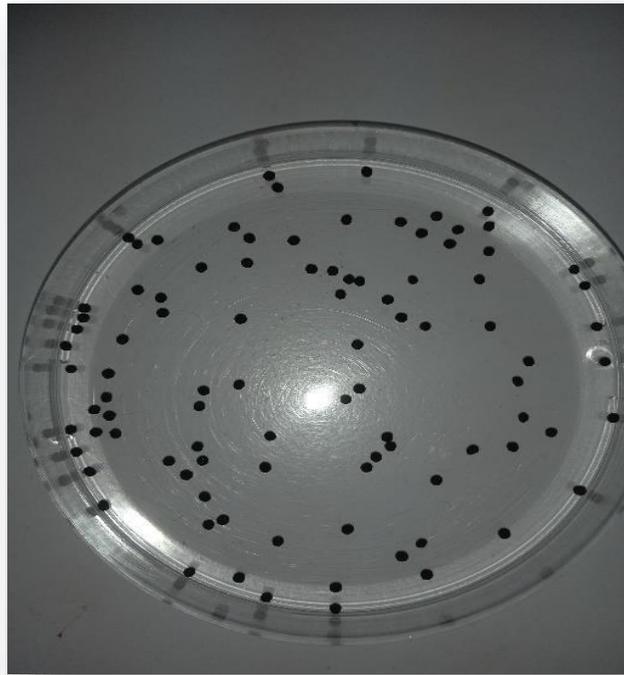


Figure II. 8 : les billes sèches AL/PB

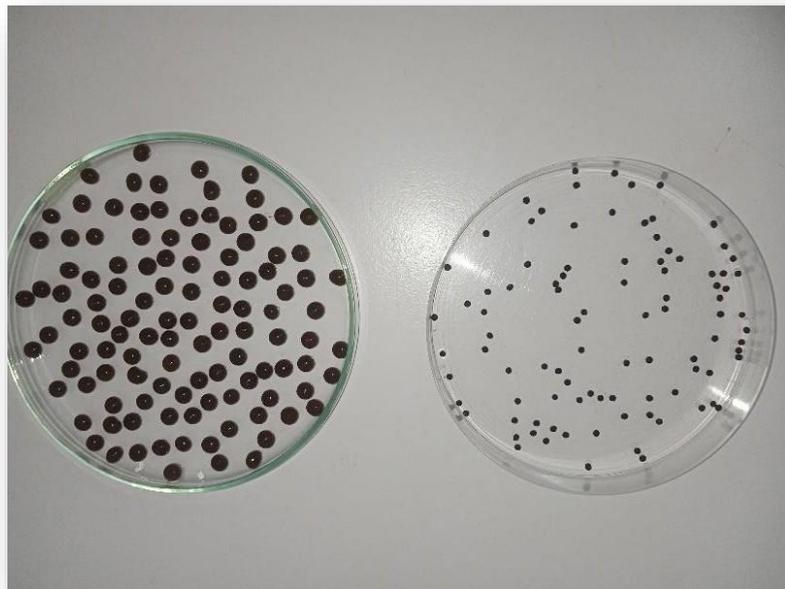


Figure II. 9 : les billes humides et sèches AL/PB

II.6. Méthodes de caractérisation du composite billes (AL/PB) :

II.6.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion totale atténuée) ATR :

La spectrométrie infrarouge (IR) est principalement utilisée pour l'analyse qualitative des molécules. Elle permet de détecter la présence de liaisons spécifiques au sein d'une structure chimique. L'absorption du rayonnement infrarouge par les composés organiques est liée à deux principaux types de vibrations atomiques :

- Les vibrations de valence (ou d'élongation).
- Les vibrations de déformation angulaire.

De nombreux groupements fonctionnels dans les molécules organiques présentent ainsi des vibrations caractéristiques, se traduisant par des bandes d'absorption situées dans des régions spécifiques du spectre IR. Le domaine infrarouge, compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (soit 2,5 à $25\text{ }\mu\text{m}$), correspond aux énergies associées aux vibrations moléculaires (Boussoum, 2015).

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type ALPHA-P, au laboratoire de centre de recherche et technique en analyses physico-chimiques. Les mesures ont été effectuées sur des billes d'adsorption peau de banane contenant les échantillons alginate. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .



Figure II. 10 : Spectroscopie infrarouge (ATR)

II.6.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Il s'agit d'une technique analytique fondée sur la diffraction des rayons X par les matériaux. Elle est largement utilisée pour l'identification des minéraux argileux (Zaghouane-Boudiaf, 2011). Cette méthode permet de déterminer la nature cristalline ou amorphe des échantillons, d'évaluer leur pureté, ainsi que d'estimer la distance interlamellaire, en se basant sur la mesure des angles de diffraction selon la loi de Bragg (Aichour, 2019).

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre (D8 ADVANCE) de la marque BRUKER (figure 18) au laboratoire de centre de recherche et technique en analyses physico-chimique.



Figure II. 11 : diffraction des rayons X (DRX)

II.7. BET (Micromeritics ASAP 2020)

L'analyse BET (Micromeritics ASAP 2020) est une méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux solides par adsorption de gaz, généralement de l'azote. Elle repose sur la mesure de la quantité de gaz adsorbé à différentes pressions, ce qui permet d'évaluer la surface disponible pour la réaction ou l'adsorption.



Figure II. 12 : BET

II.7.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui mesure la variation de masse d'un matériau en fonction de la température ou du temps, sous atmosphère contrôlée (air, azote, etc.). Elle permet d'étudier la stabilité thermique, les étapes de décomposition et les teneurs en matière volatile ou résiduelle d'un échantillon.

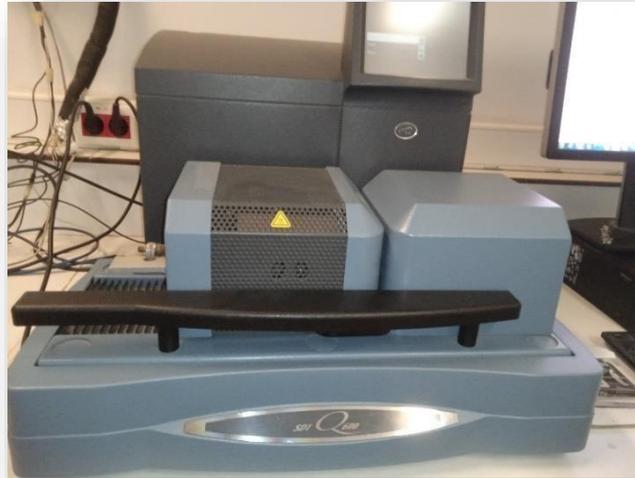


Figure II.13 : L'analyse thermogravimétrique (ATG)

II.7.2. Microscope optique :

Le microscope optique est un appareil d'observation basé sur l'utilisation de la lumière visible et d'un système de lentilles permettant d'agrandir l'image d'échantillons de petite taille. Il est couramment utilisé pour examiner la morphologie, la taille et la surface des matériaux, avec des grossissements pouvant atteindre environ 1000 fois.



Figure II. 14 : microscope optique

II.8. Élimination du cristal violet (CV) :

Dans ce travail, le polluant modèle est le colorant cristal violet.

Une solution de cristal violet à **10 PPm** a été préparée en dissolvant 10 mg de cristal violet en poudre dans de l'eau distillée. Le cristal violet a d'abord été pesé avec précision, puis dissous dans un petit volume d'eau. La solution a ensuite été transférée dans une fiole jaugée de 1L, puis complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait. Cette concentration correspond à 10 mg/L, soit 10 ppm. La solution a été homogénéisée par agitation et conservée à l'abri de la lumière pour éviter toute dégradation.



Figure II. 15 : cristal violet a 10PPm

- **PH-mètre :**

Le pH des différentes solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (AD1030) de laboratoire. L'appareil a été préalablement étalonné à l'aide de solutions tampons afin d'assurer la précision des mesures.



Figure II. 16 : pH mètre

- **Détermination du pH au point de charge zéro (pHpzc) :**

Le pH pzc, ou pH du point de charge zéro, désigne la valeur de pH à laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. En chimie physique, le point de charge nulle (pzc) est un concept lié à l'adsorption, décrivant l'état où la densité de charge électrique sur une surface est égale à zéro. Pour déterminer le pzc des échantillons étudiés, la méthode d'addition de solide a été utilisée. Dans cette méthode, on ajoute 0,05 g des billes AL/PB sèches à chaque bécher contenant 50 ml de NaCl (0,1 M), tout en ajustant le pH entre 2,0 et 11 à l'aide de solutions de NaOH ou HCl (0,1 M). Les solutions sont pH = 2.41, 4.02, 6,52, 8.02 et 11.12, soumises à une agitation à température ambiante pendant 24 heures, sont ensuite mesurées pour leur pH final. La différence entre le pH initial et le pH final est ensuite tracée en fonction du pH_i.

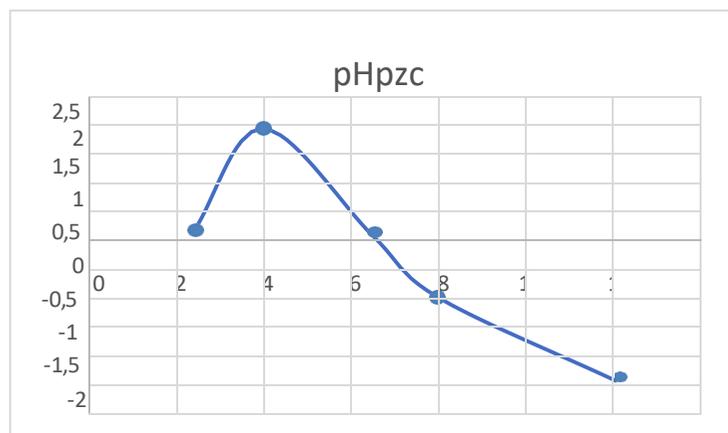


Figure II. 17 : Courbe de détermination du pHpzc des billes



Figure II.18 : pH=4.02



Figure II.19 : pH=8.02



Figure II.20 : pH=2.41



Figure II.21 : pH= 12.12

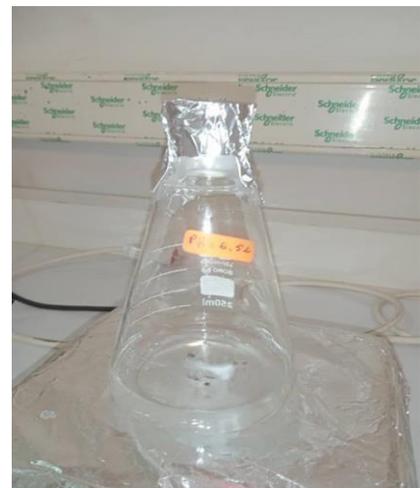


Figure II.22 : pH=6.52

▪ Principe de la Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode quantitative analytique qui permet de mesurer l'absorbance ou la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde spécifique. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde.

Selon la loi de Beer-Lambert, la densité optique (DO) dépend de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ϵ , ainsi que de la longueur du trajet optique L

$$DO(\lambda) = \log(I/I_0) = \epsilon(\lambda) \cdot L \cdot C$$

Dans ces analyses, des cuves en quartz d'une épaisseur de 1 cm ($L = 1$ cm) ont été utilisées. La longueur d'onde maximale d'absorption du soluté a été déterminée à l'aide d'un balayage spectral dans une plage comprise entre 200 et 800 nm. Ce balayage a permis d'identifier une absorption maximale à 578 nm, utilisée par la suite pour les mesures spectrophotométriques.

Cette méthode, rapide et reproductible, permet une analyse immédiate et fiable des échantillons, dosés progressivement au fur et à mesure des prélèvements.

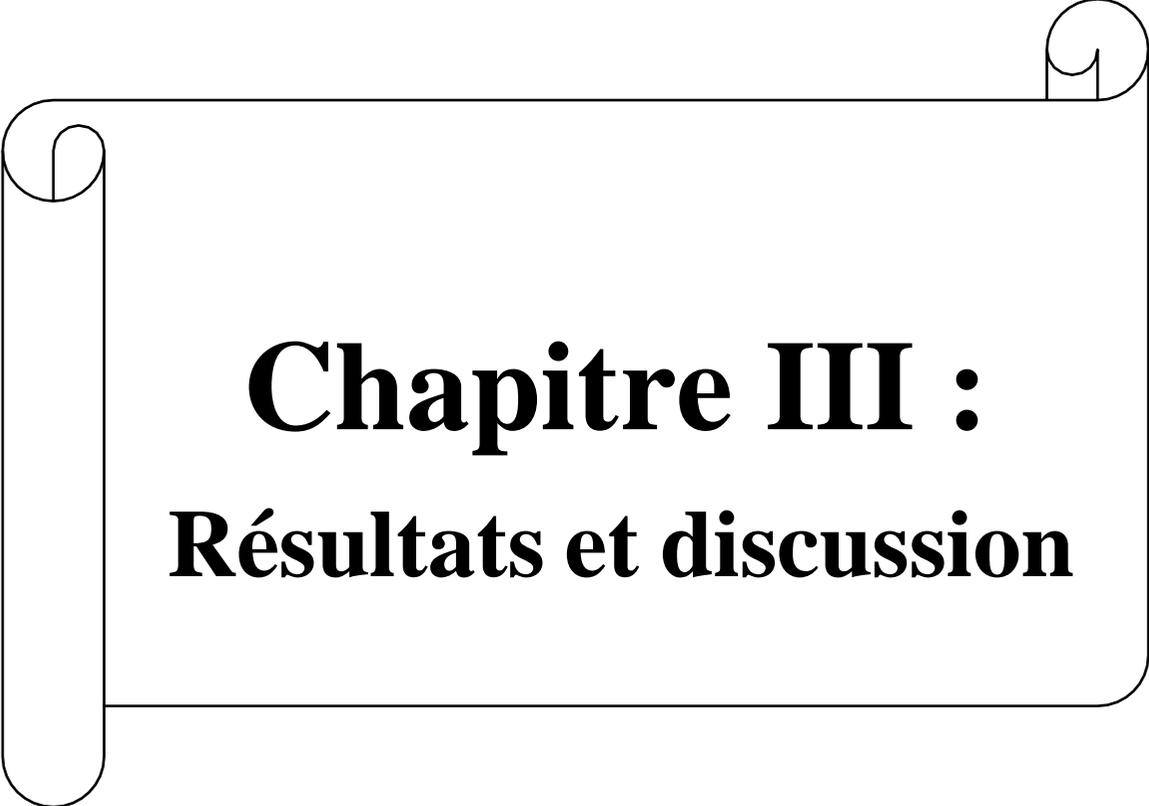
Dans cette étude, l'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre **SPECORD PLUS 210**



Figure II. 23 : Spectrophotomètre UV-Visible

- **Tests d'adsorption :**

Une solution de CV de **100 mL** à une concentration de **10 PPM** a été préparée. Le pH naturel de (la solution) Ensuite, une masse **5 g** de billes humides ont été ajoutées. Le mélange a été agité en continu à une vitesse de **200 tours** par minute, à température **ambiante**, pendant 3 heures afin d'assurer une interaction optimale entre l'adsorbant (les billes) et l'adsorbat (CV).



Chapitre III :
Résultats et discussion

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à partir des expériences menées dans l'étude de l'adsorption du colorant cationique cristal violet par le biocomposite (AL/PB) discutés et interprétés.

III.2. La Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du CV a été obtenue en mesurant l'absorbance des solutions du cristal violet à des concentrations comprises entre 2,5 à 50 mg/l (tableau 4). Le spectre uv visible du colorant CV présente une bande d'adsorption maximale à la longueur d'onde $\lambda_{\max}=578$ nm (figure 31). Nous avons tracé la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration ($Abs=f(C)$) qui présente une relation linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2=0.998$.

Tableau III. 1 : Les valeurs des absorbances correspondantes aux différentes concentrations.

Concentration	2.5	5	10	30	50
ABS	0,246	0,377	0,698	1,713	2,904

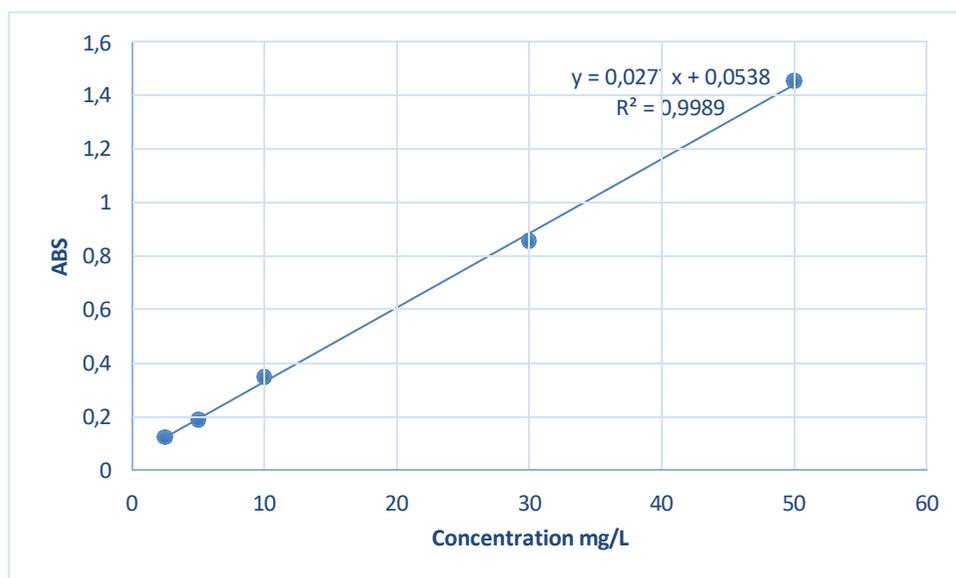


Figure III. 1 : Courbe d'étalonnage du cristal violet

Pour déterminer les concentrations résiduelles de CV dans la phase liquide à l'instant t , on utilise l'équation linéaire

Y : l'absorbance (A) à l'instant t .

X : la concentration résiduelle de CV à l'instant t .

III.3. Caractérisation :

III.3.1. Spectroscopie infrarouge réflectance totale atténuée (ATR)

III.3.1.1. Caractérisation de composite :

L'analyse par Spectroscopie infrarouge réflectance totale atténuée (ATR) du composite à base d'alginate et de peau de banane révèle la présence de groupes fonctionnels caractéristiques des deux éléments. La large bande observée à $3261,40\text{ cm}^{-1}$ est liée aux vibrations d'élongation des liaisons O–H, ce qui indique une forte concentration de groupes hydroxyles, typiques des polysaccharides comme l'alginate, ainsi que des composés phénoliques présents dans la peau de banane. Le second pic, à $2920,20\text{ cm}^{-1}$, est associé aux vibrations d'élongation C–H des chaînes aliphatiques. Un pic intense à $1593,36\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence asymétriques des groupes carboxylates ($-\text{COO}^-$) de l'alginate, tandis que le pic à $1415,57\text{ cm}^{-1}$ représente les vibrations symétriques de ces mêmes groupes. Enfin, le pic à $1024,51\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des vibrations d'élongation C–O et C–O–C, qui sont des signatures typiques des liaisons glycosidiques dans le polymère naturel. Ces résultats confirment la formation d'un matériau composite.

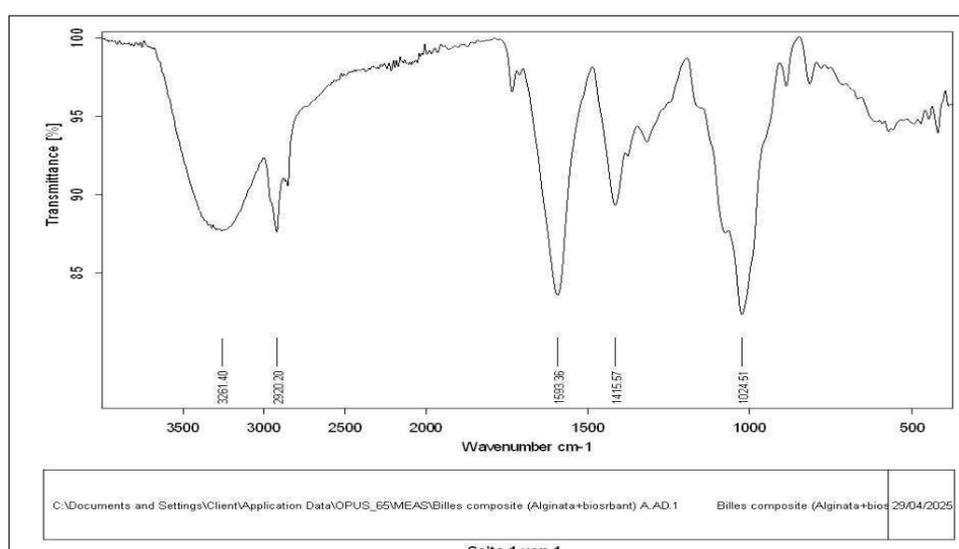


Figure III. 2 : Spectre ATR du composite des billes AL/PB

III.3.1 Caractérisation de peau de banane :

L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) de la poudre de peau de banane met en évidence la présence de groupes fonctionnels caractéristiques des biomatériaux végétaux, riches en cellulose, hémicellulose, lignine et composés phénoliques. Le spectre montre une large bande à $3282,83\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O–H, ce qui indique une forte concentration de groupes hydroxyles présents dans les polysaccharides et les alcools phénoliques. Le pic à $2918,69\text{ cm}^{-1}$ est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C–H des chaînes aliphatiques. La bande à $1591,96\text{ cm}^{-1}$ est liée aux vibrations de valence des doubles liaisons C=C aromatiques ou aux vibrations asymétriques des groupes carboxylates (COO^-), suggérant ainsi la présence de lignine et d'acides organiques. Le pic à $1309,67\text{ cm}^{-1}$ peut être associé aux vibrations de déformation C–H ou aux groupements phénoliques. Enfin, la bande à $1025,29\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des vibrations C–O et C–O–C des cycles glucidiques.

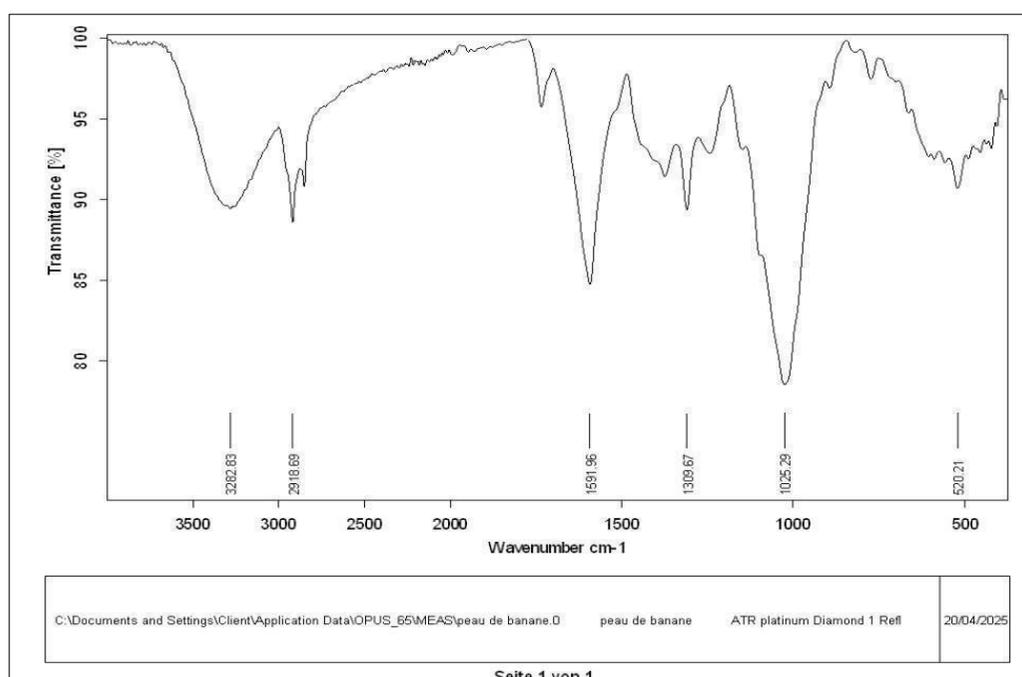


Figure III. 3: Spectre ATR de la peau de banane

III.3.2. BET (micromeritics ASAP 2020) :

L'analyse BET (micromeritics ASAP2020) effectuée par adsorption d'azote à $-195,88\text{ °C}$ a permis de déterminer les caractéristiques suivantes :

➤ **La surface spécifique :**

La surface spécifique est égale à $7,02\text{ m}^2/\text{g}$ c'est une surface spécifique moyenne, caractéristique d'un matériau légèrement poreux.

➤ **Taille moyenne des particules :**

Le BET indique que la taille moyenne des particules est de 854,5 nm, calculée automatiquement à partir de la surface spécifique BET.

III.3.3. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

❖ Étapes de dégradation thermique observées :

- À 192,21 °C : Perte de masse de 15,42 % Cette première perte est probablement liée à l'évaporation de l'eau, qu'elle soit libre ou faiblement liée, ainsi qu'à l'élimination de composés volatils présents dans le matériau.
- À 270,51 °C : Perte de masse de 21,39 % Cette étape correspond à la dégradation principale de la matrice polymère, notamment l'alginate, entraînant une perte significative de matière organique.
- À 347,14 °C : Perte de masse de 13,26 % Elle peut être attribuée à une décomposition secondaire de fragments polymériques ou à la dégradation de résidus organiques plus stables générés lors de l'étape précédente.
- À 433,78 °C – Perte de masse de 26,38 % Cette dernière étape reflète une pyrolyse avancée, correspondant à la décomposition finale des résidus carbonés encore présents dans la structure.

Total perte de masse cumulée est 76.45 %

Résidu final (restant après 1000 °C) : environ 23.55 %

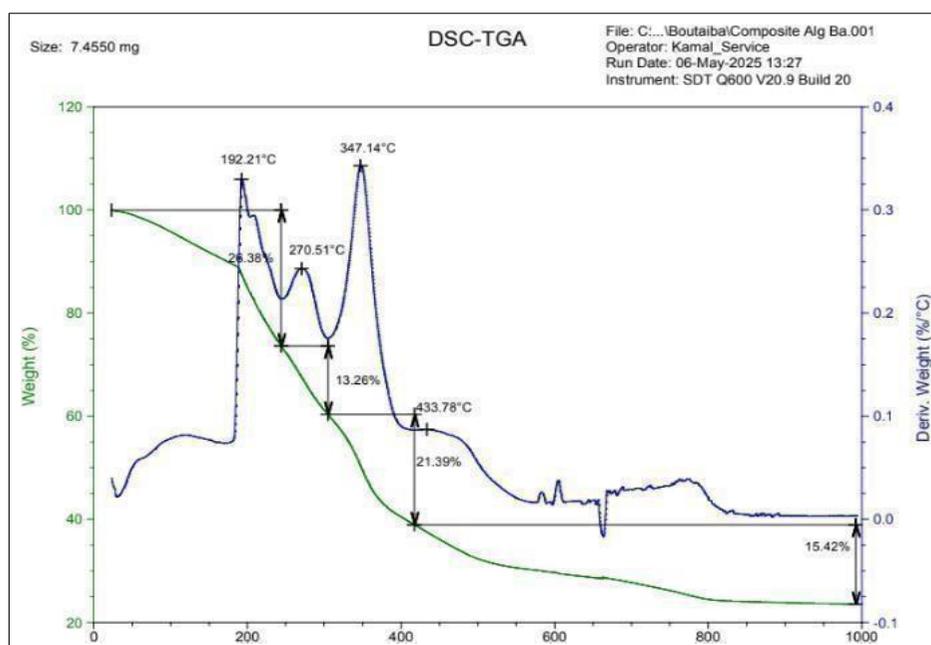


Figure III. 4 : spectre ATG des billes

III.3.4. DSC

Ce graphe DSC montre que le matériau commence à subir des modifications physiques importantes vers

188–201,85 °C, c'est pour déterminer les limites thermiques d'utilisation du composite.

La courbe DSC montre comment le matériau absorbe ou libère de la chaleur lorsqu'il est chauffé progressivement.

- Pic à 188.48 °C
 - Type : endothermique (vers le bas).
 - Énergie absorbée est 17.46 J/g.
- A 201.85 °C :
 - Ce point semble marquer la fin de l'événement thermique commencé à 188.48 °C.

Cela indique une transition thermique large, typique des polymères amorphes ou semi-cristallins comme l'alginate.

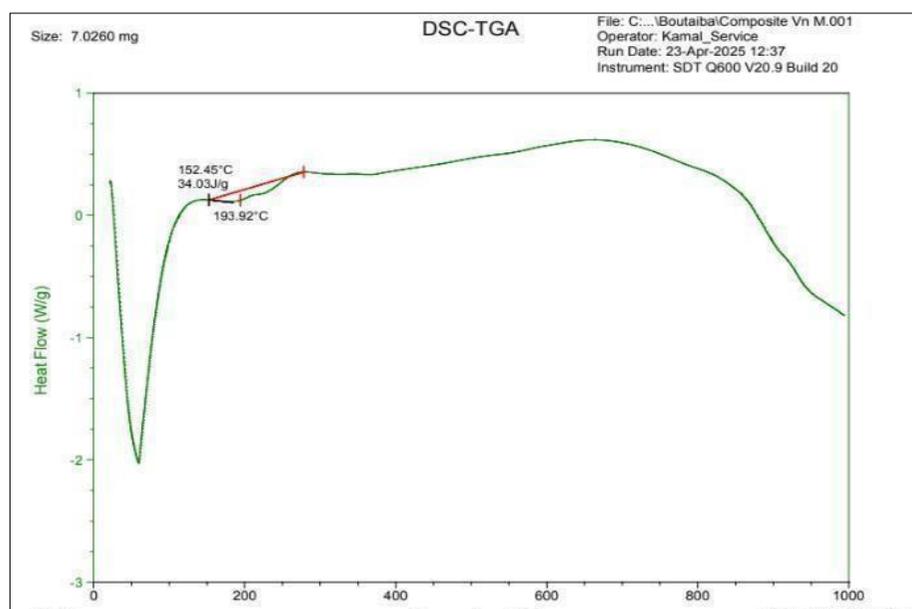


Figure III. 5 : spectre DSC des billes.

III.3.5. Diffraction des rayons X (DRX) :

Le diffractogramme des billes composées d'alginate et de peau de banane présente un profil typiquement amorphe, marqué par un large halo entre 15° et 40° (2θ). Cela indique une absence d'ordre cristallin, en raison de la nature polymérique et organique des matériaux utilisés. Un petit pic observé autour de 32° pourrait suggérer la présence d'un composé cristallin à base de calcium, probablement du carbonate de calcium (CaCO₃), résultant de la réticulation par Ca²⁺. Cette faible cristallinité favorise la biosorption en augmentant la disponibilité des sites actifs pour interagir avec les polluants.

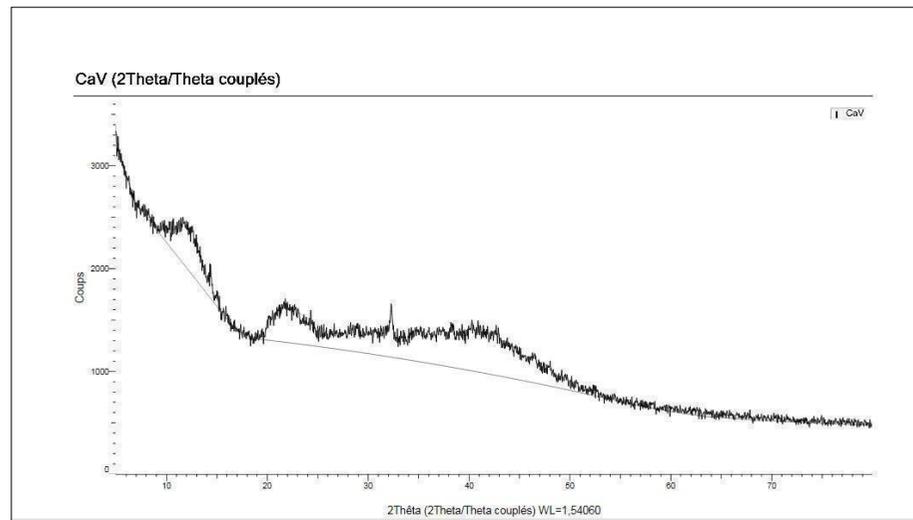


Figure III. 6 : spectre DRX des billes

III.3.6. Microscope optique

La bille observée de loin présente une forme sphérique avec une surface granuleuse, ce qui montre que la peau de banane est bien incorporée dans la matrice d'alginate. De plus, l'ombre nette visible autour de la bille indique qu'elle est solide et possède une densité importante.

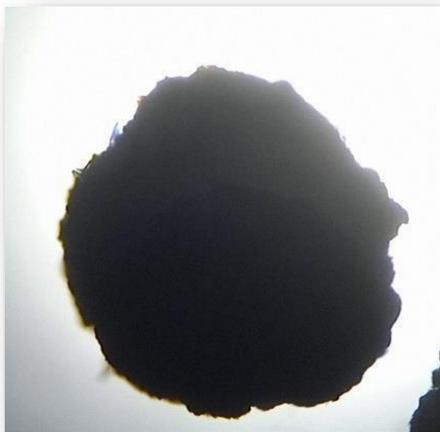


Figure III. 7 : Billes AL/PB sèches

La surface observée, de couleur marron-rouge avec des particules noires dispersées, correspond à une vue en surface. Les particules sombres sont vraisemblablement des fragments de peau de banane. Cette apparence indique une bonne encapsulation, bien que la répartition des composants soit inégale.



Figure III. 8 : la surface des billes humides AL/PB

- **Détermination du pH au point de charge zéro (pHpzc) :**

Le pH est un paramètre très important pour déterminer le mécanisme d'adsorption. Pour cette raison, il est important de connaître les points isoélectriques des adsorbants. La présence des ions H^+ ou OH^- dans la solution peut changer le potentiel de charges de la surface des adsorbants. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ et le support devient un échangeur anionique. Si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et le support devient alors échangeur cationique. D'après la figure 24 :

- $pH < 6.52$ les billes sont chargées positivement donc elles absorbent mieux les anions.
- $pH > 6.52$ les billes sont chargées négativement donc elle absorbent mieux les cations (CV).

III.4. Les paramètres influençant sur la capacité d'adsorption :

III.4.1. L'Effet de la masse du composite AL/PB

Pour étudier l'effet de la masse des billes AL/BP sur l'absorption de CV dans l'intervalle de temps de **0 à 3 h** pour une concentration initiale de CV égale à **10 PPM** et un volume de solution de **100 ml**, on a la masse des billes de **5 et 4 g et 3**. On observe que plus la masse de composite AL/PB augmente, plus que la concentration résiduelle en cristal violet (CV) diminue au cours du temps, ce qui indique une amélioration du taux d'adsorption du CV avec l'augmentation de la masse de PB.

L'augmentation du taux d'adsorption du cristal violet (CV) dans la solution s'explique par l'accroissement de la surface spécifique des billes composites, ce qui entraîne une augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption.



Figure III. 9 : Effet de la masse du composite d'adsorption du cristal violet

III.4.2. L'effet de concentration :

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale en cristal violet (CV) sur son adsorption par les billes composites AL/PB, des essais ont été réalisés en faisant varier la concentration du colorant entre **2,5 et 50 PPM**. La masse de biosorbant utilisée était de **5 g** dans un volume de solution de **100 mL**, avec un temps de contact variant de **0 à 3 heures**.

Les résultats montrent que la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_t) diminue lorsque la concentration en CV augmente, ce qui peut être attribué à la saturation progressive des sites actifs d'adsorption disponibles à la surface des billes.

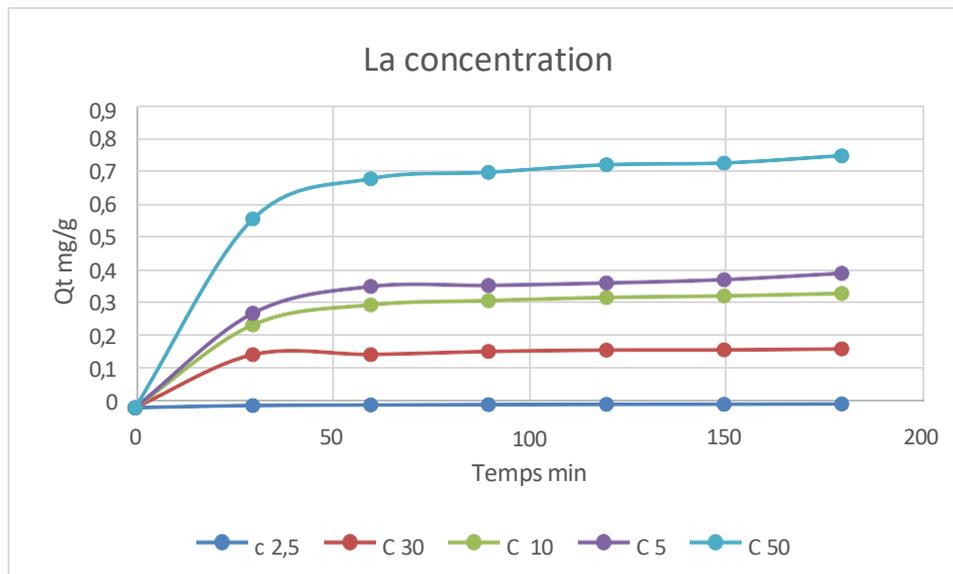


Figure III.10 : Effet de concentration d'adsorption du cristal violet

III.4.3. L'effet de pH :

L'évolution de la quantité adsorbée de cristal violet (CV) a été étudiée en fonction du pH de la solution, en testant différentes valeurs de pH : **3,26 ; 5,60 ; 7,03 ; 8,47 ; 10,71**. Les essais ont été réalisés avec une concentration initiale en CV de **10 PPM**, en utilisant **5 g AL/PB** dans **100 mL** de solution, sur un intervalle de temps allant de **0 à 3 heures**. Les résultats obtenus montrent clairement que l'adsorption du colorant est favorisée à un pH neutre, avec une efficacité maximale observée à **pH=7,03**.

Ces résultats sont confirmés par la détermination du $pH_{pzc} > 6,52$ adsorbants mieux le cristal violet au milieu cationique

Ces observations soulignent l'influence majeure du pH sur la performance du processus de biosorption, et l'importance de son optimisation pour une élimination efficace des colorants en solution aqueuse.

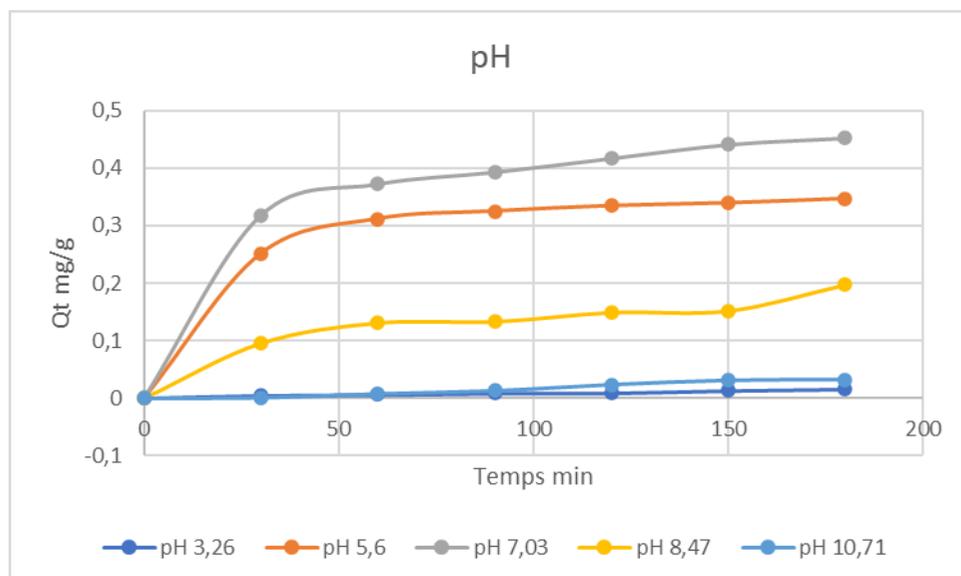


Figure III. 11 : Effet de pH d'adsorption du cristal violet

III.4.4. Effet de la température :

L'influence de la température sur l'adsorption du cristal violet (CV) par les billes a été évaluée en réalisant des essais à **25 °C, 35 °C et 45 °C**, avec une concentration initiale en colorant de **10 PPM**. Chaque expérience a été effectuée avec **5 g** dans **100 mL**, sur un intervalle de temps allant de **0 à 3 heures**.

Les résultats obtenus indiquent que la quantité adsorbée de CV reste relativement constante quelle que soit la température appliquée. Cela suggère que, dans les conditions expérimentales étudiées, la température n'exerce pas d'influence significative sur le processus d'adsorption.

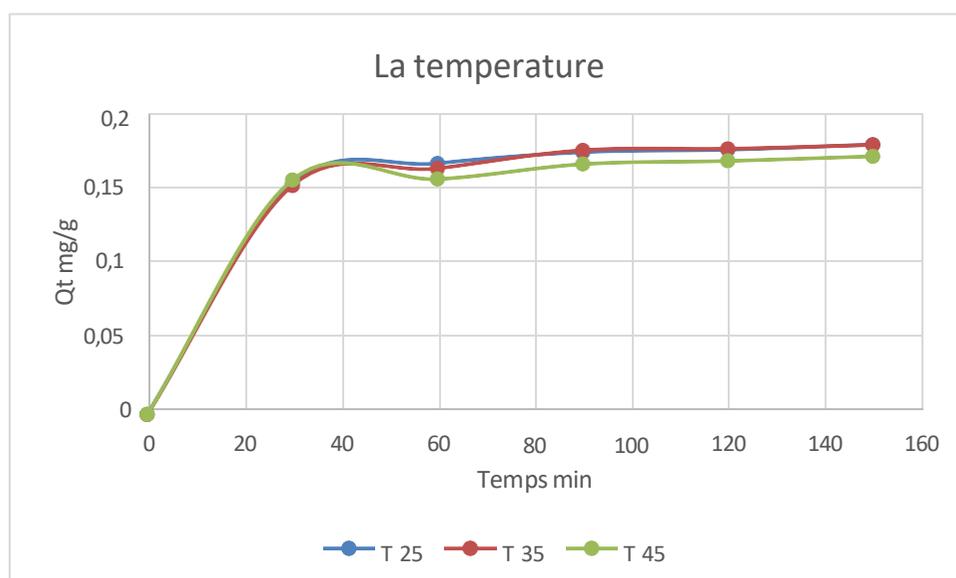


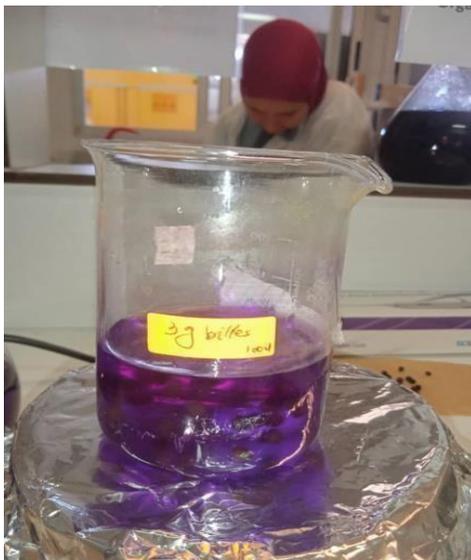
Figure III. 12 : Effet de température sur adsorption du cristal violet

III.5. Calcul du rendement d'adsorption :

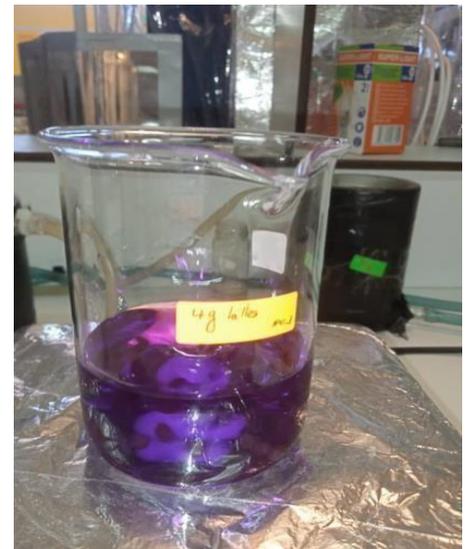
Une étude de l'adsorption du cristal violet à l'aide des billes à base de AL/PB, en présence de différents facteurs, de la quantité d'absorption, de la concentration en pH et de la température. Nous avons calculé le rendement d'adsorption pour chaque facteur pour lequel nous avons obtenu les illustrations suivantes :

III.6. Effet de la quantité de biosorbant :

Cette illustration représente les valeurs de rendement d'adsorption en termes de quantité adsorbée. Nous constatons qu'elle était dans les valeurs proches en présence de la quantité de billes AL/PB sur ce qui suit (3g et 4g). En revanche, une nette amélioration est observée avec 5 g, où le rendement atteint **95,01 %** (Figure 45). Alors, la masse de 5 g apparaît comme la plus efficace pour maximiser l'adsorption.



Billes 3g



Billes 4g



Billes 5g

Figure III. 13 : les différentes masses des billes 3g et 4g et 5 g



Figure III. 14 : les billes 3g et 4g et 5g a temps 30 min

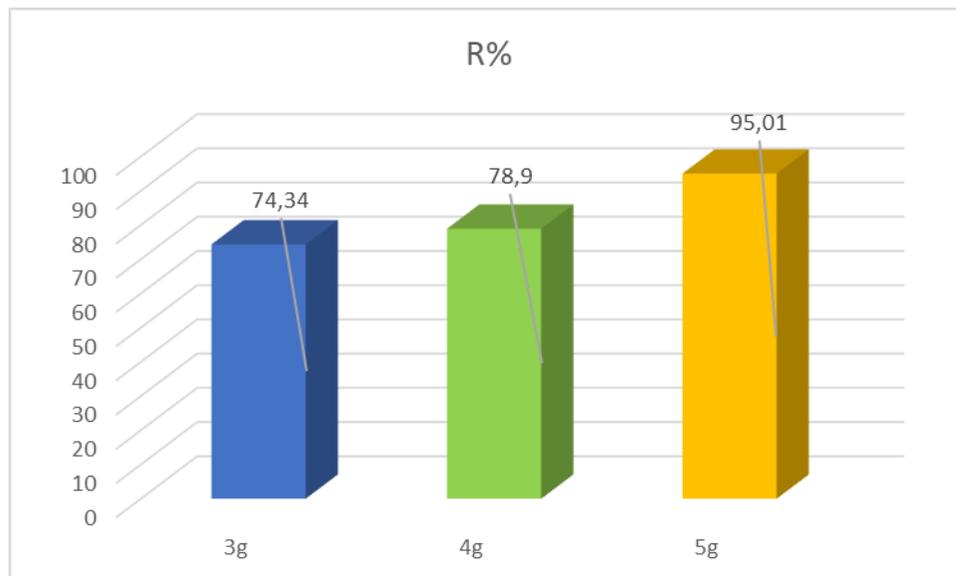


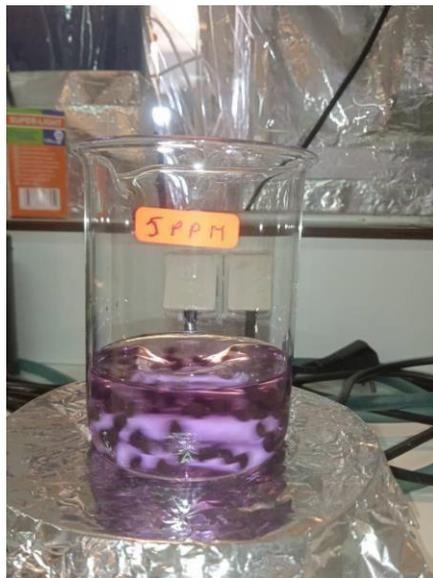
Figure III. 15 : Rendement d'adsorption en fonction des masses des billes (3g et 4g et 5g)

III.6.1. Effet de la concentration :

Ces histogrammes illustrent les rendements d'adsorption en fonction de la concentration de la solution. On observe qu'à une concentration de 5 PPM, le rendement atteint son maximum à 96,7 %, tandis que pour les autres concentrations, les rendements diminuent.



2.5 PPM



5 PPM



10 PPM



50 PPM



30 PPM

Figure III. 16 : les différentes concentrations des billes 2.5 et 5 et 10 et 30, 50 PPM



Figure III. 17 : Tubes de $t=30\text{min}$ de concentration 50 PPM , 30 PPM et 5 PPM

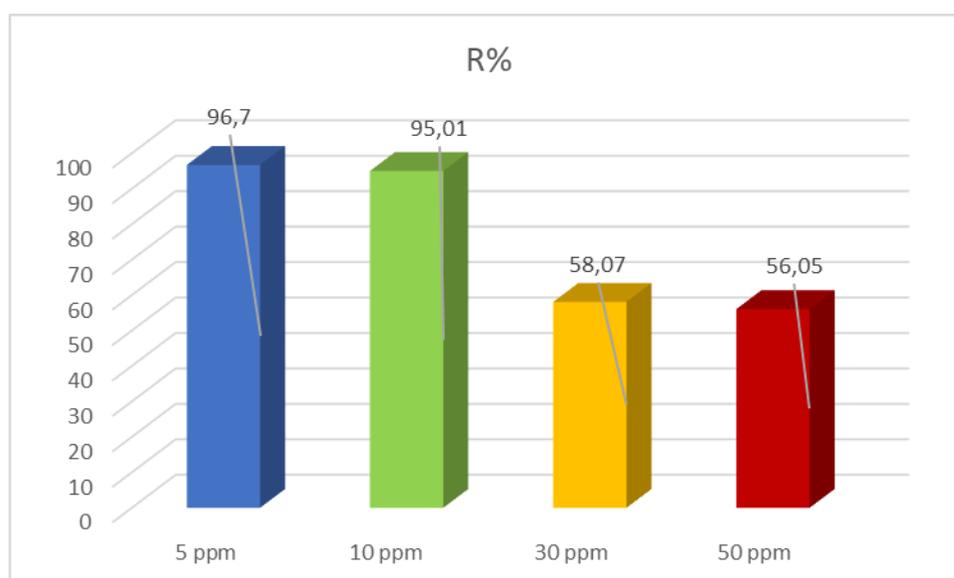


Figure III. 18 : Rendement d'adsorption du CV à différentes concentrations

III.6.2. Effet de pH :

La figure ci-dessous illustre les rendements d'absorption en fonction du pH. On observe qu'à un $\text{pH}=7,03$ le rendement dépasse 98.4 %, tandis qu'à d'autres niveaux de pH, il reste inférieur et varie en valeur

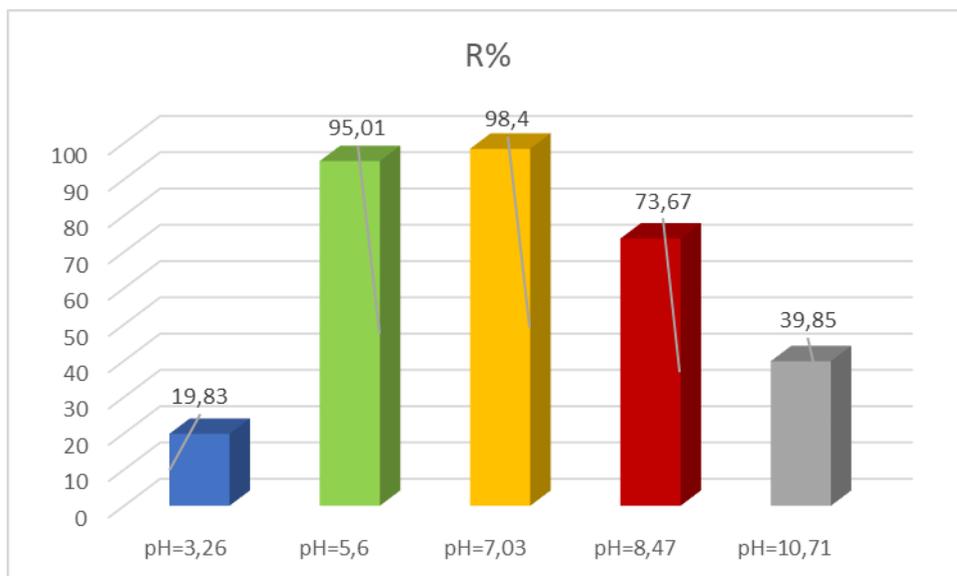


Figure III. 19 : Rendement d'adsorption du CV en fonction des PH

III.6.3. Effet de température

Représente les valeurs du rendement d'adsorption en fonction de la température. On remarque qu'à 25 °C, le rendement atteint 71.79 %, ce qui constitue la valeur maximale. Cependant, aux autres températures, bien que les valeurs soient légèrement différentes, aucun changement significatif n'a été observé. Cela indique que la température n'a pas eu d'influence notable sur le rendement d'adsorption.

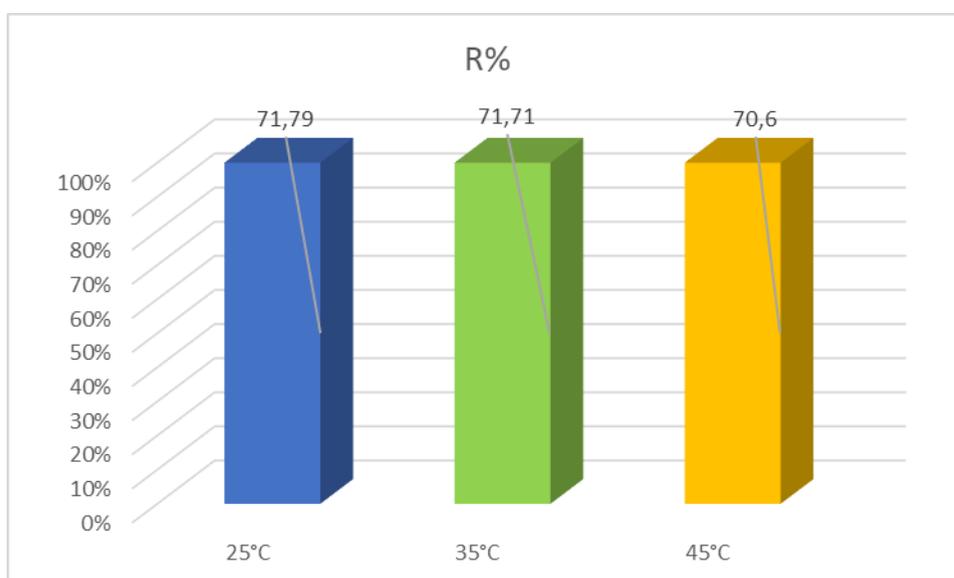


Figure III. 20 : Rendement d'adsorption en fonction des températures

Après avoir évalué le rendement d'adsorption pour chaque paramètre, nous avons déterminé que les valeurs optimales pour obtenir un bon rendement sont les suivantes :

Tableau III. 2 : les valeurs optimales du meilleur rendement d'adsorption

La masse des billes AL/PB	5g
Le PH	7,03
La température	Ambainte 25
La concentration CV	5 PPM

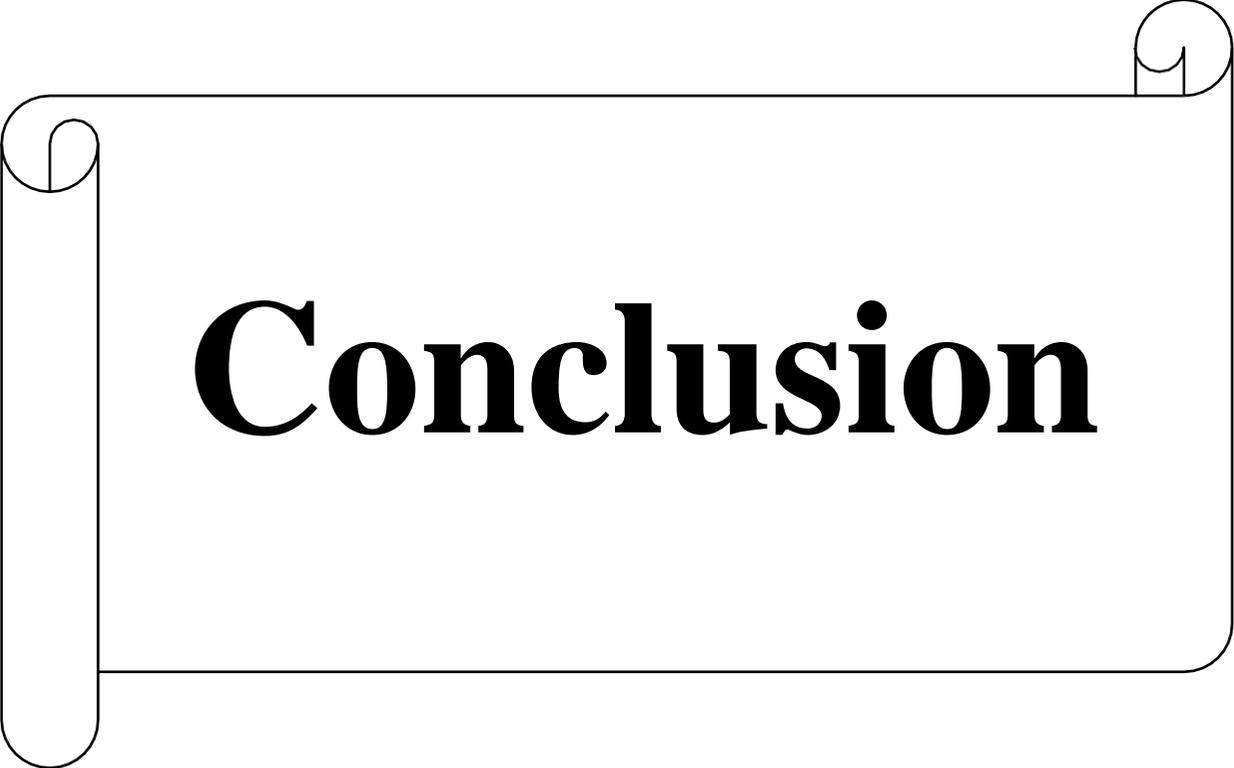
Perspectives

Étudier son efficacité sur des effluents réels issus de l'industrie textile ou d'autres secteurs polluants.

Évaluer la résistance des billes dans des milieux complexes, ainsi que leur stabilité à long terme.

Développer des protocoles de régénération simples et écologiques permettant de réutiliser les billes sur plusieurs cycles sans perte significative d'efficacité.

Envisager l'utilisation du biocomposite à l'échelle industrielle, en particulier dans des systèmes continus ou en colonne pour le traitement d'eaux usées.



Conclusion

Conclusion

Conclusion :

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié une méthode de dépollution à la fois efficace et respectueuse de l'environnement, en utilisant des billes d'alginate de sodium enrichies en poudre de peau de banane pour éliminer le cristal violet, un colorant cationique largement utilisé et reconnu pour sa toxicité.

L'étude de l'influence de certains paramètres (pH, Température, la concentration, la masse) sur la rétention de ces adsorbats a retenu notre attention

L'étude de l'efficacité de ce matériau dans l'élimination de colorants nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Par étude cinétique, nous avons déterminé le temps de contact est rapide au début les premiers 30minute, puis ralentie jusqu'à l'équilibre qui à 90 min obtenus avec le Cristal Violet.
- L'augmentation de la masse du composite améliore significativement l'efficacité d'adsorption, en raison de la disponibilité accrue de sites actifs.
 - L'élimination est rapide et efficace à faibles concentrations (5 et 10 mg/L) tandis qu'à plus fortes concentrations (30 et 50 mg/L), le processus devient moins performant, en raison de la saturation des sites actifs ou de limitations massiques.
 - L'étude montre que l'adsorption du cristal violet est optimale à un pH de 7,03 dans un environnement neutre, tandis qu'elle est fortement réduite dans un milieu acide. Cela met en évidence l'importance du pH pour améliorer l'élimination des colorants par biosorption.
 - La température n'influence pas de manière significative le processus d'adsorption dans les conditions examinées. Les techniques de caractérisation menées sur les billes ont permis de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques et leur mécanisme d'adsorption :
 - L'ATR (Atténuated Total Reflectance) a permis d'identifier les groupements fonctionnels présents à la surface des billes, qui jouent un rôle clé dans les interactions avec les molécules de cristal violet.
 - L'analyse thermogravimétrique (ATG) a révélé la stabilité thermique des billes en illustrant les différentes phases de dégradation thermique. De plus, elle a permis d'évaluer la quantité de matière organique provenant de la peau de banane.
 - La DSC (Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage) a complété l'ATG en mettant en évidence les transitions thermiques, qu'elles soient endothermiques ou exothermiques. Cela reflète la nature des composants et les changements survenant après l'adsorption du colorant.
 - La surface spécifique et la porosité, mesurées par l'analyse BET, ont montré une bonne structure poreuse favorable à l'adsorption, confirmant la capacité des billes à piéger le cristal violet.
 - Enfin, les résultats de diffraction des rayons X (DRX) ont montré une structure majoritairement amorphe avec quelques pics cristallins attribuables aux constituants de la peau de banane, confirmant l'incorporation homogène du matériau végétal dans la matrice d'alginate.



Les références bibliographiques

Les références bibliographies :

- [1]. Zaharia, C., & Suteu, D. (2012). Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. In Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update.
- [2]. Riaz, M. A., & Noreen, S. (2018). Sodium alginate-based biosorbents for the removal of heavy metals from wastewater – A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 255–266.
- [3]. Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287-303.
- [4]. Florence DIEVAL, Définition et propriétés, Colorants pour les matériaux textiles, Jean-François FAFET, Relu et validé le 19 juil. 2022
- [5]. Khaoula Sehaïlia & Fatma Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019, page 4,6,16,17,19
- [6]. Arar, S. and A. Hazourli, Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux. 2016. Mémoire Master
- [7]. Mr Lamri NAIDJA, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Magister en chimie, Université Mentouride Constantine, 2010, page 9,10,11,26,27,29,31,32
- [8]. Hanane, M.K., Etude de l'élimination d'un colorant cationique sur une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem. 2016, Université Abdelhamid Ben Badis-Mostaganem Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie. Mémoire Master
- [9]. Naidja, L., Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. 2010. Mémoire Magister
- [10]. Aga, S., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire. 2018. Mémoire Magister
- [11]. Belazaizia, K. and A. Hazourli, Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés, en milieu aqueux. 2018. Mémoire Master
- [12]. ARAR SOUMIA, ADSORPTION DU COLORANT JAUNE D'ALIZARINE SUR DIFFERENTS BIOMATERIAUX, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi, 2015/2016, page 9,24,25,27
- [13]. Nour BOUANIMBA, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, 2014, page 7, 9, 12,13,17
- [14]. GHEDABNA DJIHED, Elimination des colorants bleus de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau, mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum el bouaghi), 2016, page 8,18,19
- [15]. Oula, B.H.Z.e., Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchets organiques 2017,

- [16]. Ghazali, A., Shirani, M., Semnani, A., Zare-Shahabadi, V., Nekoeinia, M.: Optimization of crystal violet adsorption onto Date palm leaves as a potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6 (4), 3942-3950;
- [17]. Thakur, V. K., & Thakur, M. K. (2014). Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 109, 102–117.
- [18]. F. BenDhieb « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide poly lactique et de chitosane » Mémoire maîtrise en génie chimique, maître ès science, Université LAVAL, (2014)
- [19]. I. Chopra et S. B. Singh, Kinetics and equilibrium study for adsorptive removal of cationic dye using agricultural waste-raw and modified cob husk », *Inter. J. of Envir. Analytical Chem.*, 102 (2022) 18, p. 7062-7083, doi: 10.1080/03067319.2020.1826458.
- [20]. R. Bourzami, L. Ouksel, et N. Chafai, Synthesis, spectral analysis, theoretical studies, molecular dynamic simulation and comparison of anticorrosive activity of an ester and an acid α - Hydroxyphosphonates, *J. of Molec. Struc.*, 1195 (2019) 839-849, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.06.012.
- [21]. A. Mekarzia, "Utilisation de charbon actif préparé à partir de marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux." Alger, Ecole Nationale Polytechnique, 2000.
- [22]. C. Vilela et al., "Poly(4-styrene sulfonic acid)/bacterial cellulose membranes: Electrochemical performance in a single-chamber microbial fuel cell," *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 9, p. 100376, 2020.
- [23]. A. Haldorai, A. Ramu, and S. Murugan, "Social aware cognitive radio networks: effectiveness of social networks as a strategic tool for organizational business management," in *social network analytics for contemporary business organizations*, IGI Global, 2018, pp. 188–202.
- [24]. KANIA. A. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat : chimie organique et macromoléculaire. Université d'Artois : faculté des sciences Jean Perrin, 2010, 172p.

[25]. YU, L et LUO, Y-M. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, vol. 2, no 1, p. 220-229.

[26]. N. GHALMI and A. SIFER, "Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif

[27]. Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.

[28] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.

[29]. Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.

[30]. Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.

[31]. CHEKEM, C. Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales : application au traitement de l'eau par photocatalyse. Thèse de doctorat : sciences de l'ingénieur. Université de Perpignan, 2017, 255p.

[32]. ADRAR, I. Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution aqueuse. Mémoire de magister : Chimie de l'Environnement. Université de Tizi-Ouzou, 2016, 102p.

[33]. MEULLEMIESTRE, A. Valorisation des déchets de la filière «bois» en deux étapes : isolation des molécules extractibles puis fabrication de charbon actif: cas du pin maritime. 2014.

Thèse de doctorat : génie des procédés Université de La Rochelle, 2014, 244p.

Disponible sur : <https://theses.hal.science/tel-01174996>

[34]-Errais E: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011,

[35]-Y.C.Sharma, C.H.Weng, Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 142, p.449–454, (2007).

[36]. ANONYME. Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques. Fiches Traitements, adsorption, pp : 2

-
- [37]. SEDIRA, N. 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, 2013, pp : 37-39 - 149.
- [38]. GUEDIDI, H. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de doctorat : chimie. Université de Grenoble : l'École Doctorale SISEO, 2015,230p
- [39]. Ho YS, McKay G (1998). Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *AdsSci Technol*;16 :943– 55.
- [40]. AKSAS H (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés, option génie de l'environnement, université de BOUMERDES, pp 23, 24, 93, 120.
- [41]. FAYOUD N, ALAMI YOUNSSI S, TAHIRI S ALBIZANE A (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (11) : 3295-3306.
- [42]. AKSAS H (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés, option génie de l'environnement, université de BOUMERDES, pp 23, 24, 93, 120

