

Université SAAD DAHLEB BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



MEMOIRE de MASTER

en Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'Environnement

**ADSORPTION DYNAMIQUE SUR LIT FIXE DU MELANGE (VERT MALACHITE /
METHYLE ORANGE) SUR BILLES GELIFIEES POREUSES A BASE D'ARGILE
MODIFIEE ET D'ALGINATE.**

Réalisé par :

M^{elle} MERBAH Rania

Mme CHABANE Amira

Encadreur :Mr Omar BOURAS

Co-encadreur :M^{elle} Leila CHABANE

Blida, juillet 2019

DEDICACES

A mon chère père

A ma chère mère

A mes sœurs

A ma copine

A toute ma famille

Et tous ceux qui me sont chers

À mes chères parents ma mère et mon père

À mon chère mari Mohamed qui ma aider toujours

À mon plus beau cadeau dans ma vie mon fils

Yanis

À mon chère frère Rabeh

À ma belle mère et bon beau père et toute la famille

Hameq.

À toute la famille Chabane et Ait Saad El

Et surtout ma cousine Leila qui ma aidé à

réaliser ce travail

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة امتزاز نظم أحادية العنصر متكون من ملون القاعدة الأخضر (VM) والميثيل البرتقالي (MO) على الممتزازات على شكل كريات هلامية ذات مسام تتكون من طين عضوية معمدة بالحديد، ألجينات الصوديوم، بولي فينيل الكحول وكربونات الكالسيوم، و هذا لاستعمالها في عملية تطهير المياه الملوثة بالصبغيات.

نتائج الدراسة الحركية بتجارب الامتزاز الأحادي ذات التركيز الابتدائي المرتفع (10مغ/ل). أظهرت النتائج أن مدة التماس 6 ساعات هي كافية لتحقيق التوازن.

أجريت دراسات الامتزاز التنافسي على مخاليط متكونة من الزوج (VM/MO)، مع دراسة النسب الكتلية للخليط . نتائج دراسة حركية الامتزاز في النظام الأحادي أثبتت ان الملون الأخضر له قدرة امتزاز أكبر بانسبة للعنصر الأخر. وأثبتت نتائج الدراسة ان قدرت الامتزاز لدى النظام الثنائي اقل منها لدى النظام الأحادي.

استخدام الكريات الهلامية ذات المسام في نظام الامتزاز غير المستمر اثبت ان له نفس السلوك حيال امتزاز الملوثات العضوية في النظام الثابت.

الكلمات المفتاحية : طين معمدة, الأخضر الملون (VM) ، الميثيل البرتقالي (MO) ، الامتزاز التنافسي، سرير ثابت .

ABSTRACT

The objective of this thesis is to study the adsorption in single-component systems of Malachite Green (VM) and Methyl Orange (MO), by adsorbent supports in the form of porous gelled beads and reinforced with bridged montmorillonites. alginate, CaCO₃ and PVA (CIME-Al / CaCO₃ / PVA). Application of the beads to adsorption on VM and MO in single-component systems and for initial concentrations (C₀ = 10 mg.L⁻¹) reveals pseudo-equilibrium times of the order of 6 hours.

The results of the adsorption kinetics in system alone reveal that the VM molecules are better adsorbed than the MO molecules, the adsorbed amounts of VM and MO in binary systems are lower than those obtained in simple single-component systems for all of them. mass ratios, by antagonistic effect. The application of the gelled beads in the adsorption in continuous mode (fixed bed reactor) of the two dyes confirms the order of its affinity presented to the two organic pollutants in discontinuous systems.

Key words: Bridged clay, VM, MO, Competitive adsorption, Fixed bed.

RESUME

L'objectif de ce travail de thèse consiste à étudier, l'adsorption en systèmes monocomposés simples du Vert Malachite (VM) et du Méthyle Orange (MO), par des supports adsorbants sous forme de billes gélifiées poreuses et renforcées à base de montmorillonites pontées, d'alginate, CaCO_3 et PVA (CIME-Al/ CaCO_3 /PVA). L'application de ces billes à l'adsorption sur VM et MO en systèmes monocomposés simples et pour des concentrations initiales ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$) révèle des temps de pseudo-équilibre de l'ordre de 6 heures.

Les résultats de la cinétique d'adsorption en systèmes seuls révèlent que les molécules de VM sont mieux adsorbées que celles du MO. Les quantités adsorbées de VM et MO en systèmes binaires sont inférieures à celles obtenues en systèmes monocomposés simples pour l'ensemble des rapports massiques, par effet antagoniste. L'application des billes gélifiées dans l'adsorption en mode continu (en réacteur à lit fixe) des deux colorants confirme bien l'intensité de son affinité envers les deux polluants organiques en mode discontinu.

Mots clés : Argile pontée, VM, MO, Adsorption compétitive, Lit fixe.

REMERCIEMENTS

Les travaux de ce mémoire ont été réalisés au niveau du laboratoire Eau Environnement et Développement Durable (2E2D) du Département de Génie des Procédés de la Faculté de Technologie de l'Université Saad Dahlab-Blida1 sous la direction du Professeur Monsieur Omar BOURAS.

Au terme de ce travail, nous tenons avant tout à remercier ALLAH, notre créateur, pour nous avoir inspiré la volonté et le courage d'achever ce travail jusqu'à la fin.

Nous avons l'honneur et le plaisir de présenter notre profonde gratitude à notre encadreur : «M^r BOURAS Omar » qui grâce à son expérience, ses précieux conseils et recommandations, nous avons pu réaliser ce travail.

Nous remercions également notre Co-promotrice M^{elle} CHABANE Leila, pour ses précieux conseils et son aide durant toute la période de notre travail.

Du fond de nos cœurs, nous remercions aussi nos parents qui n'ont ménagé aucun effort pour la réussite tout au long de nos cursus scolaires et universitaires.

Nous voudrions également adresser nos remerciements à nos familles et à nos ami(e)s pour leurs soutiens et leur aide.

TABLE DES MATIERES

RESUMES	1-2
REMERCIEMENTS.....	.3
TABLE DES MATIERES.....	4-6
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	7-8
INTRODUCTION	9-11
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	12
1.1 Adsorption.....	12
1.2 Description Du Mécanisme D'adsorption.....	14
1.3 Isothermes D'adsorption.....	14
1.4 Modèles D'isothermes.....	15
1.4.1 Modèle De Langmuir.....	15
1.4.2 Modèle De Freundlich	15-16
1.5 ADSORPTION EN SYSTEME CONTINU (DYNAMIQUE).....	16
1.5.1. Généralités	16
1.5.1.1 Adsorption en lit fixe.....	17
1.5.1.2 Adsorption en lit fluidisé	17-18
1.5.2 Adsorption Dynamique En Systèmes Continus.....	18
1.5.3. Modélisation de l'adsorption dynamique en lit fixe.....	18
1.5.3.1 Modèle de Thomas.....	18
1.5.3.2 Modèle de Yoon et Nelson	19
1.5.2.3 Modèle de Clark.....	19.
1.6 ENCAPSULATION.....	22
1.6.1 Méthode d'encapsulation et synthèse de billes	22-23
1.6.2 Biomatériaux pour l'encapsulation	23
1.6.3 Alginate de sodium.....	24
1.6.4 Mécanisme de la gélification.....	25-26
1.7 MATERIAUX ENCAPSULÉS	26
1.7.1 Argiles.....	26-27-28

1.7.2 Composition des argiles.....	28
1.7.3 La bentonite	28-29
1.7.4 Les Argiles modifiées.....	29
CHAPITRE 2 : TECHNIQUE EXPERIMENTALES ET MATERIAUX.....	31
2.1 PREPARATION DE L'ADSORBANT	31
2.1.1. Matériaux utilisés.....	31
2.1.1.1. Alginate de sodium.....	31
2.1.1.2. Bentonite.....	31-32
2.1.1.3. Polyvinyl alcool et carbonate de calcium... ..	33
2.2. Caractérisation des billes gélifiées.....	36
2.2.1. Mesure de la taille des billes.....	36
2.2.2. Mesure de la densité des billes (masse volumique).....	36
2.2.3 Mesure de la porosité.....	37
2.2.4. Mesure de la teneur en eau.....	38
2.2.5. Détermination de pH _{pzc}	38-39
2.2.6 Analyse IRTF.....	39
2.3 APPLICATION A L'ADSORPTION.....	39
2.3.1 les colorants étudiés.....	40-41
2.3.2 Méthodes de dosage	41-42
2.4 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX D'ADSORPTION	42
2.4.1 Adsorption en réacteur discontinu dans un système monocomposé simple et multicomposite	42
2.4.1.1 Cinétique d'adsorption.....	42-44
2.4.1.2 Adsorption en mélanges binaires.....	44
2.4.1.3 Calcul des quantités adsorbées	45-46
2.4.1.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	46-47
2.5 Protocole d'adsorption dynamique en système continue (lit fixe)	47-48
CHAPITRE3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	49
3.1 préparation des billes gélifier proues et renforcées	49

3.2. Caractérisation des billes gélifiées BRP-AP-AI (AS/AP-AI/PVA/CaCO ₃)...50	
3.2. Taille, Densité et Teneur en eau.....50	
3.2.1. Propriétés acido-basiques de surface (pH _{pzc}).....50-51	
3.2.2 caractérisation par IRTF.....52-53-54	
3.3 Résultats de l'étude de l'adsorption du mélange en batch.....55	
3.3.1 Adsorption en systèmes monocomposés simples55	
3.3.1.1 Cinétique d'adsorption.....55-56-57	
3.3.1.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption.....57	
3.3.2. Adsorption dans les systèmes binaires.....57	
3.3.2.1 Cinétique d'adsorption en système multicomposé.....57-58-59	
3.3.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption compétitive59-60	
3.4 ADSORPTION DYNAMIQUE EN REACTEUR CONTINU.....61	
3.4.1 Courbes de percé des colorants en système seul monocomposé.....61-62	
3.4.2 Courbes de percé des colorants en mélange binaire63-64	
3.4.2.1 Modélisation des courbes de percée d'adsorption dans le système mélange binaire65-66-67	
CONCLUSION.....68	
APPENDICE .A	
APPENDICE .B	
APPENDICE .C	
APPENDICE .D	
APPENDICE .E	
APPENDICE .F	
APPENDICE .G	
REFERENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Schéma de l'adsorption physique	11
Figure 1.2: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (Manceau et al., 2002)	14
Figure 1.3 : Epuisement pendant l'adsorption en lit fixe ; t_p = temps de percée ; $t_1 < t_p$, t_2 = temps de la saturation de la colonne, C_p = concentration de percée = 5% de C_0 (Cheknane et al.2010) [11] .	17
Figure 1.4 : Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification (Krasaekoopt et al., 2003)	23
Figure 1.5 : Structure des alginates: a) monomères M et G ; b) polymère-guluroniques GG et mannuronique MM ; c) enchaînement des blocs GG, MM et MG dans une chaîne d'alginate (Draget et al., 2006)	25
Figure 1.6 : Mécanisme de gélification des alginates : la formation de « egg-boxs » (Fang et al., 2007)	26
Figure1.7 : La structure de la montmorillonite [18]	29
Figure 2.1 : Organigramme montrant les différentes étapes de préparation des argiles pontées (Chabane Leila et al., 2017) .[4].	32
Figure 2.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées	35
Figure 2.3: Photo numérique du secoueur utilisé.	43
Figure 2.4 : Photo représentatif d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700.	44
Figure 2.5: Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique de VM et MO sur lit fixe BRP-AP-AI ..	48
Figure 3.1 : Photo numérique des billes gélifiées humides	49

Figure 3.2 : Courbes potentiométriques des billes gélifiées BPR.	51
Figure 3.3 : Spectre IRTF : (a) : alginate ; (b) : CaCO ₃ ; (c) : PVA ; (d) : billes analysées après adsorption (d.1 : r =1/1 ; d.2 : r =1/9 ; d.3 : r =9/1)	52
Figure 3.4 : Spectre IRTF : (e) : billes analysées avant adsorption ; (f) : Argile pontée (AP-Al) d'après Chabane et al.,	53
Figure3.5 : Cinétique d'adsorption en système monocomposé simple de deux colorants VM et MO.	56
Figure3.6 : Cinétique d'adsorption en mélange binaire (VM/ MO) montrant l'influence du MO sur l'adsorption du VM sur les billes renforcées poreuses à différent rapport r.	58
Figure 3.7: Les courbes de percée des colorants VM et MO en systèmes monocomposés simples.	62
Figure 3.8 : Courbes de percée en mélanges binaires (VM/ MO) OBTENUES sur les billes gélifiées à différent rapport r.	63
Tableau 1. 1 : Travaux effectués sur l'adsorption en lit fixe et en batch	20-21
Tableau 2. 1: propriétés physico-chimiques des colorants utilisés.	40-41
Tableau 2.2: Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des deux colorants.	44
Tableau 2.3: Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés.	APPENDICE D
Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées	50
Tableau 3.2 : Bandes caractéristiques des différents supports étudiés.	53
Tableau 3.3: Paramètres de modèle pseudo-premier ordre.	59
Tableau 3.4 : Paramètres de modèle pseudo-deuxième ordre.	60
Tableau3,5: Paramètres du modèle de Thomas.	65
Tableau3,6: Paramètres du modèle de Yoon & Nelson.	65
Tableau3.7: Paramètres du modèle de Clark.	66

INTRODUCTION

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile.[1]

Ces industries sont de grosses consommatrices d'eau et utilisent souvent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour teinter leurs produits. Ces colorants synthétiques sont, à la fois, toxiques et responsables de la coloration des eaux [2,3]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet dans les milieux récepteurs.

Aussi, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et constituent donc des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme étant polluant et dangereux, alors que cette couleur, peut ne pas être toxique, dans la limite de la norme autorisée.

Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement bien adaptée et intégrant l'unité de décoloration.

Du point de vue traitement, de nombreuses techniques sont utilisées aujourd'hui pour la décontamination des eaux polluées. Ces techniques sont l'oxydation, l'extraction par solvant, la séparation membranaire ou l'adsorption qui est considérée comme étant l'une des technologies les plus attractives.

De nos jours, les recherches se sont orientées beaucoup plus vers les procédés de traitement utilisant surtout les matériaux naturels telles que les argiles. Le choix de ces matériaux se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces derniers s'avèrent les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et confèrent aux argiles des propriétés hydrophyles intéressantes.

La méthodologie adoptée dans ce présent travail, consiste en une étude focalisée essentiellement à traiter de l'eau contaminée par des colorants en utilisant l'adsorption sur de nouvelles classes de billes gélifiées renforcées et poreuses à base d'une argile Algérienne modifiée, de l'alcool polyvinyl et d'alginate.

Les billes résultantes, obtenues par encapsulation des particules solides adsorbantes dans une matrice polymère gélifiante, se sont avérées efficaces et présentent l'avantage d'être séparées facilement par une simple filtration du système étudié phase liquide contenant les polluants et la phase solide constituée par les billes sphériques gélifiées.

Les travaux réalisés, antérieurement dans le même laboratoire, par Chabane et *al.* [4] sur l'adsorption du vert malachite ont montré l'efficacité de ces billes gélifiées renforcées et poreuses dans l'élimination d'une fraction importante de ce colorant, aussi bien, en mode discontinu batch (systèmes mono-composés simples et multi composés) que dans les systèmes en mode dynamique en continu (systèmes mono-composés simples et multi composés).

L'objectif de cette étude est donc d'étudier l'adsorption de deux colorants (vert malachite et méthyle orange) en système dynamique sur les billes gélifiées renforcées et poreuses élaborées.

Ce mémoire est structuré de la manière suivante :

- ✓ Le premier chapitre est relatif à une synthèse bibliographique qui donne des connaissances actuelles sur le sujet (l'encapsulation des billes gélifiées, l'alginate, les argiles, l'adsorption).
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale qui s'articule sur les points suivants:

Le protocole de préparation des billes renforcées et poreuses (avec PVA et CaCO_3) symbolisées par AP/AS/PVA/ CaCO_3 .

- Les protocoles de caractérisation physicochimiques des billes composites à base de montmorillonite pontée, d'alginate, de PVA et de CaCO_3 .
- La procédure expérimentale utilisée dans les différents tests de cinétiques d'adsorption.

- La procédure expérimentale utilisée dans les différents tests d'adsorption dynamique sur lit fixe.
- ✓ Le troisième Chapitre est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à:
 - la caractérisation des billes préparées.
 - des cinétiques d'adsorption (obtenus en mode discontinu) et des courbes de percée (obtenus en mode dynamique).

Enfin, nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

Le phénomène d'adsorption a été utilisé depuis 1881 par le physicien allemand Heinrich Kayser pour la première fois [5] principalement par l'usage du charbon actif dans des applications médicales et pour la purification d'eau. Il a cependant fallu attendre la fin du XVIII^{ème} siècle pour pouvoir étudier la rétention par un solide d'une espèce chimique en phase gazeuse [6] puis d'un colorant en solution aqueuse [7].

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [8].

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles :

1.1.1 Adsorption physique (ou physisorption) :

C'est une interaction physique. Les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 kJ.mol⁻¹. Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Ce processus est instantané et ne réclame pas le franchissement d'une barrière énergétique.

On distingue les différents types d'interactions suivants:

- Interactions ioniques dites de Gouy-Chapman
- Forces associées aux interactions entre des dipôles permanents (Forces de Keesom) ou interaction entre dipôles permanents et dipôles induits (forces de Debye).
- Forces de dispersion de London: l'interaction tire son origine des fluctuations de densité électronique au sein des liaisons qui créent, à un instant donné, un moment dipolaire instantané. Celui-ci entraîne la création d'un moment induit dans une autre molécule.

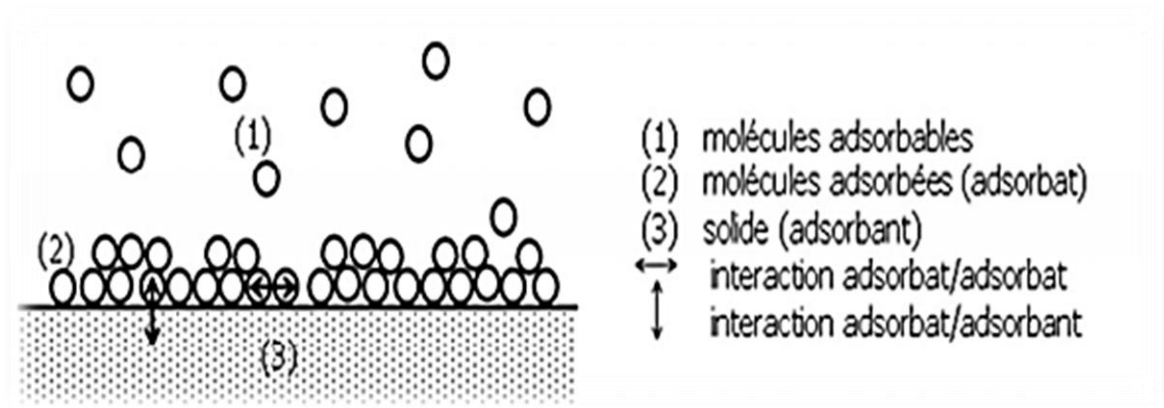


Figure 1.1 : Schéma de l'adsorption physique

1.1.2 Adsorption chimique (ou chimisorption) :

C'est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support.

Il y a formation de liaisons de type covalents (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation.

Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape qui devance la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur [9].

1.2 DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION

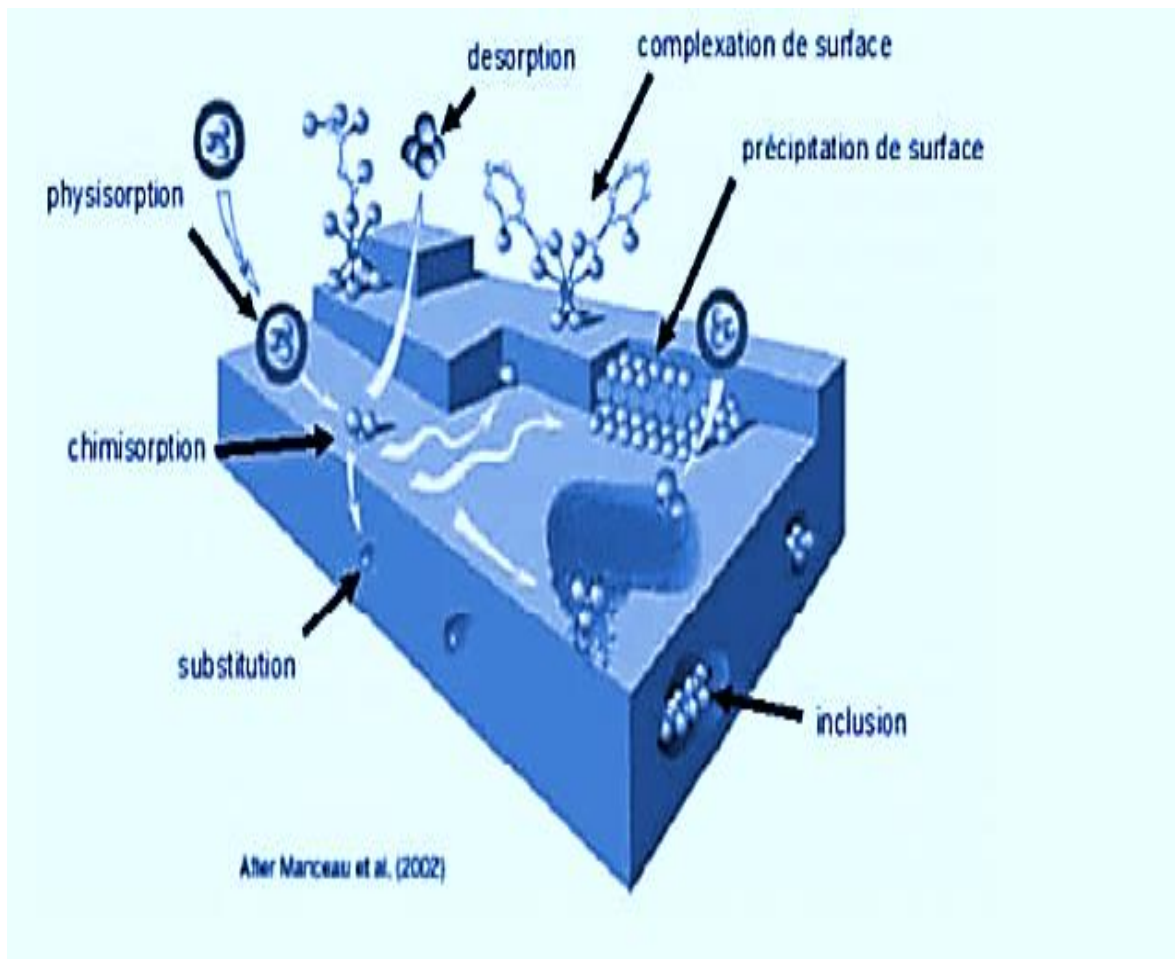


Figure 1.2: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [10].

1.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés en présentant leurs isothermes. Celles-ci décrivent, en effet, la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Giles et al. [11], ont proposé une classification de ces courbes isothermes en les présentant dans quatre classes principales. Nous les présenterons dans la partie **APPENDICE B**.

1.4 MODELES D'ISOTHERMES

Plusieurs lois ont été proposées pour étudier les isothermes d'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

1.4.1 Isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques et/ou inorganiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

À une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Q : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹)

Q_m : Quantité maximale adsorbable (mg. g⁻¹)

K : Constante d'équilibre de Langmuir (L.mg⁻¹)

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹)

1.4.2 Isotherme de Freundlich:

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles (Memento technique, 1989). Elle se présente sous la forme:

$$Q = K_f * C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

Kf : Constante de Freundlich

1/n : Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

Ce : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg.L⁻¹)

1.5 ADSORPTION EN SYSTEME CONTINU (DYNAMIQUE)

1.5.1. Généralités :

L'adsorption dynamique peut être réalisée dans plusieurs types de réacteurs. Les procédés les plus souvent utilisés sont le lit fixe filtrant et le lit fluidisé.

1.5.1.1 Adsorption en lit fixe :

C'est l'une des techniques les plus utilisées pour réaliser une opération d'adsorption.

Les colonnes d'adsorption sont de forme cylindrique et placées verticalement avec une hauteur de lit variable. L'écoulement de l'eau à traiter peut être gravitaire ou forcé par une pompe avec un flux ascendant ou descendant à travers les adsorbants.

La courbe de percée est souvent utilisée pour décrire la performance d'un lit fixe. Elle est généralement représentée par le suivi de la concentration en sortie du lit en fonction du temps.

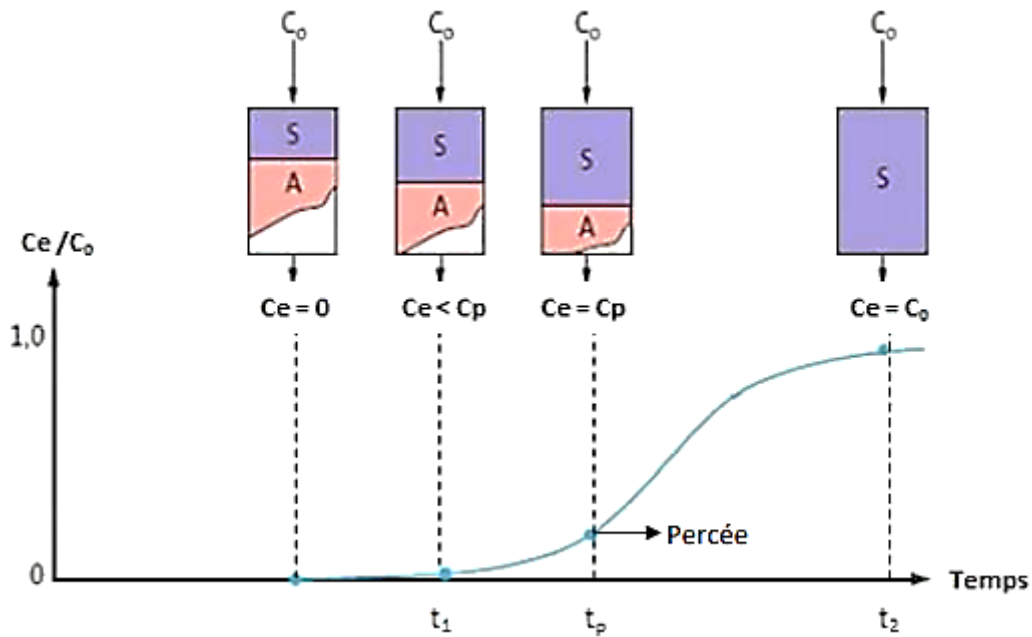


Figure 1.3 : Epuisement pendant l'adsorption en lit fixe ; t_p = temps de percée ; $t_1 < t_p$, t_2 = temps de la saturation de la colonne, C_p = concentration de percée = 5% de C_0 .[12] .

L'évolution de la courbe de percée est liée à plusieurs facteurs tels que l'équilibre d'adsorption, la cinétique d'adsorption et les paramètres hydrodynamiques du réacteur susceptibles de modifier les constantes thermodynamiques et cinétiques.

Le temps de percée (temps à partir duquel la concentration à la sortie atteint plus de 5% de la concentration initiale) et le temps d'épuisement (le temps auquel la concentration à la sortie atteint 95% de la concentration initiale) sont des caractéristiques importantes pour l'appréciation du fonctionnement d'une colonne d'adsorption .[13] .

1 .5.1.2 Adsorption en lit fluidisé :

Les adsorbants dans cette technique sont maintenus dans un état fluidisé par le flux gazeux. Le liquide étant généralement introduit en continu à la base du réacteur.

Par rapport au lit fixe, cette technique permet d'agiter les adsorbants ainsi d'améliorer le coefficient de transfert, mais l'adsorbant doit posséder une bonne résistance à l'agitation et à l'abrasion.

C'est dans ce contexte que plusieurs travaux ont été réalisés. En effet, l'adsorption du phénol sur des granulés de charbon actif dans un lit fluidisé a été étudiée par Kulkarni et al., (2013).

Un peu plus tard, Kalaruban et al., (2016) ont utilisé cette technique afin de réduire la présence de nitrates dans une solution aqueuse.

1.5.2. Modèles d'adsorption dynamique en lit fixe

1.5.2.1. Modèle de Thomas :

Le modèle de Thomas est le plus employé pour décrire le comportement du processus d'adsorption dans les colonnes en lit fixe. Sa limitation principale est qu'il considère que l'adsorption n'est pas limitée par la réaction chimique mais plutôt il est commandé par le transfert de masse à l'interface [14, 15].

Ce modèle peut être décrit par l'expression suivante :

$$\frac{c}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Q_0 K_{Th} m}{Q} - K_{Th} C_0 t\right)} \quad (\text{Eq 1.3})$$

Où

K_{Th} : représente la constante de Thomas ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{mg}^{-1}$).

Q_0 : la capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

m : la masse d'adsorbant dans la colonne (g)

Q : le débit d'alimentation ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$).

C_0 : la concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

1.5.2.2 Modèle de Yoon et Nelson :

Yoon et Nelson ont établi en 1984 [16] un modèle théorique afin de prévoir les courbes de percée lors de l'adsorption dynamique en phase gazeuse. Ce modèle repose sur l'hypothèse suivante: la probabilité d'adsorption des molécules d'adsorbat sera affectée avec l'encombrement de l'adsorbant.

Dans le cas de l'adsorption dans un système monocomposé simple, l'équation du modèle de Yoon et Nelson s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN} t - \tau K_{YN})} \quad (\text{Eq 1.4})$$

K_{YN} : la constante de yoon et nelson en h^{-1}

τ : le temps auquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de colonne
(h)

1.5.2.3 Modèle de Clark

Clark (1987) a défini une nouvelle simulation des courbes de percée. Ce modèle utilise le concept de transfert de masse ainsi que la relation de Freundlich pour ce qui est des paramètres d'équilibre K_c et $1/n$ selon l'équation suivante [41]

$$\frac{C_e}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (\text{Eq 1.5})$$

Où les paramètres suivants représentent :

$1/n$: Paramètre de Freundlich.

A et r : Paramètres de l'équation du modèle de Clark.

1.5.3 Revue bibliographique sur l'adsorption dynamique en système continu et en batch

Les différents travaux relatifs à l'adsorption en systèmes binaires ont mis l'accent principalement sur les influences de certains paramètres comme : la hauteur de la colonne, le flux d'alimentation, la température, la nature de l'adsorbat.

Le Tableau 1.1 montre quelques exemples de l'adsorption de certains composés chimiques (organiques et/ou métaux lourds) en lit fixe et en batch.

Tableau 1. 1 : Travaux effectués sur l'adsorption en lit fixe et en batch

Polluant (adsorbat)	Adsorbant	Adsorption	Référence
Métaux lourds Cr, Cd)	Billes à base de Bentonite de Mostaghanem)	systèmes discontinus	[32]
colorant anionique (acide bleu 80) et colorant cationique (Rhodamine 6G)	Bille à base d'Alginate et deBentonite brute	Systèmes discontinus	[33]
Vert malachite	Billes gélifiées renforcées et poreuses.	adsorption dynamique en réacteur continu & adsorption en systèmes discontinu.	[4]
Bleu de méthylène	charbon actif	systèmes discontinus	[34]
Phénol et colorant rouge	une argile locale, (la bentonite acidifiée par l'acide sulfurique)	Adsorption en systèmes discontinus	[35]
méthyl orange	Billes ferrihydrite/alginate poreuse	adsorption dynamique en réacteur continu &adsorption en	[36]

		systemes discontinus	
Bleu de méthylène et Méthyl orange	Billes à base d'alginate et de nanoparticules magnétiques et du charbon actif	Adsorption en systemes discontinus	[37]
Bleu palanil & jaune terazil	Charbon actif à base de grignon d'olive	Adsorption dynamique en réacteur continu.	[38]

1.6 ENCAPSULATION

L'encapsulation est un procédé qui permet de piéger un composé solide dispersé afin d'assurer son immobilisation, le contrôle de son transfert, sa protection et sa structure (Lezehari et al. 2011).

1.6.1 Méthode d'encapsulation et synthèse de billes :

L'encapsulation peut être réalisée sous forme de film (Alboofetileh et al., 2013)

ou de billes (Campañone et al., 2014) .

Dans cette étude, nous nous intéresserons exclusivement aux méthodes de synthèse de billes gélifiées sphériques et uniformes.

Différentes méthodes de synthèse de billes ont été décrites dans la littérature. Ces synthèses sont développées à partir de solutions colloïdales et font appel aux méthodes

d'extrusion (Chan et al., 2011) ou d'émulsification (Paques et al., 2013) .

Dans l'extrusion, la solution (à base de biopolymères) et le matériau encapsulé sont mélangés pour obtenir une suspension ou une solution colloïdale. Le mélange obtenu est introduit goutte à goutte dans la solution réticulante à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette ou par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Les diamètres des billes

dépendent des diamètres de l'aiguille ou des tuyaux utilisés (Krasaekoopt et al., 2003). Dans le cas d'une émulsification, le mélange qui contient le matériau à encapsuler (phase discontinue) est émulsionné dans une huile végétale (phase continue). L'émulsion d'eau dans l'huile est continuellement homogénéisée par agitation (Shima et al., 2006). Il existe plusieurs différences entre les deux techniques. En effet, l'extrusion génère des gouttes gélifiées appelées généralement billes, tandis que l'émulsification donne des gouttelettes huileuses ou aqueuses, appelées capsules. Les capsules ont des tailles très inférieures à celles des billes mais les tailles des capsules sont moins homogènes que celles des billes (Poncelet et al., 1999).

De plus, l'extrusion est une méthode plus simple à réaliser que l'émulsification. En termes de coût, l'extrusion reste moins onéreuse que l'émulsification qui nécessite plus de matières premières comme l'huile végétale, ou des tensioactifs pour stabiliser l'émulsion (Krasaekoopt et al., 2003).

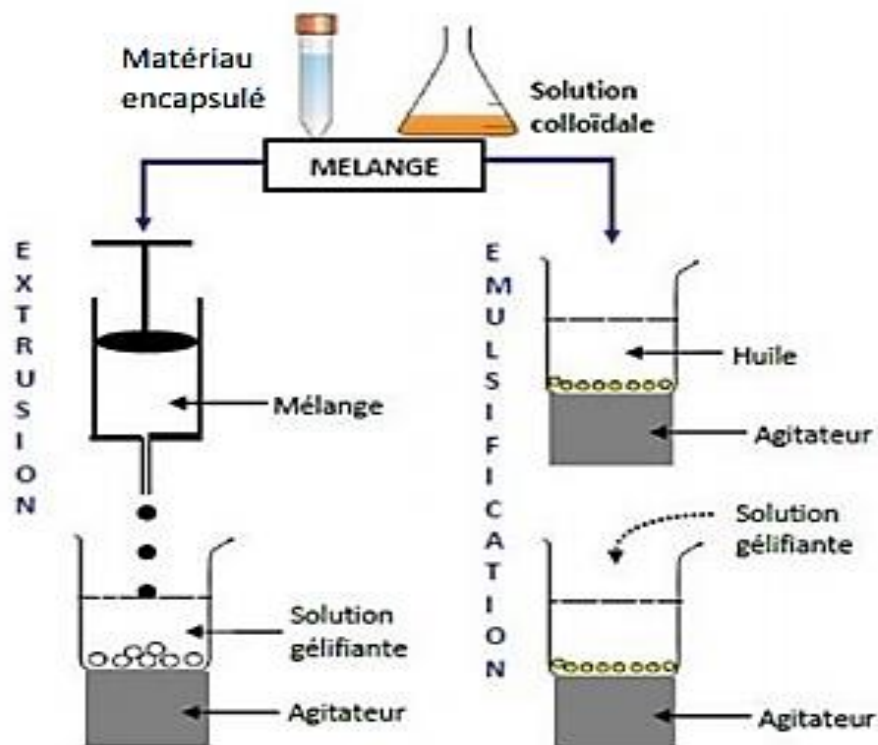


Figure 1.4 : Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification .

1.6.2 Biomatériaux pour encapsulation :

Le terme de biomatériaux est défini de diverses façons. Dans les domaines de la biologie et de la médecine, on les définit comme étant « tout matériau naturel ou non, qui est en contact direct avec une structure vivante et qui est destiné à agir avec des systèmes biologiques » (Gentile et al., 1995).

Les biomatériaux contiennent des alliages métalliques, des céramiques et des biopolymères. L'alginate de sodium est le matériau le plus largement utilisé dans les domaines alimentaires, pharmaceutiques (Tuğcu-Demiröz et al., 2007) . ,et dans celui du traitement des eaux .

1.6.3 Alginate de sodium

1.6.3.1 Structure des alginates :

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il est extrait à partir d'algues brunes. Les premières expériences sur l'extraction des alginates ont été réalisées par le pharmacien Britannique E.C. Stanford en 1881 (Ely 2010).

L'alginate est largement utilisé en raison de son faible coût de production, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et l'absence de toxicité (Demiröz et al., 2007 ; Errais et al., 2012; Tuğcu).

L'acide alginique est constitué de deux chaînes linéaires de l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G) (Grasdalen et al., 1981; Rafiee et al., 2014) . Les motifs M et G sont principalement organisés en blocs et forment des séquences répétitives.

Il existe trois types de blocs : les blocs M et blocs G, qui sont constitués respectivement par uniquement le monomère M et G. Le troisième type de bloc est le bloc MG constitué d'une alternance de blocs M et G.

Les propriétés physiques des alginates dépendent de la composition en monomères M et G (Smidsrød, 1974).

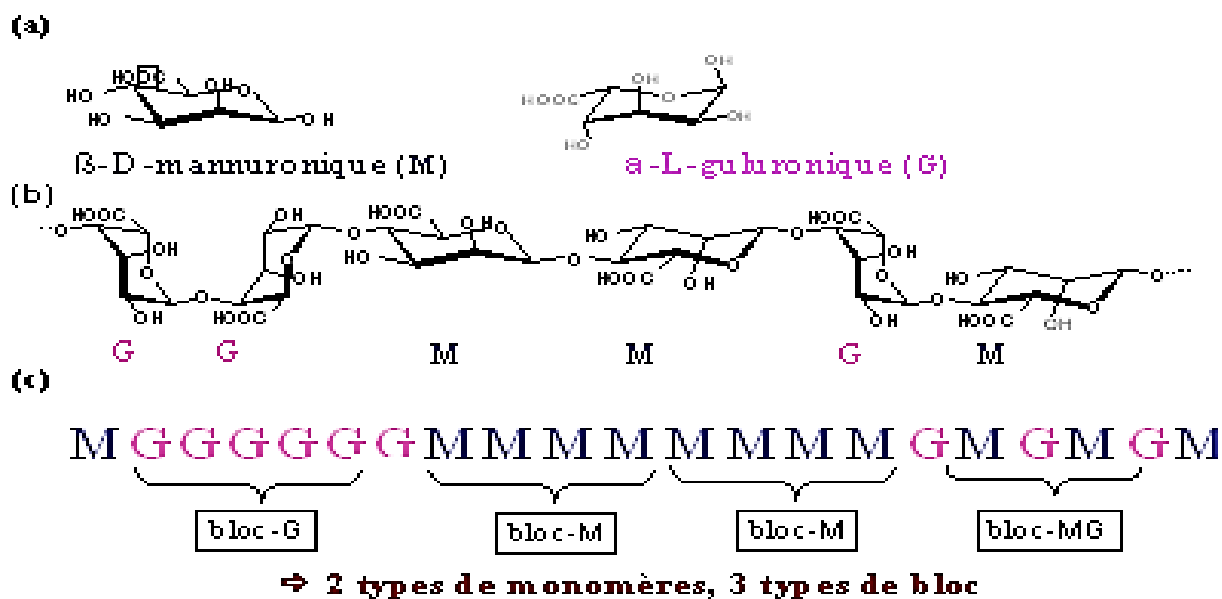


Figure 1.5 : Structure des alginate: a) monomères M et G ; b) polymère-guluroniques GG et mannuronique MM ; c) enchaînement des blocs GG, MM et MG dans une chaîne d'alginate (Draget et al., 2006) .

1.6.4. Mécanisme de la gélification :

Les alginate sont majoritairement utilisés sous forme de gel. Ils peuvent former des hydrogels au contact de cations divalents ou trivalents. Cette réaction de gélification est réalisée par des interactions entre les cations et les fonctions carboxylates portées par les monomères mannuronates (M) ou guluronates (G) des chaînes d'alginate.

Plusieurs cations peuvent être utilisés pour la gélification, tels que les ions Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} ... (Agulhon et al., 2014; Bierhalz et al., 2014; Das et al., 2014; Kaklamani et al., 2014). Néanmoins, les cations Ca^{2+} sont les plus souvent employés.

Plusieurs études approfondies ont concerné la nature des interactions entre les ions calcium et les chaînes d'alginate. Les analyses par diffraction des rayons X et de dichroïsme circulaire ont indiqué que les ions calcium réagissent préférentiellement avec les blocs guluroniques que mannuroniques.

Afin d'observer la conformation des chaînes de polysaccharides en présence ou en absence de cations calcium, l'interaction calcium/alginate a été simulée par des modèles de dynamique moléculaire (Braccini et al., 1999).

Le mécanisme de gélification des alginates est décrit en figure 1.6.

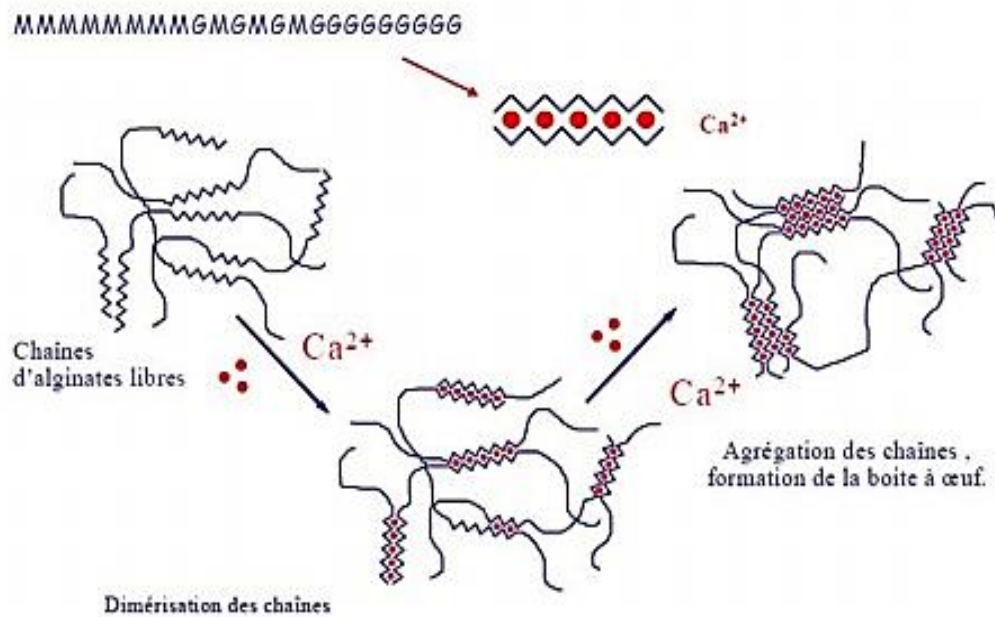


Figure 1.6 : Mécanisme de gélification des alginates : la formation de « egg-boxs » p .
Chavanne ,2011 .

A partir de ce mécanisme, il peut se former un empilement régulier de blocs guluroniques encageant ainsi les ions calcium. Cette structure est appelée boîte à œufs ou « egg-boxs ». Dans cette conformation, les blocs M-G ne servent que de liens entre les différents éléments et ils ne participent pas directement au phénomène de gélification (Ely, 2010).

1.7. MATERIAUX ENCAPSULÉS :

1.7. Les argiles :

Le mot argile provient du latin Argilla qui est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " blancheur éclatante ".

Du XIIe au XVIe siècle, l'argile s'appelait "Ardille", puis "arzille", puis "arsille" pour finir en "argile" (Fang et al., 2007).

Ce sont des matériaux les plus anciens ayant été utilisé par l'être humain. Il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique.

Sous cette appellation générique se cache donc une grande variété de matériaux, dont le point commun est de posséder des minéraux argileux, qui sont eux de nature bien précise (à base de silicates) et confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile est définie donc en fonction des critères minéralogiques et granulométriques :

- Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silicoalumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres cristaux tels que le quartz, les carbonates, les oxydes [17].
- Du point de vue granulométrique, il n'y a pas de limite de taille acceptée universellement pour l'argile: les sédimentologues utilisent une taille $\Phi < 4 \mu\text{m}$ alors que les pédologues utilisent $\Phi < 2 \mu\text{m}$.

En chimie du colloïde, les chimistes utilisent des tailles $\Phi < 1 \mu\text{m}$ [17].

Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de taille allant de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux phyllosilicatés de type mica, chlorite, vermiculite,

Dans la littérature, plusieurs types d'argiles naturelles ont été rencontrés:[18-19]. Nous les présentons comme suit :

1. **kaolin** : Le kaolin est une argile qui se compose essentiellement de kaolinite pure, ou de minéraux argileux apparents. Il est naturellement blanc et peut être traité pour le devenir. Il a une faible conductivité thermique et électrique.
2. L'argile plastique pour céramique : Cette argile est un mélange caractérisé par une granulométrie fine de 70% de kaolinite désordonnée, d'illite, de quartz, de montmorillonite et de petite quantité de matière carbonée.
3. L'argile réfractaire : C'est une argile sédimentaire détritique, qui est principalement composée de kaolinite et une forte teneur en alumine et en silice. des résistances thermiques élevées.
4. L'argile à poterie de grès : Elle se compose d'un mélange de minéraux argileux kaolinitiques et micacés. Elle sert à fabriquer des conduites d'égout.
5. L'argile à foulon : C'est une substance de type argileux ou une argile non plastique riche en magnésie et possédant des propriétés d'adsorption adéquate. Elle est formée par altération de cendres volcaniques ou par précipitation chimique directe. L'argile à foulon s'applique à un type de bentonite.
6. La bentonite : C'est une argile qui se compose essentiellement de minéraux du type smectites (groupe de la montmorillonite). Elle est utilisée dans l'adsorption et se caractérise par une très faible perméabilité

1.7.2 Composition des argiles [20]

Les argiles se composent de :

- ❖ Minéraux argileux (phyllosilicates) dominants.
- ❖ Quartz : microquartz d'origine éolienne, jusqu'à 30% de la roche.
- ❖ Calcédoine, opale : forme mal cristallisée et hydratée de la silice, origine
- ❖ Matière organique (plantes, plancton).
- ❖ Oxyde et hydroxyde de fer.
- ❖ Sulfure de fer (pyrite) en milieu réducteur.
- ❖ Gibbsite (oxyde d'aluminium).
- ❖ Carbonates (calcites, dolomite).

1.7.3 La Bentonite :

1.7.3.1 Origine de la bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). [21]

1.7. 3.2 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicate (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables (Ca^{++} , Mg^{++} , H^+ , K^+ , Na^+) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité. [22]

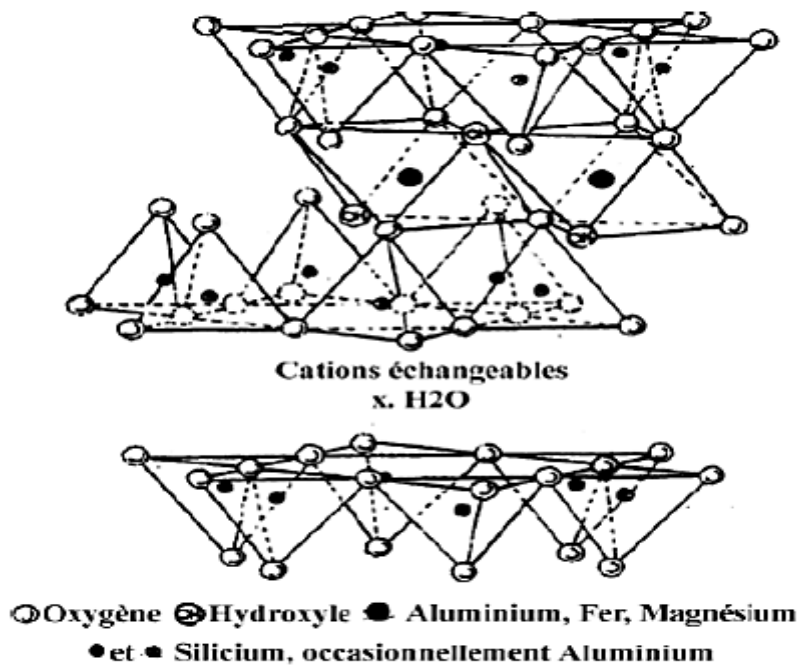


Figure 1.7 : La structure de la montmorillonite [22]

1.7.4 Les Argiles modifiées :

Afin d'améliorer les propriétés adsorbantes, les minéraux argileux peuvent être modifiés. Ces modifications peuvent être réalisées par voie physicochimique ou thermique et les propriétés des matériaux produits sont variables selon le type de modification.

La modification d'une bentonite par une activation alcaline permet d'augmenter la distance interfoliaire et donc d'augmenter la surface spécifique. L'activation de bentonite par des acides augmentera sa porosité grâce à la solubilisation des carbonates.

Le pontage par intercalation entre les feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes est une autre technique largement qui est utilisée aujourd'hui pour modifier les argiles. Cette méthode permet d'obtenir des matériaux microporeux avec une structure rigide et un grand espacement interfoliaire et une structure thermiquement très stable.

La modification des montmorillonites par des tensioactifs a été très largement étudiée dans le but de les utiliser dans l'adsorption de polluants organiques et/ou métaux lourds. Les travaux récents ont été réalisés par Luo et al., (2015) dans l'adsorption du méthyl orange avec une capacité pouvant atteindre plus de 200 mg.g^{-1} .

Pour leur part, Ren et al. (2014) ont utilisé une montmorillonite intercalée aux polycation Fe et de bromure de cétyltriméthylammonium (CTMAB) pour éliminer les ions As(V) et As(III). Il a été montré que la modification par les polycations de fer améliore la capacité d'adsorption avec des quantités adsorbées de l'ordre de $15,15 \text{ mg.g}^{-1}$ pour As(V) et $16,58$ pour As(III).

L'utilisation de l'argile modifiée pour l'élimination d'autres anions tels que les fluorures, perchlorates, chromates, nitrates, phosphates etc. a été proposée par différents auteurs (Bajda et Kłapyta, 2013; Reitzel et al., 2013; Sun et al., 2011; Xi et al., 2010; Yang et al., 2013).

CHAPITRE 2

TECHNIQUE EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

Dans ce chapitre, nous exposons les points suivants :

- la nature et les propriétés des matériaux et des réactifs utilisés,
- les méthodes expérimentales et analytiques propres à la technique d'élimination des colorants,
- Tests d'adsorption sur des billes poreuses et renforcées élaborées.

2.1 PREPARATION DES ADSORBANTS

L'adsorbant principal, sous forme de poudre, utilisé dans ce travail est à base d'une argile algérienne pontée à l'aluminium notée AP-Al.

Les billes gélifiées préparées témoins sont à base d'alginate de sodium (AS).

Les billes gélifiées poreuses et renforcées sont à base d'AP-Al, d'alginate de sodium (AS), du polyvinyl alcool (PVA) et de carbonate de calcium (CaCO_3). Elles sont notées AP/AS/PVA/ CaCO_3 .

2.1.1. Matériaux utilisés

2.1.1.1. Alginate de sodium

L'alginate utilisé dans cette présente étude est un sel solide d'alginate de sodium de pureté : 90,8 – 106,0 % et de forte viscosité (350 - 550 mPa.S ; Higherviscosity grade of alginicacid sodium salt) produit par Panreac, Quimica SA.

2.1.1.2. Bentonite

L'argile brute utilisée est un lot de bentonite naturelle d'origine volcanique (gisement de Maghnia à l'ouest d'Algérie) fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux). En raison de la présence de certaines phases cristallines (comme le quartz, le feldspath, la calcite), cette bentonite a été purifiée puis intercalée aux polycations d'aluminium. [23, 24, 25, 26, 27].

L'ensemble du protocole de préparation d'argile pontée est présenté dans le schéma suivant (Figure 2.1).

1- Purification de la bentonite naturelle

Bentonite brute

Dispersion de 10 %

Agitation pendant 8 h

Séparation par
décantation

Traitement des
suspensions argileuses
par parNaCl (1N)

Séparation par
décantation

Homo ionisation
sodique

Lavages avec l'eau
distillée

Récupération de la
fraction de $\Phi < 2 \mu\text{m}$

Séchage

Dialyse

Séparation par
centrifugation

Siphonage Par pipette
Robinson

3- Préparation des argiles pontées

Montmorillonite Sodique

Intercalation

Montmorillonite pontée à aluminium

AP-AI

2- Préparation des solutions

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

NaOH

{ Polymérisation }

Solution pontante PCBA

Figure 2.1 : Organigramme montrant les différentes étapes de préparation des argiles pontées [4].

2.1.1.3. Alcool Polyvinyl PVA et carbonate de calcium CaCO_3 :

L'utilisation des argiles pontées (AP-Al) en poudre comme adsorbants qui reste toujours confrontée à la séparation solide/liquide et ne peut être utilisée en mode dynamique pour une application industrielle.

Afin de pallier à ce problème, nous nous proposons de la transformer sous forme de billes sphériques gélifiées hydrophobes en l'immobilisant dans un gel d'alginate de sodium.

L'ajout du polyvinyl alcool noté PVA (degré de polymérisation : 1600 ; degré d'hydrolyse: compris entre 97,5 - 99,5 % ; marque : Fluka) dans la formulation lui octroi une certaine résistance mécanique et une bonne stabilité chimique et devrait donc renforcer considérablement ces billes.

La création des pores dans ces billes (*billes poreuses*) est assurée en soumettant les différentes billes composites préparées à une attaque par l'acide chlorhydrique (HCl (marque : PanreacQuimica, M.M. : $36,46 \text{ g. mol}^{-1}$, pureté = 36,5 – 38,0 %, densité = 1,19). En effet, la dissolution du carbonate de calcium CaCO_3 (M.M. : $100,09 \text{ g. mol}^{-1}$; pureté $\geq 99 \%$; marque : Merck) ajouté initialement dans les différentes formulations par l'acide entraîne la création d'un système de pores dans ces nouvelles billes poreuses.

2.2.1. Préparation des billes gélifiées

Le protocole de préparation des billes gélifiées poreuses peut être divisé en quatre étapes :

Etape 1 : Le procédé de la préparation des billes gélifiées à base de montmorillonite pontée en aluminium consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Préparation et homogénéisation d'une suspension homogène, sous agitation, d'une masse de (1.3g) d'alginate de sodium et 50 mL d'eau distillée.

- Ajout lent de trois grammes d'argile pontée à l'aluminium AP-Al en poudre dans la suspension sous agitation rapide.
- 0.5 g de carbonate de calcium (CaCO_3) sont ajouté à la solution précédente sous agitation rapide pendant 30 min afin d'assurer l'homogénéisation.

Etape 2 : Dans un autre bécher, 0.2g de polyvinyl alcool (PVA) sont mélangés dans 50 mL d'eau distillée. La solution obtenue est chauffée à une température de 80°C, sous agitation magnétique durant 1 heure, puis laissée refroidir à la température ambiante (25°C).

Etape 3 : Les deux solutions ainsi préparées sont mélangées comme suit :

- la solution de PVA est versée goutte à goutte doucement à la suspension (AS/AP-Al/ et CaCO_3 qu'on a préparé dans l'étape 1.
- L'opération est effectuée doucement afin d'éviter la formation d'éventuelles mousses pouvant influencer la densité durant l'élaboration de ces billes.
- Le mélange final obtenu est gardé sous faible agitation magnétique jusqu'à l'homogénéisation.

Etape 4 : Pour former les billes gélifiées humides, le mélange montmorillonites-aluminium /alginate/ CaCO_3 et PVA est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain contenant du chlorure de calcium (0.1 M, (100 mL) et l'acide borique (6 %, 100 mL) (Figure 2.2).

Après 24h de contact, la solution de chlorure de calcium (0.1 M, 100mL) et l'acide borique (6 %), (100mL) a été remplacé par l'acide HCl à 1M pendant 18h. Cette étape permet d'obtenir des billes gélifiées poreuses.

Après 18h, les billes obtenues sous formes sphériques sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de HCl et conservées dans des flacons sombres pour les applications ultérieures.

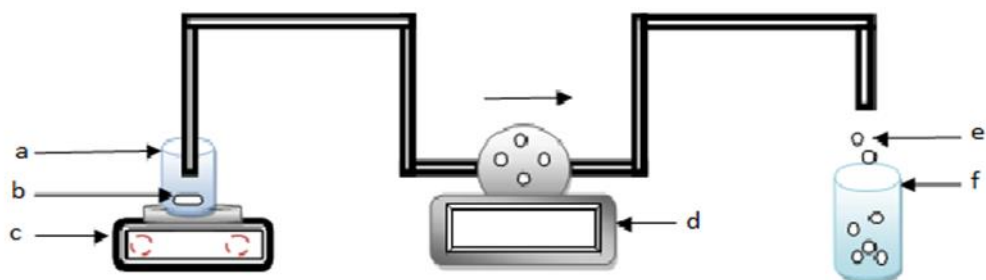


Figure 2.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées

Avec :

(a) : Mélange de (M-Al/ CaCO_3 / PVA).

(b) : Barreau magnétique.

(c) : Agitateur magnétique.

(d) : Pompe péristaltique.

(e) : Billes gélifiées.

(f) : Solution de (CaCl_2 et acide borique).

2.2 METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

2.2.1. Mesure de la taille des billes

Les diamètres moyens des billes gélifiées humides ont été estimés à l'aide d'un pied à coulisse manuel.

Tous les systèmes étudiés (billes gélifiées/liquide) ont été filtrés sur un filtre Büchner. Toutes les billes humides obtenues sont séchées préalablement sur un papier absorbant afin d'éliminer l'excès d'eau distillée

2.2.2 Mesure de la masse volumique

En se basant sur la méthode gravimétrique, la détermination de la masse volumique (ρ) des billes gélifiées a été réalisée comme suit :

- Verser les billes sur un Buchner puis les déposer sur un papier filtre.
- Peser 2g de billes gélifiées.
- Peser une fiole de 20mL vide, puis noter sa masse : m_1 .
- Remplir la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Peser la fiole, puis noter sa masse : m_2 .
- Mettre les 2g de billes gélifiées dans la fiole.
- Peser la fiole, puis noter sa masse : m_3 .
- Ajuster la fiole jusqu'au trait de jauge.
- Peser la fiole, puis noter sa masse : m_4 .

La masse volumique des billes est calculée par la formule suivante :

$$\rho_{\text{bille}} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} * \rho_{\text{liquide}} \quad (\text{Eq 2.1})$$

Et

$$\rho \text{ liquide} = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad (\text{Eq 2.2})$$

Où les paramètres suivants représentent :

ρ : Masse volumique des billes gélifiées.

V : Volume de la fiole (20 mL).

M₁ : Masse de la fiole jaugée vide (en g).

M₂ : Masse de la fiole remplie d'eau jusqu'au le trait jaugé (en g).

M₃: Masse de la fiole contenue des billes gélifiées (en g).

M₄ : Masse de la fiole contenue des billes gélifiées et remplie d'eau jusqu'au le trait jaugé (en g).

2.2.3 Détermination de la porosité externe des billes

La détermination de la porosité (ε) des billes gélifiées a été réalisée comme suit :

- Peser une éprouvette de 10 mL vide et noter sa masse (m_v).
- Remplir l'éprouvette avec les billes gélifiée jusqu'à une graduation donnée. Noter le volume apparent (v_a).
- Peser de nouveau l'éprouvette contenant les billes de volume (v_a).
- Noter la masse (m_1).
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à la saturation. On lira le volume (v_0). (les billes + l'eau dans les pores + l'eau surnageante)
- Peser à nouveau l'éprouvette contenant les billes + l'eau et noter (m_0).

La porosité est calculée par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{v_a} * [(m_0 - m_1) - (v_0 - v_a)] \quad (\text{Eq 2.3})$$

Avec :

ε : la porosité de la billes gélifiées.

m_1 : la masse de l'éprouvette contenant les billes gélifiées (en g).

m_0 : la masse de l'éprouvette contenant les billes gélifiées et l'eau distillée (en g).

v_0 : le volume des billes gélifiées et l'eau dans les pores + l'eau surnageante (en mL).

v_a : le volume des billes gélifiées contenant dans l'éprouvette (en mL).

2.2.4 Teneur en eau

Des échantillons de billes d'argile pontée - alginates humides sont pesés et mis dans l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention de masses constantes.

La teneur en eau est calculée par la formule suivante :

$$x\% = \frac{(m_0 - m_f)}{m_0} * 100 \quad (\text{Eq 2.4})$$

m_0 : la masse initiale des billes humides (en g).

m_f : la masse finale des billes séchée (en g).

2.2.5 Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC}) :

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm [29] et Sigg et Stumm (1981).

Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide nitrique HNO_3 (0,01 M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01M) dans une suspension de (0,01g de l'adsorbant dans 100mL d'eau distillée).

Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées. Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q :

$$Q = (C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m \quad (\text{Eq 2.5})$$

Q : charge de surface en mol.g^{-1}

C_a : quantité d'acide ajoutée en mol.L^{-1}

Cb : quantité de base ajoutée en mol.L⁻¹

m : prise d'essai en g.L⁻¹

Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q = (Ca + [OH^-] - [H^+])/m \quad (\text{Eq 2.6})$$

$$Q = (-Cb + [OH^-] - [H^+])/m \quad (\text{Eq 2.7})$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH (Davranche et al. 2003) [30].

Les concentrations de [OH⁻] et [H₃O⁺] ont été déterminées comme suit:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] \longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (\text{Eq 2.8})$$

$$[OH^-] * [H_3O^+] = 10^{-14} \longrightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \quad (\text{Eq 2.9})$$

2.2.6 Analyse IRTF

L'analyse IR/TF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) est également une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des billes gélifiées.

Les billes gélifiées préparées ont été analysées spécifiquement par la spectroscopie IRTF afin de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau adsorbant de base.

Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000 cm⁻¹.

Les échantillons ont été séchés à 105 °C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr/billes séchées de 1-2 % en poids).

2.3 APPLICATION A L'ADSORPTION

Dans cette partie de notre travail, nous avons réalisé d'abord une étude de l'adsorption de chaque colorant commercial hydrosoluble ciblé (vert malachite (VM) et méthyle orange (MO) d'abord en systèmes monocomposés simples, puis en mélanges binaires du couple (VM/MO) en réalisant l'adsorption compétitive en réacteur discontinu. La troisième partie sur l'adsorption en réacteur continu du couple (VM/MO) sur les billes poreuses renforcées a été réalisée en mode dynamique sur lit fixe.

2.3.1. Colorants utilisés :

2.3.1.1 Vert de malachite (VM)

Le vert malachite est un produit chimique toxique essentiellement réputé pour ses qualités de colorant bleu-vert.

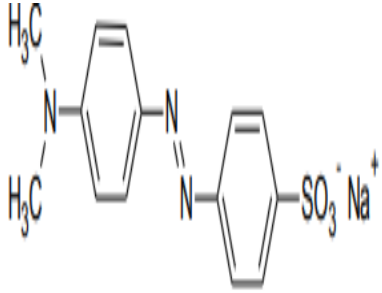
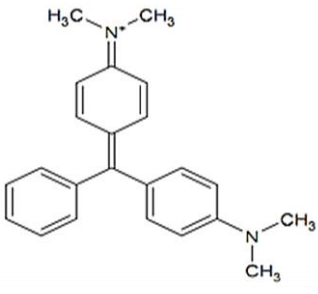
Du point de vue application, il a été utilisé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson [31].

2.3.1.2 Méthyle orange (MO)

Le méthyle orange est un produit chimique toxique . il présente une couleur rouge en milieu acide et une couleur jaune en milieu basique. Il est utilisé comme indicateur coloré, est un colorant anionique qui sert surtout pour l'impression de la coloration des textiles.

Le Tableau 2.1 présente les différentes propriétés physico-chimiques et la formule moléculaire des adsorbats utilisés .

Tableau 2. 1: propriétés physico-chimiques des colorants utilisés.

Adsorbats	Structure/ formule moléculaire	Formule brute	Masse molaire (g.mole ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	pKa	S (g.L ⁻¹) (20 °C)
<p>Méthyle orange (MO)</p> <p>Nom UICPA : sodium; 4 - [[4-(diméthylamino)phényl] diazényl] benzènesulfonate</p>		<p>C₁₄H₁₄ N₃NaO₃ S</p>	<p>327.3</p>	<p>465</p>	<p>3.4</p>	<p>5</p>
<p>Vert malachite (VM)</p> <p>Nom UICPA : 4-[(4-diméthylaminophényl)-1)-phényl-méthyl]-N,N-diméthyl-aniline</p>		<p>C₂₃H₂₅N₂ (sel)</p>	<p>420</p>	<p>620</p>	<p>10</p>	<p>110</p>

2.3.2 Méthodes de dosage

La détermination des concentrations des deux micropolluants organiques (VM et MO) est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible.

➤ Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière [33].

On définit l'absorbance A d'une solution comme :

$$A = \log I_0 / I \quad (\text{Eq 2.10})$$

Selon la loi de Beer –Lambert et pour une longueur d'onde donnée :

$$A = \varepsilon * l * c \quad (\text{Eq 2.11})$$

Où

ε_λ : coefficient d'extinction du chromophore ($\varepsilon = f(\lambda)$) ;

l : longueur de l'échantillon en cm ;

c : concentration molaire de la solution (M).

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700 en utilisant des cuves en quartz (c=1cm).

Nous avons établi ainsi la courbe d'étalonnage dans la quelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution du Vert Malachite (VM) et méthyle orange (MO) seul nous les présentons dans la partie **APPENDICE C** .

2.4 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX D'ADSORPTION

2.4.1 Adsorption en réacteur discontinu dans les systèmes monocomposés simples et multicomposés :

2.4.1.1 Cinétiques d'adsorption

Le but de cette étude consiste à déterminer le temps de pseudo-équilibre de l'adsorption des micropolluants (VM et MO) sur les billes gélifiées.

Les essais d'adsorption ont été réalisés à une température ambiante, à l'aide d'un secoueur de type EDMUND BUHLER GMBH sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 ml.(figure 2.3)



Figure 2.3 : photo numérique du secoueur utilisé .

Pour chaque soluté, nous avons traité des volumes de solution identiques (100 mL) et de concentrations en micropolluant égales à 10 mg.L^{-1} avec des masses de 0,1 g d'adsorbant.

A des intervalles de temps variant entre 1h et 24 heures, les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales appropriées ($\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ pour VM et $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$ pour MO). Figure 2.4



Figure 2.4 : Photo représentatif d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700.

2.4.1.2 Adsorption en mélanges binaires

La procédure utilisée dans le tracé des cinétiques d'adsorption en systèmes binaires est la même que celle utilisée dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples.

Ainsi donc, pour les différents mélanges binaires du couple d'adsorbat suivant : (VM/MO), nous avons utilisé les mêmes rapports $r = \text{adsorbat/co-adsorbat}$ suivants : 1, 1/9, 9/1.

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'adsorption compétitive des deux colorants sont regroupées dans le Tableau 2.2 suivant :

Tableau 2.2: Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des deux colorants.

Rapport molaire $r = (VM / MO)$	1	1/9	9/1
Ph	6.91	5	5.88
Temps pseudo- d'équilibre (heures)	6	6	6
Température (°C)	25 ± 1	25 ± 1	25 ± 1

2.4.1.3 Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (\text{Eq 2.12})$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1});

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg.L^{-1});

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg.L^{-1});

V: le volume de l'adsorbat (L);

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

Pour déterminer les concentrations de chaque soluté dans le mélange et afin d'éliminer les éventuelles interférences entre les différents micropolluants dans le cas des mélanges binaires et ternaires, nous avons appliqué des équations de correction suivantes.

Pour un couple d'adsorbats (VM / MO), nous avons les deux équations suivantes :

$$C_{VM} = \frac{\varepsilon_{MO2}d_{\lambda1} - \varepsilon_{MO1}d_{\lambda2}}{\varepsilon_{VM1}\varepsilon_{MO2} - \varepsilon_{VM2}\varepsilon_{MO1}} \quad (\text{Eq 2.13})$$

$$C_{MO} = \frac{\varepsilon_{VM1}d_{\lambda2} - \varepsilon_{VM2}d_{\lambda1}}{\varepsilon_{VM1}\varepsilon_{MO2} - \varepsilon_{VM2}\varepsilon_{MO1}} \quad (\text{Eq.2.14})$$

Où

$(\varepsilon_{VM1}, \varepsilon_{MO1})$ et $(\varepsilon_{VM2}, \varepsilon_{MO2})$ représentent respectivement les constantes d'absorptivité de VM ($\lambda_{max} = 620$ nm) et du MO ($\lambda_{max} = 465$ nm).

Les différentes valeurs des constantes d'absorptivité sont calculées à partir des courbes d'étalonnage sont présentées en **APPENDICE D**.

.

2.4.1.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une meilleure description des mécanismes de fixation grâce au calcul de la vitesse d'adsorption.

Dans ce qui suit, nous présentons quelques modèles de cinétique d'adsorption qui se basent sur la composition des milieux :

✓ Modèle de pseudo premier ordre :

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse d'adsorption, à un instant t , est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [39]. Cette équation sous sa forme non linéaire s'écrit :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{Eq},2.15)$$

Avec :

Q_e et Q_t représentent respectivement les quantités de polluant adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » par gramme d'adsorbant en mg.g^{-1} .

K_1 : représente la constante cinétique d'ordre 1 de la réaction chimique en temps^{-1} .

✓ Modèle de pseudo second ordre :

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [40]. Ce modèle irréversible permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. L'équation de modèle peut être écrite sous la forme suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad (\text{Eq : 2.16})$$

Avec :

K_2 : représente la constante cinétique d'ordre 2 de la réaction chimique en $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$.

2.5 Protocole d'adsorption dynamique en système continue (lit fixe)

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe sont effectuées dans une colonne (H =20 cm, diamètre interne : 2.7 cm) remplies avec des billes gélifiées poreuses et renforcées.

L'alimentation en solution colorée est réalisée par une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de 5 mL/min.

Des prélèvements d'échantillon sont effectués à la sortie de la colonne à des intervalles de temps réguliers puis analysés par la spectrophotométrie UV-visible aux longueurs d'ondes appropriées.

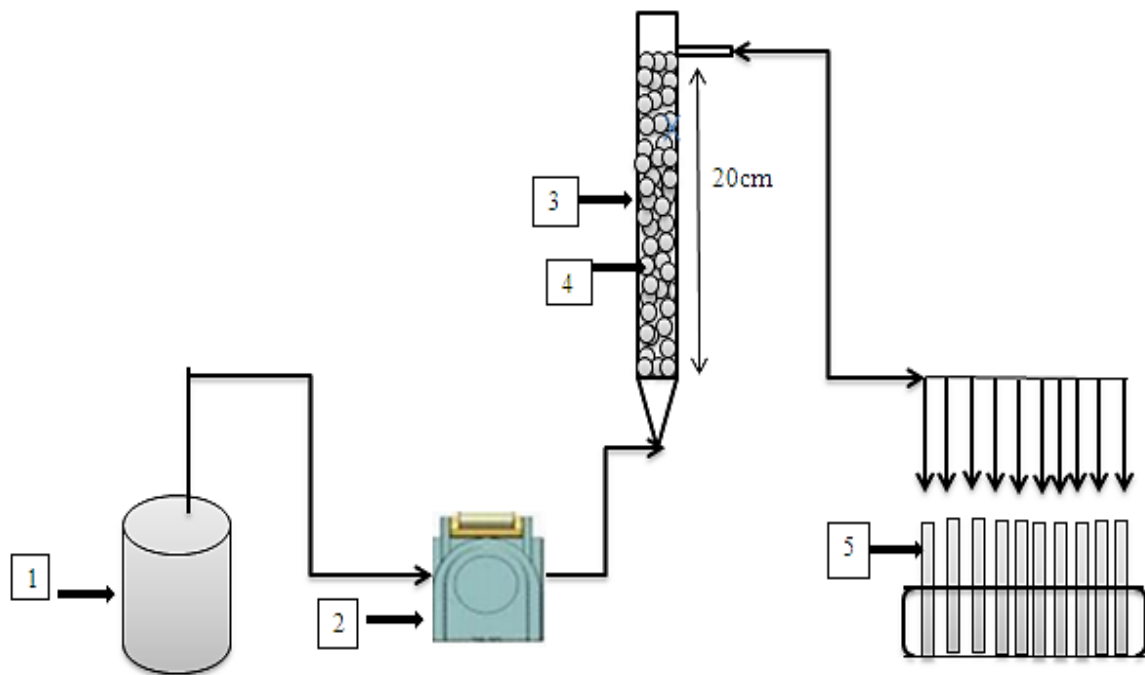


Figure 2.5: Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique de VM et MO sur lit fixe de BRP-AP-Al.

Avec :

1. Récipient contenant la solution du mélange (VM /MO) .
2. Pompe péristaltique.
3. Colonne
4. bille gélifiées poreuses et renforcées à base d'argile pontée à aluminium (BRP-AP-Al).
5. Tubes de récupération.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus relatifs aux points suivants :

- Caractérisation des billes gélifiées préparées.
- Etude de l'adsorption du vert malachite (VM) et méthyle orange(MO) sur les billes renforcées poreuses dans les systèmes suivants :
 - Mode discontinu (Cinétiques d'adsorption, Modélisation)
 - Mode continu sur lit fixe (Courbes de percée, Modélisation)

3.1 Forme des billes obtenues :

L'image macroscopique des billes préparées dans les conditions opératoires optimales est présentée dans la Figure 3.1. Elle fait apparaître les phénomènes suivants :

- Elle sont toutes humides, sphériques, uniformes et de taille millimétrique.
- Elles sont de couleur blanche-jaunâtre caractéristique de l'argile pontée à l'aluminium.
- Elle révèle aussi des distributions uniformes et homogènes.



Figure 3.1 : Photo numérique montrant des billes gélifiées humides.

3.2. Caractérisation des billes AS/AP-Al/PVA/CaCO₃:

Le tableau 3.1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées poreuses en termes de masse volumique, teneur en eau, porosité et PHpzc .

Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées

Echantillon	D	Porosité	Tenue en eau (%)	PHpzc	φ (mm)
Billes poreuses	1,0159	0,4	95%	6,67	3

3.2.1 Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc)

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge nulle, correspond à la valeur de pH, pour la quelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle.

Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu pH

- Si pH < PZC alors la charge nette est positive
- Si pH > PZC alors la charge nette est négative

Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $Q = f(\text{pH})$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité Q (mol.g⁻¹) est nulle (Q = 0).

La courbe $QS = f(\text{pH})$ des billes étudiées est présenté dans la Figure3.2.

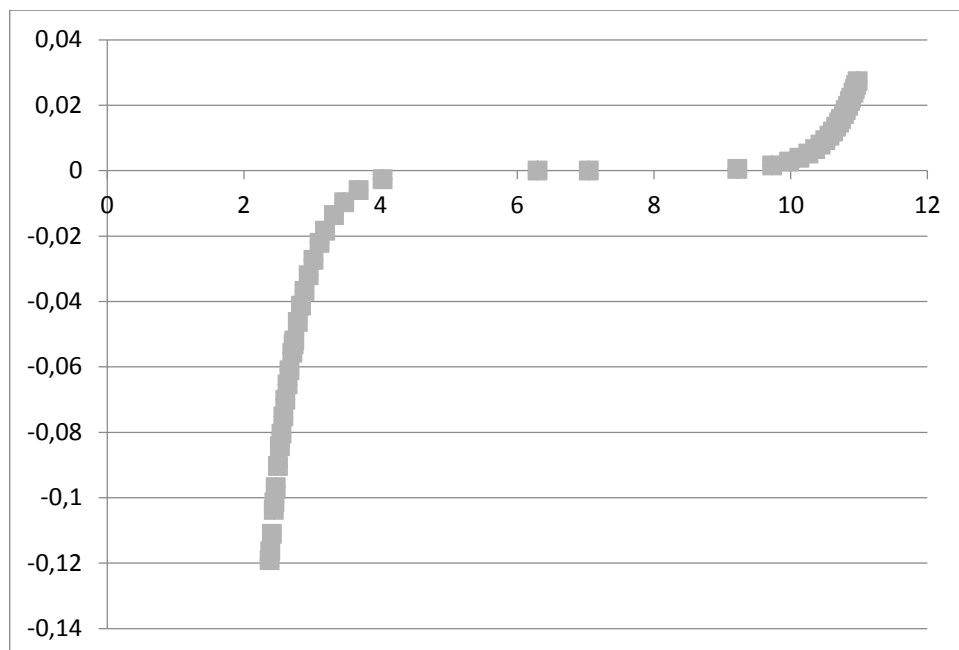


Figure3.2 : Courbe potentiométrique des billes gélifiées poreuses AS/AP-Al.

Les résultats obtenus montrent que la valeur de pH_{pzc} est de 6,67 . De plus, nous pouvons conclure que les billes possèdent des charges positives pour des pH inférieurs au pH_{pzc} déterminé.

3.2.2 Caractérisation par IRTF

Les figure 3.3 et 3.4 présentent les spectres IRTF des différents échantillons étudiés

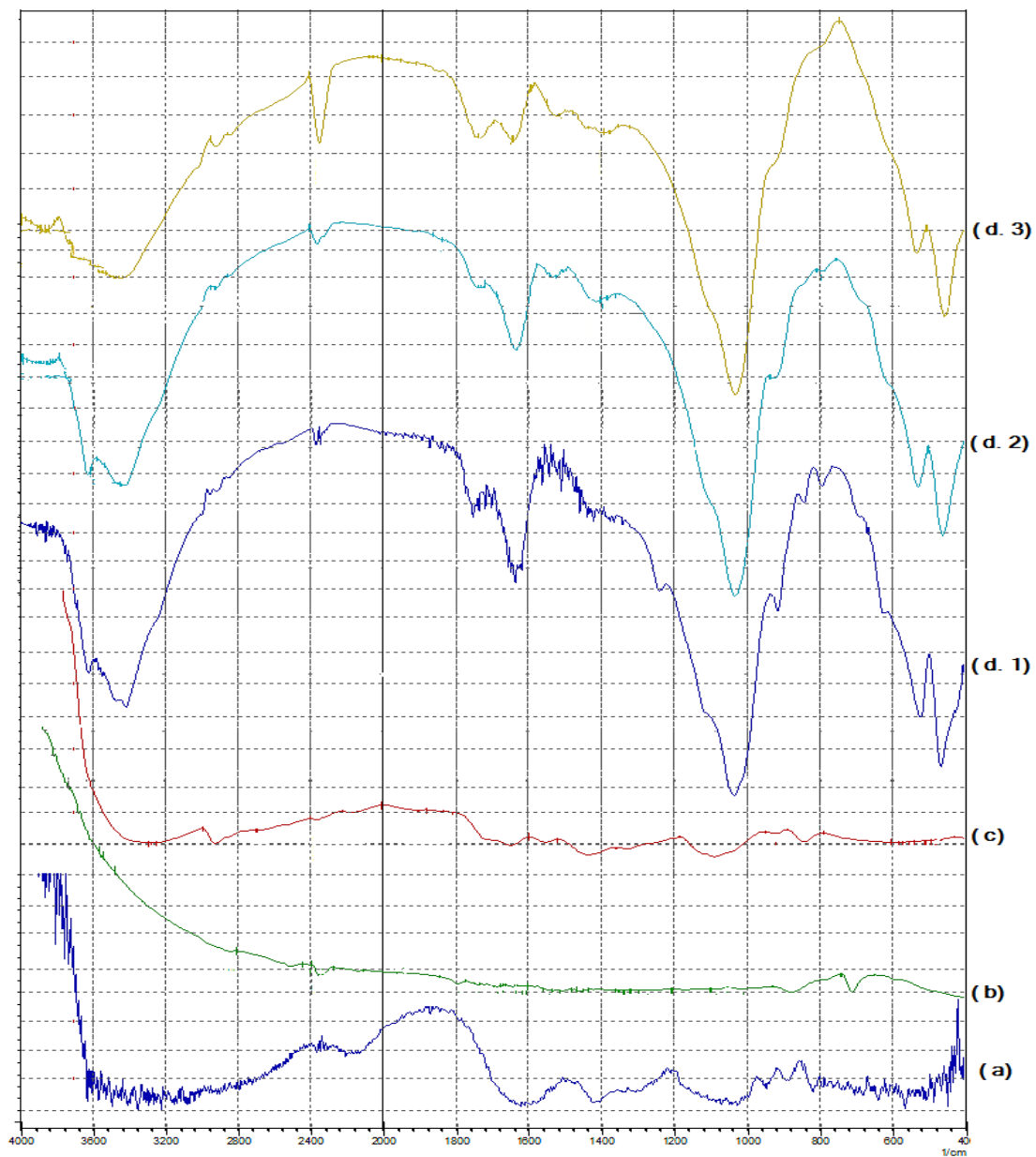


Figure 3.3 : Spectres IRTF : (a) : Alginate ; (b) : CaCO_3 ; (c) : PVA ; (d) : Billes analysées après adsorption (d.1 : $r = 1/1$; d.2 : $r = 1/9$; d.3 : $r = 9/1$) .

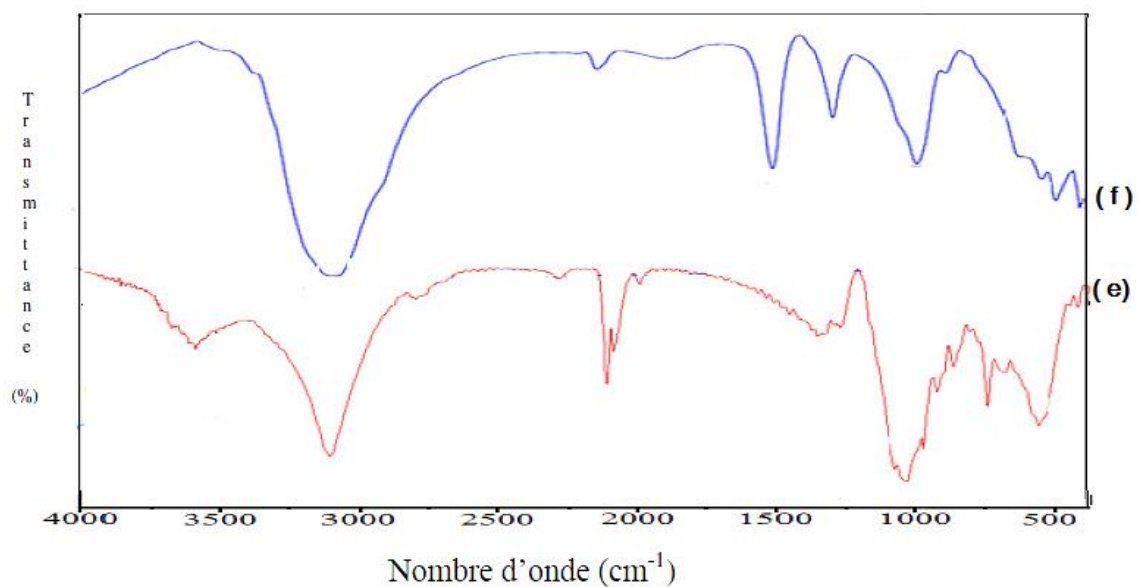


Figure 3.4 : Spectres IRTF : (e) : Billes analysées avant adsorption ; (f) : Argile pontée (AP-AI) [4].

Ces spectres font apparaitre les bandes d'absorption que nous présentons dans le Tableau 3.2 suivante.

Tableau 3.2 : Bandes caractéristiques des différents supports étudiés.

Bande d'absorption (cm-1)	Attribution de la bande et du groupement fonctionnel correspondant	Etat de la bande dans le spectre IRTF	Référence
----------------------------------	---	--	------------------

Les bandes [3200-3650]	Groupement OH [motif (-CH- CH2- OH)]	Apparition dans le spectre de PVA ; r1 ;r2 ;r3	[42-43]
Le pic 3500	Vibrations d'élongation des groupements hydroxyles -OH de la couche octaédrique	Apparition dans les spectres AP	[23, 25, 44, 45]
Le pic 3400	Vibrations de déformation des molécules H2O de la liaison -OH	Apparition dans les spectres AP ; r1 ; r2	
Les bandes [3200-3700] centrée à 3420	Vibrations de valence des groupements OH	Apparition dans le spectre de AS en poudre	[46, 47- 48]
Les bandes [2800-3000]	Vibrations d'élongation des groupements CH2, CH3	Apparition dans le spectre de r2 ; r3 PVA	[49-50]
Les bandes [1300-1600]	Anion carbonate	Apparition dans le spectre de CaCO3 en poudre	[50]
Les bandes [1210-1260]	groupements ester C=O	Apparition avec une forte intensité dans le spectre de PVA et r3	
Le pic 444	Vibrations de déformation de la liaison -Si -O -MgVI	Apparition dans les spectres AP	[23]

Les spectres des billes renforcées poreuses confirment l'apparition de l'argile pontée encapsulée dans les billes. Ces résultats sont en parfaite concordance avec ceux obtenus antérieurement par Chabane et al.,[4].

L'étude comparative de tous ces spectres IRTF avant et après adsorption des colorants (couple VM/MO) montre qu'elles sont identiques, démontrant par-là, la bonne stabilité de cette nouvelle génération de billes.

3.3 APPLICATION DES BILLES GELIFIEES POREUSES DANS L'ADSORPTION EN SYSTEME DISCONTINU :

3.3.1 Adsorption en systèmes monocomposés simples

Dans un premier temps, des tests d'adsorption, en réacteur discontinu et en systèmes monocomposés simples seront effectués. Les résultats attendus devraient permettre de mettre en évidence le comportement des billes gélifiées envers chacun des deux micropolluants organiques (VM et MO).

Les études cinétiques ont été effectuées pour atteindre le temps de pseudo-équilibre d'adsorption et déterminer le temps de contact.

3.3.1.1 Cinétique d'adsorption

Dans cette étude cinétique, nous avons suivi l'évolution des quantités adsorbées en fonction du temps des deux substrats (VM et MO) à une concentration de 10 mg.L^{-1} et au pH du milieu.

Les résultats correspondants sont représentés dans la Figure 3.5 suivante :

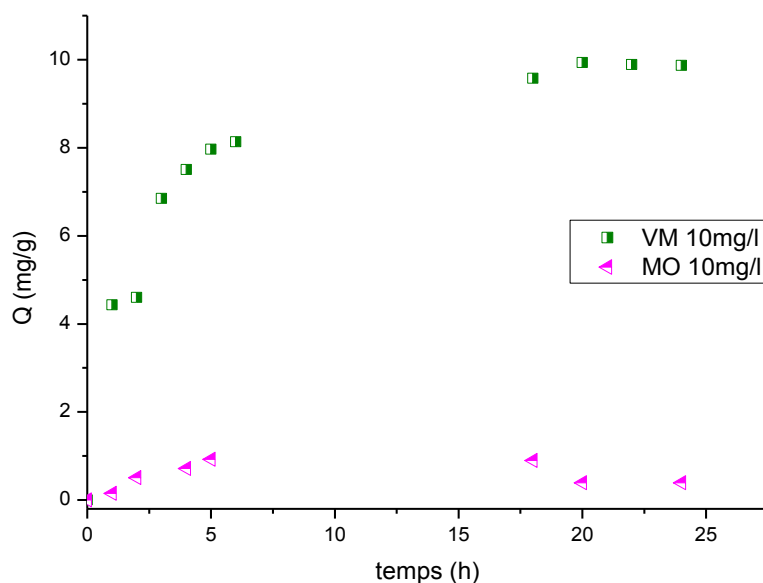


Figure3.5 : Cinétiques d'adsorption en systèmes monocomposés simples des deux colorants utilisés.

Ces résultats montrent :

- ✓ une augmentation proportionnelle des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des deux colorants (VM, MO) sur les billes gélifiées.
- ✗ Une très faible adsorption de MO (5g/L) par rapport au VM (110g/l) à cause de la faible solubilité du MO devant le celle de VM.

De façon générale, nous pouvons diviser l'allure de ces courbes en deux zones bien distinctes suivantes :

- La première partie des courbes révèle une adsorption rapide dans un intervalle du temps allant de 0 à 6h avec des rendements d'élimination de l'ordre 92% (VM) correspondant à une quantité adsorbée de l'ordre de 9,2 mg/g et uniquement 1% (pour MO).
- Ceci s'explique par le fait que les rétentions très rapides des molécules de VM sont dues à l'accessibilité facile des molécules dans les sites localisés à

la surface des billes comme le proposent certains auteurs (Chan et al ; Pang et al).

- Dans la deuxième étape, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à un état de pseudo-équilibre à partir de 6h jusqu'à 24h. Cette étape est plus lente à cause de la saturation des sites les plus accessibles. Dans ces conditions, la vitesse devient faible à cause de la diffusion lente des molécules de VM vers les sites des billes gélifiées.

En définitive et pour toutes les cinétiques réalisées, les temps de pseudo-équilibre sont presque identiques et varient entre 6 h et 7 h.

A titre comparatif, les courbes de cinétiques de VM et MO montrent clairement que l'affinité des billes gélifiées vis-à-vis de ces deux adsorbats étudiés évolue dans le sens séquentiel suivant : VM >>>> MO.

3. 3.1.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les Modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre sont dressés dans la partie **APPENDIC E**.

D'après les résultats obtenus dans les tableaux 3.2 et 3.3, nous pouvons conclure que l'ordre des cinétiques d'adsorption de VM est décrit par le modèle de pseudo premier ordre avec des coefficients de corrélation plus élevé ($R_1^2 > R_2^2$).

3.3.2. Adsorption dans les systèmes binaires

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressées à étudier l'adsorption des mélanges binaires de couple (VM/MO). La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas des systèmes monocomposés simples.

3.3.2.1 Cinétiques d'adsorption

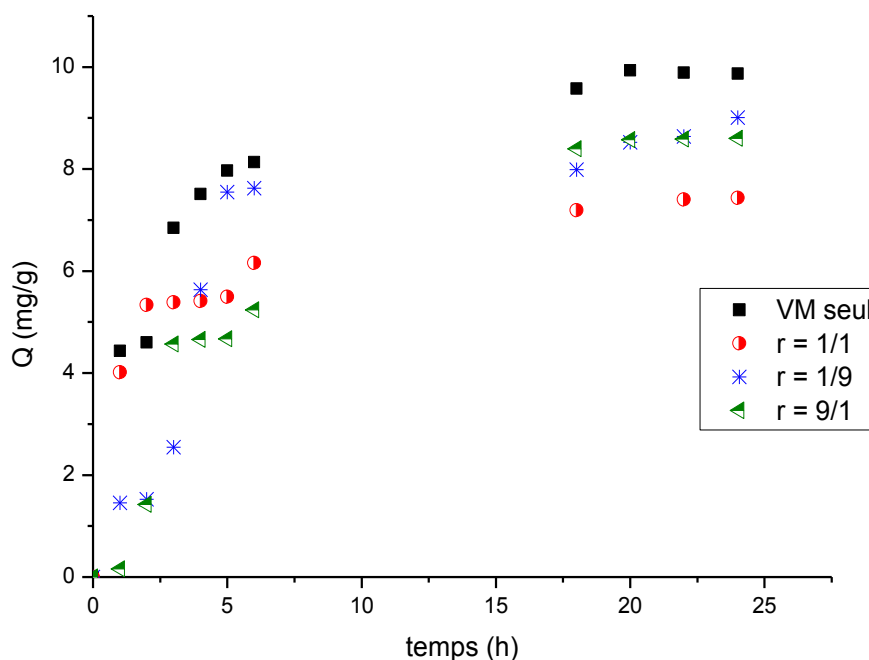


Figure 3.6 : Cinétiques d'adsorption en mélange binaire (VM/ MO) montrant l'influence du MO sur l'adsorption du VM sur les billes renforcées poreuses à différent rapport r .

L'étude comparative de cinétiques montre de façon claire que les quantités adsorbées de VM ont été réduites par rapport à celles obtenues en systèmes monosolutes. Simples avec des temps de pseudo-équilibre généralement courts (entre 5h et 6h).

Pour les trois rapports étudiés, l'adsorption du VM sur les billes renforcées poreuses montre des quantités adsorbées plus importantes que celles de MO. Ceci est dû à sa grande solubilité (110 g L^{-1}) en comparaison avec celle de MO (5 g L^{-1}).

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ($r = \text{VM/MO}$), nous remarquons que les capacités d'adsorption en systèmes binaires sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en systèmes monocomposés simples. Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que la présence de l'un des colorants en systèmes binaires semble gêner l'adsorption de l'autre sur le même support adsorbant.

En conclusion, l'ajout d'un co-adsorbat dans le système monocomposé simple (adsorbant-adsorbat) semble modifier quelque peu l'état d'équilibre de ce système dans la mesure où les deux solutés en mélange pourraient rentrer en compétition vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant solide.

3.3.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption compétitive

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant donné dans une opération fondée sur les phénomènes d'adsorption.

Ces modèles s'avèrent particulièrement très utiles à cause de leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

Pour toutes ces raisons, nous avons adopté les modèles des cinétiques d'adsorption suivants :

- Modèle de pseudo-premier-ordre.
- Modèle de pseudo-second-ordre.

Les cinétiques d'adsorption de VM / MO sur les billes gélifiées ont été modélisées par ces équations classiques en utilisant le logiciel Pro ORIGIN 8.

a) Modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre

es différents paramètres cinétiques (constantes de vitesse, de quantités adsorbées (théoriques et expérimentales)) et les coefficients de corrélations R^2 des deux modèles utilisés pour la modélisation d'adsorption compétitive en système binaire du couple (VM/MO) sont regroupés dans les tableaux 3.3 à 3.4.

Les courbes de modélisation sont portées dans la partie **APPENDIC F**.

Tableau 3.3: Paramètres de modèle pseudo-premier ordre.

	Q_{exp} ($mg \cdot g^{-1}$)	Pseudo-premier ordre		
		Q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2_1
VM	9,87	9,69	0,38	0,97
VM/MO (r = 1/1)	7,43	6,75	0,64	0,90
VM/MO (r = 1/9)	9,01	8,81	0,22	0,90
VM/MO (r = 9/1)	8,60	8,88	0,158	0,96

Tableau 3.4 : Paramètres de modèle pseudo-deuxième ordre.

	Q_{exp} ($mg \cdot g^{-1}$)	Pseudo-deuxième ordre		
		Q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2_2
VM	10,68	9,69	0,050	0,95
VM/MO (r = 1/1)	7,43	6,75	0,129	0,86
VM/MO (r = 1/9)	10,75	8,81	0,019	0,83
VM/MO (r = 9/1)	11,49	8,88	0,012	0,94

Vue ces valeurs, nous pouvons constater que les cinétiques d'adsorption de deux colorants en mélange binaire sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, avec des coefficients de corrélation tous supérieures à **0,90**.

Pour le rapport 9/1, la valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre (Q_e) est égale à $8,88 \text{ mg g}^{-1}$, elle est proche à la valeur expérimentale qui est de $8,60 \text{ mg g}^{-1}$. Par

contre, cette valeur expérimentale présente un écart élevé avec la valeur trouvée théoriquement ($11,49 \text{ mg g}^{-1}$).

Donc on conclure que la cinétique d'adsorption du VM sur les billes renforcées poreuses est représentée par une cinétique du premier ordre.

3.4 ADSORPTION DYNAMIQUE EN REACTEUR CONTINU

Dans cette partie de notre étude, nous avons étudié l'adsorption dynamique en réacteur continu de deux colorants d'abord en systèmes monocomposés simples. Les résultats obtenus sont présentés graphiquement sous la forme de courbes de percé qui donnent l'évolution de la concentration de chaque micropolluant à la sortie en fonction du temps, tout en gardant constants les paramètres suivants :

- Hauteur : 20cm ;
- Débit : 5mL/min
- C_0 : 10mg/L
- pH : 4,8 pour le VM $C_0=10\text{mg/L}$
- PH : 5 pour le MO $C_0 =10\text{mg/L}$
- T : 25 °C.

Ensuite, nous nous sommes intéressées aux mélanges des deux colorants (VM et MO) afin d'examiner le comportement de chaque adsorbat vis-à-vis de l'adsorption en mode dynamique de l'adsorbat principal .

Dans cette partie, nous avons varié le rapport massique $r = \text{adsorbat/co-adsorbat}$ de la manière suivante : 1,1/9 ,9/1 .

3.4.1 Courbes de percé des colorants en système seuls monocomposés

Comme notifié précédemment, nous avons travaillé avec le Vert Malchite (VM) et le Méthyle orange (MO) en tant que solutés seuls. La courbe de percé correspondante est présentées dans le Figures 3.7 .

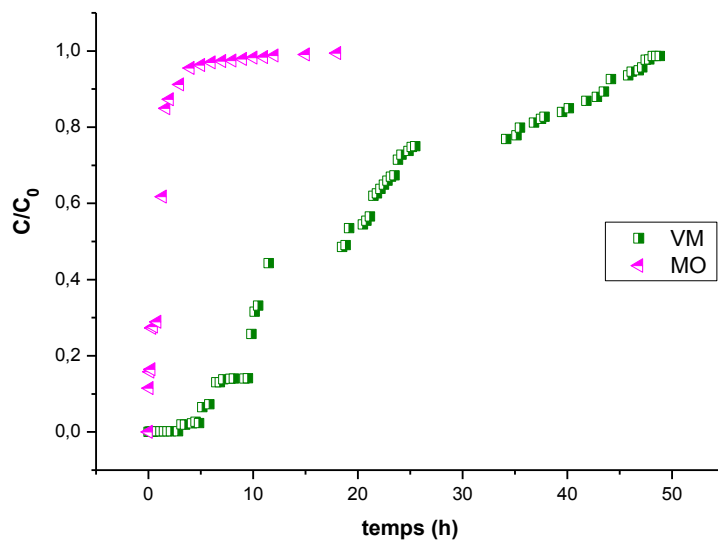


Figure 3.7: Courbes de percée des colorants utilisés en systèmes monocomposés simples.

La Figure 3.7 présente les courbes de percée obtenues pour les colorants étudiées. L'examen de ces courbes montre que le temps de percée obtenu pour le MO ainsi que l'équilibre d'adsorption apparaissent plus rapidement que ceux obtenus par le colorant VM.

L'étude comparative de ses courbes d'adsorption de VM et de MO en systèmes continus sur les différentes billes gélifiées poresuses montre qu'elles sont différentes aussi bien pour le VM que pour le MO.

De façon générale, ces résultats montrent les phénomènes suivants :

Pour le MO :

- Un temps de contact MO-billes gélifiées plus long
- Un temps de percée très rapide
- Une saturation rapide avec un temps de saturation long de l'ordre de 5 à 6 heures

Cette adsorption lente peut être justifiée à cause du faible temps de séjour ainsi que le fort débit utilisé. Dans de telles conditions, la diffusion du soluté n'aurait pas le temps nécessaire pour atteindre tous les sites d'adsorption.

Ainsi donc et pour plus de contact adsorbat/adsorbant, une augmentation de la hauteur du lit permettrait donc d'augmenter la diffusion et donc de l'adsorption.

3.4.2 Courbes de percé des colorants en mélange binaire

Dans cette expérimentation, nous avons étudié l'adsorption dynamique en mélanges binaires (VM/MO) en faisant varier les rapports massiques selon la gamme suivante : [(1/1), (1/9), (9/1)].

La figure 3.8 présente les courbes de percée du VM obtenues sur les billes gélifiées en présence du MO à différents rapports massiques.

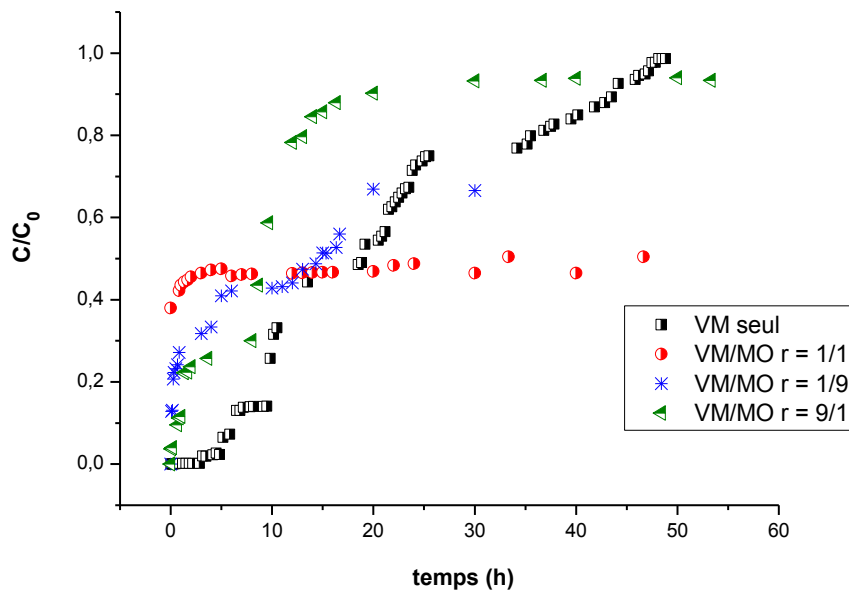


Figure 3.8 : Courbes de percée en mélanges binaires (VM/ MO) OBTENUES sur les billes gélifiées à différent rapport r.

En examinant les courbes de percée présentées sur la figure 3.8, nous constatons qu'elles sont plus apparentes et plus représentatives pour les deux cas suivants :

- VM en système monosoluté simple
- Couple de colorants : (VM/MO) pour un rapport de $r = 9/1$.

La courbe de percée de rapport $r = 9/1$ présente une adsorption élevée par rapport aux autres rapports. Ceci nous permet de conclure que l'excès des molécules de VM dans le

mélange binaire lui permet de se fixer initialement en quantité sur la surface des billes gélifiées poreuses utilisées.

Néanmoins, la présence de MO dans le mélange n'améliore pas l'adsorption de VM.

3.4.3 Modélisation des courbes de percée d'adsorption dans le système mélange binaire

Les Modèles de thomas et de Yoon et Nelson et de Clark sont dressés dans la partie

APPENDICE G.

Les Tableaux 3.5 et 3.6 et 3.7 présentent les résultats de la modélisation des courbes de percées d'adsorption de mélange (VM et MO) sur les billes gélifiées.

Tableau 3.5: Paramètres du modèle de Thomas.

Solution étudiée	débit (mL.min⁻¹)	H_i (cm)	H (cm)	K_{Th} (mL. mg⁻¹.h⁻¹)	Q₀ (mg. g⁻¹)	R²	SD (Root-MSE)
VM seul	5	20	20	0,015	19,26	0,97	0,066
Couple VM/MO r= 1/1	5	20	20	0,0005	44,02	0,41	0,019
Couple VM/MO r= 1/9	5	20	20	0,008	15,75	0,83	0,073
Couple VM/MO r= 9/1	5	20	20	0,026	8,84	0,97	0,068

Tableau3.6 : Paramètres du modèle de Yoon & Nelson.

Solution étudiée	débit (mL.min ⁻¹)	H _i (cm)	H (cm)	τ (h)	K _{YN} (h ⁻¹)	R ²	SD (Root-MSE)
VM seul	5	20	20	19,21	0,150	0,97	0,066
Couple VM/MO r= 1/1	5	20	20	43,88	0,005	0,41	0,019
Couple VM/MO r= 1/9	5	20	20	14,53	0,087	0,83	0,073
Couple VM/MO r= 9/1	5	20	20	8,66	0,266	0,97	0,068

Tableau 3.7: Paramètres du modèle de Clark.

Solution étudiée	débit (mL.min ⁻¹)	H _i (cm)	H (cm)	A	r (h ⁻¹)	R ²	SD (Root-MSE)
VM seul	5	20	20	0,036	0,096	0,98	0,045
Couple VM/MO r= 1/1	5	20	20	0,033	0,003	0,38	0,019
Couple VM/MO r= 1/9	5	20	20	0,010	0,058	0,84	0,069
Couple VM/MO r= 9/1	5	20	20	73,77	0,36	0,97	0,068

D'une manière générale, on peut tirer les points suivants :

- Les paramètres de Thomas (K_{th} ; q₀) sont influencées par la concentration initiale en MO ;
- Les temps de séjour dans le réacteur ne permettant pas d'atteindre la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ;
- En comparant les courbes de modélisation et les courbes expérimentales, nous pouvons conclure que le modèle de Thomas donne une bonne corrélation des valeurs d'expérimentales particulièrement, dans le cas de VM seul et pour le rapport massique r = 9/1.

- De plus, on signale que le concept de modèle de Thomas suppose que la cinétique d'adsorption est décrite par une cinétique du second ordre et un modèle de Langmuir (c ad : quand il s'agit d'une modélisation de l'isotherme d'adsorption ou le modèle de Langmuir est le plus applicable) ; tandis que le modèle de Clark utilise le concept de transfert de masse. De plus, d'après Clark, le paramètre A peut être relié au temps de contact ou de temps de séjour dans la colonne.
 - ✓ Dans ce contexte, la comparaison des résultats de modélisation, montre que le modèle de Clark est le plus applicable surtout pour le cas d'une adsorption de VM seul et adsorption en système binaire de VM/MO pour un rapport de 9/1.
 - ✓ Nous pouvons conclure que l'adsorption est lente d'après le modèle de Clark.

CONCLUSION

Ce présent travail a pour objectif d'étudier l'adsorption compétitive en mélanges binaires de deux colorants toxiques susceptibles d'être présents dans les effluents industriels en utilisant une nouvelle génération de billes gélifiées poreuses à base d'argile pontée en aluminium .

L'étude de comportement des billes gélifiées dans l'adsorption discontinu en systèmes monocomposés simples et en mélanges (adsorption compétitive) nous a permis de dégager les conclusions suivantes :

- les résultats des cinétiques d'adsorption en systèmes monocomposés simples montrent de façon générale, qu'un temps de 6 heures est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre notamment pour le vert malachite (VM) .
- la cinétique d'adsorption du VM sur les billes renforcées poreuses est bien représentée par une cinétique du premier ordre.

En mélanges binaires et en mode dynamique, l'efficacité des billes gélifiées élaborées a été étudiée en utilisant deux colorants VM et MO. Les courbes de percée en systèmes monosolutés simples et en mélanges binaires nous a permis de tirer les constatations suivantes :

- le temps de percée obtenu pour le VM (4 h) ne peut pas être déterminé pour le MO ainsi qu'une saturation très rapide de la colonne est obtenue pour le colorant MO.
- Adsorption lente de MO peut être justifiée à cause du faible temps de séjour ainsi que le fort débit utilisé. Dans de telles conditions, la diffusion du soluté n'aurait pas le temps nécessaire pour atteindre tous les sites d'adsorption.
- L'emploi de trois modèles mathématiques (Thomas ; Clark ; Yoon & Nelson) ont montré globalement que le modèle de Clark est le modèle qui répond le plus sur nos résultats expérimentales.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Liste des symboles

A : Constante de Clark

a : Diamètre de la particule sphérique (bille) (cm)

C₀ : Concentration initiale(mg.L⁻¹)

C_e: Concentration résiduelle à l'équilibre (mg.L⁻¹)

C_{VM} : concentration de VM adsorbé (mg .L⁻¹)

C_{MO} : concentration de MO adsorbé (mg .L⁻¹)

dbilles : Diamètre des billes (mm)

d_{moy} : Diamètre moyen des billes(mm)

E : Module de Young (kPa)

E_r: Rendements d'élimination de VM et MO (%)

F : Force de compression(N)

H_l : Hauteur de lit(cm)

H : Déplacement de la bille(m)

K₁ : Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre (temps⁻¹)

K₂ : Constante cinétique du modèle du pseudo- deuxième ordre (g .mg⁻¹ .temps⁻¹)

K_d : Constante du modèle de la diffusion intra-particulaire (mg. g⁻¹ . temps^{-1/2})

K_F : Coefficient de l'isotherme de Freundlich (mg)

K_{Th} : Constante de Thomas (mL. mg⁻¹ .h⁻¹)

K_{YN}: Constante de Yoon & Nelson (h⁻¹)

m_h : Masse initiale des billes humides(g)

m_s : Masse finale des billes séchées à 105 ± 1 °C g

$1/n$: Coefficient de Freundlich

σ : Contrainte appliquée (Pa)

ε : Porosité du lit.

Φ : Diamètre d'une particule (μm)

$\rho_{\text{ billes}}$: Masse volumique des billes(g.cm^{-3})

$\lambda_{\text{ max}}$: Longueur d'onde au maximum d'absorption(nm)

QS : Charge de surface (mol.g^{-1})

Q_e : Quantité adsorbée de polluant à l'équilibre(mg.g^{-1})

Q_t : Quantité adsorbée de polluant à l'instant (mg.g^{-1})

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption(mg.g^{-1})

Q : Débit volumétrique (mL.min^{-1})

Q_{totale} : Quantité adsorbée totale(mg.g^{-1})

$Q_{e(\text{exp})}$: Capacité d'adsorption qui représente l'aire sous la courbe de percée(mg.g^{-1})

Q_0 : Quantité de polluant calculée d'après le modèle de Thomas (mg.g^{-1})

Q_{th} : Quantité adsorbée théorique calculée d'après le modèle d'adsorption additif (mg.g^{-1})

Q_{exp} : Quantité adsorbée expérimentale (mg.g^{-1})

R : Taux d'élimination (%)

r : Constante de Clark(h^{-1})

t : Temps(h)

t total : Temps total (h)

T : Température(°C)

tp : Temps de percée(h)

ts Temps de saturation (h)

V : Vitesse d'alimentation m.(h⁻¹)

X : Quantité des billes séchées (g)

Liste des abréviations

AS : Alginate de sodium

AP : Argile pontée

AP-Al : Argile pontée à aluminium

PVA : Polyvinyl alcool

CaCO₃ : Carbonate de calcium

BRP : Billes Renforcées et Poreuses

BRP-AP-Al :billes gélifiées poreuses et renforcées a base d'argile pontée a aluminium.

VM : Vert Malachite

MO : méthyle orange

G : Monomères guluroniques

M : Monomères mannuroniques

M-M-M : Blocs homopolymères de résidus d'acide mannuronique

G-G-G : Blocs homopolymères de résidus d'acide guluronique

M-G-M-G : Blocs de résidus d'acides mannuronique et guluronique

IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier

APPENDICE B

Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement selon Giles, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 1.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

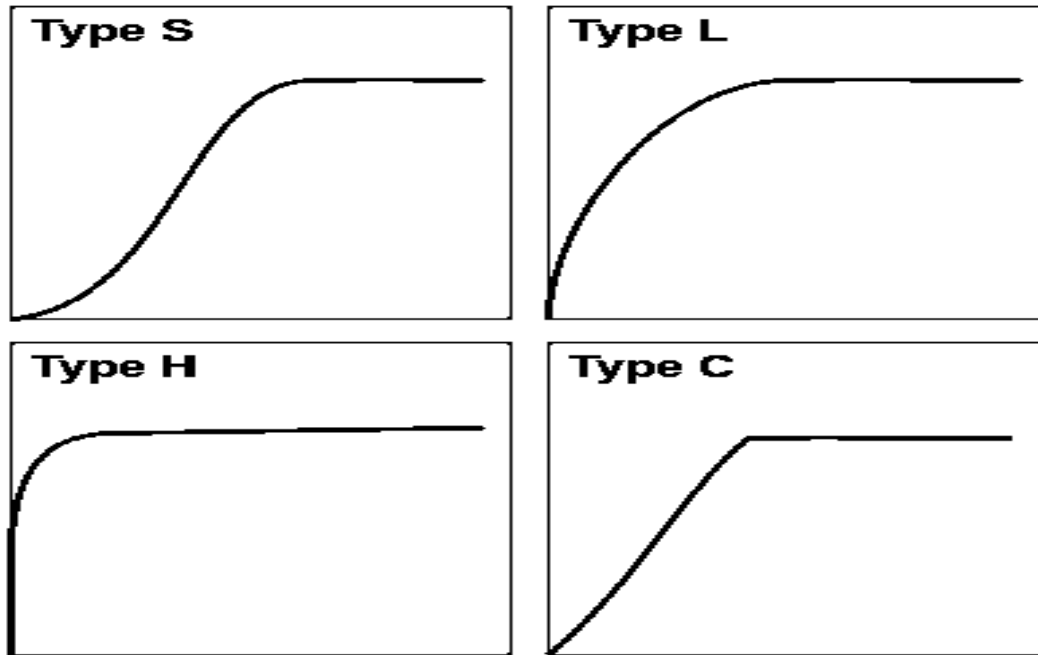
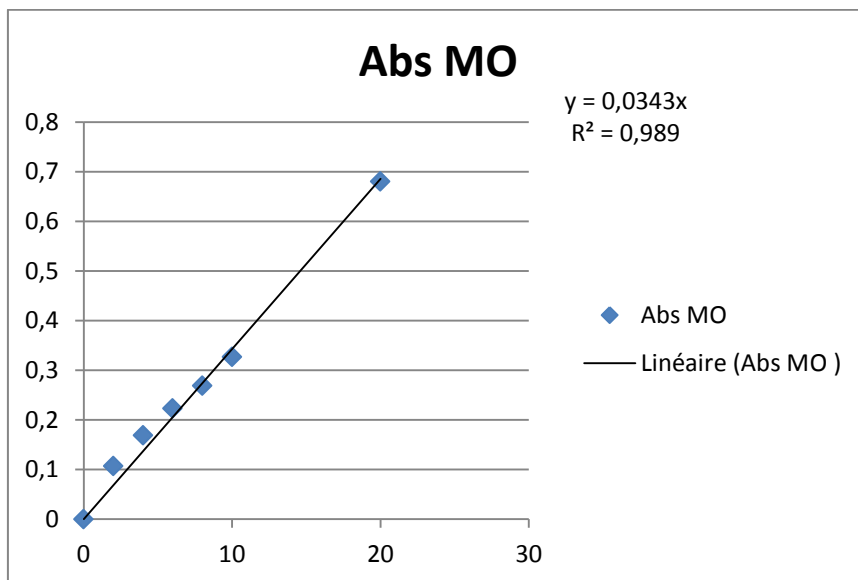
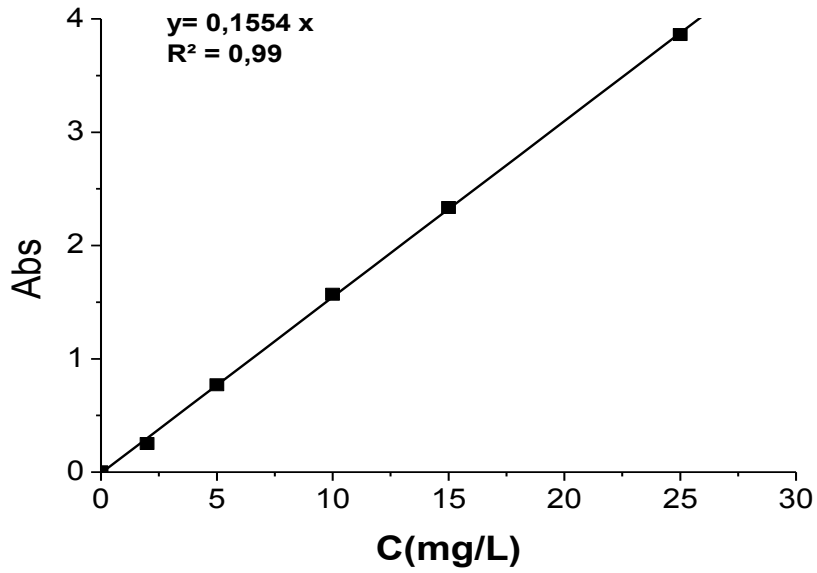


Figure 1.3: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [9].

- ✚ type S : correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules.
- ✚ type L : forme correspondant à l'isotherme de Langmuir.
- ✚ type H : correspond à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante même si la concentration C_A est faible (C_A : concentration de l'adsorbat).
- ✚ type C : correspond à un isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption.

APPENDICE C

Figure C : Les Courbes d'étalonnage du VM à $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$. Et MO $\lambda_{\max} = 465$

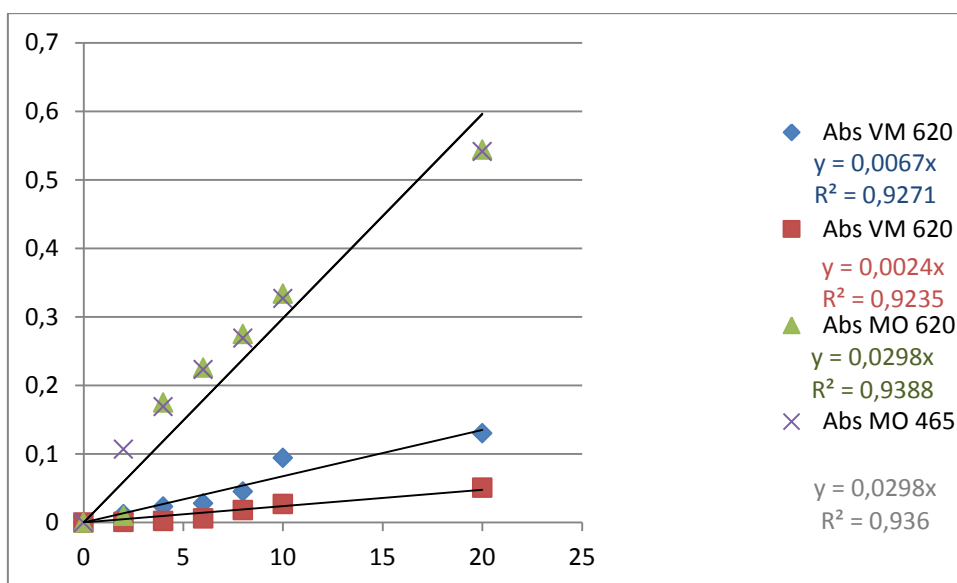


APPENDICE D

Tableau 2.3: Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés.

Colorant	$\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$	$\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$
Vert malachite (VM)	0,0067	0,0024
Méthyle orange (MO)	0,0298	0,03

📊 Courbe d'étalonnage de mélange



APPENDICE E

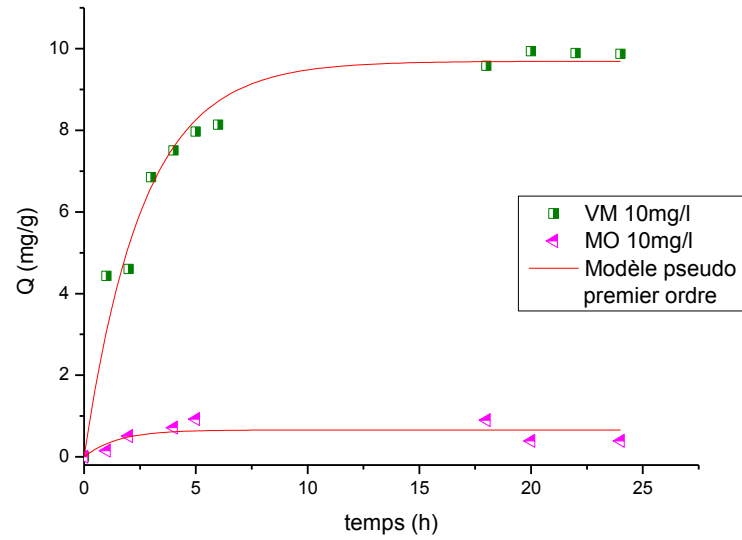


Figure3.4 : modélisation des cinétiques d'adsorption selon modèle de pseudo-premier ordre.

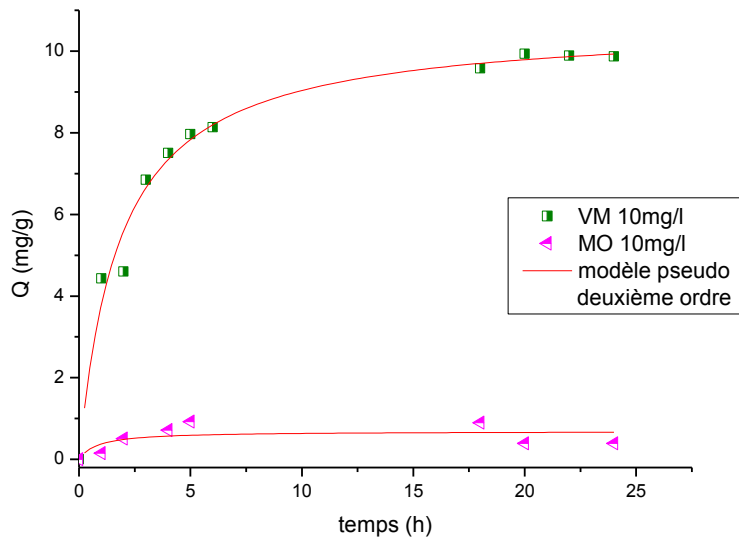
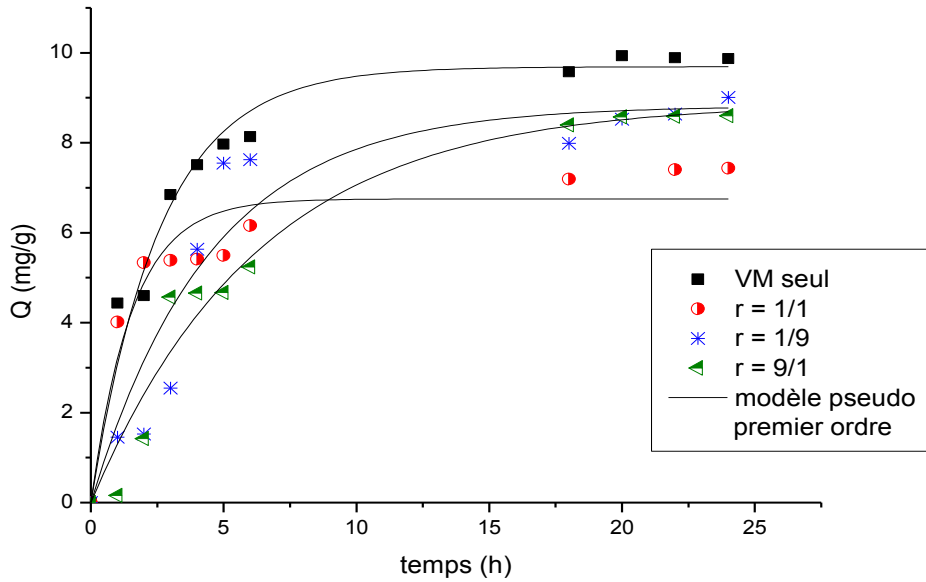


Figure3.5 : modélisation des cinétiques d'adsorption selon modèle de pseudo-deuxième ordre

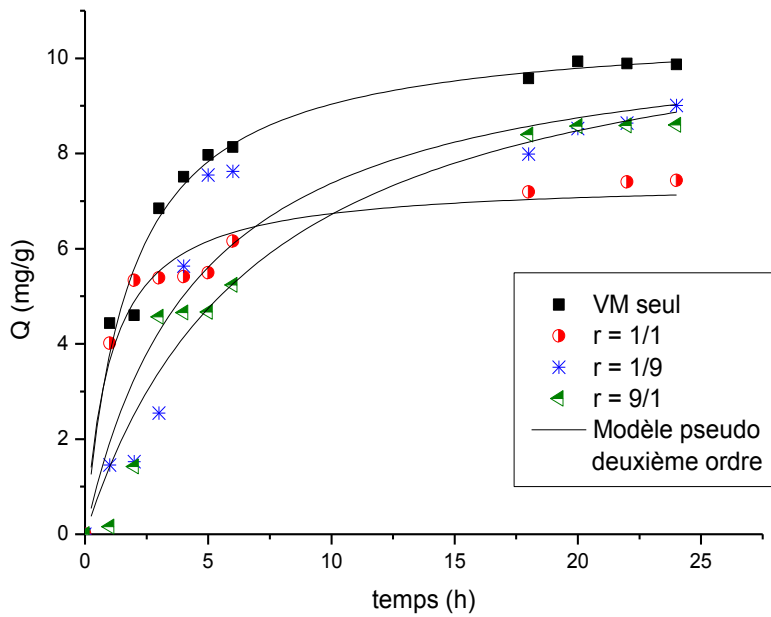
APPENDICE F

modélisation des cinétiques d'adsorption en mélange binaire .

- temps de pseudo-premier ordre

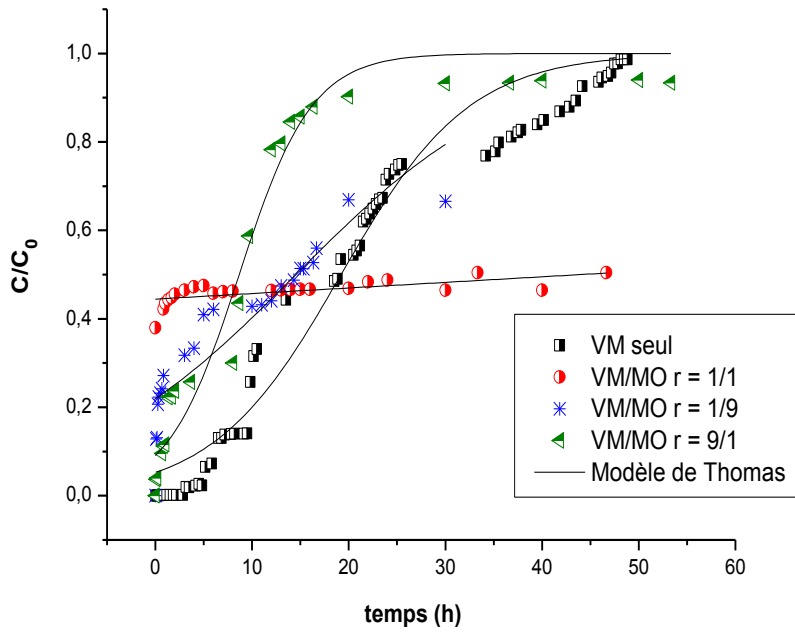


- pseudo-deuxième ordre

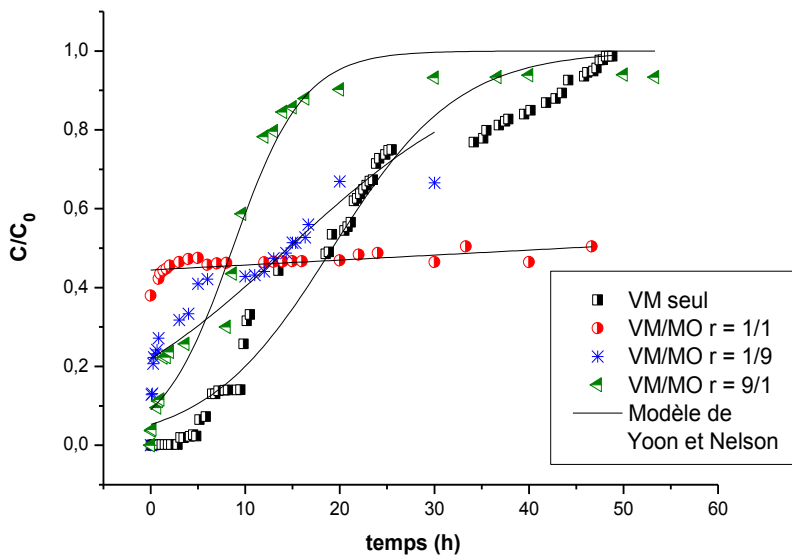


APPENDICE G

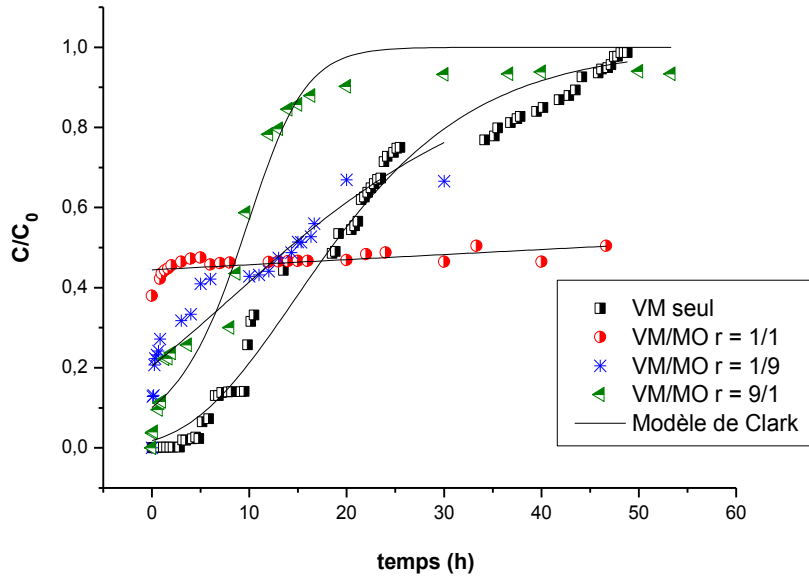
- Modèle de Thomas



- Modèle de Yoon et Nelson



- Modèle de Clark



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Pérez, M., Montiel, V., Gracia, V., Sánchez Cano, G., Aldaz Riera, A., 2000, Étude de viabilité d'un traitement des eaux résiduaires industrielles par voie électrochimique: un exemple réel, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* .
- [2] Rana, T., Gupta, S., Kumar, D., Sharma, S., Rana, M., Rathore, V.S., Pereira, Ben M.J., 2004, Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats, *Environ, Toxicol, Pharmacol*, 18 (1), 1-7.
- [3] Ali, M., Sreekrishnan, T.R., 2001, Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, *Adv, Environ, Res*, 5 (2), 175-196.
- [4] Leila Chabane et al (Synthesis and characterization of reinforced hybrid porous beads: Application to the adsorption of malachite green in aqueous solution) *Chemical Engineering Journal* (2017) 291–302 .
- [5] Kayser, Heinrich (1881). "Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur". *Annalen der Physik und Chemie*. 248 (4): 526–537. doi:10.1002/andp.18812480404
- [6] C. W. Scheele "Chemische Adhandlung von der luft und dem feuer (1777)
- [7] T. Lowitz Crell's *Chemische Annalen* vol 2, page 36 (1788)
- [8] Adsorption" IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). DOI <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00155> [archive].
- [9] Michel, H., Benoit, L., LANGOUET, LEROY, S., MARTIN, G., 1988 « ELIMINATION DES NITRATES PAR FILTRATION BIOLOGIQUE AUTOTROPHE SUR SOUFRE EN AQUARIOLOGIE MARINE » , pp: 7-13 .
- [10] Arab. L ; Adsorption des argiles anioniques : Synthèse et caractérisation, Mémoire de magistère, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2005).

- [11] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms. I. Theoretical" *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 47(3), pages 755-765 (1974)
- [12] Cheknane B., Baudu M., Basly J.P., Bouras O., "Adsorption of basic dyes in single and mixture systems on granular inorganic–organic pillared clays" *Environ. Technol*, 31 (2010), 815
- [13] Lezehari, M., Baudu, M., Bouras, O. and Basly, J.P., "Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 379, n° 1, (2012), 101 – 106.
- [14] Ghribi, A. and Chlrndi, M., "Modeling of Fixed Bed Adsorption: Application ti the Adsorption of an Organic Dye", *Asian Journal of Textile*, V. 4, (2011), 161 – 171.
- [15] Nouri, H. and Ouederni, A., "Modeling of the Dynamics Adsorption of Phenol from an Aqueous Solution on Activated Carbon Produced from Olive Stones", *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, V. 4, n° 4, (2013), 254 – 261.
- [16] Martin. R.J, Al-Bahrani. K.S, "Adsorption studies using gas-liquid chromatography. III Experimental factors influencing adsorption", *Water Res.*, 12, (1978), 879-888.
- [17] Mukherjee, S., "The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment: Clays And Their Constituents – Definitions And A Brief Overview (1)", *Capital Publishing Company*, (2013), 3 – 22.
- [18] WEAVER C.E. clays, muds, and shales, boues, argiles et roches argileuses. LITEES 1989.
- [19] BENNIKOUS BELKACEM : présentation d’argiles, acide et a paliers de bonne stabilité thermique. Ecole nationale polytechnique, alger.
- [20] MOREL.R : Les sols cultivés, LAVOISIER, Paris 1996.
- [21] KANOURI R.etLABIDE A. ; «Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia»; mémoire master; université kasdimerbah ouargla;2102 /2102

- [22] CHIKHI K.; «adsorption du zinc sur la bentonite de maghnia»; mémoire master; Universitekasdimerbah Ouargla;2102 /2102.
- [23] Khalaf, H., Bouras, O. and Perrichon, V., “Synthesis and characterisation of Alpillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite”, *Microporous Mater*, V. 8, (1997), 141 – 150.
- [24] Bouras, O., Khalaf, H., Berrezeg, A. and Ghribi, D., “Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif”, *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, V. 8, (1998), 57 – 66.
- [25] Ararem, A., Bouras, O. and Arbaoui, F., “Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite”, *Chemical Engineering Journal*, V. 172, (2011), 230 – 236.
- [26] Bouras, O., Houari, M. and Khalaf, H., “Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream”, *Environ. Technol*, V. 22, (2001), 69 – 74.
- [27] Bouzid, S., Khenifi, A., Bennabou, K.A., Trujillano, R., Vicente, M.A. and Derriche, Z., “Removal of orange II by phosphonium-modified algerian bentonites”, *Chem. Eng. Commun*, V. 202, (2015), 520 – 533.
- [28] Kummert, R. and Stumm, W., “The surface complexation of organic acids on hydrous γ -alumina”, *J. Colloid Interface Sci*, V. 75, (1980), 373 – 385.
- [29] Davranche, M., Lacour S., Bordas F. and Bollinger J.C., “An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids”, *J. Chem. Educ.*, V. 80, (2003), 76 – 78.
- [30] Ayrat, C., « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.(2009).
- [31] Harrlekas, F., « Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou Biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de Textile.», Thèse de Doctorat, Université de Cadi Ayyad de Marrakech et de l'institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).

- [32] Boukerche & Bazziz et al (adsorption des métaux lourds (chrome et cadmium) par utilisations des adsorbants naturels : argile (bentonite) mémoire fin d'étude 2017 .
- [33] Gomri Fatima et al (Etude des interfaces solide-liquide : Application à l'adsorption des micropolluants) 2017.
- [34] REBBAHI Nadia et al (L'élimination d'un colorant cationique bleu de méthylène par l'adsorption sur un résidu forestier) 2014 .
- [35] zohra dali-youcef & hassiba bouabdselem & nourredine bettahir (Élimination des composés organiques par des argiles locales) October 2006, Pages 1295-1300.
- [36] Lulu ZHAO et al.(Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate) 2016 .
- [37] Vincent Rocher et al (Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique.) 2010 .
- [38] Hamsas Sabrina mémoire de magister université M'hmed bougara boumerdés (contribution a l'étude de la décoloration des eaux sur grignon d'olive valorises ; etude dynamique)(2008) .
- [39]. Lagergren, S., "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens". Handlingar, V. 24 n° 4, (1898), 1 – 39.
- [40]. Ho, Y.S. et Mckay, G., "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", Process Safety and Environmental Protection, V. 76 B, (1998), 332 – 340.
- [41] Ghribi, A. and Chlrndi, M., "Modeling of Fixed Bed Adsorption: Application ti the Adsorption of an Organic Dye", Asian Journal of Textile, V. 4, (2011), 161 – 171.
- [42]. Sudhamania, S.R., Prasada, M.S. and Udaya Sankarb, K., "DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films", Food Hydrocolloids, V. 17, (2003), 245 – 250.

- [43]. Labidi, N.S. and Djebaili, A., “Studies of The Mechanism of Polyvinyl Alcohol Adsorption on The Calcite/Water Interface in The Presence of Sodium Oleate”, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, V. 7, n° 2, (2008), 147 – 161.
- [44]. Bouras, O., Houari, M. and Khalaf H., “Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite”, *Toxicol. Environ. Chem*, V. 70, (1999), 221 – 227.
- [45]. Tomul, F. and Balci, S., “Synthesis and Characterization of Al-Pillared Interlayered Bentonites”, *G.U. Journal of Science*, V. 21, n° 1, (2007), 21 – 31.
- [46]. Peretz, S., Anghel, D.F., Vasilescu, E., Florea-Spiroiu, M., Stoian, C. and Zgherea, G., “Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate porous beads”, *Polymer Bulletin*, V. 72, n° 12, (2015) 3169 – 3182.
- [47]. Qiusheng, Z., Xiaoyan, L., Jin, Q., Jing, W. and Xuegang, L., “Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions”, *RSC Adv.*, V. 5, (2015), 2100 – 2112.
- [48]. Fertah, M., Belfkira, A., Dahmane, E. M., Taourirte, M. and Brouillette, F., “Extraction and characterization of sodium alginates from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed”, *Arabian Journal of Chemistry*, V. 10, (2017), S3707 – S3714.
- [49]. Sudhamania, S.R., Prasada, M.S. and Udaya Sankarb, K., “DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films”, *Food Hydrocolloids*, V. 17, (2003), 245 – 250.
- [50]. Labidi, N.S. and Djebaili, A., “Studies of The Mechanism of Polyvinyl Alcohol Adsorption on The Calcite/Water Interface in The Presence of Sodium Oleate”, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, V. 7, n° 2, (2008), 147 – 161.