



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : D/ 2019

Thèse pour l'obtention du
DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

Présentée par

M. BOUCHERDOUD Ahmed

*Préparation de supports adsorbants par encapsulation
pour le traitement des eaux*

Date de soutenance : Le 19 /11/2019 à l'université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem

Devant le Jury :

Président	M. Noureddine BENDERDOUCH	Pr.	Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem
Examineur	M. Elhadj ELANDALOUSSI	Pr.	Centre Universitaire Ahmed Zabana - Relizane
Examineur	M. Abdelaziz BENDRAOUA	Pr.	Université Mohamed Boudiaf (USTO) - Oran
Directeur de thèse	M. Benaouda BESTANI	Pr.	Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem.

Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur le Professeur Benaouda BESTANI pour avoir m'encadrer durant mon Magistère et ma Thèse de Doctorat en science et de la confiance qui m'est fait. Merci pour la grande liberté que vous m'avez laissée afin de réaliser ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour ses précieux conseils qui m'ont été d'un grand soutien pour mener à bien ce travail

Mes vifs remerciements à Monsieur BENDERDOUCH Nouredine, Professeur à la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'université de Mostaganem, qui me fait un grand honneur en présidant le jury de ma thèse.

Je remercie Monsieur Elhadj ELANDALOUSSI, Professeur à institut des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie du centre universitaire AHMED ZABANA de Relizane d'avoir accepté d'évaluer ce travail en faisant partie de ce jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur BENDRAOUA Abdelaziz, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie d'Oran (USTO-MB), de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Mes remerciements s'adressent également à mes collègues enseignants à institut des sciences exactes et science de la nature et de la vie centre universitaire AHMED ZABANA Relizane

Je remercie tous les Doctorants (es), actuels(les) et anciens et les membres de l'équipe de laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem.

Finalement je remercie toute ma famille et mes amis.

*Mes parents,
Mes sœurs,
Mes frères,
Ma femme,*

Nomenclatures

ALG : Alginate de sodium.

AC : Charbon actif de Merck.

a : La pente de la ligne BDST.

B : L'intersection des lignes du modèle de BDST

BSDT: Bed depth service time

COV : Composés organiques volatiles

CAP : Charbon actif en poudre

C_{ad} : La concentration du bleu de méthylène adsorbée

C_0 : La concentration initiale de soluté (mg L^{-1}),

C_B : La concentration souhaitée de soluté à la percée (mg L^{-1}),

D_{moy} : Diamètre moyen des billes composites pour chaque rapport ALG/CA

EDS : Spectroscopie dispersive de rayons X

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

K : Le taux d'adsorption du modèle de BSDT ($\text{L}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{h}$),

K_{AB} : La constante de cinétique constante d'Adam – Bohart ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

K_{Th} est la constante de la vitesse de Thomas (L min mg^{-1})

K_{Yn} : La constante de vitesse de Yoon – Nelson

M_1 : Masse initiale des billes composites utilisées en (g).

M_2 : Masse du creuset rempli après séchage en (g).

M_3 : Masse du creuset rempli avant séchage en (g).

m : La masse de l'adsorbant

m_{bil} : Masse d'une bille composite pour chaque rapport ALG/CA

N_0 : La capacité d'adsorption du modèle de BSDT (mg L^{-1}), (cm),

pH_{pzc} : pH du point de charge zéro

Q : Le débit de circulation solution dans la colonne (mL min^{-1})

q_m : La capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1})

q_{eq} : La quantité adsorbée à l'équilibre

Nomenclatures

q_{tot} : La quantité totale adsorbée

t : *Le temps*

τ : Le temps requis pour une percée de 50% de sorbate

V : Le volume d'effluent (ml)

v : La vitesse d'écoulement linéaire de l'alimentation au lit (cm h^{-1}),

V_{bil} : Volume d'une bille composite pour chaque rapport ALG/CA

ρ_{app} : Masse volumique apparente des billes composites pour chaque rapport ALG/CA

Z : La hauteur du lit de la colonne

Z_0 : La profondeur critique du lit

الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى دراسة إمكانية انتاج واستخدام المواد المركبة من الكربون المنشط والبوليمر الحيوي لمعالجة مياه الملوثة بالملوث العضوي أزرق الميثيلين

تم تحضير أربع مركبات من الكربون المنشط / ألجينات الكالسيوم من خلال عملية جيلات أيونية باستخدام ألجينات الكالسيوم (ALG) وكربون المنشط من ميرك (AC) بنسب ALG/CA مختلفة تتراوح من 1.1/1 إلى 4.1/1. تم الحصول على مواد مركبة كروية الشكل، العينات المحصل عليها تمت دراستها عن طريق المسح بالمجهري للإلكترون ونقطة الشحن (pHzPC) وطيف FTIR واختبارها من خلال القدرة على إزالة الميثيلين الأزرق في المحاليل المائية في الوضع المستمر. تم دراسة مختلف الاعدادات التي تؤثر على قدرة امتصاص الملون، مثل نسبة ALG/CA، ارتفاع السرير، معدل التدفق، وتركيز الصبغة الأولي في عمود سرير ثابت. وصف نموذج BDST بشكل جيد امتصاص الميثيلين الأزرق على المواد المركبة المعدة في الوضع المستمر. كما تمت دراسة الاعدادات التي تؤثر على المنحنيات الاختراق، مثل ارتفاع السرير والتدفق وتركيز الصبغة، باستخدام نماذج Adams-Bohart و Thomas و Yoon-Nelson، والتي ظهرت مناسبة جيداً لمنحنيات الاختراق. الامتزاز عبر عمود معبأ سرير ثابت هو أسلوب عملي واقتصادي لإزالة الأصباغ. يمكننا أن نستنتج من هذه الدراسة أنه يمكن استخدام المواد المركبة من الكربون المنشط ومادة ألجينات الكالسيوم بفعالية لإزالة الأصباغ من مياه الصرف.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، المواد المركبة، الجينات الكالسيوم، الميثيلين الأزرق، عمود بسرير ثابت.

Résumé

Cette étude a pour objectif l'étude du potentiel de synthèse et d'utilisation des matériaux composites à base de charbon actif et de biopolymère pour une utilisation dans le traitement des eaux usées chargées en polluants organiques tels que le bleu de méthylène.

Quatre composites à base de charbon actif et alginate de calcium ont été préparés par un procédé de gélification ionique en utilisant de l'alginate de calcium (ALG) et du charbon actif commercial de Merck (AC) avec différents rapports ALG/CA allant de 1/1 à 1/4. Les échantillons de billes sphériques obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage, point de charge zéro (pH_{ZPC}) et spectroscopie FTIR et testés par leur capacité à éliminer du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses en mode continu. Les paramètres influençant la capacité d'adsorption du polluant, tels que le rapport ALG/CA, la hauteur du lit, le débit et la concentration initiale du polluant dans une colonne à lit fixe ont été étudiés. Le modèle BDST a décrit de manière adéquate l'adsorption du bleu de méthylène sur les composites préparés en mode. Les paramètres ayant une influence sur les courbes de percé, tels que la hauteur du lit, le débit et la concentration de colorant à l'entrée, ont été étudiés à l'aide de modèles d'Adams-Bohart, Thomas et Yoon-Nelson, qui ont montré un bon ajustement pour ces courbes. L'adsorption à travers une colonne à lit garni est une technique réalisable et économique pour éliminer les colorants. Nous pouvons conclure dans cette étude que le matériau composite d'alginate de calcium et de charbon actif peut être utilisé efficacement pour éliminer les colorants des eaux usées.

Mots-clés : Adsorption, composite, alginate de calcium, bleu de méthylène, colonne à lit fixe

ABSTRACT

This study aims to study the potential for synthesis and use of activated carbon and biopolymer composite materials for the treatment of wastewater load in organic pollutant methylene blue. Four activated carbon / calcium alginate composites were prepared by an ionic gelation process using calcium alginate (ALG) and Merck activated carbon (AC) at different ALG/CA ratios ranging from 1/1 to 1/4. The samples of spherical beads obtained were characterized by scanning electron microscopy, zero point of charge (pH_{ZPC}) and FTIR spectroscopy and tested by the ability to remove methylene blue in aqueous solutions in continuous mode. Parameters influencing dye adsorption capacity, such as ALG/CA ratio, bed height, flow rate, and initial dye concentration in a fixed bed column were investigated. The BDST model adequately described the adsorption of methylene blue on the composites prepared in continuous mode. Parameters influencing Breakthrough curves, such as bed height, flow, and dye concentration, were studied using Adams-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson models, which showed a good fit for Breakthrough curves. Adsorption through a packed bed column is a feasible and economical technique for removing dyes. We can conclude from this study that the calcium alginate / activated carbon composite material can be used effectively to remove dyes from wastewater.

Keywords: Adsorption, Composite, Calcium alginate, methylene blue, fixed bed column

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Tailles de pores de charbon actif	10
Tableau I.2 : adsorption de quelques polluants sur charbon actif	18
Tableau I.3 : Profil des blocs M- et G- pour différentes espèces d'algues	20
Tableau I.4 : Méthodes d'encapsulation	25
Tableau I.5 : différents isothermes d'adsorption en batch	31
Tableau II.1 : caractéristiques du charbon actif de Merck	39
Tableau II.2 : Caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé	41
Tableau II.3 : Caractéristiques du Bleu de Méthylène utilisé	40
Tableau II.4 : Paramètre opératoire de la colonne d'adsorption du bleu de méthylène	47
Tableau III.1 : Analyses EDS des billes composites	55
Tableau III.2 : diamètres, masse volumique et taux d'humidité des billes composites	55
Tableau III.3 : diamètres, masse volumique et taux d'humidité des billes composites	61
Tableau III.4 : Quantité d'adsorption de BM des billes composites à l'équilibre	64
Tableau III.5 : Effet du débit sur le temps de saturation (ts)	65
Tableau III. 6 : Effet de la Concentration initial sur le temps de saturation (ts)	70
Tableau III. 7 : Effet de la hauteur de lit sur le temps de saturation (ts)	74
Tableau IV.1 : Paramètre de Modèle de BDST	82
Tableau IV.2: Paramètre de Modèle de Adams-Bohart	83
Tableau IV.3 : Paramètre de Modèle de Thomas	88
Tableau IV.4 : Paramètre de Modèle de Yoon-Nelson	96
Tableau IV.5 : Comparaison les résultats expérimentaux avec les model linier	97

Liste des Figures

Figure I.1 : Production de déchets par grands secteurs industrielles	05
Figure I.2 : Carte de la qualité des eaux superficielles en Algérie 2011	06
Figure I.3 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique	10
Figure I.4 : structure de charbon actif	11
Figure I.5 : charbon actif non graphitant (a) et graphitant (b)	12
Figure I.6 : Charbon actif en poudre	12
Figure I.7 : Charbon actif granulé	13
Figure I. 8 : Les groupements fonctionnels à la surface d'un charbon actif	14
Figure I. 9 : surface de charbon actif	16
Figure I.10 : structure de l'alginate	19
Figure I.11. Modèle de boîte à œufs	21
Figure I.12 : Echantillons produits par différentes technologies d'encapsulation	24
Figure I.13 : Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage représentant des coupes	29
Figure I.14 : Schéma du mécanisme d'adsorption	29
Figure I.15 : Modèles de colonne d'adsorption	32
Figure I.16 : Colonne d'adsorption illustrant la zone de transfert de masse	33
Figure I.17 : Courbe de percé	31
Figure II.1 : Dispositif de la préparation de solution homogène de charbon actif et alginate de sodium	41
Figure II.2 : Dispositif de la synthèse des billes composite alginate /charbon actif par encapsulation	42
Figure II.3 : Installation expérimentale de l'adsorption de BM à lit fixe	44
Figure III.1 : photographies de billes composites à différents rapports ALG/CA	49
Figure III.2 : clichés de MEB de morphologie de billes composites	50
Figure III.3 : Image MEB de l'état de surface de billes	51
Figure III.4 : Image MEB de distribution des cristaux de Calcium sur la surface des billes composites	52
Figure III.5 : Image MEB de la structure poreuse des billes composites	53
Figure III.6 : Analyses EDS des billes composites à différents rapports ALG/CA	54
Figure III.7 : diamètre des billes composites à différents rapports ALG/CA	56
Figure III. 8 : Evolution du diamètre des billes en fonction de rapport ALG/CA	57

Liste des figures

Figure III. 9 : évolution de taux d'humidité de billes en fonction de rapport ALG/CA	57
Figure III. 10 : Evolution de la masse volumique des billes en fonction de rapport ALG/CA	58
Figure III.11 : Spectres IR-TF des billes composites à différents rapports ALG/CA	59
Figure III.12 : pH _{Zpc} de charbon actif de Merck et des billes composites	60
Figure III.13 : Effet des rapports A LG / AC sur les courbes de percée	62
Figure III.14 : Variation de temps de saturation en fonction de rapport ALG/CA	63
Figure III.15 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de rapport ALG/CA	63
Figure III.16: Effet du débit d'alimentation sur les courbes de percée	66
Figure III.17: Effet du débit d'alimentation sur le temps de saturation	67
Figure III.18: Effet du débit d'alimentation sur la capacité d'adsorption	68
Figure III.19: Effet concentration initial sur les courbes de percée	71
Figure III.21: Effet de la concentration initial sur le temps de saturation	72
Figure III.21: Effet de la concentration initial sur la capacité d'adsorption	73
Figure III.22: Effet de la hauteur de lit sur les courbes de percée	76
Figure III.23: Effet de la hauteur de lit sur le temps de saturation	77
Figure III.24: Effet de la hauteur de lit sur la capacité d'adsorption	75
Figure IV .1 : Iso lignes d'élimination de MB sur les billes composites	81
Figure IV .2 : Effet de la concentration sur le modèle linéaires de Adams – Bohart	84
Figure IV .3 : Effet du débit sur le modèle linéaire de Adams – Bohart	85
Figure IV .4 Effet de hauteur de lie sur le modèle linéaires de Adams – Bohart	86
Figure IV .5 : Effet de la concentration initiale sur le model linéaires de Thomas	89
Figure IV .6 : Effet du débit sur le model linéaires de Thomas	90
Figure IV .7 : Effet de la hauteur de lit sur le modèle linéaire de Thomas	91
Figure IV .8 : Effet du débit sur le model linéaires de Thomas	93
Figure IV .9 : Effet de la concentration initiale sur le model linéaires de Thomas	94
Figure IV .10 : Effet de la hauteur de lit sur le modèle linéaire de Thomas	95

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Abréviations

Résumés

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Cadre général et enjeux de la thèse 01

Introduction générale 03

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Pollution des eaux 05

I.1.1. Polluants des eaux 07

I.1.2. Procédés de traitement des eaux. 08

I.1.3. Traitement des eaux par adsorption 09

I.2. Charbon actif 09

I.2.1. Généralités 09

I.2.2. Structure de charbon actif 10

I.2.3. Morphologie de charbon actif 12

I.2.3.1. Charbon actif en poudre 12

I.2.3.2. Charbon actif granulé 13

I.2.4. Nature chimique de la surface d'un charbon activé 13

I.2.5. Production et activation du charbon 14

I.2.5.1. Activation chimique 14

I.2.5.2. Activation physique 15

I.2.6. Propriétés d'adsorption du charbon actif 15

I.2.7. Applications du charbon actif 17

I.3. Alginate de sodium 18

I.3.1. Structure des alginates 19

I.3.2. Solubilité des alginates 20

I.3.4. Propriétés gélifiantes 20

I.3.5. Technologies de gélification 21

I.3.6. Liaison sélective aux ions 22

Sommaire

I.4. L'encapsulation	23
I.4.1. Définition	23
I.4.2. Les procédés d'encapsulation	24
I.4.2.1. Procédés mécaniques	25
I.4.2.2. Procédés physico-chimiques	25
I.4.2.3. Procédés chimiques	25
I.4.3. Objectifs de l'encapsulation	26
I.4.4. Application d'encapsulation	26
I.4.4.1. L'encapsulation dans l'industrie agroalimentaire	26
I.4.4.2. L'encapsulation pour la cosmétique	26
I.4.4.3. L'encapsulation dans l'industrie textile	26
I.4.4.4. L'encapsulation dans l'agriculture	27
I.5. Adsorption	27
I.5.1. Adsorption Physique	27
I.5.2. Adsorption chimique	28
I.5.3. Mécanismes d'adsorption	28
I.5.4. Adsorption en mode discontinu (batch)	29
I.5.4.1. Isothermes de Langmuir	29
I.5.4.2. Isotherme de Freundlich	30
I.5.5. Adsorption on mode continu (lit fixe)	31
I.5.6. Modèle d'adsorption sur colonne à lit fixe	25
a. Modèle de BSDT	25
b. Modèle de thomas	36
c. Modèle de Yoon - Nelson	37
d. Modèle d'Adam-Bohart	38
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1. Produits chimiques utilisés	39
II.1.1. Charbon actif	39
II.1.2. Alginate de sodium	39
II.1.3. Polluants	40
II.2. Synthèse des billes composites	40
II.3. Caractérisations des billes composites	40
II.3.1. Taux d'humidité des billes	42

Sommaire

II.3.2. Diamètre et masse volumique des billes	42
II.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR-TF)	43
II.3.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)	43
II.3.5. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})	43
II.4. Mise en œuvre de la colonne à lit fixe	44
II.5. Etude d'adsorption du bleu de méthylène	45
II.5.1. Effet du rapport ALG/CA.	45
II.5.2. Effet du débit de surcirculation.	46
II.5.3. Effet de la concentration initial du polluant.	46
II.5.4. Effet de la hauteur du lit.	46
II.6. Analyse des résultats	47
Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions	
III. Caractérisation des billes composites	43
III.1. Morphologie des billes	43
III.2. Spectroscopie dispersive en énergie de rayons X (EDS)	53
III.3. Diamètre, masse volumique et taux d'humidité	55
III.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	58
III.5. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})	59
III.6. Etude d'adsorption du bleu de méthylène en mode continu	61
III.6.1. Effet du rapport ALG/CA.	61
III.6.2. Effet du débit de surcirculation.	64
III.6.3. Effet de la concentration initial de polluant.	69
III.6.4. Effet de la hauteur de lit.	74
Conclusion	79
Chapitre IV : Modélisation de l'adsorption du bleu de méthylène	
V.1. Modèle de BDST	80
V.2. Model d'Adams-Bohart	82
V.3. Modèle de Thomas	87
V.4. Model de Yoon et Nelson	88
V.5. Comparaison des résultats expérimentaux avec les model linéaire	96
Conclusion	98
Conclusion générale	99
Bibliographie	101

Cadre général et enjeux de la thèse

Au cours de mon travail de thèse, je me suis d'abord consacré à l'étude préliminaire de la substance chimique utilisée pour la synthèse de billes composites telles que le charbon actif et l'alginate de sodium afin de déterminer la méthode de synthèse des matériaux composite adsorbants. Ces adsorbants synthétisés à base de biopolymère /charbon actif, ont été testés dans le traitement des eaux usées chargées du bleu de méthylène

Une multitude de techniques d'analyse et de caractérisation sont également appliquées afin de déterminer non seulement les caractéristiques physicochimiques des matériaux composites synthétisés mais aussi l'effet du biopolymère sur l'adsorption de polluants afin de comprendre la relation entre les groupements fonctionnels à la surface des matériaux composite et la capacité d'adsorption

Cette thèse est divisée en trois parties. Une synthèse bibliographique, une partie expérimentale et une partie de modélisation. Le manuscrit est composé de quatre chapitres que nous définissons brièvement comme suit :

Un premier chapitre faisant l'objet d'une présentation générale sur les matériaux et les différentes techniques de leur préparation utilisées ainsi que la problématique et les objectifs de notre étude. Une présentation de la pollution des eaux incluant les différents polluants, suivi des différentes techniques de piégeage. Un aperçu sur le matériau le plus utilisé dans le traitement des eaux en l'occurrence le charbon actif, sa structure, sa morphologie, ses caractéristiques de surface et sa production. Finalement, nous abordons dans ce chapitre la présentation du biopolymère utilisé et l'objectif de notre travail qui représente globalement la présentation de la technique de gélification et l'adsorption comme technique de fixation des polluants sur les matériaux encapsulés en mode continu sur colonne à lit fixe.

Un deuxième chapitre consacré au matériel et méthodes utilisés pour la synthèse et la caractérisation des billes composite synthétisé. Nous présentons tout d'abord la méthode de synthèse des billes composite (méthode d'encapsulation) ensuite les différentes techniques de caractérisation et on termine par la présentation de la colonne utilisée pour le piégeage du bleu de méthylène comme polluant.

Un troisième chapitre consacré aux résultats obtenus durant l'expérimentation comprenant :

- Une présentation des résultats de caractérisation des billes composite
- Les discussions des résultats obtenus

Cadre général et enjeux de la thèse

- Une présentation des résultats d'adsorption du bleu de méthylène avec les billes composite dans une colonne à lit fixe
- Les discussions des résultats et l'effet des différents paramètres sur l'adsorption

Un quatrième chapitre, consacré à la modélisation de l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes composites montées dans une colonne à lit fixe, en appliquant les modèles suivants :

- Modèle de BDST
- Modèle d'Adam-Bohart
- Model de Thomas
- Modèle de Yoon et Nelson

Introduction générale

Les activités industrielles au cours des dernières décennies ont de plus en plus mis l'accent sur l'environnement, mais ont également un impact négatif sur la vie aquatique et la santé humaine. En particulier, les colorants qui représentent une classe hautement visuelle de polluant qui sont intensément utilisés dans les industries du papier, des tapis, de l'impression, du cuir, de l'alimentation et du textile. En étant rejetés directement sans traitement préalable et dotés de structures aromatiques complexes, les rendant résistants aux conditions environnementales, difficilement biodégradables, la plupart des colorants synthétiques sont toxiques pour les organismes aquatiques, carcinogènes, mutagènes et susceptibles de nuire gravement à la santé humaine en endommageant des organes vitaux. Dans cette étude, le bleu de méthylène comme colorant a été choisi comme molécule d'adsorbat, car il est largement utilisé dans l'industrie pour la teinture du coton, du bois et de la soie. Lorsqu'il est rejeté dans l'environnement, il peut générer des maladies chez l'homme et les animaux, comme les vomissements, la diarrhée et des lésions oculaires. Il est donc souhaitable d'éliminer les effluents liquides chargés des polluants tels que le bleu de méthylène avant leur rejet dans l'environnement. Plusieurs techniques ont été proposées pour éliminer les colorants des eaux usées, notamment : différents modes de dégradations, la floculation, la coagulation et l'échange d'ions. L'adsorption sur un adsorbant solide reste une technique de choix en raison de sa simplicité, sa facilité d'utilisation et son faible coût. En tant que solide, le charbon actif (AC) adsorbant largement utilisé en raison de ses propriétés chimiques et texturales, entre autres propriétés.

Des charbons actifs préparés à partir de nombreux déchets en tant que précurseurs appliqués à l'élimination du bleu de méthylène (MB) dans des effluents liquides ont été rapportés dans la littérature mais limités à des procédés discontinus (batch) dans un simple récipient à agitation. Dans cette étude, le mode continu (colonne à lit fixe est largement adoptée à l'échelle industrielle) a été utilisé pour éliminer le même colorant,

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre général de la protection de l'environnement et le développement des nouveaux matériaux composites appliqués aux traitements des eaux. Les objectifs de cette étude sont :

- La dépollution des eaux contaminées par les colorants tels que le bleu de méthylène.
- L'utilisation des biopolymères pour la synthèse des matériaux composite adsorbants.

Introduction générale

- L'élaboration de nouveaux matériaux adsorbants composite polymère/ charbon actif avec différents rapport polymère/ charbon actif, caractérisation et estimation des différentes propriétés
- L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux composite synthétisés dans une colonne à lit fixe
- L'étude de l'effet de rapports polymère/ charbon actif sur la structure des matériaux synthétisés et la capacité à adsorber le bleu de méthylène
- Modalisation de l'adsorption du bleu de méthylène sur colonne à lit fixe avec les différents modèles dynamiques

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

I.1. Pollution des eaux

Au cours de la dernière décennie, la pollution de l'environnement est devenue un grave problème dans le monde dû aux développements technologique et industriel qui augmentent la production et l'utilisation d'un grand nombre d'espèces chimiques entraînant leur accumulation dans les rejets en sortie des zones de production et dans l'environnement affectant ainsi directement la santé humaine en raison de leur toxicité directe ou chronique ou des produits de leurs métabolites à travers la consommation d'aliments et d'eau contaminée. Les scientifiques et les autorités sanitaires ont déployé des efforts considérables pour assainir et prévenir la pollution. Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés. Les rejets industriels contenant plusieurs types de substances polluantes telles que les colorants, les huiles, les solvants et les hydrocarbures affectent directement les écosystèmes correspondants.

L'industrie en Algérie a connu un développement important augmentant ainsi les activités génératrices de pollution et la diversification des sources de contamination (**figure I.1**) et exerçant une pression sur la qualité d'eau et le système aquatiques (**figure I.2**).

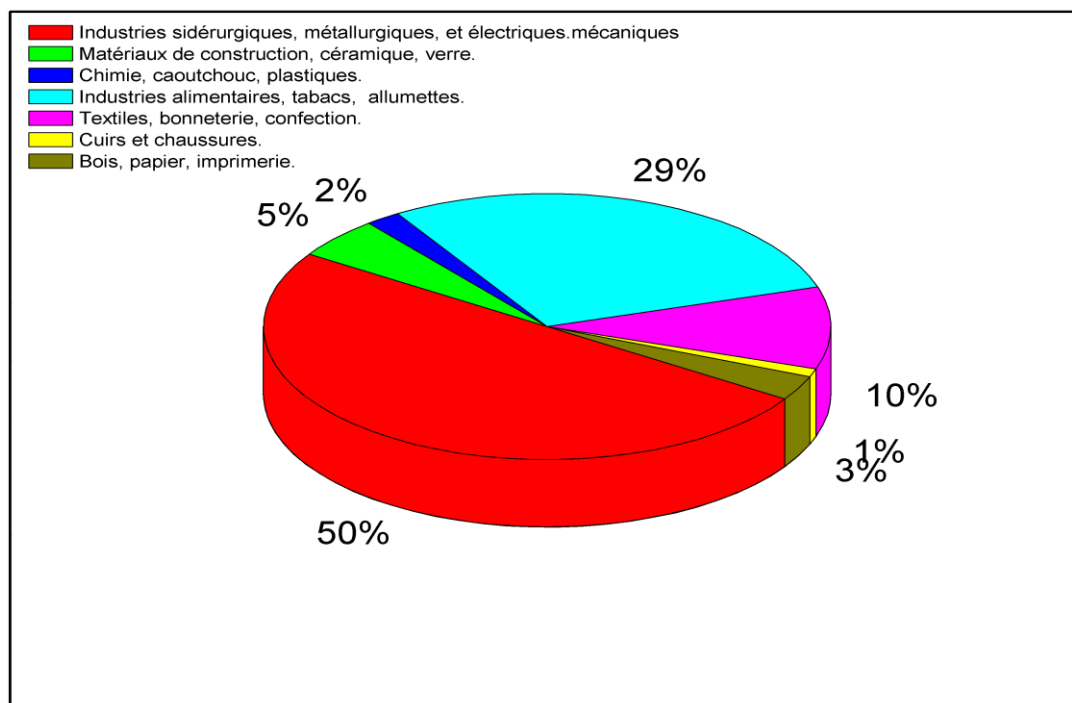


Figure I.1 : Production de déchets par grands secteurs industriels [1]

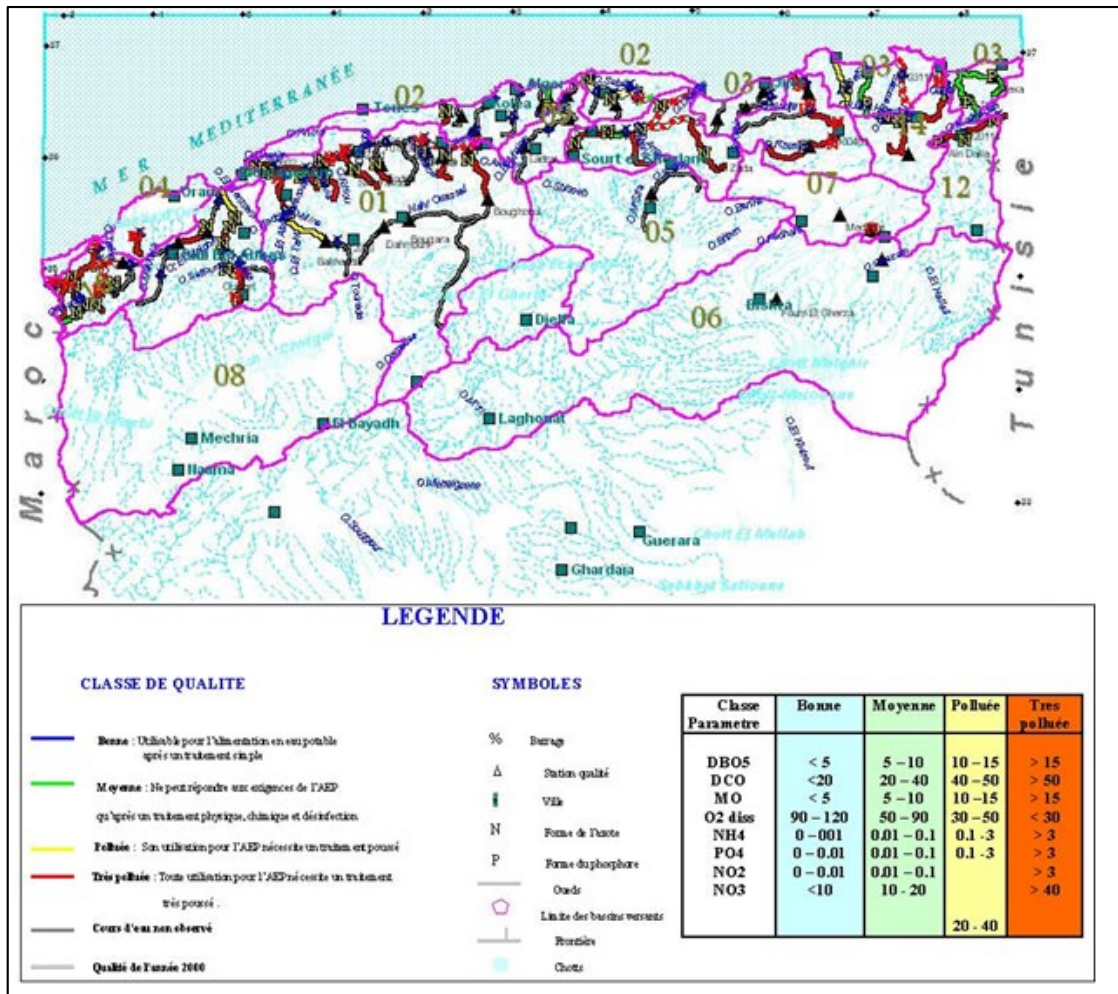


Figure I.2 : Carte de la qualité des eaux superficielles en Algérie 2011

Depuis le sommet de Johannesburg (Afrique du sud) en 2002, l'Algérie a intensifié ses actions dans le domaine de la protection de l'environnement et du développement durable par le développement d'une stratégie Nationale de l'Environnement et un Plan National d'actions pour l'environnement et le développement durable (PNAE-DD) qui impliquent l'ensemble des ministères dans la protection de l'environnement, mettre en place des politiques publiques environnementales et créer des institutions notamment l'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable, Commissariat du littoral, Agence Nationale des déchets, Centre National des Technologies de production plus propres, Centre de Développement des Ressources Biologiques, Conservatoire des Formations aux Métiers de l'Environnement, Ecole des Métiers de l'Eau, Agence Nationale de l'Urbanisme (ANURB). Sur le plan législatif et réglementaire l'Algérie a introduit un ensemble de lois dans le cadre de protection de l'environnement et le développement durable (Loi N°03-10 du 19/07/2003, Loi N°01-19 du 12/12/2001, Loi N°04-09 du 14/08/2004) [2].

De nombreuses substances chimiques sont identifiées et classées comme prioritaires. Les composés organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycyclique (HAP) [3], les alkyles, les chlorophénols, les composés organiques volatiles (COV) [4] et les éléments métalliques comme le plomb, le mercure, cadmium et le chrome etc.

Des efforts considérables sont fournis dans le domaine de traitements des eaux soit dans les procédés des traitements des eaux classiques au bien dans le développement des nouveaux procédés pour l'amélioration de la qualité d'eau.

I.1.1. Polluants des eaux

Les rejets industriels et les eaux usées municipales représentent deux types de pollution différents. La pollution provenant des eaux usées municipales est considérée comme une source ponctuelle, émanant d'une source unique. Les sources ponctuelles de pollution sont relativement simples à surveiller et à réguler et peuvent souvent être contrôlées par un traitement à la source, car la source peut être facilement identifiée. La pollution de l'eau due au rejet d'effluents industriels non traités est un problème majeur dans le contexte mondial. Les pays en développement et les pays développés sont confrontés au problème de la pollution de l'eau. Les activités humaines sont à l'origine de cette pollution par l'introduction de différentes catégories de substances ou de déchets dans un plan d'eau.

La pollution de l'eau est généralement définie comme tout changement physique, chimique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un impact négatif sur les organismes vivants dans l'environnement ou qui rend une ressource en eau impropre à une ou plusieurs de ses utilisations bénéfiques. Certaines principales catégories d'utilisations bénéfiques des ressources en eau comprennent l'approvisionnement public en eau, l'irrigation, les loisirs, la production industrielle et la conservation de la nature. Les types de substances polluantes les plus courants sont :

Les déchets humains et animaux ainsi que les effluents des industries de traitement des produits de transformation ou des produits animaux contiennent un mélange de substances organiques complexes telles que des glucides, des protéines et des graisses comme principale charge de pollution. Ces substances sont facilement biodégradables et, une fois introduites dans les environnements, elles sont rapidement décomposées sous l'action des populations microbiennes naturelles. Une partie de la matière organique est oxydée en dioxyde de carbone et en eau, le reste est assimilé et utilisé pour la synthèse de nouvelles cellules microbiennes. En

temps voulu, ces organismes mourront et deviendront un aliment pour d'autres décomposeurs. Finalement, presque tout le carbone organique sera oxydé. Lorsqu'un déchet organique biodégradable est rejeté dans un écosystème aquatique tel qu'un cours d'eau, un estuaire ou un lac, l'oxygène dissous dans l'eau est consommé en raison de la respiration de microorganismes qui oxydent la matière organique. Plus un déchet est biodégradable, plus son taux d'oxydation et sa consommation d'oxygène sont rapides. En raison de cette relation et de son importance pour la qualité de l'eau (taux d'oxygène dissous dans l'eau), le contenu organique des eaux usées est généralement mesuré en fonction de la quantité d'oxygène consommée pendant son oxydation, appelée demande biochimique en oxygène (DBO). Dans un écosystème aquatique, un plus grand nombre d'espèces d'organismes est supporté lorsque la concentration en oxygène dissous (OD) est élevée. L'appauvrissement en oxygène dû aux rejets de déchets a pour effet d'accroître le nombre d'organismes décomposeurs aux dépens des autres. Lorsque la demande en oxygène d'un déchet est telle qu'elle élimine la totalité ou la majeure partie de l'oxygène dissous d'une étendue d'eau, la dégradation des matières organiques se produit par le biais d'activités d'organismes anaérobies, qui ne nécessitent pas d'oxygène. Non seulement l'eau devient alors exempte d'organismes aérobies, mais la décomposition anaérobie entraîne également la formation d'une variété d'acides organiques volatils nauséabonds et de gaz tels que le sulfure d'hydrogène, le méthane et les mercaptans (certains composés organiques du soufre). L'odeur de ceux-ci peut être assez désagréable et est souvent la principale cause de plaintes des habitants du voisinage. La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité totale d'oxygène requise pour oxyder toutes les matières organiques en dioxyde de carbone et en eau. Il ne fait pas la différence entre les matières organiques biologiquement disponibles et inertes. Les valeurs de DCO sont toujours supérieures aux valeurs de DBO, mais les mesures de DCO peuvent être effectuées en quelques heures alors que les mesures de DBO prennent généralement cinq jours (DBO₅).

I.1.2. Procédés de traitement des eaux.

Les techniques efficaces d'élimination des composés hautement toxiques dans l'eau ont suscité un intérêt considérable. Un certain nombre de méthodes telles que la coagulation, la filtration, la précipitation, l'ozonation, l'adsorption, l'échange d'ions, l'osmose inverse et l'oxydation avancée ont été utilisées pour éliminer ces composés polluants [6].

Les différents procédés de traitement des eaux actuellement en place peuvent être classés en trois grandes classes :

- Les procédés basés sur la formation d'une phase concentrée en polluants. Parmi ces techniques on trouve l'évaporation, la pervaporation, l'osmose inverse et la filtration.
- Les procédés basés sur l'extraction. Dans cette classe on trouve l'adsorption, l'extraction liquide-liquide, l'échange ionique et la précipitation,
- Les procédés de minéralisation. Sont réalisés soit par biodégradation ou dégradation catalytique, soit par pyrolyse et incinération des composés organiques.

La plupart des méthodes d'élimination des polluants sont très coûteuses ou inefficaces pour une élimination complète et peuvent générer d'autres polluants secondaires. L'adsorption, qui est une méthode privilégiée dû à sa facilité d'utilisation, sa faisabilité économique et son efficacité élevée, même à des concentrations inférieures à 10 mg / L de polluant. [7]

I.1.3. Traitement des eaux par adsorption

Parmi les différentes techniques de traitement des effluents, l'adsorption est l'une des techniques les plus prometteuse et la plus largement utilisée pour l'élimination des polluants des eaux usées. Récemment, elle fait l'objet d'importants développements surtout sur l'utilisation des nouveaux adsorbants tels que l'oxyde de graphite [8], les nanotubes de carbone [9], la chitosane [10], les matériaux composite Graphène/alginate [11], les nanoparticules métalliques [12,13] et les adsorbants magnétiques [14,15].

Malgré le développement technologique avancé de ces nouveaux matériaux adsorbants, les charbons actifs restent les matériaux les plus utilisés comme adsorbants dans divers processus industriels de séparation et de traitement d'effluents liquides et gazeux.

I.2. Charbon actif

I.2.1. Généralités

Le charbon actif est défini comme un matériau carboné ayant une grande surface interne et une structure poreuse hautement développée (figure I.3) résultant du traitement de matières premières lors de réactions à haute température. Il est composé de 87% à 97% de carbone, mais contient également d'autres éléments en fonction de la méthode de traitement utilisée et de la matière première utilisée. Sa structure poreuse lui permet d'absorber efficacement des matériaux de la phase liquide et gazeuse. Son volume poreux se situe généralement entre 0,20 et 0,60 cm³ / g et s'est avéré atteindre 1 cm³ / g. Sa surface spécifique varie généralement entre

800 et 1500 m² / g, mais selon certaines méthodes d'activation, elle peut dépasser les 3000 m² / g.

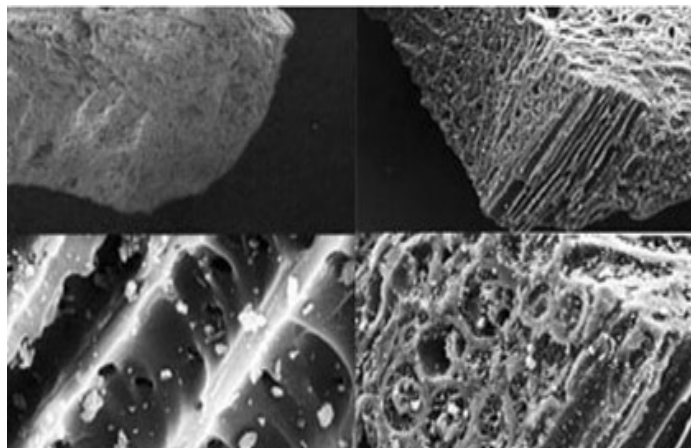


Figure I.3 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique

La surface de charbon actif contient principalement différents types de pores [16]. Ces pores sont généralement classés en fonction de leur taille (largeur) selon la classification IUPAC [17] indiquée ci-dessous.

Tableau I.1 : Tailles de pores de charbon actif

Largeur maximale (nm)	Description
< 2	Micropores, formant la majorité de la surface disponible. Peut être classé comme primaire et secondaire.
2 – 50	Mésopores, ou pores de transition. Ces pores font partie de la structure des pores de transport, permettant aux molécules d'adsorbat d'atteindre la structure des micropores
> 50	Macropores. Les plus grands pores, qui comprennent les orifices des pores. Les méso et les macropores représentent généralement environ 10% du volume total des pores.

I.2.2. Structure du charbon actif

Etant un matériau adsorbant carboné hautement poreux, le charbon actif possède une structure complexe similaire au graphite, composée principalement de couches planes d'atomes de carbone dans une forme hexagonale ordonnée. Chaque atome de carbone se lie à trois atomes de carbone via des liaisons dans le même plan. Les réseaux de pores dans les charbons actifs

sont des canaux créés dans un squelette rigide de couches désordonnées d'atomes de carbone, reliées entre elles par des liaisons chimiques, les plans des couches sont maintenus parallèles les uns aux autres par de faibles forces de Van Der Waals avec un espacement entre couches d'environ 0,335 nm [18] (**figure I.4**)

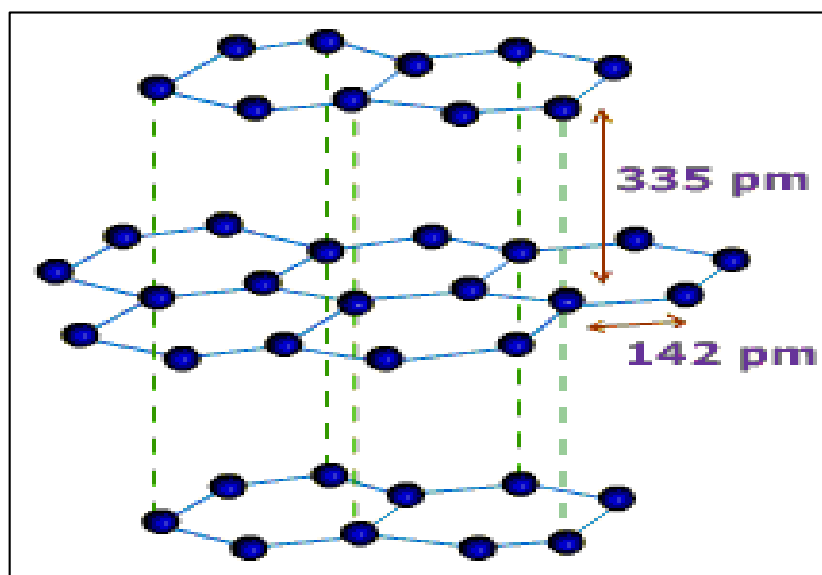


Figure I.4 : Structure de charbon actif

Selon l'analyse par diffraction des rayons X, les charbons actifs peuvent être classés en deux catégories non graphitantes et graphitantes [19]. Un charbon actif non graphitant se compose de piles de feuilles de carbone hexagonal, réticulées de manière aléatoire. Des quantités appréciables d'hétéroatomes tels que l'hydrogène et l'oxygène sont généralement associés aux bords des microcristaux de graphite et de chaînes carbonées au cours du processus d'activation. Ce type de carbone est rigide, dur et possède une structure bien développée. Les carbones graphitantes ont un nombre de couches parallèles plus élevé que les carbones non graphitantes, comme le montre la figure I. 5, les atomes d'oxygène dans le charbon actif à haute teneur en oxygène inhibent le processus de graphitisation. Par ailleurs, les ratios C-H élevés augmentent le potentiel de graphitisation [20].

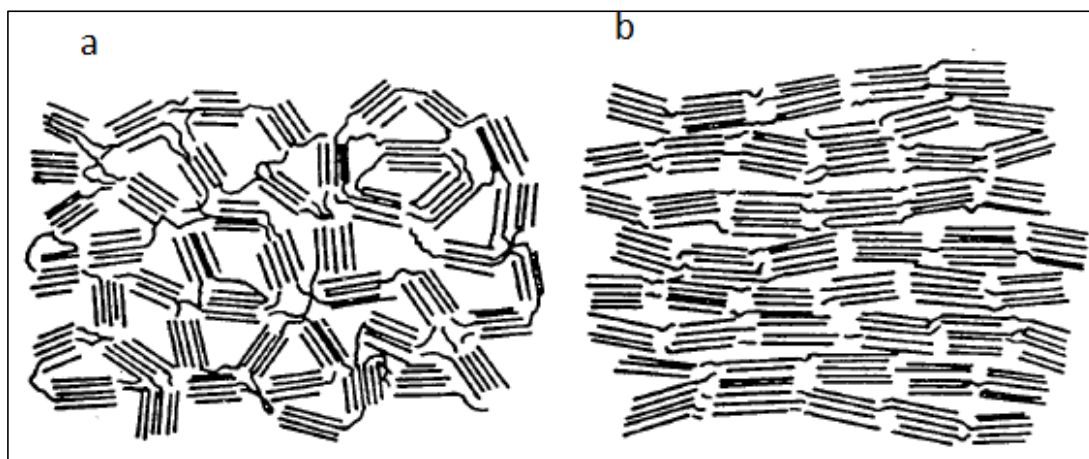


Figure I.5 : Charbon actif (a) non graphitnant et (b)graphitnant

I.2.3. Morphologie du charbon actif

Les charbons actifs existent sous plusieurs formes. Le classement en général se fait à partir de la taille et de la forme de leurs particules. Dans le cas le plus commun, la particule peut se présenter sous forme de poudre ou de grain [21].

I.2.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, la majorité de ces particules de diamètre comprise entre 1 et 100 μm figure I.6. Caractérisée par une large surface externe, faible profondeur de diffusion et une grande vitesse d'adsorption.



Figure I.6 : Charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre généralement utilisé pour le traitement d'effluents liquides en combinaison avec un traitement de clarification, continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Son inconvénient principal est en fait sa récupération et régénération

I.2.3.2. Charbon actif granulé (CAG)

Le charbon actif peut-être fabriqué sous forme de grains formés ou extrudée de taille supérieure à 1 mm (figure I.7). Il est caractérisé par une faible surface externe et grande surface interne. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ainsi la cinétique d'adsorption est beaucoup plus lente que dans le cas d'un charbon actif en poudre



Figure I.7 : Charbon actif granulé.

I.2.4. Nature chimique de la surface d'un charbon activé

Durant l'activation du précurseur on introduit différents groupements fonctionnels à caractère acides, basiques ou neutres à la surface de charbon actif. Ces groupes dépendent principalement du mode d'activation et la composition primaire du précurseur.

Les groupements acides présentés à la surface de charbon actif peuvent être des fonctions carboxyliques, carbonyles, phénoliques et lactoniques. Pendant leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air et des éléments tels que l'hydrogène et l'oxygène peuvent être aussi fixé sen surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées et hydrogénés [22].

La plupart des groupements basiques du charbon actif sont obtenus par gazéification des surfaces acides à des températures entre 800-1000°C suivie par refroidissement sous atmosphère inerte et en les exposant à l'oxygène à température ambiante d'où l'apparition des groupements basiques tels que NH ou NH₂ [23,24].

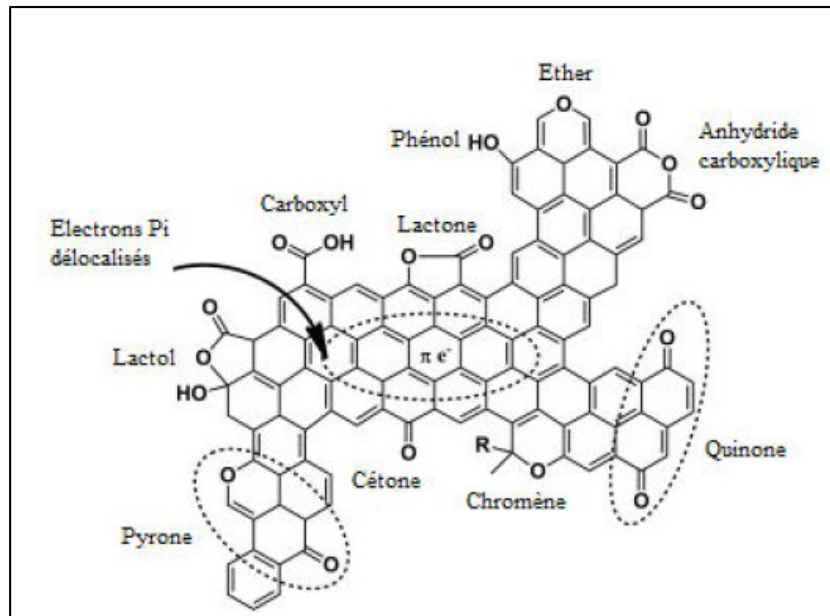


Figure I. 8 : Les groupements fonctionnels à la surface d'un charbon actif.

La caractérisation de la surface d'un charbon actif est indispensable pour mieux comprendre le phénomène de l'adsorption des polluants à la surface. Plusieurs méthodes sont disponibles pour connaître le caractère acide ou basique d'une surface de charbon actif telles que : la méthode de Boehm [25], le pH de charge nulle (pH_{zpc}) et l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).

I.2.5. Production et activation du charbon

Certains paramètres tels que la porosité, la forme, la taille et le volume des pores dépendent de la nature du matériau de base (charbon, bois, coque...) et du procédé de fabrication qui peuvent être adaptés lors de la préparation. Le processus d'activation est un procédé qui fait intervenir des agents oxydants tels que les acides et les bases.

En général, le charbon actif est préparé par deux voies soit l'activation chimique soit l'activation physique

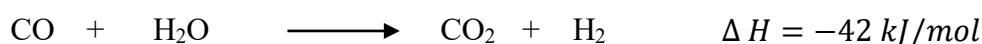
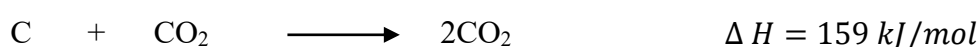
I.2.5.1. Activation chimique

L'activation chimique est réalisée de préférence lorsque les matières premières utilisées sont à base de bois. Le matériau brut mélangé à la solution d'agent d'activation concentrée entraîne la dégradation du matériau cellulosique. Les agents d'activation les plus couramment utilisés sont l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et le chlorure de zinc entre autres [26]. La

matière imprégnée de produits chimiques est ensuite pyrolysée à des températures variantes entre 400 et 600° C en l'absence d'air [27]. Le produit obtenu est ensuite refroidi et lavé afin d'éliminer tout agent d'activation en excès.

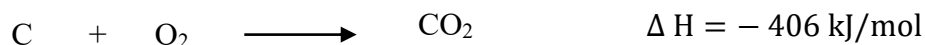
1.2.5.2. Activation physique

L'activation physique est effectuée à des températures comprises entre 800 et 1100 ° C, en utilisant des gaz oxydants tels que la vapeur, le dioxyde de carbone ou l'air. L'oxygène actif réagissant avec des portions du squelette carboné pour produire du CO et du CO₂ appelé gazéification. Le degré ou l'étendue de la gazéification dépend des gaz oxydants et des températures d'activation. La gazéification du matériau carbonisé avec de la vapeur et du dioxyde de carbone apparaît dans les réactions suivantes [28] :



Les enthalpies de ces réactions montrent que l'activation avec H₂O nécessite une température plus élevée. De plus, les réactions H₂ et CO peuvent retarder les réactions car ces molécules peuvent être adsorbées sur les centres actifs situés à la surface du carbone, ce qui réduit la vitesse des réactions [30,36].

En cas d'activation avec l'oxygène, des réactions exothermiques et de brûlures excessives sont impliqués, rendant la réaction difficile à contrôler. Les produits formés à partir de cette méthode ne sont pas uniformes car les réactions sont très agressives. La gazéification se produit dans les pores et à la surface, entraînant une perte de poids excessive. Par conséquent, cette méthode n'est pas couramment utilisée [30,36].



1.2.6. Propriétés d'adsorption du charbon actif

Il est généralement admis que le charbon actif doit ses propriétés d'adsorption principalement à sa grande surface interne des pores, ainsi qu'à sa de la surface externe. La taille des pores développée lors de l'activation a donc un impact important et peut influencer le mécanisme d'adsorption parce que les pores agissent comme un écran. Cet écran empêche

Chapitre I : Synthèse bibliographique

l'adsorption des molécules de grande taille, mais favorise l'adsorption d'un adsorbat qui s'ajuste parfaitement dans les pores, permettant un maximum de contacts avec la molécule adsorbée et maximisant ainsi : ΔH tel que défini dans l'équation.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (I.1)$$

ΔH : L'enthalpie libre échangée

ΔG : L'Energie libre échangée

ΔS : L'entropie échangée

T: température (K)

La figure I.9 tente d'illustrer ce concept. Dans le cas où deux molécules d'adsorbat dans un solvant, se font concurrence pour la surface ou les sites d'adsorbant. La surface externe ne peut fournir qu'un certain accès aux pores intérieurs et il est probable que le rôle principal des oxydes de surface est de conférer un caractère hydrophile au squelette carboné à prédominance hydrophobe. Cela expliquerait l'affinité du charbon actif pour de nombreuses espèces organiques et inorganiques polaires et non polaires

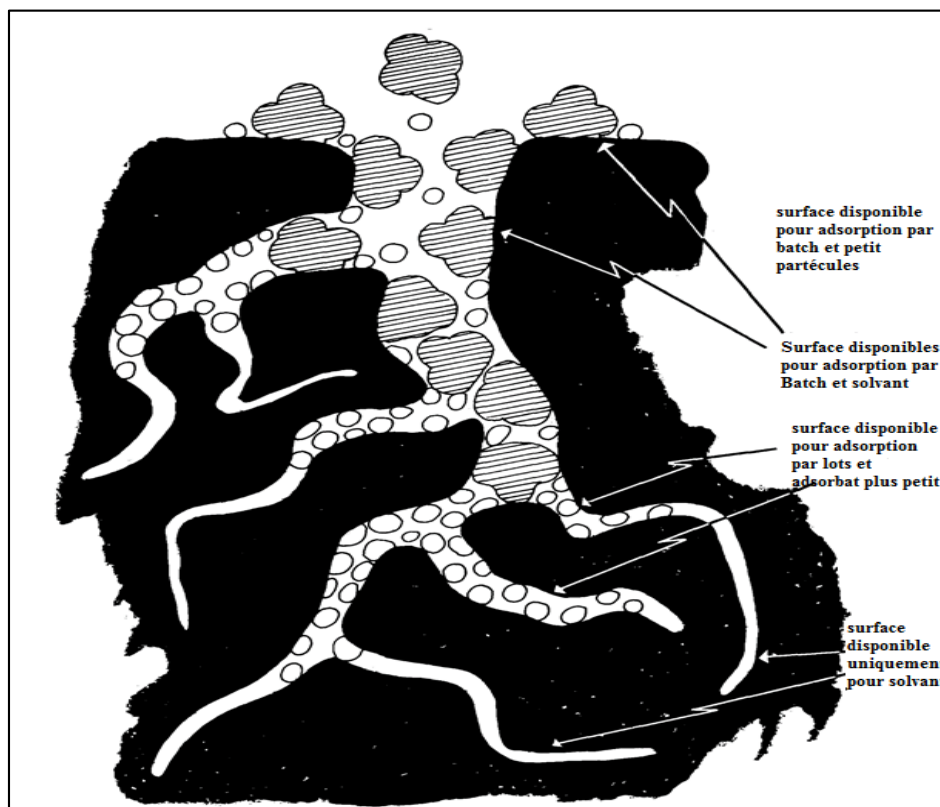


Figure I. 9 : Surface de charbon actif.

1.2.7. Applications du charbon actif

La grande surface interne et la porosité des charbons actifs permettent d'adsorber divers polluants ; par conséquent, ils peuvent être utilisés dans diverses applications. Dans l'industrie, ils sont généralement utilisés pour la purification dans les raffineries et comme catalyseur. Plus précisément, ils sont utilisés dans la production d'eau de haute pureté, le traitement des eaux usées industrielles et domestiques, la filtration d'eau municipale, la récupération de solvants et à l'élimination des polluants organiques de l'eau de boisson, bien qu'il puisse également servir à l'affinement de l'odeur, du goût et de la couleur comme elle est indiquée dans le tableau suivant (tableau I.2).

Une application industrielle majeure implique l'utilisation du charbon actif dans le domaine de la finition des métaux. Il est très largement utilisé pour la purification de solutions de galvanisation. Il représente l'une des principales techniques de purification pour l'élimination des impuretés organiques des solutions de nickelage. Une variété de produits chimiques organiques sont ajoutés aux solutions de placage pour améliorer la qualité de leurs dépôts et des propriétés telles que la brillance, la douceur, la ductilité, etc. produits en solution. Leur accumulation excessive peut nuire et affecter la qualité du placage et les propriétés physiques du métal déposé. Le traitement au charbon actif élimine ces impuretés et rétablit les performances du placage au niveau souhaité.

En environnement, l'adsorption par le charbon actif sur le terrain a de nombreuses applications dans l'élimination des polluants des flux d'air ou d'eau, aussi bien dans les processus industriels tels que le nettoyage des déversements, la dépollution des eaux souterraines, la filtration de l'eau potable, la purification de l'air, la capture de composés organiques volatils de la peinture, le nettoyage à sec, les opérations de distribution d'essence et d'autres processus

Tableau I.2 : Adsorption de quelques polluants sur charbon actif

Adsorbant	Polluant	Q_{max} (mg g ⁻¹)	Références
Bioadsorbant <i>Cucumeropsis Mannii Naudin</i>	Bleu de Méthylène	89,41	[23]
Noyaux d'olive	Bleu de Méthylène	107,00	[30]
Bioadsorbant <i>Eucalyptus Globulus</i>	Bleu de Méthylène	250,00	[31]
Charbon actif à base de bambou	Bleu de méthylène	452,00	[32]
Charbon actif à base de sciure de rotin	Bleu de méthylène	294.14	[33]
Eucalyptus globulus	Nylosane rouge	83,33	[34]

I.3. Alginate de sodium

Les alginates sont une famille de polysaccharides anioniques hydrophiles naturels présents dans les algues brunes, contenant jusqu'à 40% en poids de matière sèche (l'algue contient d'autres polymères ioniques tels que le fucoïdane). Ils se présentent principalement dans la matrice intercellulaire sous forme de gel de sodium, de magnésium, de calcium et de strontium, Les proportions relatives de ces ions étant déterminées par une réaction d'équilibre d'échange avec l'eau de mer. Leur fonction principale est squelettique, donnant force et souplesse au tissu algal. Ces polymères ont trouvé une grande utilisation industrielle en raison de leur capacité à former un gel avec des cations divalents tels que Ca²⁺ et Sr²⁺.

Un procédé d'extraction d'alginates a été breveté à l'origine par Stanford en 1881. Cependant, les premiers produits issus du procédé de Stanford étaient très bruts. La société Kelco (San Diego-USA) a semblé être la première à produire et à commercialiser des alginates de sodium purs dans les années 1920. Actuellement, environ 15 000 tonnes d'alginates sont traitées à partir de 400 000 tonnes d'algues [35]. La plupart des alginates sont extraits de seulement trois espèces (*Macrocystis*, *Laminaria* et *Ascophyllum*). Parmi d'autres espèces utilisées pour produire des alginates, figurent *Ascophyllum Nodosum*, *Eclonia Maxima*, *Lessonia Nigrescense*, *Durvillea Antarcitica* et *Sargassum Spp* [36]. Dépendant du coût de la matière première et de sa teneur en alginate, le type d'alginate contenu dans l'algue, peut être choisi car la structure de l'alginate détermine ses performances. Alors que les algues sont la principale

source d'alginate, plusieurs sources microbiennes ont également été découvertes, telles que *l'Azotobacter vinelandii* et la *Pseudomonas aeruginosa* [37].

I.3.1. Structure des alginate

Les alginate sont les sels de l'acide alginique, les plus courants étant l'alginate de sodium et l'alginate de calcium. Les alginate sont une famille de copolymères binaires non ramifiés, l'acide mannuronique 0-D (M) et l'acide α -L-guluronique (G), liés ensemble par des liaisons glycosidiques respectivement -0, 1,4 et -ex, 1,4. Les blocs M et G sont illustrés à la figure I.10.

Les deux monomères sont disposés en blocs homopolymères (blocs M et blocs G) ainsi qu'en blocs MG alternés. Les alginate n'ont pas d'unité à répétition régulière. Leur composition et leur séquence varient considérablement, en fonction de l'organisme et du tissu sur lesquels ils ont été isolés [37-39]. L'alginate est caractérisé en tant qu'acide uronique dans lequel un groupe hydroxyle primaire (-OH) sur le carbone six (C6) est oxydé, formant un groupe carboxyle (-COO-). La protonation et la déprotonation du groupe carboxyle dépendent directement de la constante de dissociation (pKa), qui est respectivement de 3,38 et 3,65 pour les monomères M et G. La solubilité est influencée par le pH, l'alginate étant insoluble dans les solutions à pH bas en dessous de pKa en raison de la protonation du groupe carboxyle [40,41].

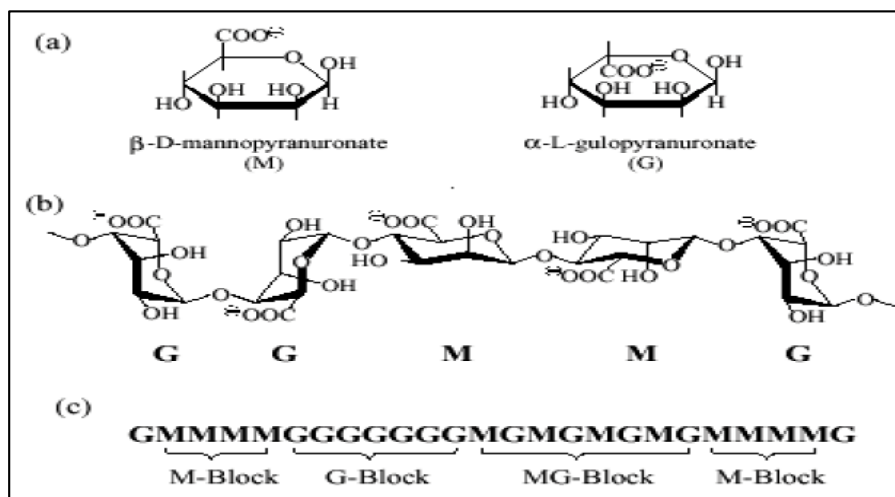


Figure I.10 : Structure de l'alginate : Structure des monomères blocs M et G, (b) conformations de la chaîne (c) chaîne schématique séquence avec des blocs-segments [39].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.3 : Profil des blocs M- et G- pour différentes espèces d'algues.

Espèce d'algue	% MM	% MG et GM	% GG
Laminaria Hyperborea (feuille)	36	38	26
Laminaria Digitata	43	32	25
Laminaria Japonica	48	36	16
Durvillaea Anterctica	56	26	18
Ectonia Maxima	38	34	16
Macrocystis Pyrifera	38	46	16
Ascophyllum Nodosum	44	40	16
Lessonianigrecens	40	38	22
Lessonia Trabeculata	25	26	49

I.3.2. Solubilité des alginates

Les constantes de dissociation des acides carboxyliques présents dans les monomères M et G ont été déterminées : 3,38 et 3,65 respectivement. Les mêmes valeurs de pK_a ont été déterminées pour les polymères. Pour des valeurs de pH inférieures au pK_a , les fonctions carboxyliques seront protonées, et dissociées dans le cas contraire. L'acide alginique moléculaire n'est pas soluble dans l'eau mais par contre sa solubilité dépendra du type de sel formé (sodium, ammonium, potassium ou d'autres métaux alcalins). Les formes dissociées se dissolvent parfaitement en solution aqueuse en donnant des solutions de haute viscosité. Le paramètre essentiel qui détermine et limite la solubilité des alginates dans l'eau est le pH du solvant, avec la présence de charges électrostatiques dans les résidus d'acide uronique. Les solutions d'alginates précipitent au contact des solvants organiques polaires comme les alcools et les cétones. Par contre, l'alginate glycol est soluble dans l'alcool.

I.3.3. Propriétés gélifiantes

Dans la plupart des applications alginates naturels sont souvent intégrés dans des structures de réseau plus vastes et se trouvent principalement en tant que substance de gel dans la matrice extracellulaire (phénomène de gélification), un gel est un réseau tridimensionnel de molécules qui sont maintenues ensemble par zones de jonction entraînant les médias solubles et aqueux à ressembler à un solide. Gélification dans les alginates sont présents en présence de la plupart des cations de métaux divalents (sauf Mg^{+2}).

- **Modèle "boîte à œufs"**

Un modèle communément accepté, dans lequel les ions Ca^{2+} sont les "œufs" de la "boîte à œufs" formée par les acides guloniques. Les ions Ca^{2+} étaient liés aux blocs G jusqu'à saturation des sites disponibles. Ensuite, la liaison par les blocs M s'est poursuivie (au moins au niveau microscopique, et particulièrement lorsque leurs unités voisines étaient des résidus G) jusqu'à ce que la chaîne soit contrainte par le réseau. Ces observations peuvent être expliquées comme suit : La capacité des blocs M et G à former des zones de jonction avec des ions Ca^{2+} diffère. Ils sont tous deux polyanioniques et formeront des liaisons ioniques intermoléculaires avec des cations divalents. Cependant, les blocs G sont également capables de chélater Ca^{2+} en raison de la disposition spatiale (former un site de liaison entre deux blocs G adjacents), créant ainsi un type d'interaction plus fort. Les jonctions dimériques sont formées plutôt que des agrégats. [42-44].

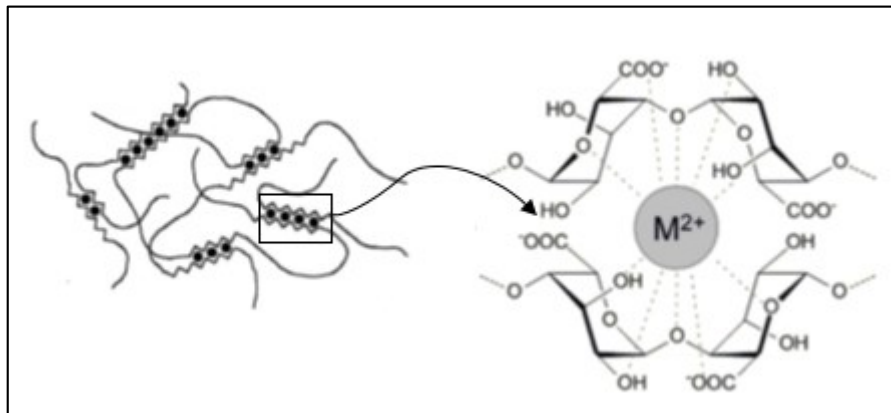


Figure I.11. Modèle de boîte à œufs. [45].

I.3.4. Technologies de gélification

Contrairement à la plupart des polysaccharides gélifiants, les gels d'alginate présentent la particularité d'être durcis à froid. En principe, cela implique que les gels d'alginate soient fixés plus ou moins indépendamment de la température. La cinétique du processus de gélification peut cependant être fortement modifiée par un changement de température. Les propriétés du gel final changeront également si la gélification se produit à différentes températures [46]. Un traitement thermique prolongé à pH faible ou élevé peut ainsi déstabiliser le gel. En règle générale, l'application des gels d'alginate consiste en deux étapes avec des critères d'optimisation différents. Premièrement, la cinétique de gélification doit être prise en compte et optimisée par rapport au processus de fabrication. Étant donné que la gélification de l'alginate

ne peut pas être facilement contrôlée par la température, l'importance des autres paramètres doit être évaluée.

Les facteurs les plus importants seraient la concentration d'alginate, la composition chimique et la séquence, le rapport entre les ions gélifiants et non gélifiants est la présence d'agents complexant. Il est également important de garder à l'esprit que l'alginate est un poly-électrolyte, ce qui implique que dans des conditions favorables, les alginates peuvent interagir électrostatiquement avec d'autres polymères chargés (par exemple des protéines) dans des systèmes mixtes, ce qui entraîne une transition de phase ou une augmentation de la viscosité. Ces types d'interactions peuvent être utilisés pour stabiliser et augmenter les propriétés mécaniques, par exemple, de certains aliments restructurés. Dans les études portant sur la gélification de la sérumalbumine bovine (BSA) et de l'alginate sur les formes sodique et calcique, une augmentation considérable du module de Young a été observée dans une certaine plage de pH et de force ionique [47,48]. Ces résultats suggèrent que les interactions électrostatiques sont le principal facteur déterminant force pour les effets de renforcement observés. D'autre part, si le but est d'éviter de telles interactions électrostatiques, le mélange d'alginate et de protéines devrait avoir lieu à un pH relativement élevé, où la plupart des protéines ont une charge négative nette. Deuxièmement, les propriétés du gel obtenu doivent être optimisées par rapport aux spécifications souhaitées du produit. Cela inclut des paramètres tels que le module, l'élasticité et la fragilité.

I.3.5. Liaison sélective aux ions

Les propriétés de liaison des ions des alginates constituent la base de leurs propriétés gélifiantes. Les alginates présentent des propriétés de liaison aux ions caractéristiques en ce que leur affinité pour les cations multivalents dépend de leur composition. Les affinités caractéristiques sont une propriété exclusive du polyguluronate, le polymannuronate est presque sans sélectivité. L'affinité des alginates pour les métaux alcalino-terreux augmente dans l'ordre $Mg < Ca < Sr < Ba$, une propriété unique pour les alginates par rapport aux autres polyanions. Le seul polyanion ressemblant à des alginates de cette manière est l'acide pectique, dont l'affinité suit le schéma $Mg < Ca < Sr < Ba$. Des expériences impliquant la dialyse à l'équilibre d'alginate, la sélectivité pour les métaux alcalino-terreux et les éléments de transition augmentait nettement avec l'augmentation de la teneur en résidus de α -L-guluronate dans les chaînes et que le polymannuronate bloquait et alternait étaient presque sans sélectivité [49,50].

La haute sélectivité entre des ions aussi similaires que ceux des métaux alcalino-terreux indique que le mode de liaison ne peut pas être uniquement dû à une interaction électrostatique non spécifique, mais que certaines chélation causées par des caractéristiques structurales dans les blocs G doivent être responsables de la sélectivité. Cette propriété caractéristique a finalement été expliquée par le modèle dit de "boîte à œufs", basé sur les conformations de liaison des résidus de guluronate. Bien que d'autres arrangements stériques plus précis aient été suggérés, étayés par la diffraction X ray et la spectroscopie RMN, le modèle simple « boîte à œufs » persiste, car il peut être considéré comme une compréhension intuitive de la liaison aux ions caractéristique du type chélate. Propriétés des alginates. La simple dimérisation dans le modèle de la « boîte à œufs » est toutefois à l'étude. Ceci est en partie basé sur des données de diffusion de rayons X à petit angle sur des gels d'alginate suggérant une association latérale bien au-delà d'une pure dimérisation avec l'augmentation des teneurs en $[Ca^{2+}]$ et en G de l'alginate, et en partie du fait que le G- isolé et purifié les blocs peuvent agir en tant que modulateurs de gélification lorsqu'ils sont mélangés à un alginate gélifiant [51].

I.4. L'encapsulation

Historiquement, la première application de l'encapsulation a été le papier autocopiant. La commercialisation de ce produit a débuté en 1968 aux Etats-Unis avec 110 000 tonnes de microcapsules utilisées pour cette application. Ces papiers chimiques sont encore employés pour toutes sortes de formulaires commerciaux à pages multiples. Depuis le milieu des années 80, la communication olfactive s'est développée ; où sont apparus des encarts parfumés dans les magazines pour faire connaître un parfum, un savon, un adoucissant pour le linge, ou un produit détergent. La plupart de ces publicités sont réalisées avec des encres contenant des microcapsules enfermant le parfum et permettant sa libération sous contrainte [52].

I.4.1. Définition

L'encapsulation est une science multidisciplinaire qui est en constante évolution. De nos jours, les capsules doivent être de plus en plus performantes et originales, que cela soit pour leur conception mais aussi pour leur mode de libération, l'encapsulation peut être définie par le piégeage ou l'inclusion d'un composé ou d'un système au sein d'un matériau en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structuration et sa fonctionnalisation [53.55].



Figure I.12 : Echantillons produits par différentes technologies d'encapsulation

Les microparticules sont des dispersions particulières ou des particules solides distinguées sur la base de leur structure interne en deux micromorphologies générales : microcapsules et microsphères

- *les microsphères* : Sont des réseaux matriciels de matériau enrobant dans lequel se trouve dispersé ou dissout le principe actif.

- *les microcapsules* : Sont des systèmes dits « réservoirs » constitués d'un cœur de principe actif entouré d'une membrane de matériau enrobant.

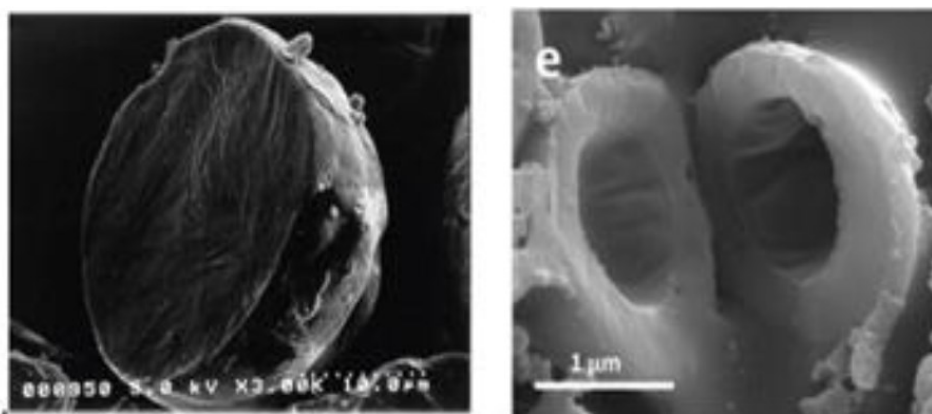


Figure I.13 : Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage représentant des coupes de : à gauche microsphère, à droite ; microcapsule [53]

I.4.2. Les procédés d'encapsulation

Des nombreuses techniques d'encapsulation sont développées, elles peuvent être classées suivant plusieurs critères [56] :

- La taille des particules obtenues,

- L'emploi ou non de solvant
- La nature du polymère enrobant
- La nature du milieu dispersant

I.4.2.1. Procédés mécaniques

Le matériau carapacé par ce procédé est déposé 'mécaniquement' sur le matériau cœur. Ces procédés regroupent l'utilisation de techniques de pulvérisation, de formation de gouttes et d'extrusion.

I.4.2.2. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques se basent sur la variation de solubilité et des conditions de précipitation du matériau enrobant. Ce phénomène intervient lors de la variation des conditions expérimentales.

I.4.2.3. Procédés chimiques

Ces procédés se basent sur la formation *in situ* du matériau enrobant, par des réactions de polymérisation radicalaire ou de polycondensation.

Tableau I.4 : Méthodes d'encapsulation [57]

Méthodes d'encapsulation	Gamme de taille de microparticules	
Méthodes chimiques	Polycondensation interfaciale	2 – 2000 μ m
	Polymérisation interfaciale	2 – 2000 μ m
Méthodes mécaniques	Nébulisation /séchage (spray drying)	1 – 200 μ m
	Gélification ou congélation de gouttes (priling)	200 – 800 μ m
	Enrobage en lit fluidisé (spray coating)	35 – 5000 μ m
	Extrusion/Sphéronisation	>200 μ m
Méthodes physico chimiques	Séparation de phase ou coacervation (simple ou complexe)	2 – 1200 μ m
	Evaporation-extraction de solvant	0,5 – 200 μ m

I.4.3. Objectifs de l'encapsulation

En général et afin de synthétiser des microcapsules, trois étapes sont nécessaires

- ✓ Incorporation de l'espèce intéressante dans la matrice, ce qui constituera le cœur de la capsule par solubilisation/dispersion si l'espèce à encapsuler est liquide ou absorption/agglomération si elle est solide.
- ✓ Réalisation d'une dispersion liquide/liquide, liquide/air ou solide/air en fonction de la nature des capsules et du procédé d'encapsulation choisi.
- ✓ Obtention des microcapsules stables par l'un des procédés chimique, physico-chimique ou mécaniques.

I.4.4. Application d'encapsulation

Dans l'industrie, encapsuler est une volonté et un défi permanent que ce soit pour protéger une espèce face à un milieu agressif ou en contrôler la libération dans le temps.

I.4.4.1. L'encapsulation dans l'industrie agroalimentaire

L'encapsulation est un moyen idéal pour masquer les goûts de certaines substances comme les vitamines. Elle peut permettre aussi d'éviter les interactions entre les différents composants d'un complexe alimentaire et de protéger les principes actifs comme les arômes vis-à-vis de l'oxydation et les sels et les sucres vis-à-vis l'humidité. L'utilisation de microcapsules est même envisagée afin de créer de nouveaux produits [56,59].

I.4.4.2. L'encapsulation pour la cosmétique

L'encapsulation et la micro-encapsulations sont de véritables révolutions dans le domaine de la cosmétique : un des objectifs est l'utilisation des microcapsules comme réservoirs pour diverses substances cosmétologiquement actives et susceptibles d'être dégradées trop rapidement dans le milieu continu externe du produit : la vitamine E (action anti-radicalaire), la dihydroxyacétone (action bronzante) [52,60].

I.4.4.3. L'encapsulation dans l'industrie textile

Au début des années 90, d'autres applications commerciales de l'encapsulation sont apparues dans le domaine textile. Les fabricants dans ce domaine montrent un intérêt très important pour la fabrication des tissus avec une odeur persistante ou bien un composant actif cosmétique se déposant sur la peau. D'autres applications de l'encapsulation telles que les

répulsifs pour insectes, les colorants, les vitamines, les antimicrobiens et les matériaux à changement de phase et de couleur [52,58].

I.4.4.4. L'encapsulation dans l'agriculture

Plusieurs vecteurs colloïdaux peuvent véhiculer des insecticides et des pesticides sous forme ultra-dispersées, ce qui permet d'améliorer la pénétration du principe actif et de la protéger vis à vis des dégradations. Ce qui permet de diminuer les quantités de produit utilisées et protéger l'environnement [52,61].

L'encapsulation des microstructures présentent aussi un intérêt réel dans la détoxification d'un milieu : en effet, des substances actives peuvent migrer du milieu continu vers la structure interne de la capsule. Ainsi, un tel matériau apparaît utile pour purifier une eau contenant un résidu toxique, ou encore d'un point de vue médical dans le traitement des overdoses.

I.5. L'Adsorption

L'adsorption est une opération de transfert de masse par laquelle des constituants de la phase liquide sont transférés à la phase solide, ce qui entraîne l'accumulation d'une couche superficielle de molécules de soluté sur l'adsorbant. L'adsorbat est la substance qui est retirée de la phase liquide à l'interface, tandis que l'adsorbant représente la phase solide sur laquelle s'accumule l'adsorbat [62]. Elle repose sur la capacité des matériaux poreux à grandes surfaces à retenir sélectivement les composés à la surface du solide (adsorbant). Il existe deux types d'adsorption : adsorption physique et chimique.

L'adsorption résulte d'un déséquilibre des forces ou d'énergie de surface [63]. Ces forces ne sont que des extensions des forces agissant dans le corps du matériau et sont par conséquent, responsables du phénomène d'adsorption.

I.5.1. Adsorption Physique

L'adsorption physique résulte de la condensation moléculaire dans les capillaires du solide réalisée généralement par les forces de Van der Waals, les interactions dipolaires et la liaison de l'hydrogène. Il n'y a pas d'échange d'électrons entre adsorbant et adsorbat. Comme il n'y a pas d'énergie d'activation nécessaire pour l'adsorption physique, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est très court. L'adsorption physique est un processus non spécifique et réversible.

I.5.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte du lien chimique entre l'adsorbant et la molécule d'adsorbat. Par conséquent, elle est spécifique et irréversible avec modification des propriétés chimiques et électroniques de l'adsorbant. L'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat par des liaisons covalentes est appelée adsorption chimique faible, et celle faite par des liaisons ioniques est appelée adsorption chimique forte.

I.5.3. Mécanismes d'adsorption

Le processus d'adsorption des molécules dans la phase liquide ou gazeuse sur la surface de l'adsorbant est supposé impliquer les étapes suivantes :

1. Transfert de masse des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe vers la particule solide.
2. Les molécules d'adsorbat sont transportées de la surface des particules vers les sites actifs par diffusion dans les pores remplis de liquide et migrent le long de la surface solide des pores.
3. Adsorber les molécules de soluté sur les sites actifs des surfaces intérieures des pores.
4. Une fois la molécule absorbée, elle peut migrer lors de la diffusion superficielle de la surface des pores.

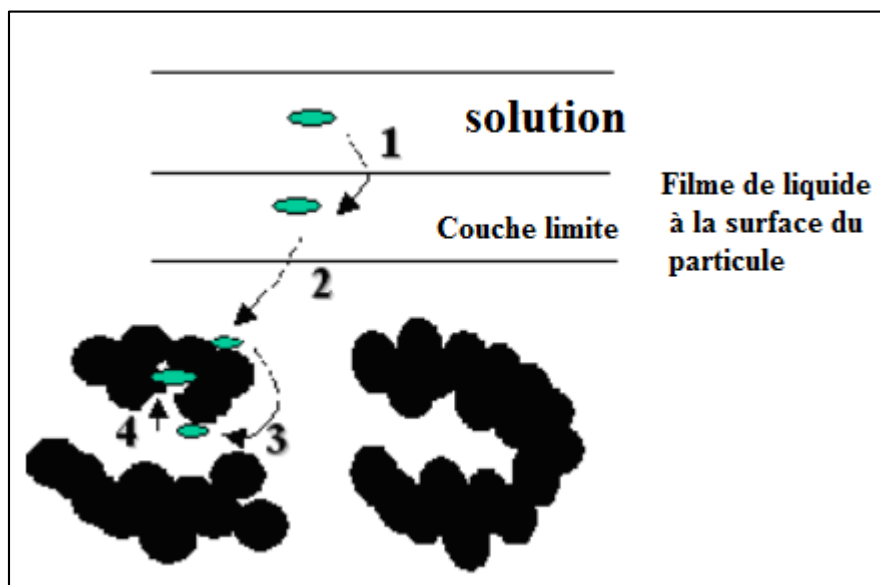


Figure I.14 : Schéma du mécanisme d'adsorption

I.5.4. Adsorption en mode discontinu (batch)

Les modèles d'isothermes d'équilibre d'adsorption sont cruciaux pour l'analyse et la conception du processus d'adsorption. Ces isothermes décrivent la relation entre la quantité de sorbate retenue sur l'adsorbant et celle restant dans la solution à l'équilibre à une température et à un pH donné [64].

Les études en mode batch effectuées au laboratoire sont utiles pour obtenir et fournir des données fondamentales sur la cinétique d'adsorption à l'équilibre pour les adsorbants potentiels. La quantité adsorbée par un adsorbant particulier à l'équilibre dépend de la concentration et de la température et de la nature de l'adsorbat. Lorsque des expériences sont menées à température constante, la fonction résultante est couramment appelée isotherme d'adsorption. Théoriquement, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est atteinte à l'équilibre lorsque le taux d'adsorption est égal au taux de désorption. Différents adsorbants et combinaisons d'adsorbants nécessitent des intervalles de temps différents pour atteindre l'équilibre. L'équation suivante représente la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour un adsorbât particulier à tout moment t .

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (I.2)$$

Où est q_e représente la capacité de la phase adsorbant pour l'adsorbat à l'équilibre (mg adsorbat / g adsorbant), C_0 sa concentration initiale en adsorbat (mg / L), C_e sa concentration à l'équilibre final après adsorption (mg / L), V est le volume de liquide dans le réacteur (L) et m est masse d'adsorbant (g).

Les différents modèles pour décrire les isothermes d'équilibre d'adsorption ont été formulés sur la base de considérations cinétiques et thermodynamiques. Plusieurs isothermes d'équilibre d'adsorption sont présentés, tels que les isothermes linéaire, Redlich Peterson, Myers, Nitta et BET, mais les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont celles d'équilibre d'adsorption les plus couramment utilisées pour décrire le phénomène l'adsorption.

I.5.4.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir décrit l'équilibre entre systèmes à phase aqueuse et solide comme un équilibre chimique réversible entre espèces [65, 66]. L'équation d'adsorption de Langmuir repose sur trois hypothèses principales :

- L'énergie d'adsorption est la même sur tous les sites,
- L'adsorption se fait sur des sites localisés sans interaction entre les molécules adsorbées et
- L'adsorption maximale possible est une monocouche complète. La surface de l'adsorbant (phase solide) est constituée de sites individuels fixés sur lesquels des molécules d'adsorbat (polluant organique) peuvent être liées chimiquement.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (I.4)$$

Pour déterminer les constantes dans ce modèle, plusieurs versions de linéarisation peuvent être utilisées.

La version 1 est représentée par l'équation (I.5) en traçant C_e en fonction de C_e / q_e .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K \cdot q_{max}} \quad (I.5)$$

La version 2 est représentée en traçant $1 / C_e$ en fonction de $1 / q_e$, en fonction de l'équation (I.6) utilisée à faible concentration.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K \cdot q_{max} C_e} \quad (I.6)$$

$$q_e = q_{max} - \frac{1}{K} \frac{q_e}{C_e} \quad (I.7)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K \cdot q_{max} - K \cdot q_e \quad (I.8)$$

I.5.4.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Langmuir implique l'hypothèse que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites de surface et ne dépend pas du degré de couverture. Puisque, en réalité, l'énergie d'adsorption peut varier car les surfaces réelles sont hétérogènes, le modèle d'adsorption de Freundlich tente de prendre en compte ce fait :

$$q = K_f C_e^n \quad (I.9)$$

Où C_e est la concentration d'équilibre en solution, K_f est une constante d'équilibre indicatrice de la force de sorption et n est le degré de non-linéarité (le plus souvent $n < 1$). Une forme linéaire de l'équation de l'isotherme de Freundlich peut être utilisée comme suit :

$$\log(q) = \log K_f + n \log C_e \quad (I.10)$$

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le tracé de $\log(q)$ en fonction de $\log C$, donne une droite d'ordonnée à l'origine $\log K_f$ et une pente n .

Outre ces deux modèles principaux, il existe une vaste gamme de modèles théoriques et de fonctions d'ajustement empiriques disponibles utilisées pour évaluer les isothermes à un seul composant. Quelques exemples sont représentés dans le tableau suivant

Tableau I.5 : Différents isothermes d'adsorption

Isotherme	Equation	Description
Langmuir-Freundlich	$q = q_{max} \frac{(K \cdot C)^y}{1 + (K \cdot C)^y}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur une surface hétérogène)
Brunauer–Emmett–Teller	$q = \frac{q_{max} \cdot K1 \cdot C}{(1 - K2 \cdot C) \cdot (1 + (K1 - K2)C)}$	Décrire l'adsorption multicouche (l'adsorption de molécules à la surface de particules forme une nouvelle couche de surface sur laquelle d'autres molécules peuvent s'adsorber)

I.5.5. Adsorption en mode continu (lit fixe)

Les mécanismes spécifiques d'adsorption dans les systèmes discontinus et continus reposent sur les caractéristiques de diffusion de la solution sur l'adsorbant. Bien que le macro-transport soit responsable du mouvement à travers la longueur du lit, le micro-transport contrôle en fait la sorption en traversant les pores de l'adsorbant. Bien que les systèmes discontinus produisent des informations intéressantes sous la forme d'isothermes de colonnes d'adsorption, dont la conception est illustrée à la figure I.13 simulent de plus près les adsorbants commerciaux et industriels et les systèmes réels. Parmi les différentes conceptions, le lit mobile est difficile à maintenir dans les environnements industriels et pour les grands débits. Les deux choix de lit principaux sont donc un lit fixe et un lit fluidisé. Les avantages d'un système à lit fixe incluent peu d'attention de la part de l'opérateur, peu de fines de concentration, une inspection et un nettoyage faciles pour la régénération de l'adsorbant, et moins de cas de particules d'adsorbant dans l'effluent. Les inconvénients incluent le grand espace physique nécessaire au fonctionnement du lit fixe et de l'investissement en capital plus élevé.

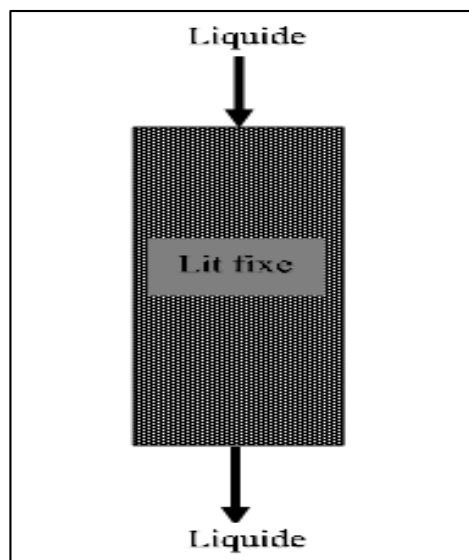


Figure I.15 : Modèles de colonne d'adsorption à lit fixe

La colonne d'adsorption, ou contacteur, élimine les impuretés dans le courant d'alimentation à condition que le temps de contact entre la solution polluée et l'adsorbant soit suffisant. Les adsorbants fournissent des effluents de bonne qualité présentant une faible concentration en composés organiques dissous ou en autres impuretés. La fin du processus d'adsorption est déterminée par le degré de purification élevé atteint et dépend de la saturation de l'adsorbant, du coût et de l'évaluation environnementale de la pureté. La pureté d'une substance est surveillée à l'aide d'une courbe de rupture qui estime le temps requis avant que la capacité de sorption du lit d'absorbant soit atteinte, c'est-à-dire la durée de vie d'un adsorbant au lit. Au début du flux d'une colonne de descente, une zone de transfert de masse est représentée par la figure I.14 dans la partie supérieure du lit

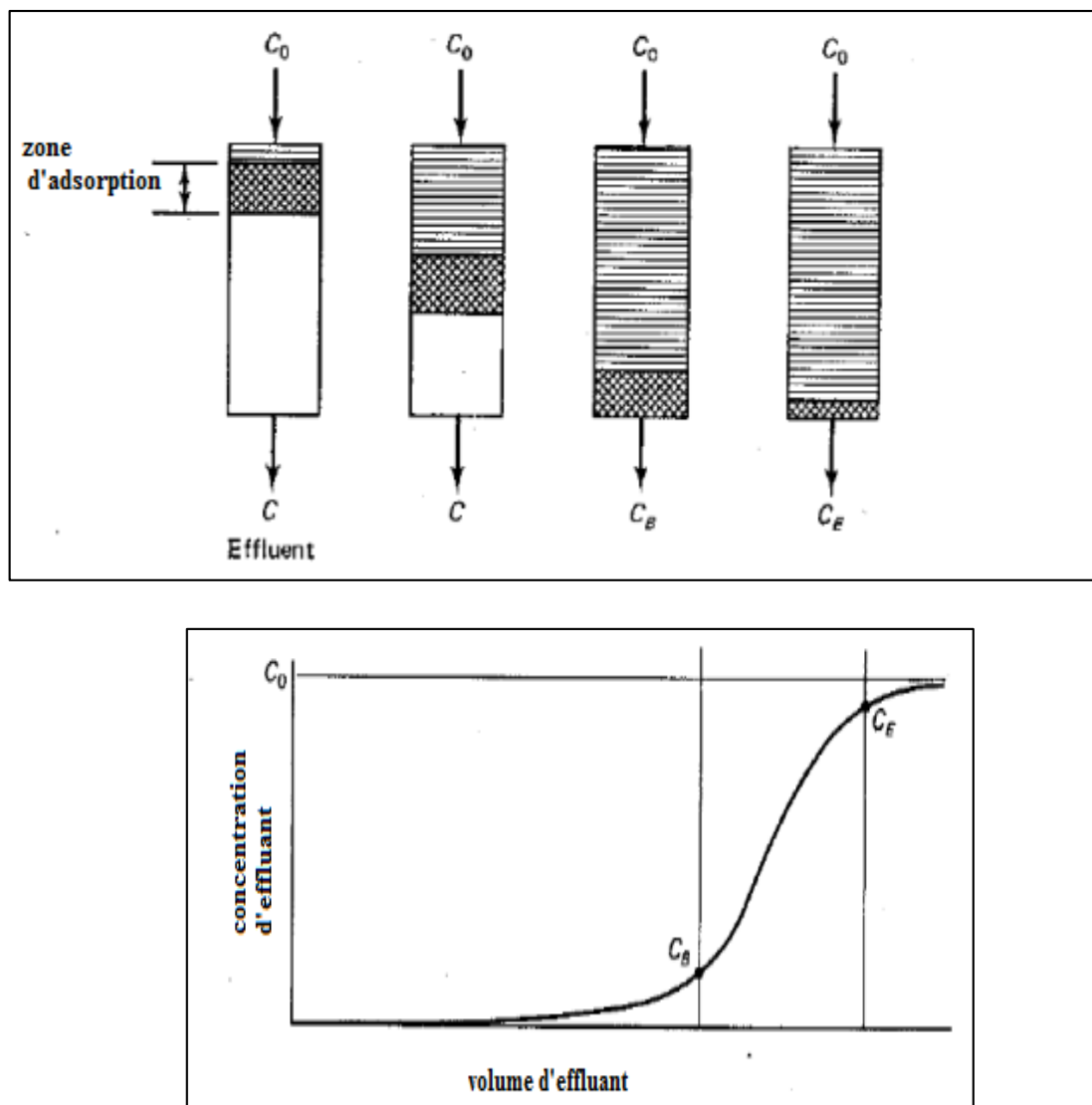


Figure I.16 : Colonne d'adsorption illustrant la zone de transfert de masse (MTZ).

Comme le montre la figure I.16, la zone de transfert de masse, ou zone d'adsorption, se déplace dans la longueur du lit lorsque le soluté s'adsorbe sur l'adsorbant et que l'adsorbant supérieur devient saturé tandis que la zone de transfert de masse se déplace dans la colonne. La concentration de sortie est très faible comparée à la concentration de la solution dans l'alimentation. Lorsque la zone de transfert de masse atteint le bas de la colonne, représentée par le point de percé dans une courbe de percé, la concentration en effluent augmente rapidement jusqu'à la concentration en charge car tout l'adsorbant est saturé.

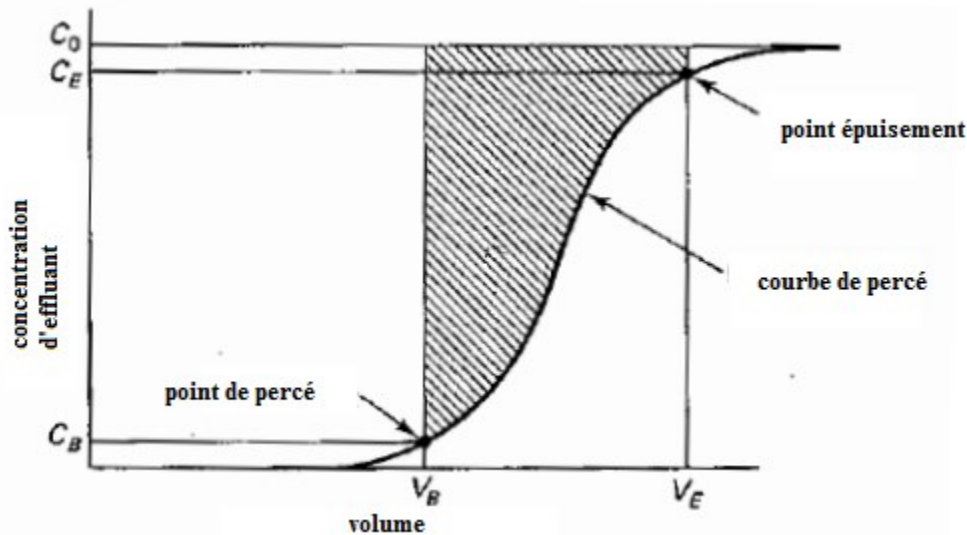


Figure I.17 : Courbe de percé

La forme de la courbe de percé dépend de plusieurs paramètres, notamment la concentration de charge, le débit de charge, la taille, la forme et le type d'adsorbant, ainsi que la température ou la pression du système. Par exemple, la courbe, comme indiqué dans la figure I.17, devient moins raide à mesure que les taux de transfert de masse diminuent, ou deviennent plus courts avec des zones de surface réduites. Lorsque le débit d'alimentation est élevé, l'adsorbant quitte la colonne avant que l'équilibre ne soit possible de se produire, ce qui devrait démontrer un temps plus court nécessaire pour la percée. De plus, à forte concentration dans l'alimentation, une courbe de percé abrupte est attendue car il existe un flux de masse inférieur du volume à la surface de la particule.

L'adsorption dynamique se produit généralement dans un système ouvert où la solution d'adsorbant traverse en permanence une colonne garnie d'adsorbant. Pour l'adsorption sur colonne, comment déterminer la courbe de percé est une question très importante car elle fournit les informations de base pour la conception d'un système d'adsorption sur colonne. Sans les informations de la courbe de percé, il est impossible de déterminer une échelle rationnelle d'une adsorption sur colonne pour une application pratique. Il existe deux approches largement utilisées pour obtenir la courbe de percé d'un système d'adsorption donné : l'expérimentation directe ou la modélisation mathématique.

La méthode expérimentale pourrait fournir une courbe de percée directe et concise d'un système donné. Cependant, il s'agit généralement d'un procédé peu rentable, long et

économique, en particulier pour des traces de contaminants et un long temps de séjour. Cela dépend aussi de beaucoup des conditions expérimentales,

Comparativement, la modélisation mathématique est simple et facilement réalisée sans appareil expérimental nécessaire, ce qui a suscité un intérêt croissant durant les dernières décennies.

I.5.6. Modèle d'adsorption sur colonne à lit fixe

La performance d'une colonne à lit fixe est décrite à travers le concept de courbe de percée. Le temps d'apparition de la percée et sa forme sont des caractéristiques très importantes pour déterminer le fonctionnement et la réponse dynamique d'une colonne à adsorption. Le comportement de charge d'un effluent à adsorber dans un lit fixe est généralement exprimé en termes de C_t / C_0 en fonction du temps t ou du volume V de l'effluent pour une hauteur Z de lit donnée, donnant une courbe de percée.

Actuellement, divers modèles mathématiques ont été utilisés pour décrire et prévoir les courbes de percée d'un système d'adsorption sur colonne en phase liquide ou gazeuse pour décrire le comportement de la colonne de lit fixe pour des applications à l'échelle industrielle.

a. Modèle de BSDT

Le BDST est un modèle permettant de prédire la relation entre la hauteur de lit Z et le temps de service t . Ce modèle stipule que la hauteur du lit et la durée de service d'une colonne sont linéaires. Ce modèle a été élaboré en partant de l'hypothèse de la diffusion intra-articulaire et la résistance au transfert de masse externe qui sont négligeables et que l'adsorbat est directement adsorbé sur la surface de l'adsorbant [67]. Ce modèle n'est utilisé que pour la description de la partie initiale de la courbe de rupture, c'est-à-dire jusqu'au point de rupture ou 10 à 50% des points de saturation. Ce modèle était axé sur l'estimation de paramètres caractéristiques tels que la capacité maximale d'adsorption et la constante cinétique. Ce modèle a été développé par Bohart et Adams et est représenté par l'équation suivante :

$$\ln \frac{C_0}{C_B} = \ln \left(\exp \left(\frac{K \cdot Z \cdot N_0}{V} \right) - 1 \right) - K \cdot C_0 \cdot t \quad (\text{I.11})$$

Une relation linéaire entre la hauteur du lit et le temps de service est donné par :

$$t = \frac{N_0}{V \cdot C_0} Z \frac{1}{K \cdot C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_B} - 1 \right) \quad (\text{I.12})$$

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Où C_0 est la concentration initiale de soluté (mg L^{-1}), C_B la concentration souhaitée de soluté à la percée (mg L^{-1}), K le taux d'adsorption constant ($\text{L}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{h}$), N_0 la capacité d'adsorption (mg L^{-1}), Z la hauteur du lit de la colonne (cm), v la vitesse d'écoulement linéaire de l'alimentation au lit (cm h^{-1}), t le temps de service de la colonne.

L'équation précédente peut être réécrite sous la forme linéaire :

$$t = a Z + b \quad \text{I.13}$$

Où (a) est la pente de la ligne BDST et (b) l'intersection de cette équation représentée comme suite

$$a = a_1 \frac{N_0}{v.C_0} \quad \text{I.14}$$

$$b = \frac{1}{K.C_0} \text{Ln} \left(\frac{C_0}{C_B} - 1 \right) \quad \text{I.15}$$

Ainsi, les valeurs de N_0 et K peuvent être évaluées à partir de la pente (a) et de l'intersection (b) du graphique de t en fonction de Z , respectivement. La profondeur critique du lit (Z_0) est la profondeur théorique de l'adsorbant suffisante pour garantir que la concentration du soluté à la sortie ne dépasse pas la valeur de la concentration de rupture (C_B) à l'instant $t = 0$. Z_0 peut être calculé par l'équation suivante :

$$Z_0 = \frac{1}{K.C_0} \text{Ln} \left(\frac{C_0}{C_B} - 1 \right) \quad \text{I.16}$$

Le modèle BDST peut être étendu pour la prédiction d'une pente du modèle à d'autres débits. Lorsque le débit passe de Q à une nouvelle valeur Q_0 , la nouvelle valeur de la pente (a_1) est obtenue par

$$a_1 = \frac{a.Q}{Q_1} \quad \text{I.17}$$

Toutefois, l'interception reste inchangée car elle dépend de la concentration du soluté à l'entrée C_0 .

b. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est l'un des modèles les plus généraux et les plus largement utilisés pour décrire le comportement du processus de sorption dans les colonnes à lit fixe. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que le processus suit la cinétique de sorption-désorption de Langmuir

Chapitre I : Synthèse bibliographique

sans dispersion axiale [68]. Sa principale limitation réside dans le fait que sa dérivation est basée sur la cinétique du second ordre et considère que la sorption n'est pas limitée par la réaction chimique mais contrôlée par le transfert de masse à l'interface [69]. Cet écart peut entraîner des erreurs lorsque cette méthode est utilisée pour modéliser les processus de sorption dans des conditions spécifiques. Le modèle a la forme suivante :

$$\frac{C_0}{C_B} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}(q \cdot m - C_0 \cdot V)}{Q}\right)} \quad (I.18)$$

$$\frac{C_0}{C_B} = \frac{1}{1 + \exp\left(K_{Th}\left(\frac{q \cdot m}{Q} - C_0 \cdot t\right)\right)} \quad (I.18)$$

Il peut être réécrit comme

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_B} - 1\right) = K_{Th}\left(\frac{q \cdot m}{Q} - C_0 \cdot t\right) \quad (I.20)$$

Ceci est sous la forme de

$$y = b - a \cdot t \quad (I.21)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = K_{Th} \frac{q \cdot m}{Q} - K_{Th} C_0 \cdot t \quad (I.22)$$

Ayant une pente égale à $(a = K_{Th} C_0 \cdot t)$, et une interception égale à $(b = K_{Th} \frac{q \cdot m}{Q})$ où C_t et C_0 sont les concentrations dans l'effluent initiale en (mg L^{-1}) respectivement, K_{Th} est la constante de la vitesse de Thomas $(\text{L} \cdot \text{min} \cdot \text{mg}^{-1})$, q_m la capacité maximale d'adsorption $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$, m est la masse de l'adsorbant (g) , V est le volume d'effluent (ml) et (Q) est le débit $(\text{ml} \cdot \text{min}^{-1})$. Les constantes K_{Th} et q peuvent être déterminées à partir du tracé de $\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - 1\right)$ en fonction de t

c. Modèle de Yoon - Nelson

Ce modèle est mathématiquement équivalent au modèle de Thomas et a également été appliqué à une gamme de concentrations dans les effluents entre le moment de transition et le temps de saturation de la colonne [70-72]. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que le taux de diminution de la probabilité d'adsorption pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la probabilité d'adsorption d'adsorbat et à la probabilité de rupture d'adsorbat sur l'adsorbant. La forme linéaire de l'équation de Yoon-Nelson concernant un système mono composant est exprimé comme suit :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN} \cdot t - \tau \cdot K_{YN} \quad (I.23)$$

Où K_{YN} est la constante de vitesse de Yoon – Nelson ; τ est le temps requis pour une percée de 50% de sorbate et t est le temps de percée. Les paramètres τ et K_{YN} peuvent être déterminés à partir du graphe de $\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right)$ en fonction du temps (t). La dérivation de l'équation précédente reposait sur la définition selon laquelle une percée de 50% se produit à $t = \tau$. Ainsi, le lit de sorption doit être complètement saturé à $t = 2\tau$. En raison de la nature symétrique des courbes de percé selon le modèle de Yoon-Nelson, la montée de l'effluent adsorbée dans le lit fixe représente la moitié d'effluent total entrant dans le lit de sorption au cours de la période de 2τ . Par conséquent, l'équation suivante peut être obtenue pour un lit fixe :

$$q_{YN} = \frac{q_{tout}}{m} = \frac{\frac{1}{2}C_0 \frac{Q}{100} \cdot 2 \cdot \tau}{m} = \frac{C_0 Q \tau}{100} \quad (I.24)$$

Cette équation permet également de déterminer la capacité d'adsorption de la colonne (q_{YN}) en fonction de la hauteur du lit (Z), de la concentration initiale en colorant (C_0), du débit (Q), de la quantité de biomasse dans la colonne (m) et de 50% de percé

d. Modèle d'Adam-Bohart

Le modèle d'Adam-Bohart est fréquemment sélectionné pour la délimitation de la percée des colonnes à lit fixe pour l'état initial de l'opération. Le modèle d'Adam-Bohart indique que la réaction n'est pas immédiate car il repose sur la théorie de la réaction à la surface. Le modèle d'Adam-Bohart est exprimée par l'équation.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{AB} \cdot C_0 t - \frac{K_{AB} \cdot N_0 Z}{U_0} \quad (I.25)$$

Où le K_{AB} représente la constante de cinétique constante d'Adam – Bohart (L / mg min). N_0 et Z sont la concentration de saturation (mg / L) et la hauteur de lit de la colonne (cm), respectivement. U_0 représente la vitesse linéaire (cm / min) déterminée à partir du rapport du débit volumique sur la surface de la section du lit. Les valeurs de K_{AB} et de N_0 peuvent être obtenues à partir du tracé $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps (t).

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II. Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les adsorbants utilisés ainsi que les protocoles de synthèse des billes composites et les matériaux intervenant dans leurs compositions tels que le charbon actif, alginate, etc...). Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont également décrites dans cette partie ainsi que les méthodes de dosage effectuées pour quantifier le polluant choisi. Les études d'adsorption en mode continue seront présentées à la fin de ce chapitre.

II.1. Produits

II.1.1. Charbon actif

Au cours de cette étude nous avons utilisé un charbon actif (CA) commercial (charbon actif de Merck) de taille inférieure à 80 μm utilisé dans la synthèse des billes composites alginate-charbon actif. Le tableau II.1 présente quelques caractéristiques du charbon actif utilisé.

Tableau II.1 : Caractéristiques du charbon actif de Merck [73-74].

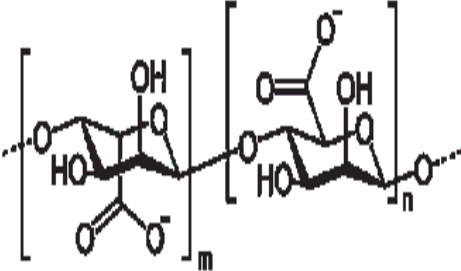
Caractéristiques	Unité
Surface spécifique	1017 m ² /g
Diamètres des pores	40 à 50 Å
Densité	1,71 g/cm ³
pH de charge nulle	6,80
Indice d'iode	950,00 mg/g
Indice du bleu de méthylène	200,00 mg/g

II.1.2. Alginate de sodium

L'alginate de sodium utilisé est un produit commercial, fourni par LOBA Chemie Pvt. Ltd (Inde). L'alginate de sodium à faible viscosité a été utilisé dans la synthèse des billes composites. Le tableau II.2 présente quelques caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé

Chapitre II : Matériels et Méthodes

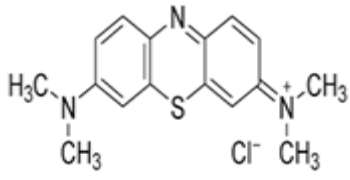
Tableau II.2 : Caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé.

	Formule	$(C_6H_7NaO_6)_n$
	Masse molaire	198,105 g/mol
	Apparence	Poudre jaune crémeuse
	Viscosité (1% m/m à 25°C)	5,5±2,0 cps
	Métaux lourds	Max 0,003%
	Chlorure	Max 1%
	Point de fusion	>300 °C
	Solubilité dans l'eau	Soluble

II.1.3. Polluants

Les études d'adsorption ont été réalisées avec des solutions synthétiques du bleu de méthylène comme colorant modèle présent dans les eaux résiduaires issues majoritairement d'industries de textiles. Sa toxicité, même à faible concentration, et son non biodégradabilité sont un obstacle quant au recyclage des eaux chargées de ce polluant dont les caractéristiques sont représentées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Caractéristiques du bleu de méthylène

	Formule	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$
	Masse molaire	373,90 g/mol
	Longueur d'onde maximale	665 nm
	Solubilité dans l'eau	44,00 g/L

II.2. Synthèse des billes composites

La synthèse des billes composites par la méthode d'encapsulation d'un matériau adsorbant dans une matrice polymère a fait l'objet de nombreuses études [75-80]. Le choix des composants vient du fait que l'alginate de sodium était moins coûteux, non toxique, biodégradable et présente des nombreux groupements fonctionnels et le charbon actif de Merck est un adsorbant de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique.

Les billes composites alginate/charbon actif ont été synthétisées par la méthode de gélification ionique d'une solution d'alginate de sodium dans un bain de chlorure de calcium [75-76,81].

Chapitre II : Matériels et Méthodes

En versant progressivement 1g d'alginate de sodium (ALG) dans 100mL d'eau désionisée sous agitation pendant 30 minutes afin d'obtenir un gel bien homogène. On arrête l'agitation quelques minutes afin de chasser les bulles d'air de la solution, à la fin on obtient une solution visqueuse. Une deuxième étape concerne le mélange d'une masse de charbon actif de Merck comprise entre 1et 4 g avec 100 mL d'eau désionisée, le tous sont agité jusqu'à ce homogénéisation. Cette dernière est ajoutée progressivement dans la solution d'alginate de sodium sous une agitation magnétique vigoureuse pendent 2h jusqu'à ce qu'elle soit homogène.

Le mélange homogène d'alginate de sodium et de charbon actif de Merck obtenu est introduit grâce à une pompe péristaltique à travers des canalisations capillaires en téflon calibrés avec un débit de 4 mL/min afin de former des gouttes. Ces gouttes tombent dans un bain 250 mLde CaCl₂de concentration (2% m/v) sous agitation mécanique.

La réaction entre l'alginate et le réticulant à la surface étant très rapide permettant ainsi de figer des billes composites qui sont instantanément formées dans le bain. Les billes composites formées sont laissées au repos pour un temps de maturation de 15 min, temps supposé amplement suffisant pour une gélification complète.

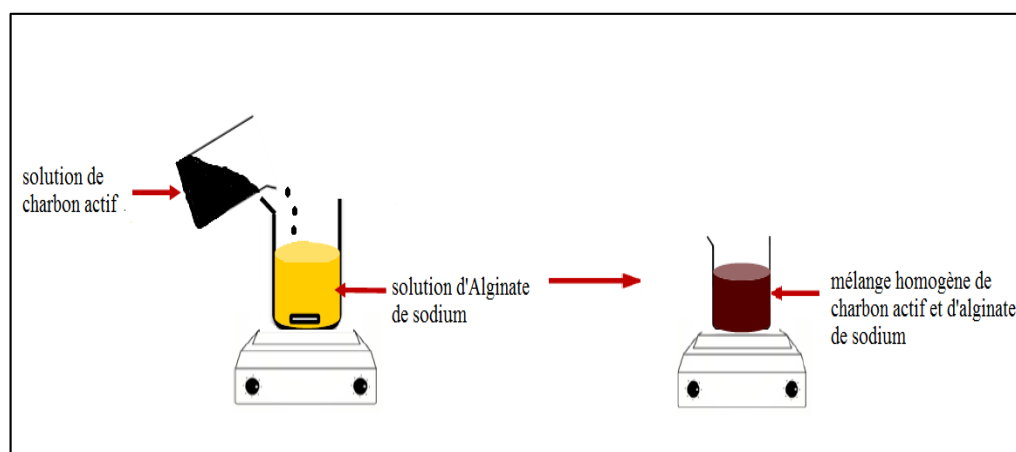


Figure II.1 : Dispositif de la préparation de solution homogène ALG/CA

Après maturation, les billes sont filtrées et lavées avec de l'eau désionisée à travers un tamis pour éliminer les ions Ca²⁺ en excès se trouvant à leur surface, ensuite les billes sont séchées à l'air libre pendant une temps suffisant. Enfin, nous obtenons des billes composites à différents rapports ALG/CA (1/1, 1/2, 1/3 et 1/4).

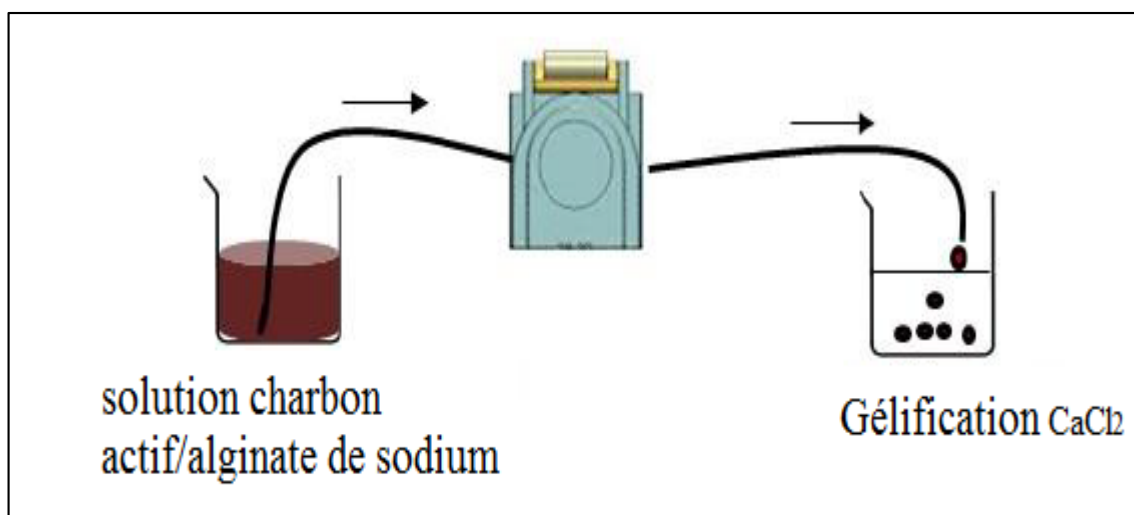


Figure II.2 : Dispositif de la synthèse des billes composite ALG/CA par encapsulation

II.3. Caractérisations des billes composites

II.3.1. Taux d'humidité des billes

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé comme suit : Une masse de 5 g de chaque rapport des billes est pesée, séchée dans une étuve à 40°C pendant une nuit, laissée refroidir et pesée une deuxième fois. Le taux d'humidité (TH) est calculé comme suit :

$$(\text{TH} (\%)) = \frac{M_3 - M_2}{M_1} * 100 \quad (\text{II.1})$$

M_1 : Masse initiale des billes composites utilisées en (g).

M_2 : Masse du creuset rempli après séchage en (g).

M_3 : Masse du creuset rempli avant séchage en (g).

II.3.2. Diamètre et masse volumique des billes

Le diamètre moyen des billes a été estimé par microscopie électronique à balayage (MEB) Quanta 250 de la compagnie FEI et la masse volumique totale de chaque rapport ALG/CA a été calculé par la formule suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_{bil}}{V_{bil}} \quad (\text{II.2})$$

ρ_{app} : Masse volumique apparente des billes composites pour chaque rapport ALG/CA

m_{bil} : Masse d'une bille composite pour chaque rapport ALG/CA

V_{bil} : Volume d'une bille composite pour chaque rapport ALG/CA

On suppose que toutes les billes aient une forme sphérique. Leur volume sera donc évalué par la formule suivante :

$$V_{bil} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_{moy}}{2}\right)^3 \quad (II.3)$$

D_{moy} : Diamètre moyen des billes composites pour chaque rapport ALG/CA

II.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Les spectres IRTF ont été réalisés sur des disques KBr (fraction pondérale approximative de 0,1%) en utilisant un spectromètre ATR platine Diamond 1 Refl sur des échantillons de billes composites afin d'identifier les groupes fonctionnels responsables de l'absorption de colorant choisi. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de nombres d'ondes allant de 4500 à 400 cm^{-1} à une résolution spectrale de 1 cm^{-1} .

II.3.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage est une méthode d'analyse de surface des matériaux solides, en particulier pour la topographie des surfaces. Celui de « balayage » traduit le fait que c'est au cours du déplacement du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon que se construit l'image de l'échantillon sur l'écran, à l'échelle microscopique.

L'analyse MEB-EDS a été utilisée pour observer la topographie des échantillons et pour identifier et localiser les éléments à la surface des billes composites en matériaux par contraste de phase. L'analyse MEB a été utilisée pour faciliter l'analyse de zones spécifiques à la surface de différentes perles composites. Cela a été fait en utilisant une microscopie électronique à balayage HIROX SH 400

II.3.5. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette à la surface des adsorbants est nulle. Il revêt une importance fondamentale dans la caractérisation de la surface de l'adsorbant, car il mesure son acidité ou sa basicité à laquelle la densité de charge des surfaces est nulle. Le pH_{zpc} a été déterminé comme suit : 50,0 mL d'une solution aqueuse de NaCl 0,01 M ont été placés dans chacune d'une série de fioles à bouchon. Le pH initial (pH_i) de la solution dans chaque ballon a été ajusté (de 2 à 12) en utilisant de HCl ou NaOH (0,01M) sur lesquels 0,15 g de billes composites actif pour chaque rapport a été ajouté

à chaque fiole ; les suspensions résultantes ont été agitées pendant 48 heures et les valeurs finales du pH (pH_f) ont été mesurée [82-83].

II.4. Mise en œuvre de la colonne à lit fixe

Un système d'adsorption à lit fixe a été utilisé pour étudier l'adsorption du bleu de méthylène par les différentes billes composites synthétisées, le taux de chargement de la colonne a été contrôlé par un une pompe péristaltique équipée par un contrôleur de vitesse. La configuration expérimentale de l'étude sur colonne à lit fixe est illustrée dans la figure II.3.

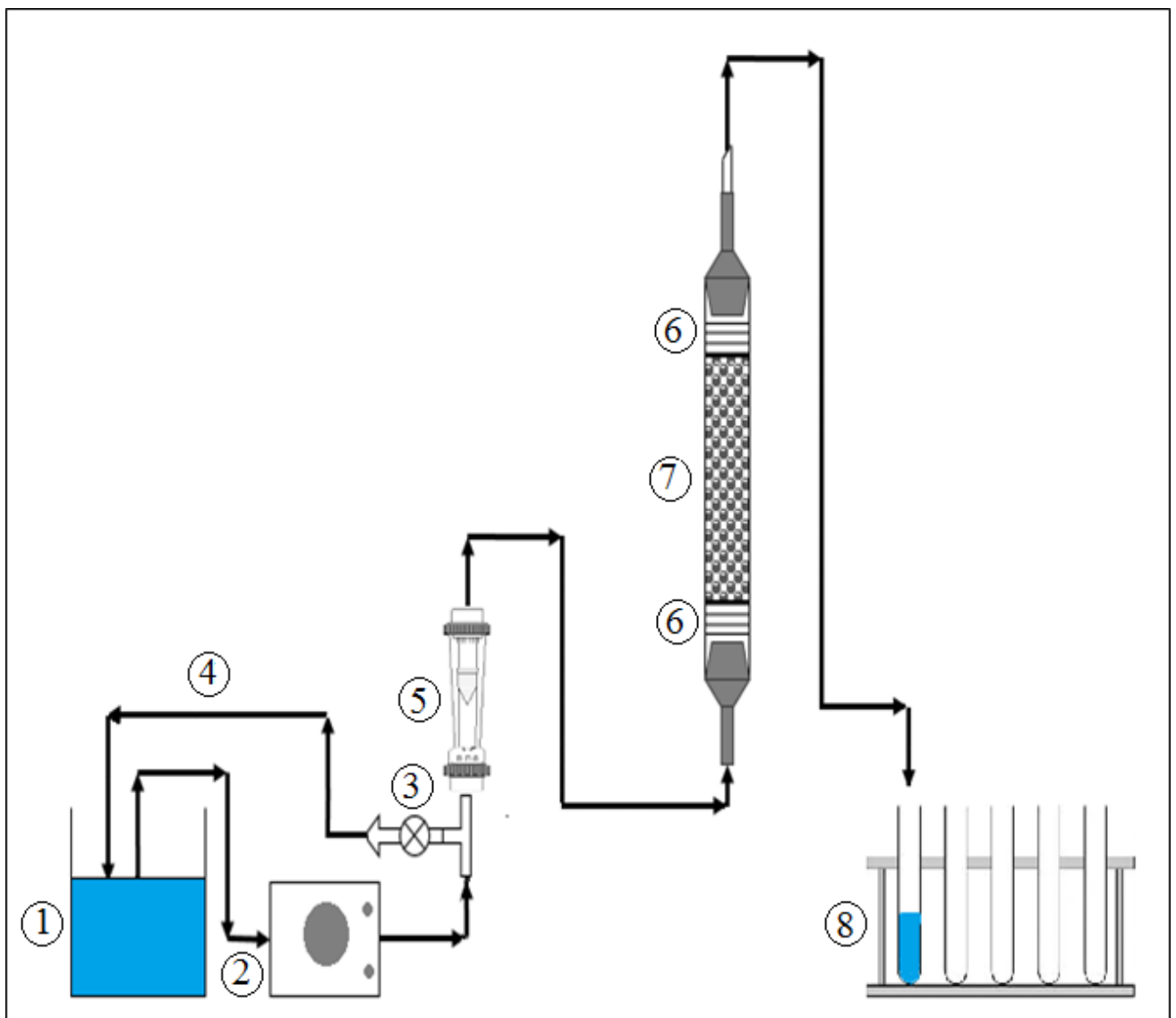


Figure II.3 : Installation expérimentale de l'adsorption de BM à lit fixe.

1. Réservoir de stockage de solution du bleu de méthylène.
2. Pompe péristaltique.
3. Vanne de régulation de débit.
4. Excès de débit.
5. Débit mètre
6. Distributeur couche de la laine de verre.
7. Billes composites.
8. Collection des échantillons traités.

Les expériences sur colonnes à lit fixe ont été réalisées avec un tube de verre de 17 mm de diamètre intérieur et de 200 mm de hauteur à température ambiante remplie avec des billes composites à différents rapports ALG/CA. Les deux extrémités de la colonne sont connectées à l'aide d'un tube en silicone pour aspirer la solution du bleu de méthylène du réservoir de stockage vers la vanne de régulation du débit à l'aide du débit mètre pour ajuster le débit souhaité et l'excès est renvoyé vers le réservoir de stockage. La vanne de régulation a ensuite été tournée pour permettre à la solution mère de s'écouler à travers la colonne traversant la couche de la laine de verre permettant ainsi la distribution de la solution sur toute la section de la colonne, ensuite traversant la couche des billes composites pour une fixation du polluant sur leurs surfaces. A la sortie de la colonne, la solution traitée est collectée à des intervalles de temps mesurés puis analysée afin de déterminer sa concentration.

II.5. Etude d'adsorption du bleu de méthylène en mode continu

Afin de déterminer la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par les billes composites synthétisées, plusieurs expériences ont été effectuées à des conditions opératoires différentes pour établir les courbes de percée et connaître l'effet de ces paramètres sur l'adsorption de polluant choisi.

II.5.1. Effet de rapport ALG/CA

Pour étudier l'effet du rapport ALG/CA, diverses expériences ont été réalisées à des rapports ALG/CA différents. Au cours de tous ces tests, un débit de 6 mL / min, une concentration à l'entrée de 100 mg / L et une hauteur de lit de 10 cm ont été maintenus constants, tout en modifiant les rapports ALG/CA comme suit : 1/1, 1/2, 1/3 et 1/4.

II.5.2. Effet du débit de circulation.

L'effet du débit de circulation sur l'adsorption au bleu de méthylène a été étudié en le variant de 4, 6 et 8 mL / min pour les quatre rapports ALG/CA, avec une concentration d'adsorbat en entrée de 100 mg / L et une hauteur de lit d'adsorbant de 10 cm maintenus constants dans toutes les expériences.

II.5.3. Effet de la concentration initiale de polluant.

L'influence de la concentration d'adsorbat à l'entrée sur les performances de la colonne a été étudiée dans la plage de concentration variant entre 100 à 300 mg / L pour les différents rapports ALG/CA en maintenant constants une hauteur de lit de 10 cm et à un débit de 6 mL / min.

II.5.4. Effet de la hauteur de lit

L'accumulation du colorant dépend en grande partie de la quantité de sorbant présente dans la colonne où la hauteur du lit joue un rôle important dans le processus d'adsorption en mode continu. Pour examiner l'effet de la hauteur du lit sur l'adsorption du bleu de méthylène sur des billes composites avec différents rapports ALG/CA (1/1 à 1/4) en utilisant diverses hauteurs de lit allant de 5 à 15 cm en maintenant constants la concentration initiale de colorant de 100 mg / L et le débit de 6mL / min au cours de tous les tests d'adsorption.

Tableau II.4 : Paramètres opératoires de la colonne d'adsorption du bleu de méthylène

Composite billes	Hauteur de lit (cm)	Débit (mL/min)	Concentration initiale (mg/L)
ALG/CA (1/1)	5	6	100
	10	4	100
		6	100
	15	8	100
		6	100
	ALG/CA (1/2)	5	6
10		4	100
		6	100
15		8	100
		6	100
ALG/CA (1/3)		5	6
	10	4	100
		6	100
	15	8	100
		6	100
	ALG/CA (1/4)	5	6
10		4	100
		6	100
15		8	100
		6	100

II.6. Méthode d'analyses des résultats.

L'étude d'adsorption en mode continu dans une colonne à lit fixe a été exprimée par les courbes de percé. Ces dernières sont simplement représentées par le rapport entre les concentrations de colorant à la sortie de la colonne et leurs concentrations initiales en fonction du temps d'écoulement ($C_t / C_o = f(t)$), qui sont couramment utilisées pour fournir des informations sur les paramètres influençant le fonctionnement de la colonne, tels que le temps de saturation qui représente le temps dans laquelle ($C_t / C_o = 0.9$) et la quantité totale adsorbée de colorant $q_{totale}(mg)$ dans la colonne calculée à partir de l'équation suivante :

$$q_{tot} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t_{tot}} C_{ad} dt \quad (II.5)$$

Avec :

q_{tot} : La quantité totale adsorbée

C_{ad} : La concentration du bleu de méthylène adsorbée

Lorsque la quantité du colorant adsorbée dans la colonne atteint l'équilibre (q_{eq}), la capacité d'adsorption maximale de la colonne peut être évaluée par l'équation suivante :

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (II.6)$$

Avec :

q_{eq} : La quantité adsorbée à l'équilibre

m : La masse de l'adsorbant

Comme la quantité totale de colorant adsorbée (q_{totale}) par g de sorbant (m) à la fin du temps d'écoulement total [84-86], la capacité de la colonne d'adsorption à 50% du temps de percé peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$q_{eq, (50\%)} = [(\text{temps de passage}) * (\text{débit}) * (\text{concentration de la charge})] / \text{masse d'adsorbant}$$

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

Après avoir synthétisé les billes composites à différents rapport ALG/CA, l'intérêt principal est de connaître leurs propriétés physicochimiques ainsi que leurs efficacités à adsorber les colorants tels que le bleu de méthylène. Généralement, les colorants ont été utilisés dans les industries de textile et du papier. Ce sont des substances toxiques et nocives pour l'environnement avec des risques de polluer les milieux aquatiques. Pour cette raison, nous avons choisi le bleu de méthylène comme polluant organique modèle afin d'évaluer sa fixation sur les billes composites préparées.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés en trois parties. La première partie est consacrée à la caractérisation physico-chimique des billes composites. Une deuxième partie concerne l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes composite synthétisées et l'effet de différents paramètres sur son adsorption. La dernière partie concerne une comparaison avec les différents matériaux préparés.

III. Caractérisation des billes composites

III.1. Morphologie des billes

L'observation topographique des billes composites permet d'avoir des informations sur leur homogénéité, l'état de la surface et leur forme. Les billes composites obtenues après la synthèse sont de forme sphérique comme l'indique la figure III.1.

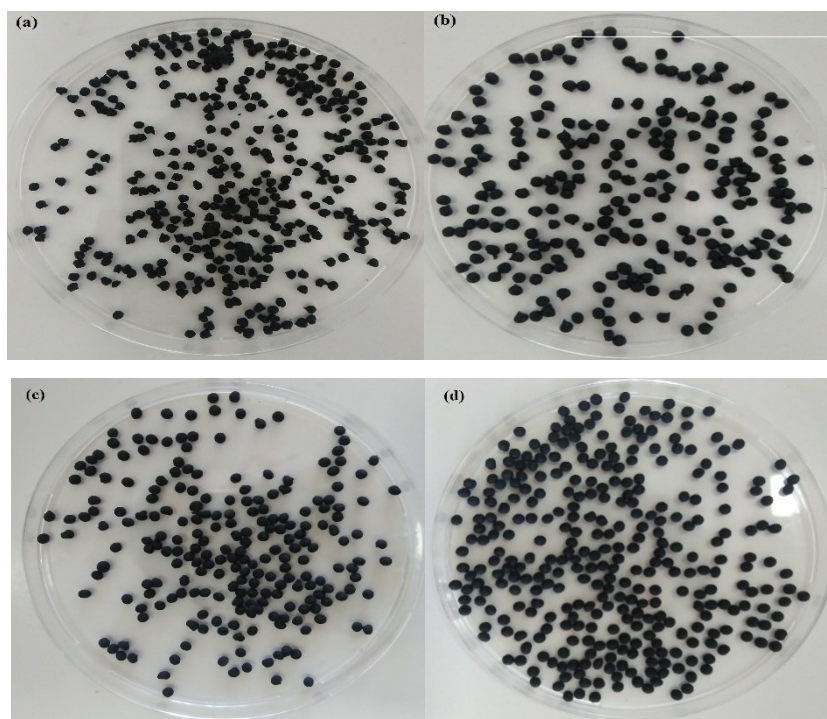


Figure III.1 : photographies de billes composites à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4)

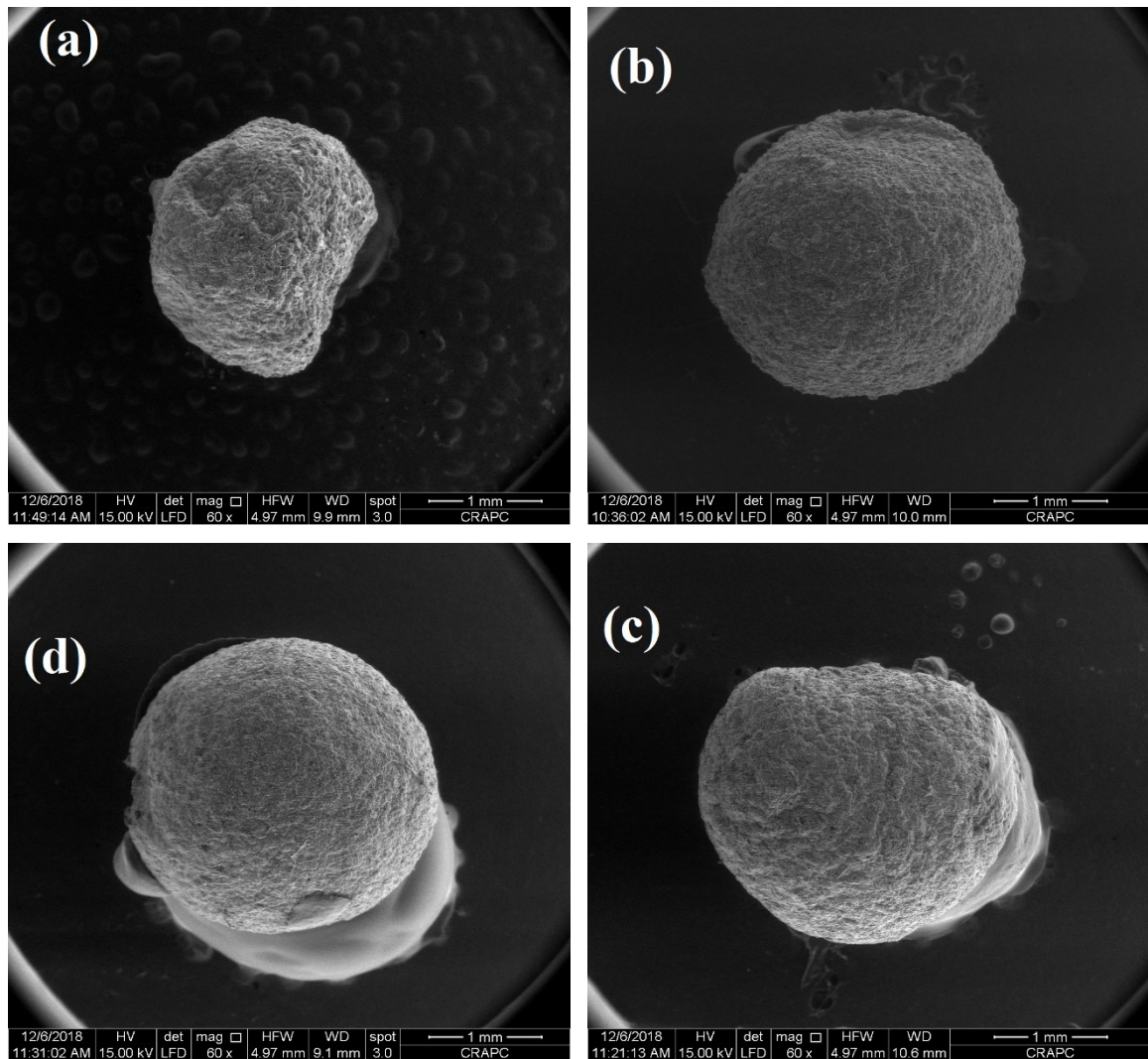


Figure III.2 : Clichés de MEB de morphologie de billes composites à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4)

Les images du MEB de la Figure III.2 montrent la formation des billes composites de forme relativement sphérique excepte celles du rapport (ALG/CA 1/1) qui présentent une déformation dûe à la faible quantité de charbon actif présente dans ces grains.

Dans la figure III.3., les billes composites à différents rapports d'alginate et de charbon actif comportent plusieurs cavités sur la surface. Elles comportent également une multitude de particules de charbon actif. D'une manière générale, billes composites présentent une structure régulière de surface pour tous les rapports ALG/CA

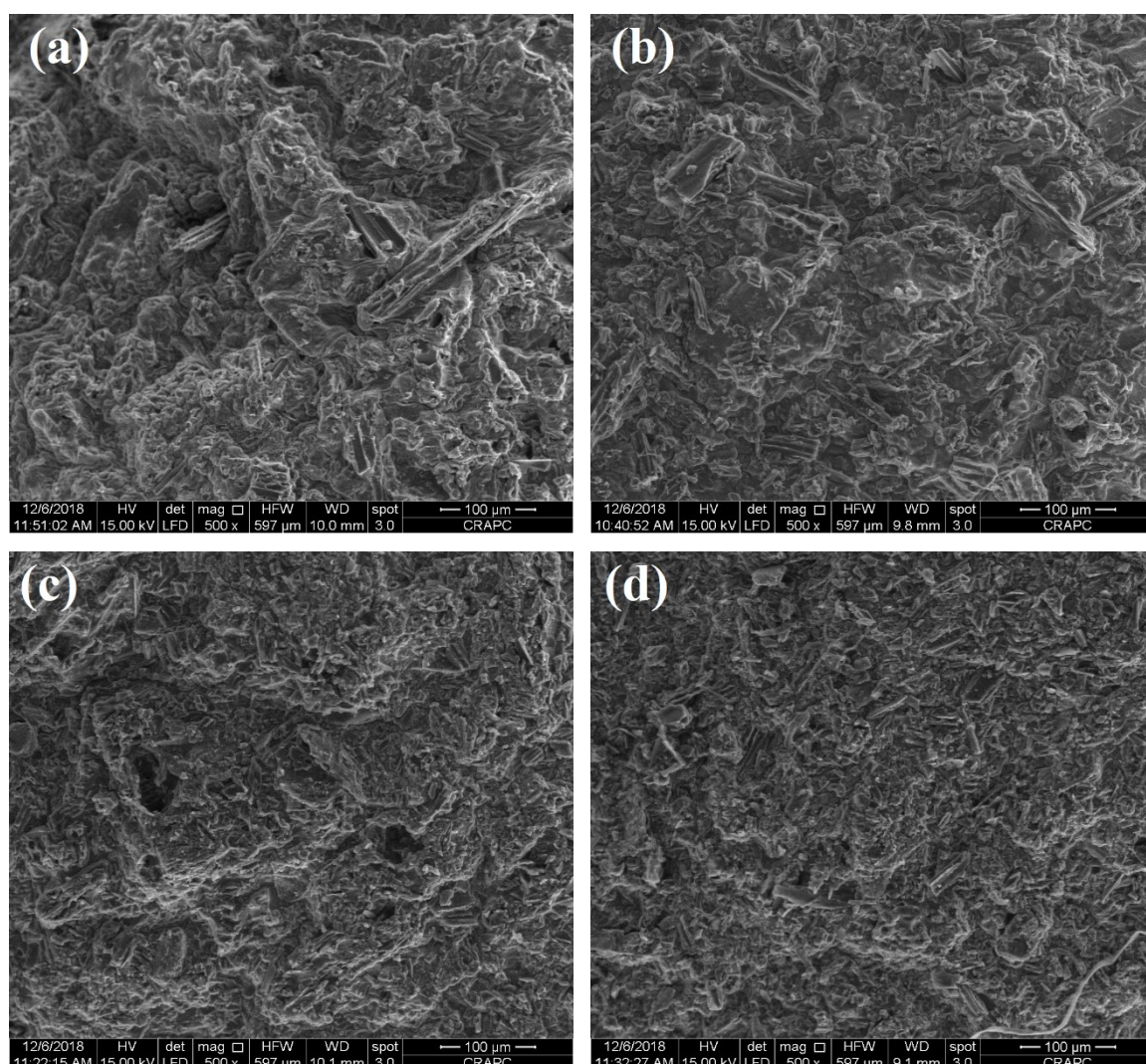


Figure III.3 : Image MEB de l'état de surface de billes composites à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4)

Dans la figure III.4 est présenté la distribution des cristaux de calcium (Ca^{2+}) sur la surface des différents échantillons des billes composites qui est généralement dûe à l'imprégnation dans la solution de chlorure de calcium. Les images MEB montrent que la quantité des cristaux est proportionnelle au rapport AG/AC. La surface des billes composites obtenues des rapports ALG/CA 1/1 et 1/2 est chargée avec une quantité de cristaux de calcium importante par rapport celle des billes composites des rapports ALG/CA 1/3 et 1/4. Dans le rapport ALG/CA 1/3 et 1/4 présenté dans les figures III.4. (c) et III.4 (d), on observe juste quelques cristaux distribués à la surface. Par contre, dans les figures III.4. (a) et III.4 (b) qui correspondent aux rapports ALG/CA 1/1 et 1/2 respectivement, les cristaux de calcium forment une couche sur toute la surface des billes.

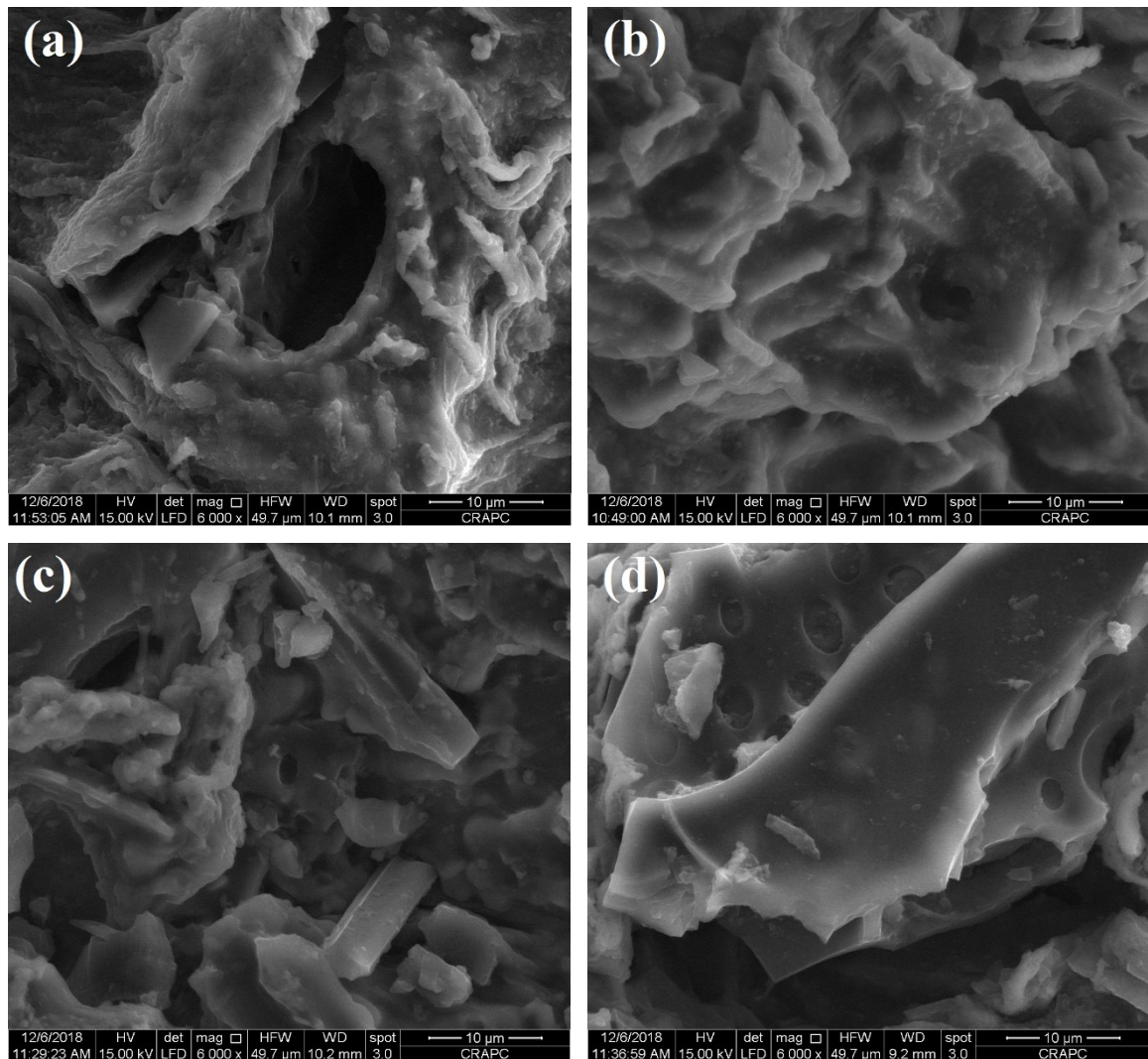


Figure III.4 : Image MEB de distribution des cristaux de Calcium sur la surface des billes composites à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4)

Dans la figure III.5 sont représentées les images MEB de surface des billes composites à différents rapports ALG/CA avec un agrandissement (X 12000). Elles présentent une surface poreuse en raison de la présence du charbon actif. Nous avons constaté l'existence aussi d'une agglomération de petites particules dans les pores du charbon actif. Cette quantité est plus importante avec le ratio 1/1 comme l'indique la figure III.5(a). Cette agglomération des cristaux de calcium sature les pores du charbon actif et diminue la quantité du bleu de méthylène adsorbée.

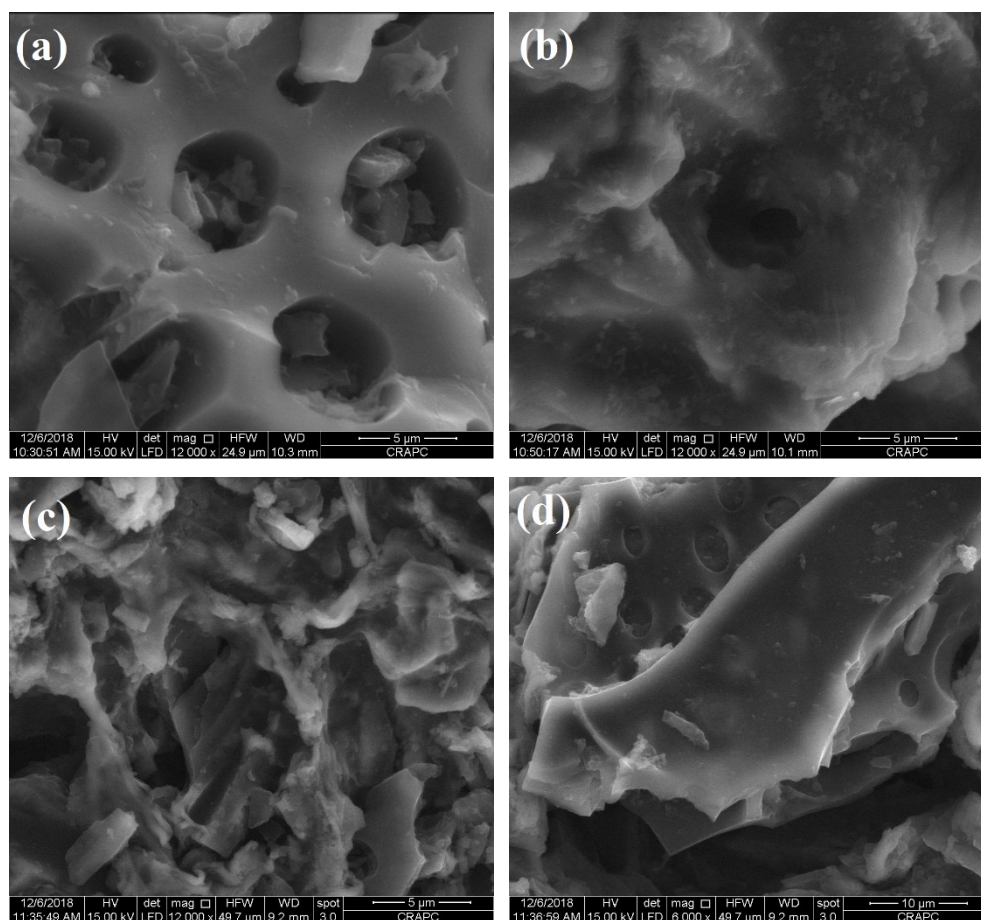


Figure III.5 : Image MEB de la structure poreuse des billes composites à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4)

III.2. Spectroscopie dispersive en énergie de rayons X (EDS)

La composition chimique de la surface des billes composites a été étudié par spectroscopie dispersive de rayons X (EDS). Les résultats des analyses EDS des différents échantillons sont donnés dans le tableau III.1 et représentés dans la figure III.6. Les résultats montrent un pourcentage élevé d'oxygène pour les rapports 1/1 et 1/2 (61,93%. 56,74%). Ce qui confirme l'analyse FTIR par une bande intense des groupes (OH). Des taux de carbone plus élevés sont observés dans les ratios 1/3 et 1/4 (38,54%. 44,6%) par rapport aux ratios 1/1 et 1/2 (27,19%. 28,97%) respectivement. Le taux du Calcium varie entre 10 -16 % tandis que celui du Sodium ne dépasse pas les 1,29% pour tous les échantillons.

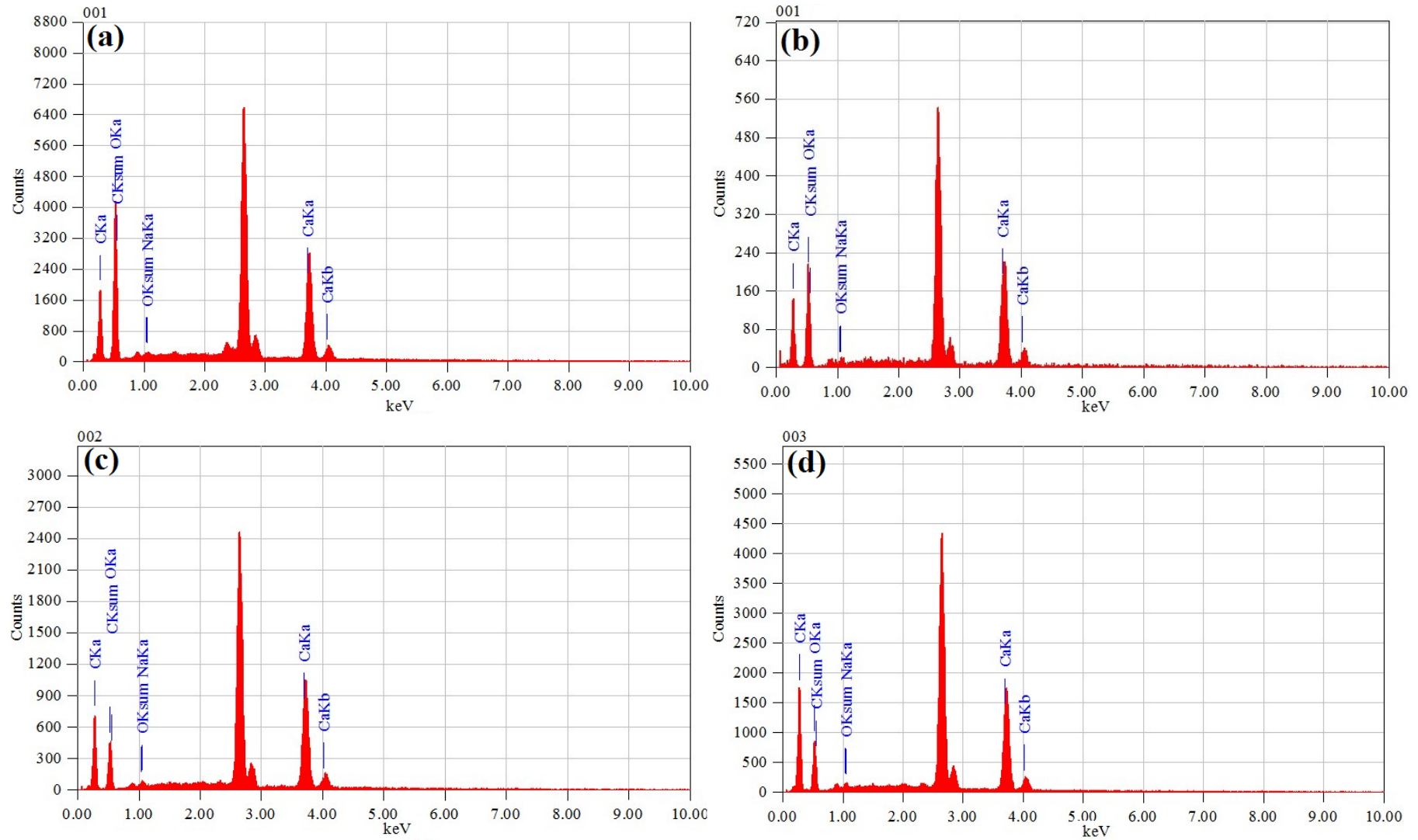


Figure III.6 : Analyses EDS des billes composites à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4)

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : Analyses EDS des billes composites.

Eléments	Billes composites			
	(ALG/CA) 1/1	(ALG/CA) 1/2	(ALG/CA) 1/3	(ALG/CA) 1/4
C K	27,19	28,97	38,54	44,60
O K	61,93	56,74	44,18	40,59
Na K	0,68	0,07	1,29	1,08
Ca K	10,20	14,21	16,00	13,37

III.3. Détermination des diamètre, masse volumique et taux d'humidité

L'analyse du taux d'humidité est une méthode qui permet d'évaluer la masse d'eau présente dans les billes composites en termes de pourcentage d'eau. Les résultats sont présentés respectivement dans le tableau III.2 et la figure III.7.

Tableau III. 2 : Diamètres, masse volumique et taux d'humidité des billes composites

Billes composites	Diamètre (mm)	Masse volumique (g/cm ³)	Taux d'humidité TH (%)
(ALG/CA) 1/1	1,837	0,998	13,582
(ALG/CA) 1/2	2,783	1,083	11,814
(ALG/CA) 1/3	2,783	1,104	10,166
(ALG/CA) 1/4	2,676	1,495	8,558

Pour les rapports (ALG/CA) 1/2, 1/3 et 1/4, les billes sont relativement homogènes en taille avec un diamètre variant entre 2,6 et 2,7 mm comme l'indique la figure III. 7. La taille moyenne des billes composites varie en fonction de la quantité du charbon actif présenté dans les billes indiquées dans la figure III. 8. Cela peut être expliqué par une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate/charbon actif avec le rapport avant réticulation. La solution étant plus visqueuse en présence du charbon actif, la goutte met alors une durée plus longue pour se décrocher du tube et est donc plus grosse en diamètre. Les billes composites de rapport (ALG/CA1/1) correspondent au diamètre le plus faible 1,873 mm dû aux faibles quantités de charbon actif encapsulées dans les billes.

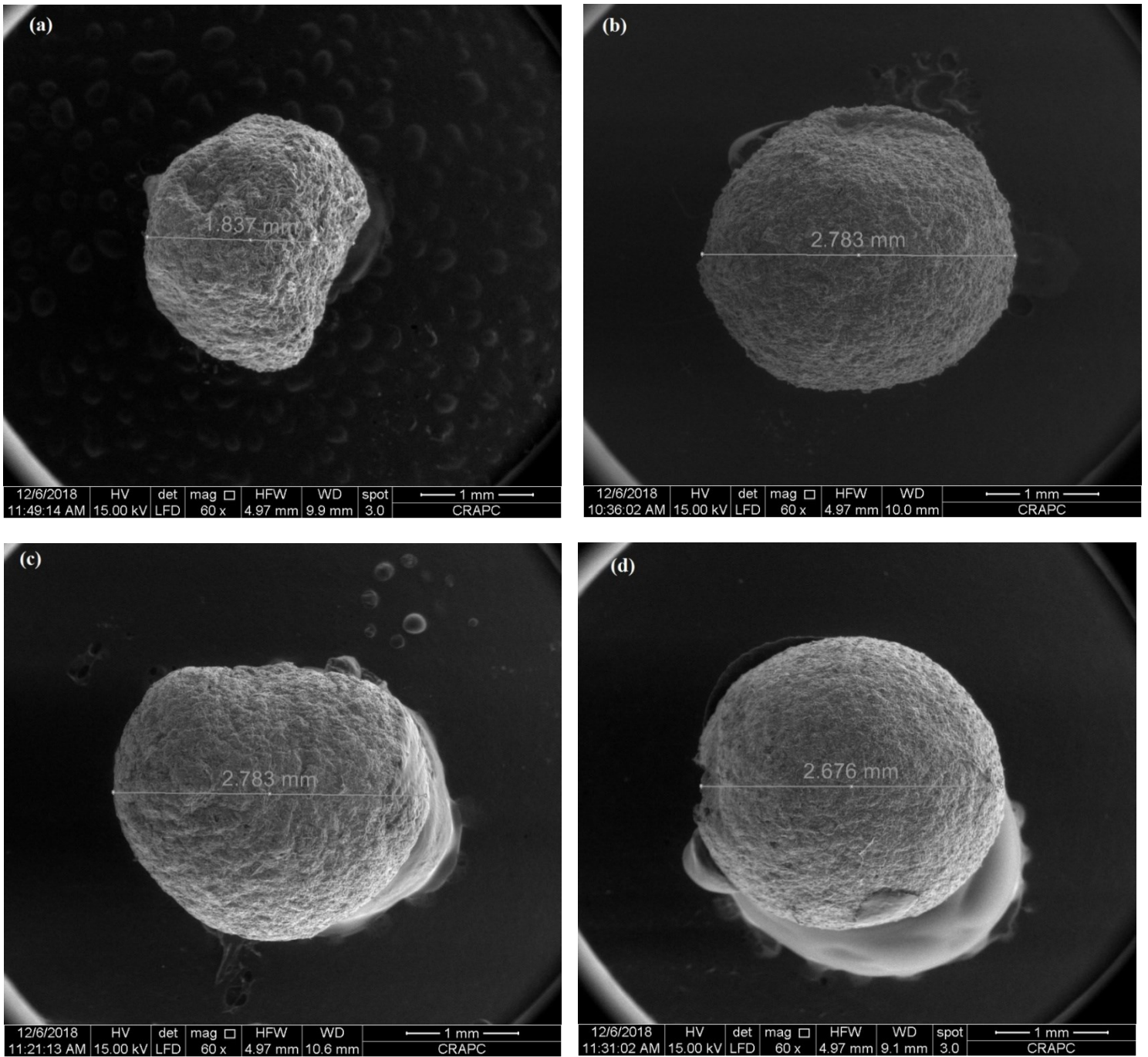


Figure III.7 : Diamètre des billes composites à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4)

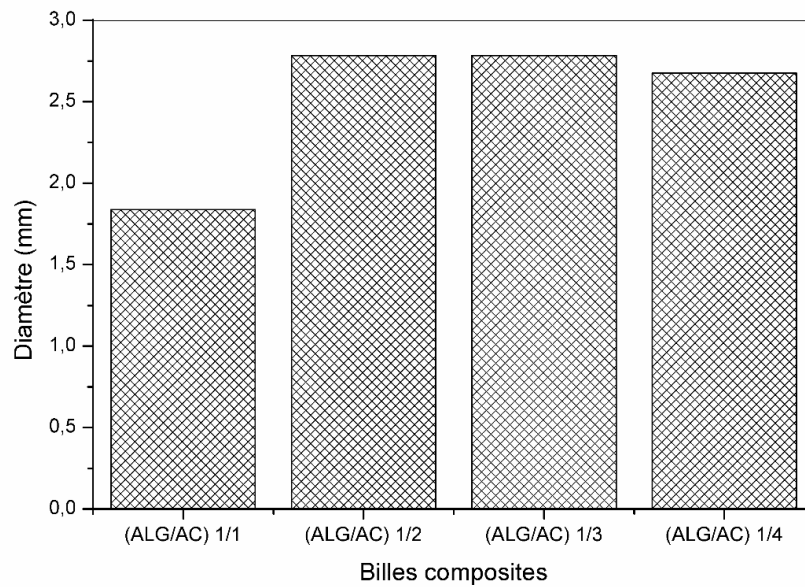


Figure III. 8 : Evolution du diamètre des billes en fonction de rapport ALG/CA.

Les résultats obtenus montrent que le taux d'humidité des billes diminue avec la présence du charbon actif comme l'indique la figure III.9. En effet pour le rapport à faible quantité de charbon actif ALG/CA = 1/1, l'eau prend la place du charbon actif dans les billes ; ce qui provoque une humidification importante pour le rapport (ALG/CA1/1) qui est de 13,58%

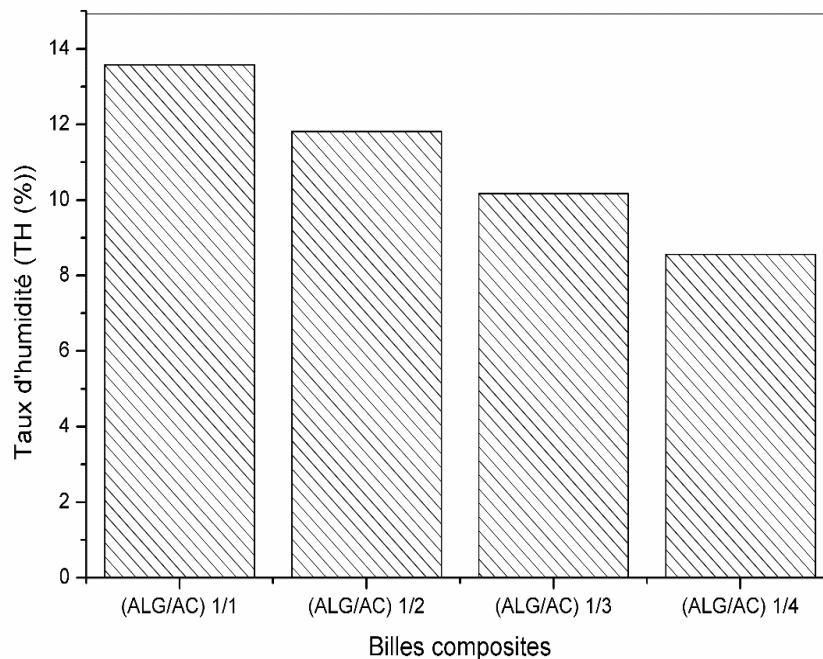


Figure III. 9 : Evolution du taux d'humidité des billes en fonction du rapport ALG/CA

Les résultats du tableau III.1 et de la figure III.4 montrent que la masse volumique des billes composites augmente légèrement avec l'augmentation de la quantité du charbon actif dans les billes. Dans le rapport (ALG/CA 1/4), le charbon actif constitue environ les 3/4 de la masse sèche des billes composites ; donc une masse volumique de $1,495\text{g/cm}^3$. Cela entraîne une augmentation de la masse volumique des billes [87,88].

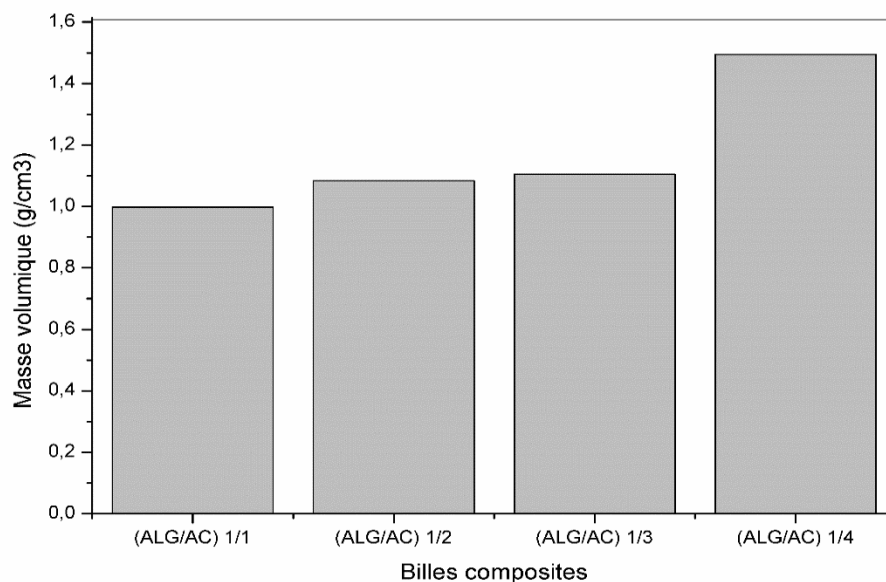


Figure III. 10 : Evolution de la masse volumique des billes en fonction du rapport ALG/CA

La transformation des billes composites après séchage est décrite comme un phénomène irréversible. Principalement en raison de la rigidité de la matrice réticulée par les ions calcium [89, 90].

III.4. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La caractérisation des groupements fonctionnels à la surface des billes composites est une technique indispensable pour comprendre le phénomène d'adsorption des polluants en solution aqueuse. Des analyses IR-TF ont été effectuées pour tous les échantillons. L'analyse des spectres IR-TF (figure III.11) montre des pics caractéristiques d'élongation des groupement OH⁻ à 3244cm^{-1} . Deux bandes fortes intensités sont attribuées à la vibration d'élongation symétrique et antisymétrique du groupe carboxyle (COO⁻) à 1591 et 1405cm^{-1} . Une bande de forte intensité à 1024cm^{-1} est liée à l'élongation antisymétrique C-O-C. Les vibrations de carbones aliphatiques C-H ont été détectées autour de 2914cm^{-1} .

D'autres pics de faible intensité à 3720cm^{-1} et 2323cm^{-1} révèlent la présence de fonctions amine (liaisons N-H) et de fonctions nitriles $\text{C}\equiv\text{N}$. Une bande de faible intensité à 2046cm^{-1} représente l'élongation de la fonction alcyne $\text{C}\equiv\text{C}$. Une bande à 815cm^{-1} relative à la

déformation hors du plan du groupe = CH a été obtenue. Le spectre IR-TF des billes composites après adsorption du bleu de méthylène présenté dans la figure III.11 (f) montre l'apparition de trois pics à 1392 cm^{-1} attribués au (C-N) aromatique, à 799 cm^{-1} correspondant au groupe C-S du bleu de méthylène et à 554 cm^{-1} correspondant aux liaisons C = C aromatiques.

D'après ces résultats, nous pouvons donc déduire qu'il n'y a pas de réaction entre l'alginate de sodium et le charbon actif. Chaque matériau conservés principaux groupes fonctionnels originaux.

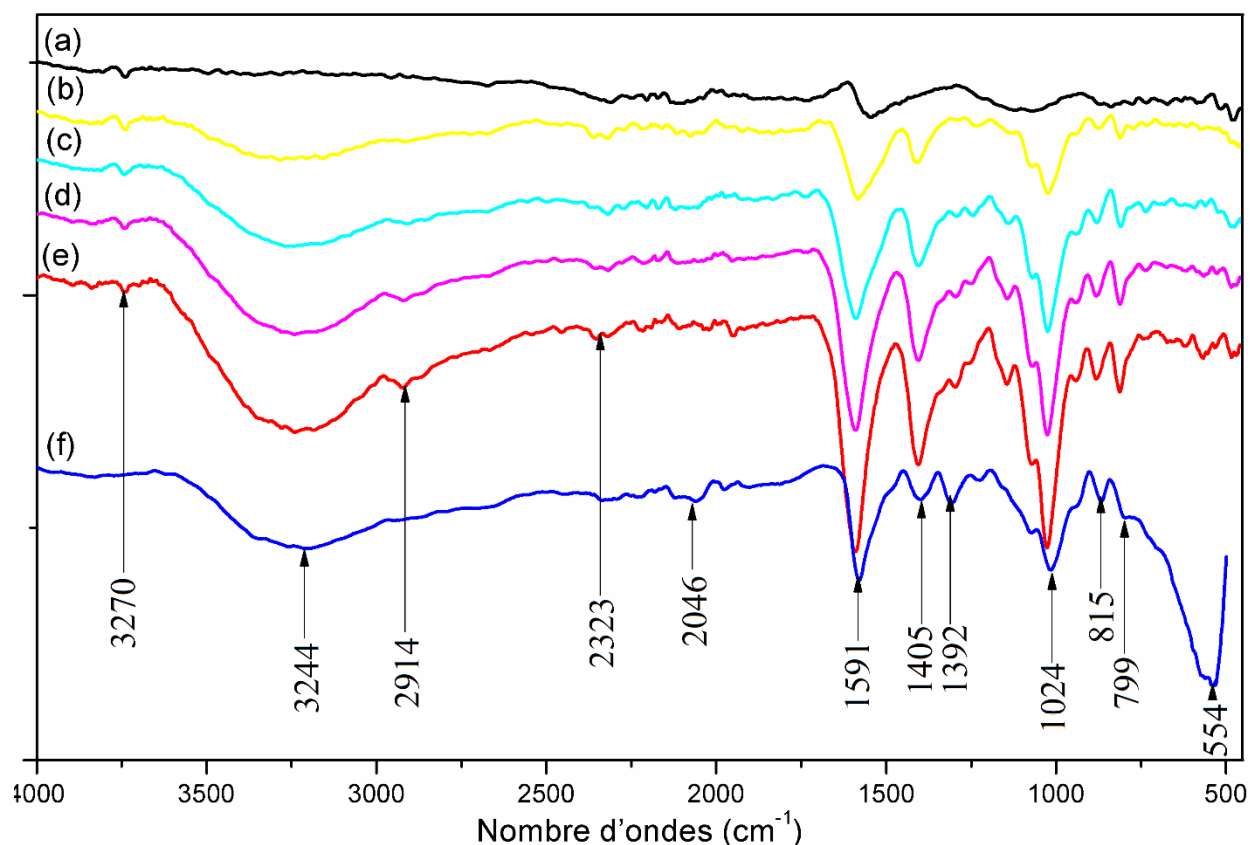


Figure III.11 : Spectres IR-TF des billes composites à différents rapports ALG/CA. (a) charbon actif de Merck. (b) ALG/CA (1/4). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/2). (e) ALG/CA (1/1) et (f) après adsorption du BM pour ALG/CA (1/4).

III.5. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge nulle est un paramètre très important dans la caractérisation de surface des adsorbants. Les résultats obtenus du pH_f (pH final à l'équilibre) en fonction de pH_i (pH initial) sont représentés dans la figure.III.12.

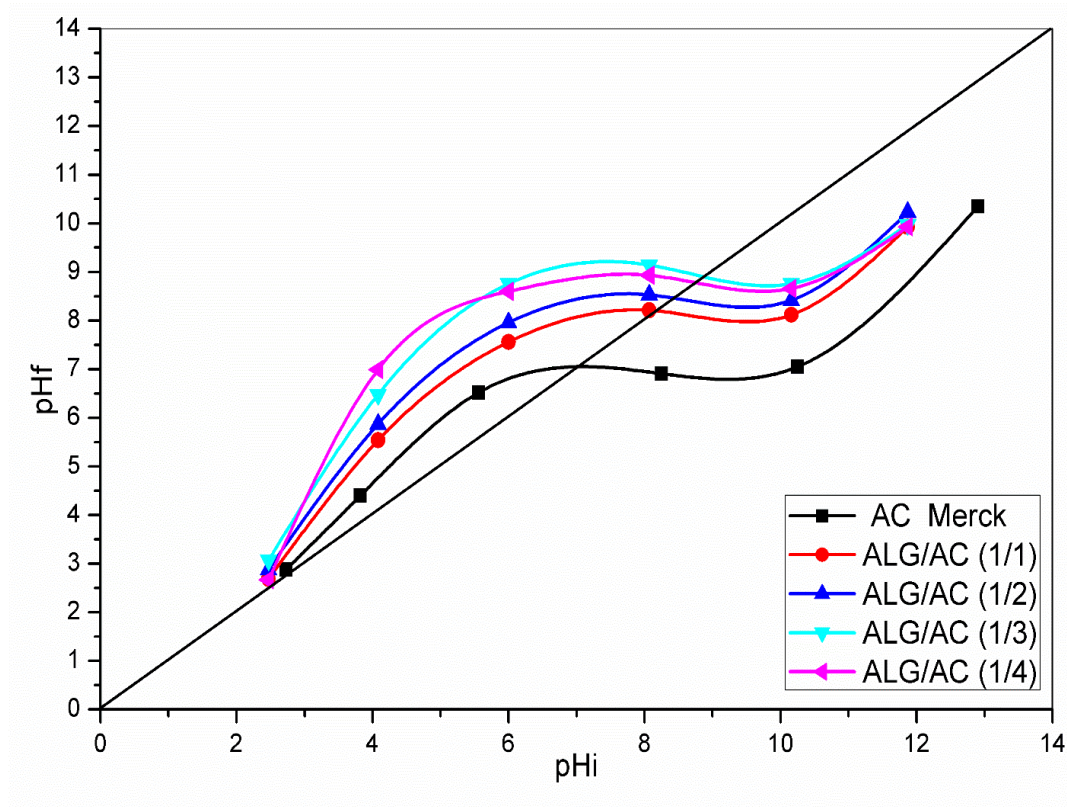


Figure III.12 : pH_{zpc} du charbon actif de Merck et des billes composites à différents rapports ALG/CA

La figure III.12 montre que le pH_{zpc} du charbon actif de Merck est de l'ordre de 6,85 et celui des différentes billes composites sont comprises entre 8,25 et 8,95. Le tableau III.3 montre les valeurs des points isoélectriques des matériaux utilisés dans cette étude et ceux puisés de la littérature.

A partir de différentes courbes (figure III.12), nous pouvons obtenir des informations sur le comportement des différentes billes composites en fonction du pH de la solution. Dans la première partie des courbes (figure III.12) à des valeurs de $pH < pH_{zpc}$, les billes composites sont chargées positivement. Tandis que pour les valeurs de $pH > pH_{zpc}$, elles sont chargées négativement.

Tableau III. 3 : pH de point de charge nulle des billes composites

Billes composites	pH_{pzc}	Références
(ALG/CA) 1/1	8,25	Cette étude
(ALG/CA) 1/2	8,55	Cette étude
(ALG/CA) 1/3	8,95	Cette étude
(ALG/CA) 1/4	8,70	Cette étude
Autres adsorbants		
Bentonites organophiles	7,20	[91]
Bentonite-charbon actif –alginate	9,00	[92]
Billes charbon actif à base de noix de coco alginate de calcium	7,10	[93]

III.6. Etude d'adsorption du bleu de méthylène en mode continu

L'adsorption de polluant en mode batch est moins utilisée à l'échelle industrielle à cause du faible débit de traitement, en plus, elle ne permet pas d'avoir des informations assez suffisantes pour passer à l'échelle industrielle. Par contre, le système d'adsorption en lit fixe permet de faire l'étude en temps réel et de traiter des volumes importants d'eaux usées. De plus, c'est un procédé facile à réaliser et moins onéreux [94]. Un dimensionnement parfait d'une colonne d'adsorption pour le traitement des eaux polluées nécessite l'étude de l'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration, le débit et la hauteur du lit entre autres.

La performance du système continu sur colonne à lit fixe a été exprimée par le tracé de la courbe de percée, qui est le rapport de la concentration d'effluent en bleu de méthylène à sa concentration initiale d'entrée (C_i / C_o) en fonction du temps d'écoulement (t).

III.6.1. Effet du rapport ALG/CA

L'influence du rapport alginate de sodium et charbon actif (ALG/CA) sur l'adsorption du bleu de méthylène par des billes composites sur la performance de la colonne ont été évalués à quatre rapports ALG/CA différents (1/1, 1/2, 1/3 et 1/4) en utilisant un lit de 10 cm de hauteur avec une solution du bleu de méthylène de concentration égale à 100 mg/L. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure III.13.

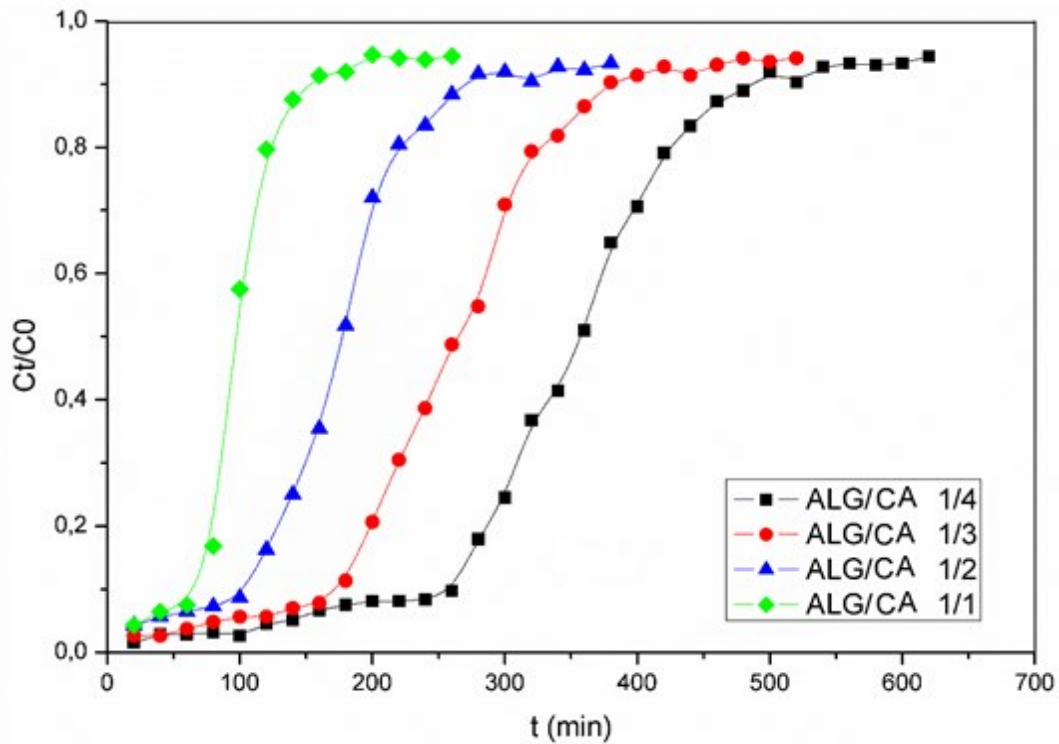


Figure III.13 : Effet des rapports ALG / CA sur les courbes de percée pour l'adsorption au bleu de méthylène ($C_0 = 100 \text{ mg / L}$. $Z = 10 \text{ cm}$ et $Q = 6 \text{ mL / min}$.)

La figure III-14 présente une comparaison entre les différents rapports ALG/CA. Nous remarquons d'après ces expériences que les échantillons préparés avec un rapport ALG/CA 1/4 présentent un temps de saturation plus élevé par rapport aux autres échantillons de rapports ALG/CA 1/1, 1/2 et 1/3. Des temps de saturation de 152, 272, 376 et 488 min correspondant respectivement à différents ratios (ALG/CA : 1/1, 1/2, 1/3 et 1/4) sont montrés dans la figure III.15. Le temps de saturation ayant une influence directe sur la capacité maximale d'adsorption. On remarque que la quantité maximale d'adsorption est inversement proportionnelle au rapport ALG/CA. Les billes composites du rapport (ALG/CA 1/1) présente une faible capacité d'adsorption de 16,59 mg/g, par contre celle du rapport ALG/CA 1/4 présente une capacité d'adsorption élevée de l'ordre de 40,70 mg/g dont les résultats sont mentionnés dans le tableau III. 4.

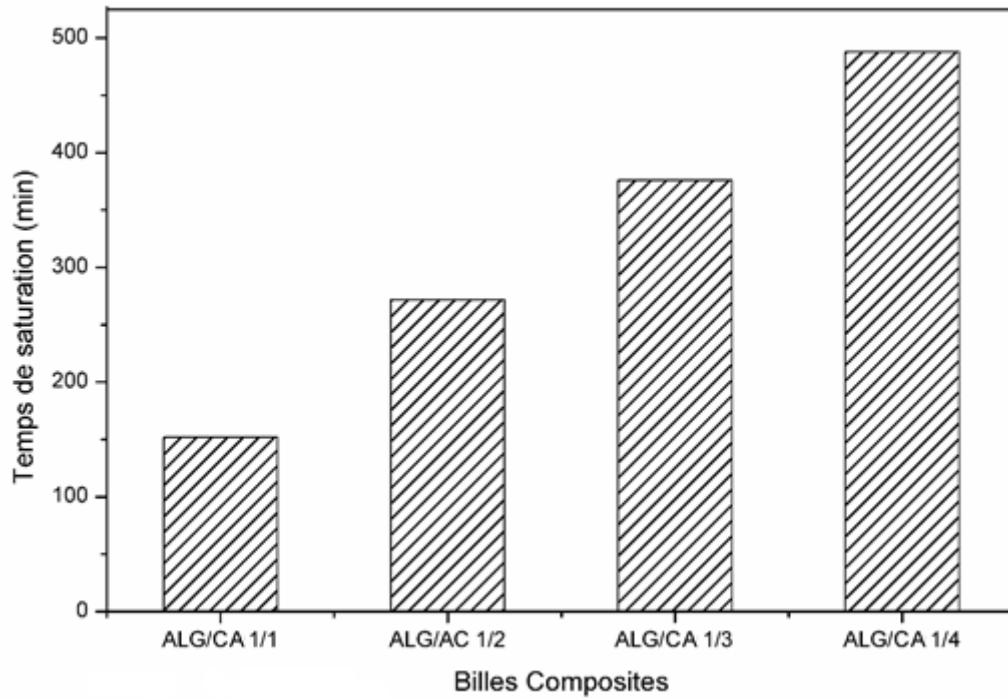


Figure III.14 : Variation du temps de saturation en fonction du rapport ALG/CA ($C_0 = 100$ mg / L, $Z = 10$ cm et $Q = 6$ mL / min.)

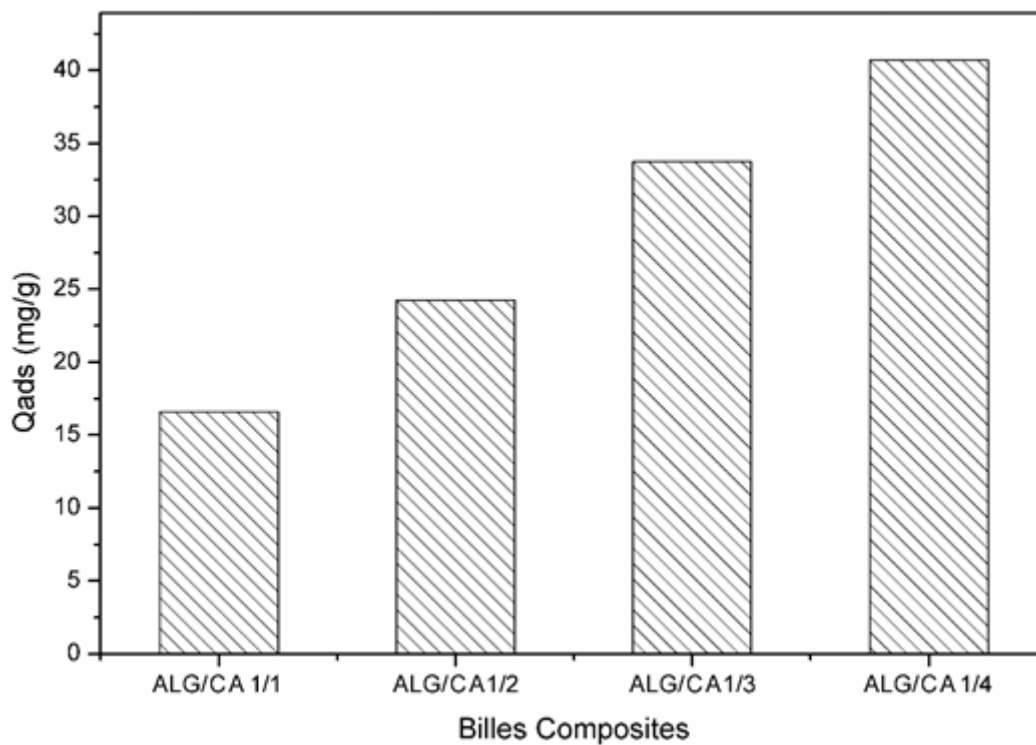


Figure III.15 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du rapport ALG/CA ($C_0 = 100$ mg / L, $Z = 10$ cm et $Q = 6$ mL / min.)

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 4 : Capacité d'adsorption du bleu de méthylène par les billes composites à l'équilibre ($C_0 = 100$ mg / L, hauteur du lit = 10 cm et débit = 6 mL / min.)

Billes composites	q_{eq} (mg / g)	Références
(ALG/CA) 1/1	16,59	Cette étude
(ALG/CA) 1/2	24,25	Cette étude
(ALG/CA) 1/3	33,75	Cette étude
(ALG/CA) 1/4	40,70	Cette étude
Autres adsorbants		
Lignine activée / chitosane	36,25	[95]
Billes Nanocomposite de chitosane	20,41	[96]
Nanocomposite d'argile et MnO ₂	25,34	[97]
Stishovite – Nanocomposite TiO ₂	11,88	[98]

La capacité d'adsorption élevée obtenue en utilisant les billes composites du rapport (ALG/CA 1/4) peut être expliquée par :

- La quantité de charbon actif présente dans les billes composites est inversement proportionnelle au rapport ALG/CA, le rapport ALG/CA = 1/4 ayant une quantité de charbon actif plus élevée dans les billes composites, ce qui permet d'obtenir plusieurs sites d'adsorption donc, un meilleur taux d'adsorption.
- Concernant le rapport (ALG/CA 1/1) : les pores sont saturés de cristaux de Calcium comme indiqué dans la figure III.5 (a), en revanche dans le rapport 1/4, les pores ne sont pas saturés avec les cristaux de Calcium mais sont vacants figure III.5 (c), de sorte qu'ils ont une bonne capacité d'adsorption.

III.6.2. Effet du débit de circulation

L'effet du débit sur l'absorption du bleu de méthylène avec les différentes billes composites a été étudié en variant le débit (4, 6 et 8 mL/ min) avec une hauteur de lit de charbon constante de 10 cm et une concentration de colorant initiale de 100 mg / L, comme indiqué par les courbes de percée de la figure III.16.

On peut constater que la percée est généralement plus rapidement obtenue avec les débits plus élevés. Lorsque le débit augmente, le temps de séjour entre l'adsorbat et l'adsorbant dans le lit diminue, ce qui réduit l'utilisation du lit. Le temps de passage pour atteindre la saturation était considérablement augmenté avec la diminution du débit comme l'indique le tableau III. 5.

Chapitre III : Résultats et discussion

À faible débit d'effluent, le colorant a eu faible vitesse de transfert de masse avec l'adsorbant, ce qui a entraîné sa faible élimination dans la colonne. Pour les rapports ALG/CA 1/2, 1/3 et 1/4, le débit le plus faible de 4 mL / min produit un temps de percée plus long comparé à celui réalisé à 8 mL / min comme l'indique la figure III.17. La capacité maximale des colonnes augmente avec l'augmentation des débits, ce qui conduit à une capacité d'adsorption de 23,7mg / g obtenue avec un débit de 4mL/min en comparaison avec 32,83 et 36,25mg / g pour les débits de 6 et 8 mL / min, respectivement (pour le rapport ALG/CA 1/4) figure III.18. Un débit élevé du bleu de méthylène sature la colonne très rapidement d'adsorption.

La variation de la pente de la courbe de percée et de la capacité d'adsorption, peuvent être expliquées sur la base des principes fondamentaux du transfert de masse. La raison c'est que l'augmentation du débit entraîne des perturbations supplémentaires (mélange) qui rendent la pénétration et le passage des molécules d'adsorbât à travers les particules tout en occupant un ou plusieurs sites d'adsorbant plus facilement, le taux de transfert de masse augmente, c'est-à-dire que la quantité de colorant adsorbée sur la hauteur du lit unitaire (zone de transfert de masse) augmente avec l'augmentation du débit entraînant ainsi une saturation plus rapide à un débit plus élevé [99-103].

Tableau III. 5 : Effet du débit sur le temps de saturation (t_s) pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes composites ($C_0 = 100 \text{ mg / L}$, $Z = 10 \text{ cm}$)

Billes composites	Q (mL/min)	t_s (min)
(ALG/CA) 1/1	4	260
	6	160
	8	100
(ALG/CA) 1/2	4	300
	6	280
	8	240
(ALG/CA) 1/3	4	440
	6	380
	8	340
(ALG/CA) 1/4	4	540
	6	500
	8	420

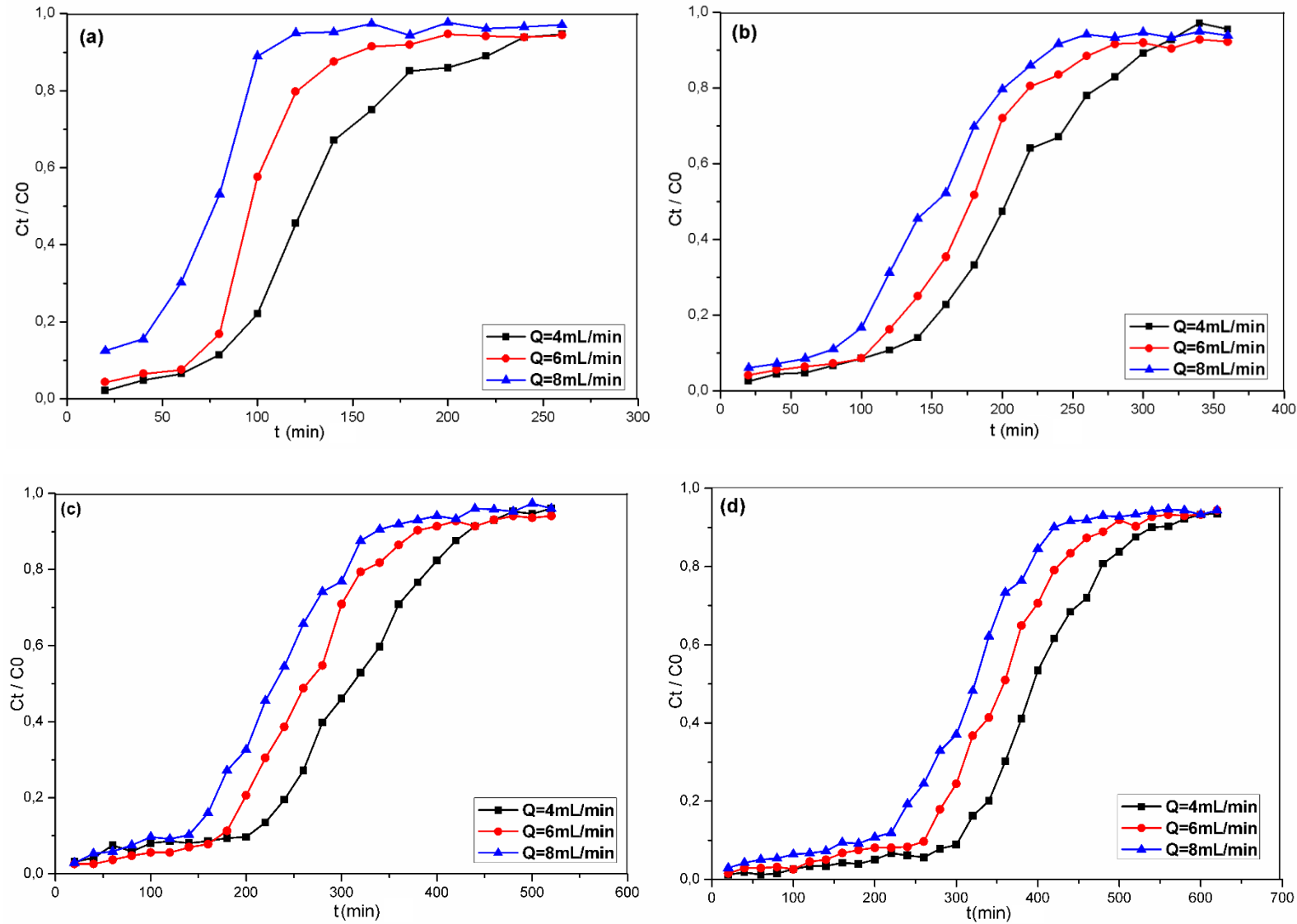


Figure III.16: Effet du débit d'alimentation sur les courbes de percée à différents rapports ALG/CA, (a) ALG/CA = 1/1, (b) ALG/CA = 1/2 (c) ALG/CA = 1/3, (d) ALG/CA = 1/4. ($C_0 = 100$ mg / L, $Z = 10$ cm)

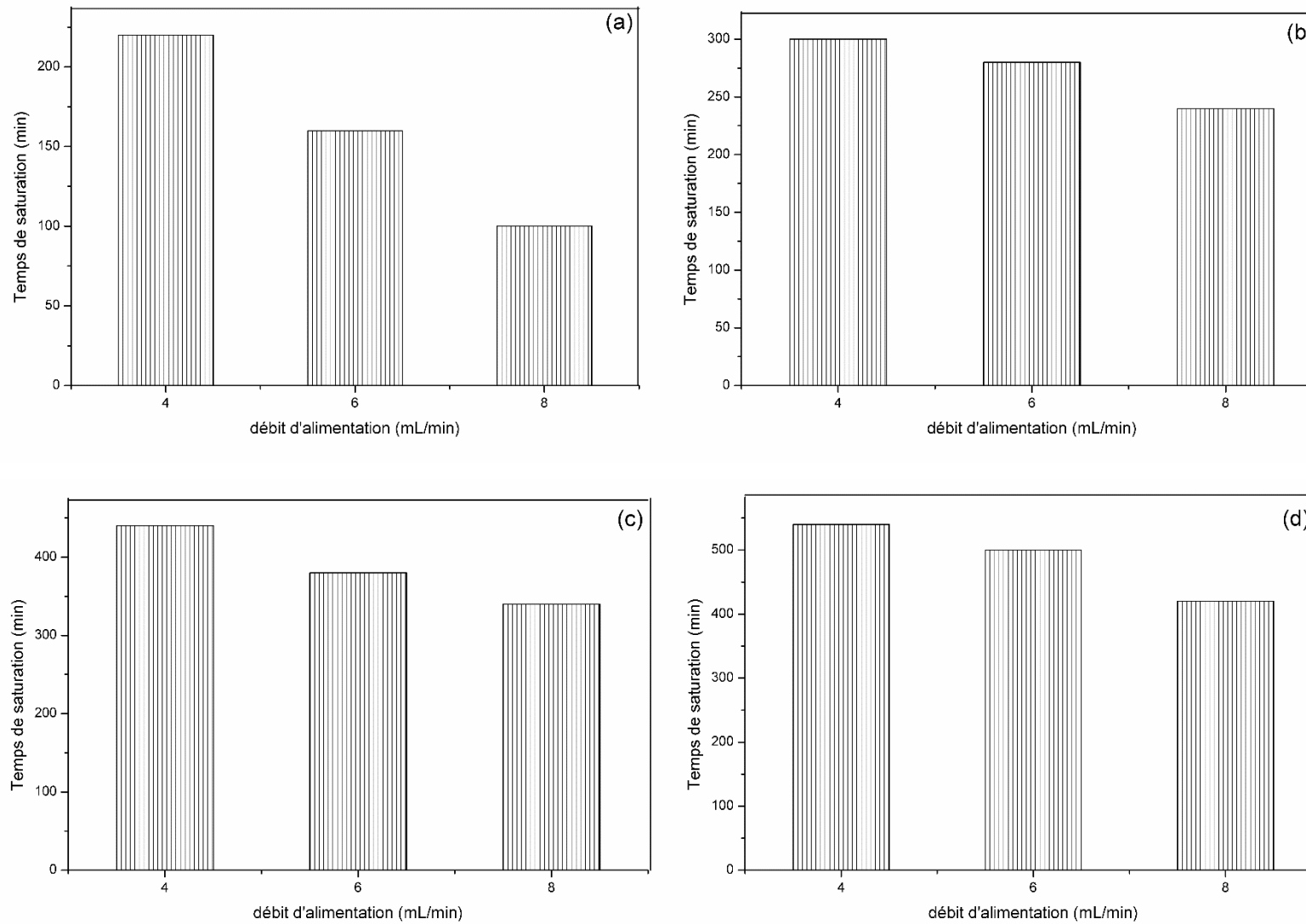


Figure III.17: Effet du débit d'alimentation sur le temps de saturation à différents rapports ALG/CA, (a) ALG/CA = 1/1, (b) ALG/CA = 1/2 (c) ALG/CA = 1/3, (d) ALG/CA = 1/4. ($C_0 = 100 \text{ mg / L}$, $Z = 10 \text{ cm}$)

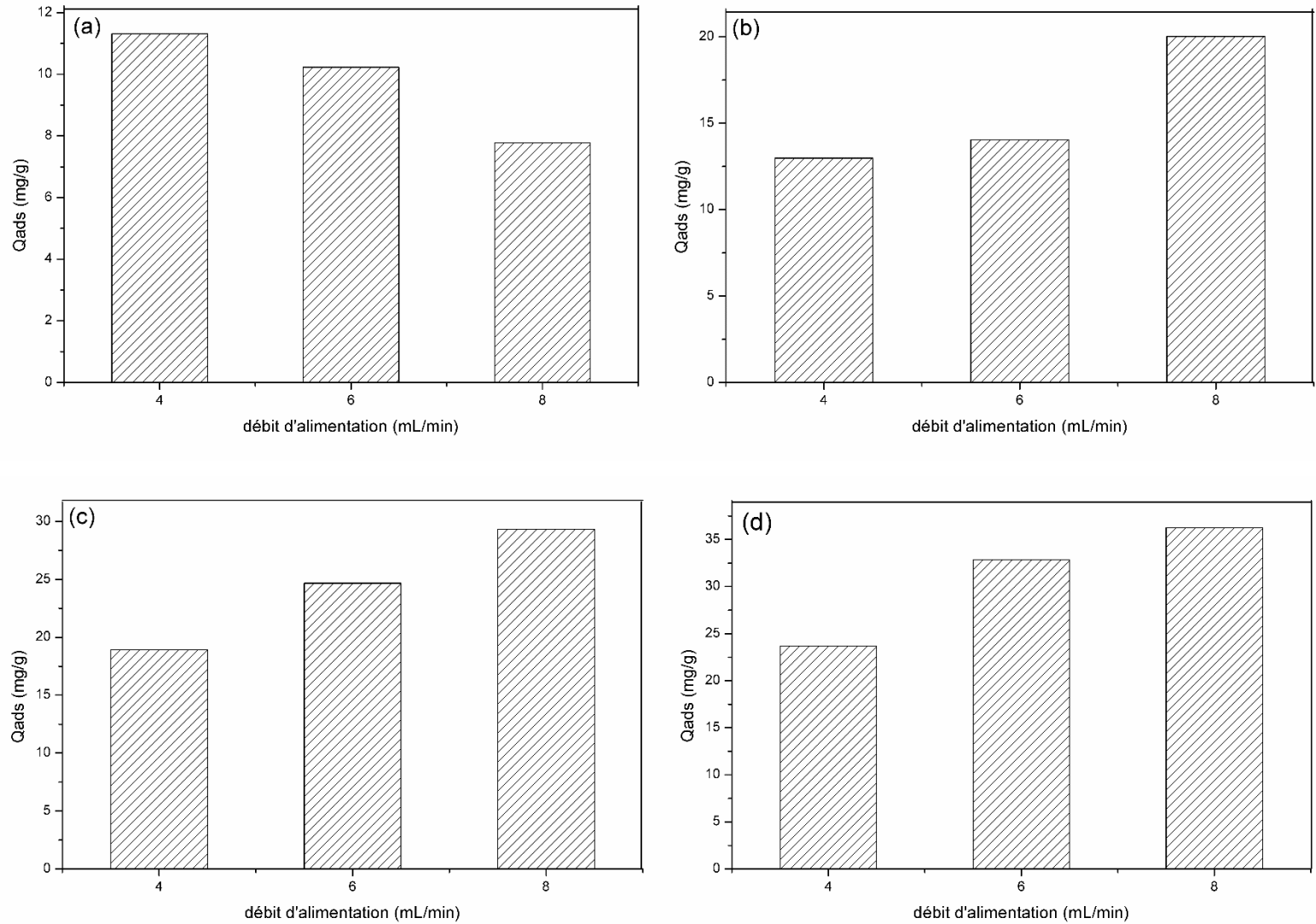


Figure III.18: Effet du débit d'alimentation sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène à différents rapports ALG/CA, (a) ALG/CA =1/1, (b) ALG/CA = 1/2 (c) ALG/CA = 1/3, (d) ALG / A C= 1/4. ([MB] = 100 mg / L, Z = 10 cm)

De nombreux auteurs ont observé des effets similaires du débit sur les courbes de percée obtenues lors l'adsorption de colorants et de métaux lourds sur colonnes appliquées garnies avec d'autres adsorbants. À un débit plus élevé, la capacité d'adsorption était inférieure en raison d'un temps de séjour insuffisant permettant au soluté de quitter la colonne avant que l'équilibre. Ce résultat a été approuvé par [99-106].

III.6.3. Effet de la concentration initiale du polluant.

L'effet de la concentration du bleu de méthylène sur la forme des courbes de percée a été étudié en faisant varier la concentration initiale de (100, 200 et 300) mg / L) en maintenant constant une hauteur de lit de 10 cm et un débit de 6 mL / min. Les résultats obtenus sont indiqués par les courbes de percées présentées dans la figure III.19.

Il montré que le temps de saturation a diminué avec l'augmentation de la concentration du bleu de méthylène dans l'effluent. Aux concentrations plus faibles du bleu de méthylène, les courbes de percée étaient dispersées et la percée se produisait plus lentement figure III.19. A mesure que la concentration d'influent augmentait, des courbes de percée plus nettes étaient obtenues. Ces résultats démontrent que le changement de gradient de concentration affecte le taux de saturation de la colonne [107]. Pour tous les rapports ALG/CA, plus la concentration d'effluent est élevée, plus la pente de la courbe de percée est prononcée et plus le temps de saturation est court. La concentration la plus élevée de 300 mg/L produit un temps de saturation plus faible (70, 160, 260 et 320 min) pour les rapports AL/AC 1/1, 1/2, 1/3, et 1/4 respectivement comparée aux plus faibles concentrations de 100 mg/L Ces résultats présentés dans le tableau III.6 démontrent que le changement de gradient de concentration affecte le temps de saturation comme l'indique la figure III.20.

La figure III.21 montre l'effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption avec une hauteur de lit de 10 cm et à un débit de 6 mL / min. On observe que lorsque la concentration initiale en bleu de méthylène augmente de 100 à 300 mg /L, la quantité adsorbée augmente. En augmentant la concentration initiale en bleu de méthylène, la disponibilité des molécules de ce colorant pour les sites d'adsorption est plus importante, autrement dit, le processus de diffusion est plus important avec la concentration la plus élevée. À mesure que la concentration d'influent augmente, le taux de charge du bleu de méthylène augmente, de même que la force motrice augmente pour le transfert de masse, ce qui conduit à son adsorption [108].

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 6 : Effet de la concentration initiale sur le temps de saturation (t_s) pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes composites ($Q = 6 \text{ mL / min}$. $Z = 10 \text{ cm}$)

Billes composites	C_0 (mL/min)	t_s (min)
(ALG/CA) 1/1	100	160
	200	120
	300	70
(ALG/CA) 1/2	100	280
	200	200
	300	160
(ALG/CA) 1/3	100	380
	200	360
	300	260
(ALG/CA) 1/4	100	500
	200	440
	300	320

Dans de nombreux travaux puisés de la littérature, on a observé des effets similaires de la concentration initiale sur le temps de saturation et la quantité adsorbée du bleu de méthylène et d'autres polluants. À des concentrations plus élevées, la colonne d'adsorption se sature rapidement et la capacité d'adsorption était supérieure en raison de la disponibilité des molécules du bleu de méthylène devant les sites adsorbant. Ces résultats ont été approuvés par d'autres travaux [109-114].

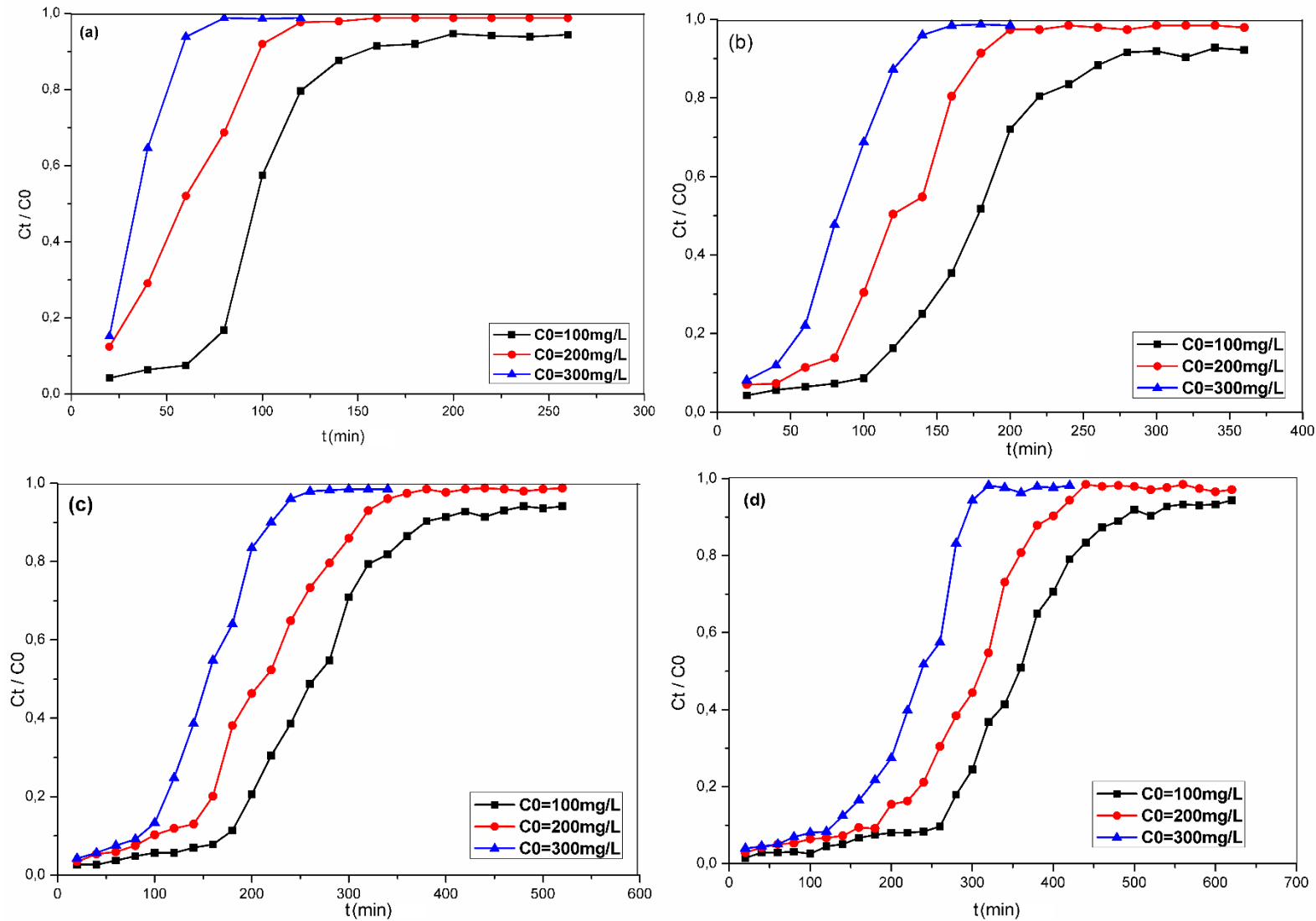


Figure III.19: Effet de la concentration initiale sur les courbes de percée à différents rapports ALG/CA, (a) ALG/CA = 1/1, (b) ALG/CA = 1/2 (c) ALG/CA = 1/3, (d) ALG/CA = 1/4. ($Q = 6$ ml / min. $Z = 10$ cm)

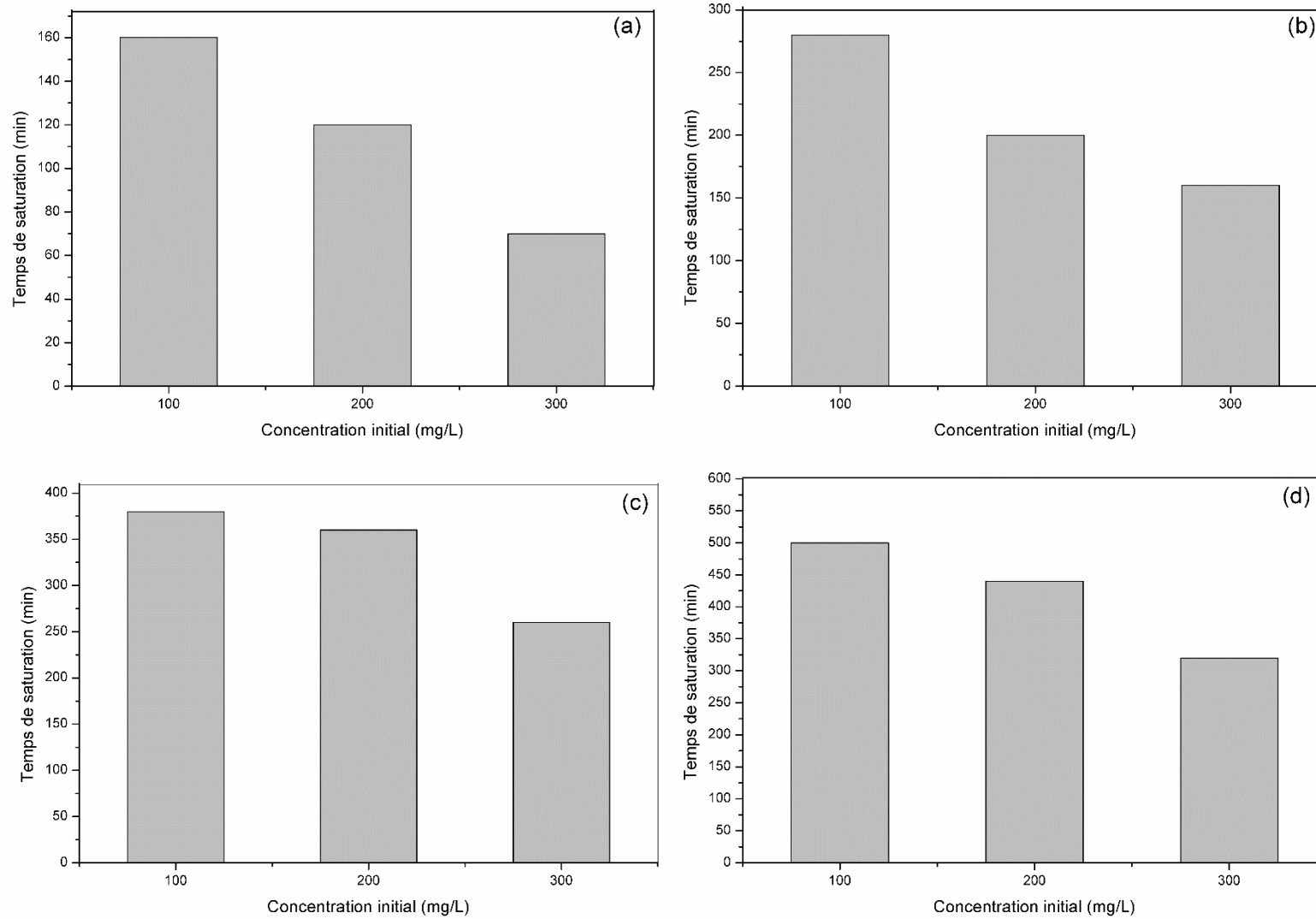


Figure III.20: Effet de la concentration initiale sur le temps de saturation pour l'adsorption du bleu de méthylène à différents rapports ALG/CA, (a) ALG/CA = 1/1, (b) ALG/CA = 1/2 (c) ALG/CA = 1/3, (d) ALG/CA = 1/4. ($C_0 = 100 \text{ mg / L}$, $Z = 10 \text{ cm}$)

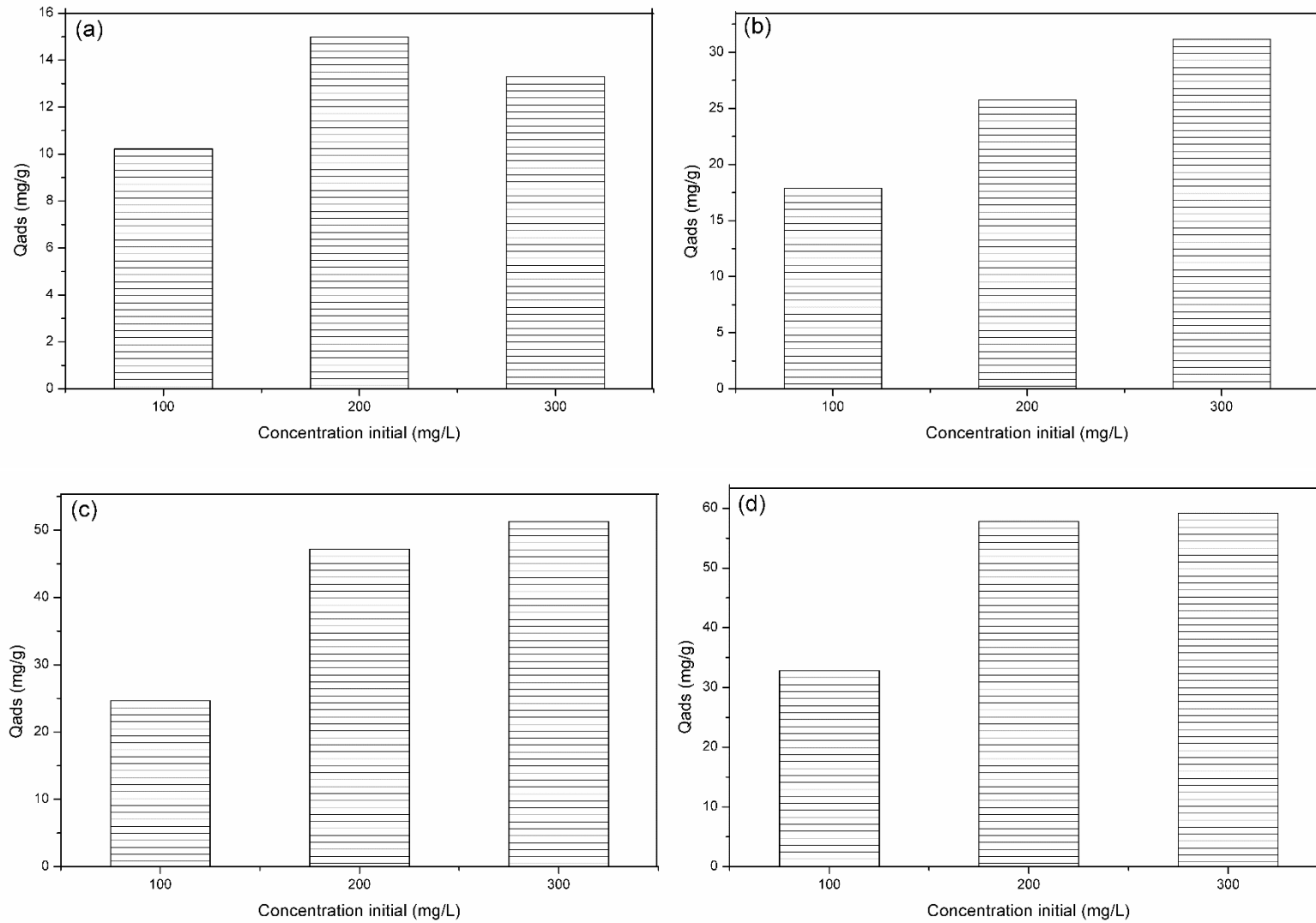


Figure III.21: Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène à différents rapports ALG/CA, (a) ALG/CA = 1/1, (b) ALG/CA = 1/2 (c) ALG/CA = 1/3, (d) ALG/CA = 1/4. ($Q = 6 \text{ mL / min}$, $Z = 10 \text{ cm}$)

III.6.3. Effet de la hauteur du lit

Les courbes de percée pour l'adsorption du bleu de méthylène obtenu à des hauteurs de lit de 5, 10 et 15 cm, un débit de 6 mL / min et une concentration initiale de 100 mg / L sont illustrées dans la (Figure III.22). L'augmentation de la hauteur du lit augmente automatiquement la quantité d'adsorbant dans la colonne. La hauteur de lit la plus longue appliquée dans les colonnes était de 15 cm, cela a montré la percée la plus lente parmi les hauteurs du lit étudiées. Lorsque la hauteur du lit a diminué, la percée s'est produite plus rapidement avec un épuisement rapide de la colonne. Donc, la hauteur du lit a fortement influencé le temps de saturation de la colonne et les performances du lit adsorbant (Figure III.23). On a observé que la hauteur du lit de 15 cm produit un temps de saturation de 180, 140, 480 et 560 pour les rapports ALG/CA 1/1, 1/2, 1/3 et 1/4 respectivement comme l'indique le tableau III.7.

Tableau III. 7 : Effet de la hauteur du lit sur le temps de saturation (t_s) pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes composites ($Q = 6$ mL/ min. $C_0 = 100$ mg/L)

Billes composites	Z(cm)	t_s (min)
(ALG/CA) 1/1	5	140
	10	160
	15	180
(ALG/CA) 1/2	5	210
	10	280
	15	340
(ALG/CA) 1/3	5	300
	10	380
	15	480
(ALG/CA) 1/4	5	420
	10	500
	15	560

L'augmentation de la hauteur du lit jusqu'à 15 cm, améliore le fonctionnement de la colonne et réduit nettement la concentration des effluents à la fin du système tout en retardant le temps d'épuisement de l'adsorbant, ce qui signifie que le lit peut fonctionner pendant une période plus longue sans changer d'adsorbant. Par contre, avec un lit de hauteur courte, un épuisement rapide est constaté ce qui diminue ses performances.

Chapitre III : Résultats et discussion

La figure III.24 montre que les quantités du bleu de méthylène éliminées étaient supérieures avec l'augmentation de la hauteur du lit. Cela était dû à la disponibilité d'une plus surface supplémentaire pour l'adsorption causant une augmentation de sites d'adsorption actifs, donc une zone de transfert de masse plus grande [115,116].

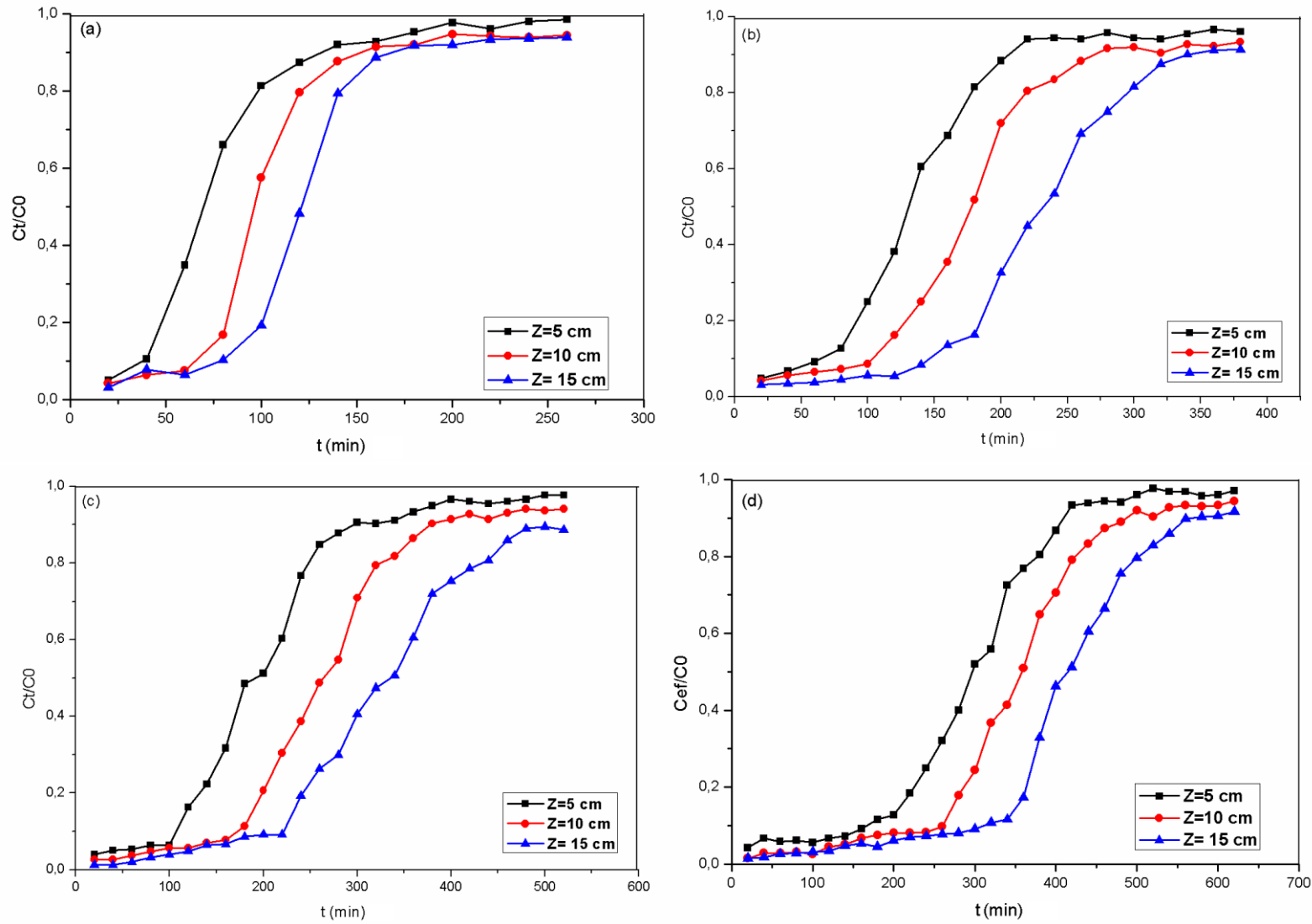


Figure III.22: Effet de la hauteur du lit sur les courbes de percée à différents rapports ALG/CA, (a) ALG/CA = 1/1, (b) ALG/CA = 1/2 (c) ALG/CA = 1/3, (d) ALG/CA = 1/4. ($Q = 6$ mL/ min, $C_0 = 100$ mg/L)

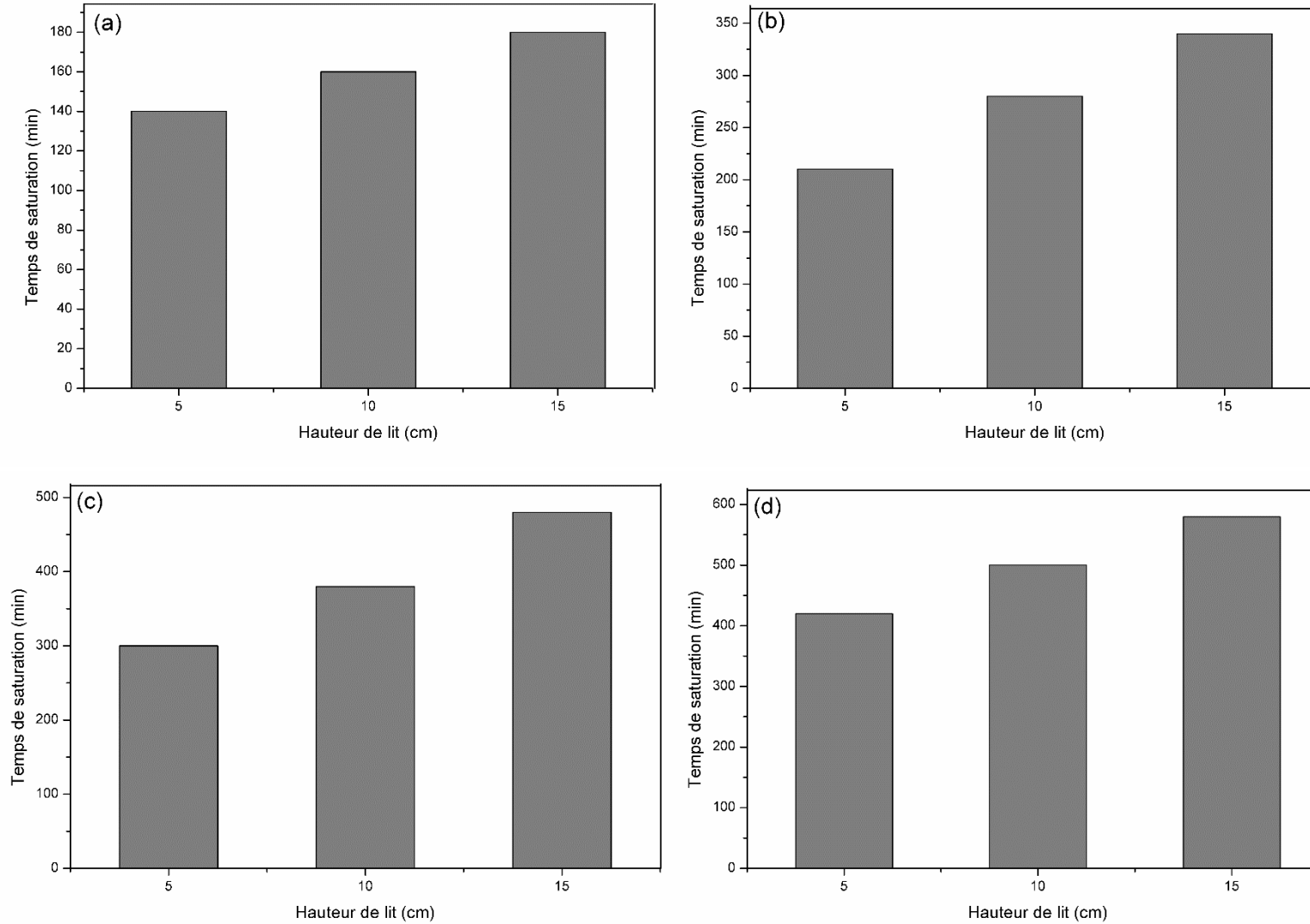


Figure III.23: Effet de la hauteur du lit sur le temps de saturation pour l'adsorption du bleu de méthylène à différents rapports ALG/CA, (a) ALG/CA = 1/1, (b) ALG/CA = 1/2 (c) ALG/CA = 1/3, (d) ALG/CA = 1/4. ($C_o = 100 \text{ mg / L}$, $Q = 6 \text{ mL/min}$)

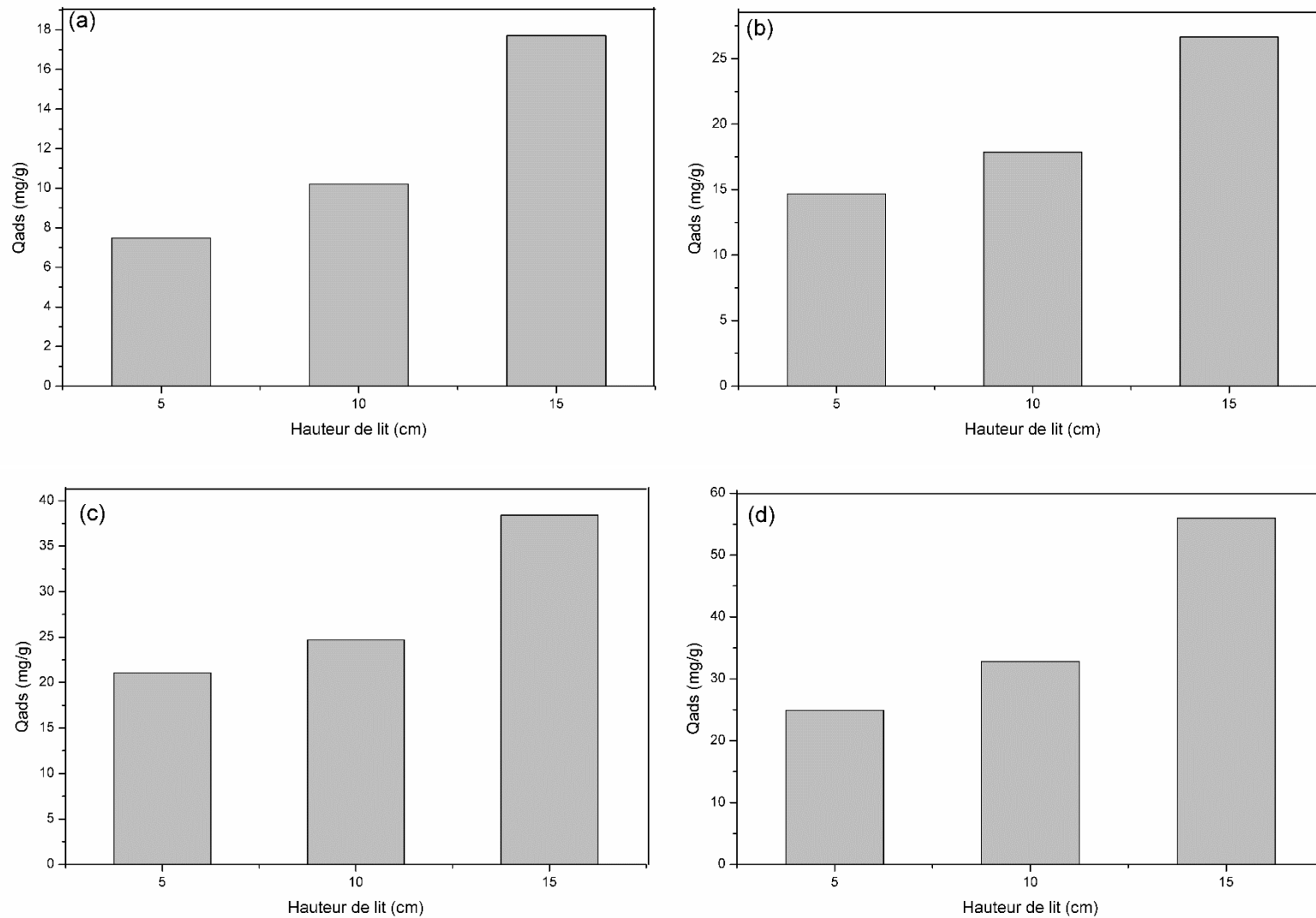


Figure III.24: Effet de la hauteur du lit sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène à différents rapports ALG/CA, (a) ALG/CA = 1/1, (b) ALG/CA = 1/2 (c) ALG/CA = 1/3, (d) ALG/CA = 1/4. ($C_o = 100$ mg / L, $Q = 6$ mL/min)

Conclusion

Le traçage des courbes de percées de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes composites de différents rapports ALG/CA a permis de déterminer leurs capacités d'adsorption dans l'ordre suivant selon le rapport ALG/CA : $ALG/CA\ 1/4 > ALG/CA\ 1/3 > ALG/CA\ 1/2 > ALG/CA\ 1/1 >$. La diminution du rapport ALG/CA dans les billes composites améliore logiquement la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par ce qu'il la quantité de charbon actif dans les billes composites est élevée impliquant une capacité d'adsorption élevée qui est de l'ordre de 40,70 mg/g pour le rapport ALG/CA 1/4.

L'effet de la concentration initiale et le temps de saturation de la colonne sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par les billes composites montrent que le temps de saturation diminue en fonction de la concentration initiale à cause de l'augmentation du taux de chargement dans la colonne et la capacité d'adsorption augmente en fonction de l'augmentation de la concentration du bleu de méthylène à adsorber pour tous les rapports ALG/CA. Pour le rapport ALG/CA 1/4 avec une concentration initiale de 300 mg/L, nous avons enregistré un temps de saturation de 320 min et une capacité d'adsorption plus élevée de 59,20 mg/g.

L'augmentation de la hauteur du lit et le débit d'effluent c'est-à-dire l'augmentation de la quantité des billes composites et la vitesse de transfert de masse respectivement, permettent d'améliorer la capacité d'adsorption. Les données expérimentales montrent une capacité d'adsorption de 55,97 mg/g et 36,25 mg/g correspondantes à une hauteur de 15 cm et un débit de 8mL/min respectivement pour le rapport ALG/CA 1/4.

Le temps de saturation augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit et la diminution du débit l'effluent dans la colonne d'adsorption. Les résultats expérimentaux montrent des valeurs de temps de saturation de 580 min avec une hauteur de 15cm 540 min avec un débit de 4mL/min pour le rapport ALG/CA 1/4.

Chapitre IV

**Modélisation de l'adsorption du bleu
de méthylène**

Chapitre IV : Modalisation de l'adsorption du bleu de méthylène

Les modèles d'adsorption en batch sont simples et utiles pour la conception des unités de traitement par batch, leur application à la conception d'unités de traitement en continu est plus compliquée. Un modèle mathématique en lit fixe couramment utilisé pour l'écoulement et la réaction dans les matériaux poreux est l'équation unidimensionnelle.

Les performances du lit fixe sous forme de courbes de percé ont été obtenues et testées à l'aide de différents modèles cinétiques tels que les modèles de BDST, de Thomas, d'Adam Bohart, et Yoon Nelson. La capacité d'adsorption exprimée en (mg / g) a été déterminée à partir de ces modèles. Les constantes obtenues peuvent être utilisées pour la conception du lit fixe à l'échelle industrielle. Le modèle le mieux adapté qui répondait aux conditions expérimentales a été déterminé par la valeur du coefficient de corrélation R^2

IV.1. Modèle de BDST

Les lignes de $t = f(Z)$ aux valeurs de C_i/C_0 de 0,2, 0,4, 0,6 et 0,9 sont illustrées dans la figure.IV.1, respectivement. Les constantes associées de BDST (K_a) et la capacité d'adsorption du lit par unité de volume de lit, N_0 . Le modèle BDST donne la relation entre le temps de service de la colonne et sa hauteur. Ce modèle suppose que la cinétique d'adsorption est contrôlée par la réaction chimique de surface entre la solution de l'effluent et les billes composites, négligeant la diffusion intraparticulaire et la résistance à la masse externe [117,118]. La durée de service augmente de manière pseudo-exponentielle avec l'augmentation de la profondeur du lit, indiquant qu'une plus grande hauteur de lit aurait une durée de vie plus longue, nécessitant ainsi un temps plus long pour le remplacement des billes composites, la capacité d'adsorption du lit de particules la plus élevée est obtenue pour les rapports ALG/CA = 1/4 et $C_i/C_0=0,2$; elle est de l'ordre de 3676,55 mg/L comparée avec 2883,05, 2486,3 et 1401,85 mg/L pour les rapports ALG/CA 1/3, 1/2 et 1/1 respectivement. Ces valeurs sont présentées dans le tableau IV.1. La constante (K_a) diminue avec le rapport ALG/CA où le rapport ALG/CA=1/1 présente une valeur de $5,7762 \cdot 10^{-4} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ par rapport aux autres rapports ALG/CA 1/2, 1/3 et 1/4 qui présentent des valeurs de $3,3270 \cdot 10^{-4}$, $1,7044 \cdot 10^{-4}$ et $9,0803 \cdot 10^{-5} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ respectivement avec $C_i/C_0=0,2$. Ce modèle est très satisfaisant car les valeurs de R^2 varient entre 0,9740 et 0,0999.

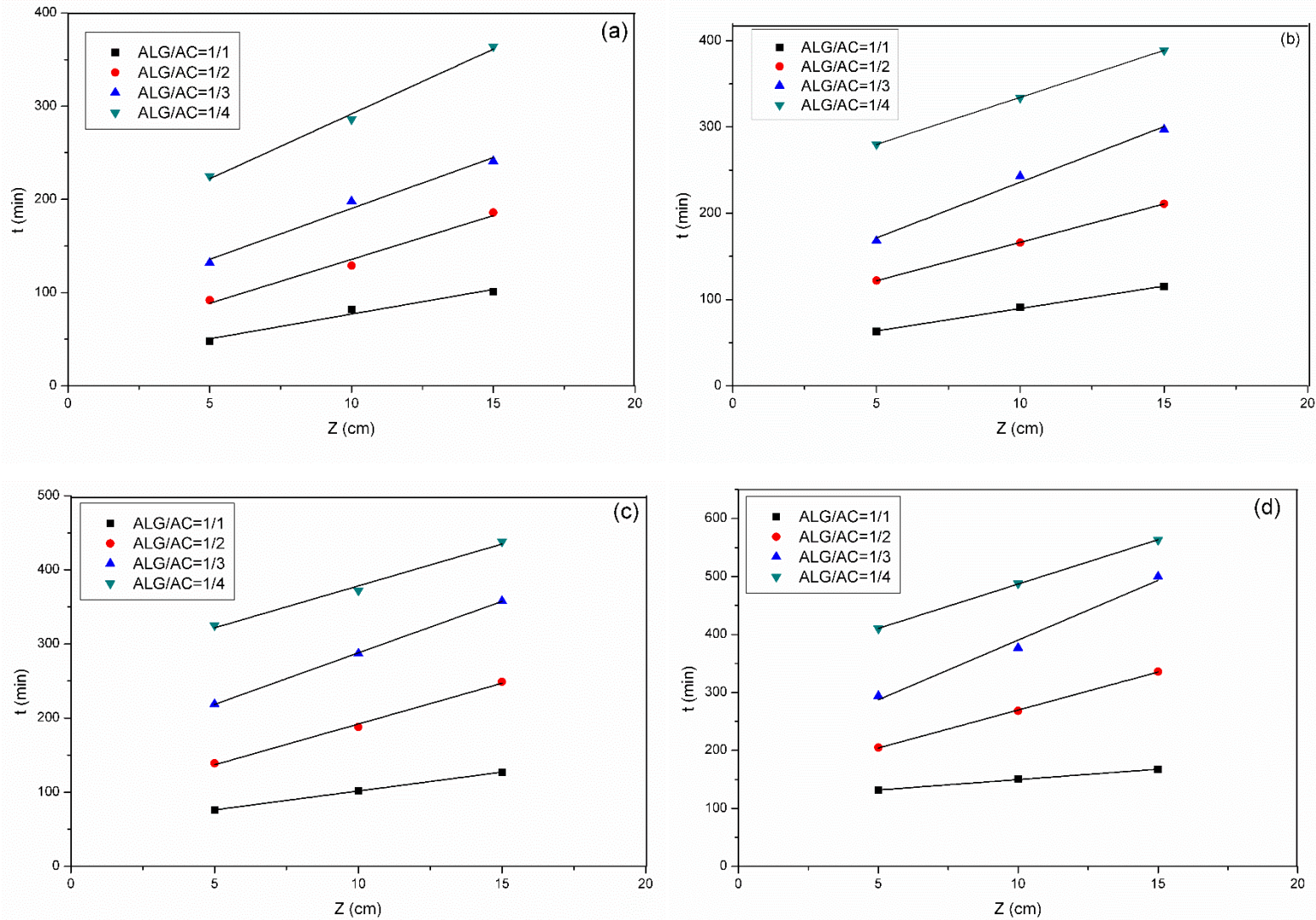


Figure IV.1 : Iso lignes d'élimination du bleu de méthylène sur les billes composites à différents percées de a (0,2), b (0,4), c (0,6) et d (0,9) pour différentes hauteurs de lit ($C_0 = 100 \text{ mg / L}$, $Q = 6 \text{ mL / min}$)

Chapitre IV : Modalisation de l'adsorption du bleu de méthylène

Tableau IV.1 : Paramètre du Modèle de BDST.

		C_i/C_0			
		0.2	0.4	0.6	0.9
	K_a (L mg ⁻¹ min ⁻¹) x 10 ⁴	5,776	1,076	0,8002	1,932
ALG/CA	N_0 (mg/L) x 10 ⁴	1401,85	1375,4	1348,95	952,2
=1/1	R^2	0,974	0,998	0,999	0,995
	K_a (L mg ⁻¹ min ⁻¹) x 10 ⁴	3,327	0,528	0,494	1,582
ALG/CA	N_0 (mg/L)	2486,3	2380,5	2909,5	3464,95
=1/2	R^2	0,985	0,999	0,996	0,999
	K_a (L mg ⁻¹ min ⁻¹) x 10 ⁴	1,704	0,378	0,272	1,192
ALG/CA	N_0 (mg/L) x 10 ⁴	2883,05	3412,05	3676,55	5448,7
=1/3	R^2	0,985	0,991	0,999	0,987
	K_a (L mg ⁻¹ min ⁻¹) x 10 ⁴	9,080	0,178	0,158	0,657
ALG/CA	N_0 (mg L ⁻¹)	3676,55	2856,60	2988,85	4046,85
=1/4	R^2	0,995	0,999	0,990	0,999

IV.2. Modèle d'Adams-Bohart

Ce modèle d'adsorption a été appliqué aux données expérimentales pour la description de la courbe de percée. Cette approche était axée sur l'estimation de paramètres caractéristiques, tels que la capacité maximale d'adsorption (N_0) et la constante cinétique (K_{AB}) du modèle Adams – Bohart. Appliqué aux données expérimentales en traçant les courbes de percée, ce modèle est montré graphiquement dans les figure IV .2, IV .3 et IV .4, à partir des quelles, les paramètres ont été obtenus et sont listés dans le tableau IV .2. Les valeurs tabulées montrent que, pour tous les rapports ALG/CA lorsque la concentration initiale augmente, les valeurs de K_{AB} diminuent et les valeurs de N_0 augmentent [119,120]. Les valeurs de R^2 étaient comprises entre 0,82 et 0,93 sauf pour le cas du rapport ALG/CA =1/1 les valeurs de R^2 étaient comprises entre 0,58 et 0,977, la capacité maximale d'adsorption (N_0) la plus élevée était de $18,63 \cdot 10^3$ mg/L corresponde à une constante de $3,133 \cdot 10^{-5}$ L/min.mg pour le rapport ALG/CA=1/4 réalisée avec une concentration de 300 mg/L et un débit de 6 mL/min.

L'augmentation du débit provoque une augmentation de la capacité d'adsorption maximale N_0 et une diminution de constante K_{AB} avec une valeur maximale d'adsorption (N_0) de

Chapitre IV : Modalisation de l'adsorption du bleu de méthylène

1791,42 mg/L correspond à une constante de $6,4 \cdot 10^{-4}$ L/min.mg pour le rapport ALG/CA=1/4 sous une concentration de 100 mg/L et un débit de 8 mL/min.

Ces résultats indiquent que le modèle d'Adam-Bohart ne correspondait pas très bien aux données expérimentales. Les paramètres ont été obtenus pour une région de concentration relative allant jusqu'à 0,9, c'est-à-dire il n'existe pas un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites ($R^2 < 0,97$), le modèle d'Adam-Bohart sera valide pour une plage limitée de conditions utilisées $C_i/C_0 < 0,5$.

Tableau IV.2 : Paramètres du modèle d'Adams-Bohart.

	C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	$K_{AB} \times 10^5$ (L/min.mg)	N_0 (mg/L)	R^2
ALG/CA=1/4	100	4	10	8,30	9663,83	0,952
	100	6	10	7,50	13827,07	0,925
	100	8	10	6,40	1791,42	0,901
ALG/CA=1/3	100	6	10	8,20	7383,57	0,868
	200	6	10	4,70	11837,21	0,915
	300	6	10	3,33	14602,69	0,828
ALG/CA=1/2	100	4	10	13,00	4073,72	0,939
	100	6	10	14,60	4283,88	0,827
	100	8	10	12,70	5044,59	0,961
ALG/CA=1/1	100	6	5	10,80	9888,89	0,619
	100	6	10	13,3	5470,84	0,737
	100	6	15	14,08	3756,96	0,829

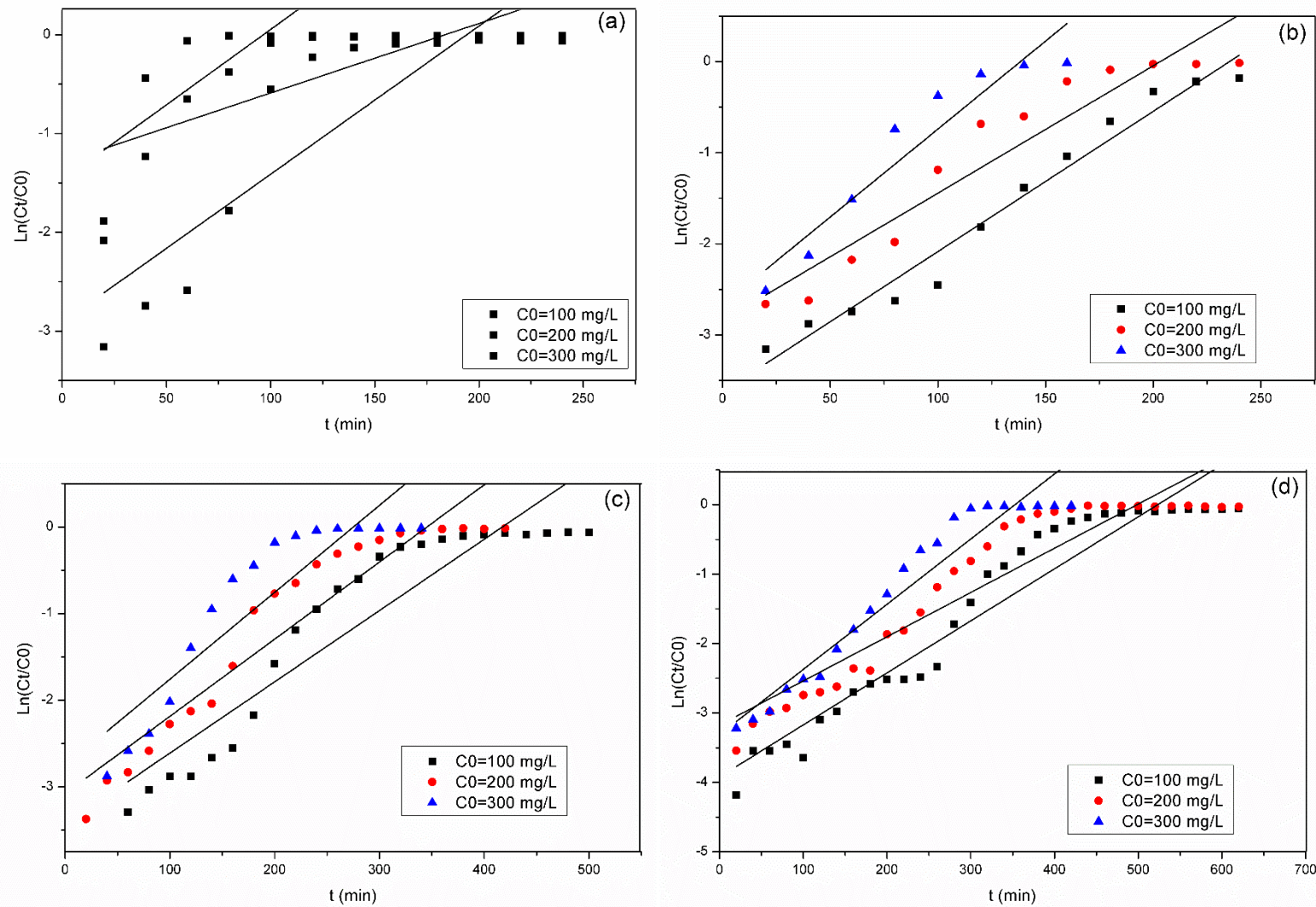


Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale sur le modèle linéaire de Adams – Bohart à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4) ($Z = 10$ cm, $Q = 6$ mL / min)

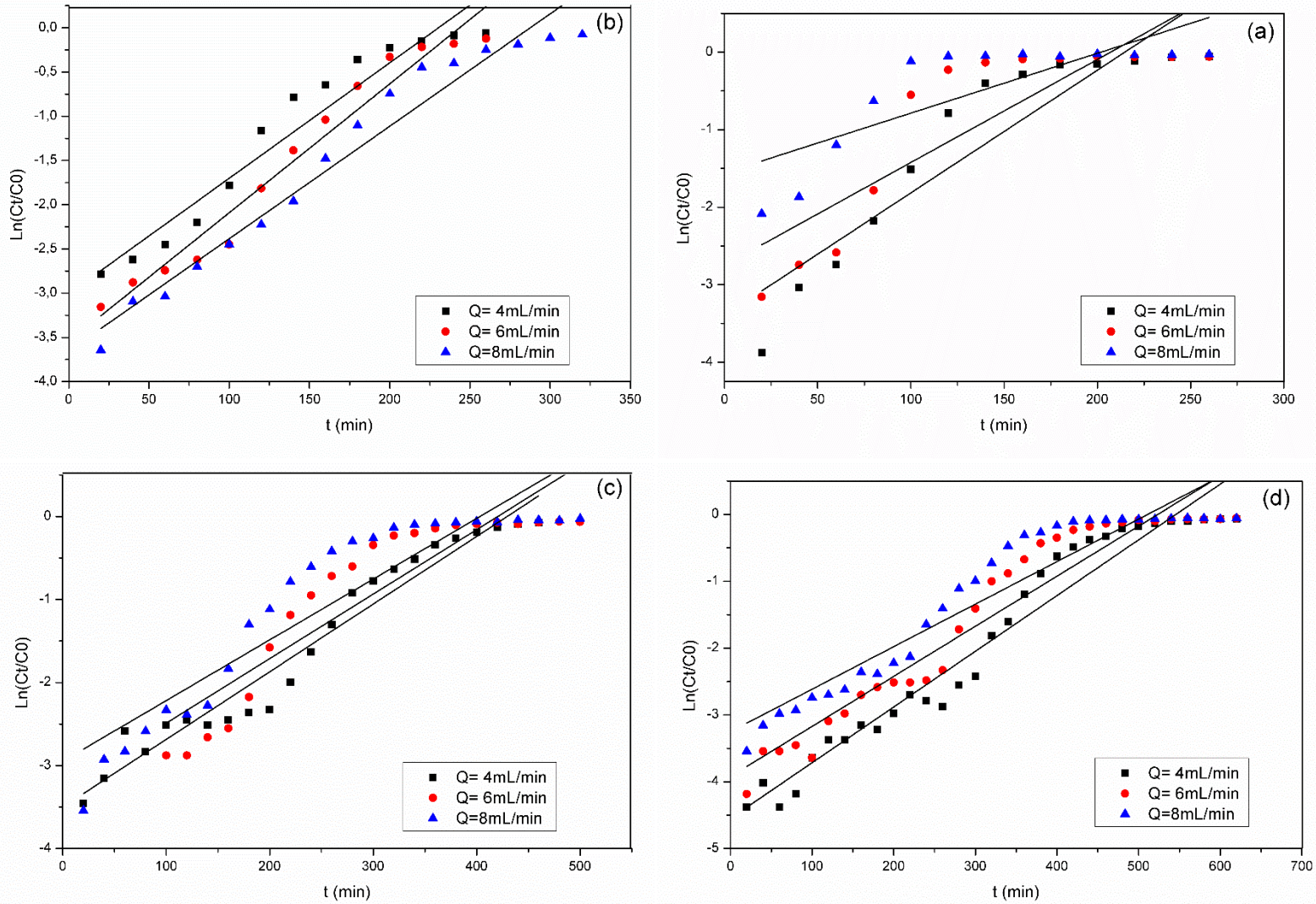


Figure IV.3 : Effet du débit sur le modèle linéaire d'Adams – Bohart à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4) ($Q = 6 \text{ mL/min}$; $C_0 = 100 \text{ mg/L}$)

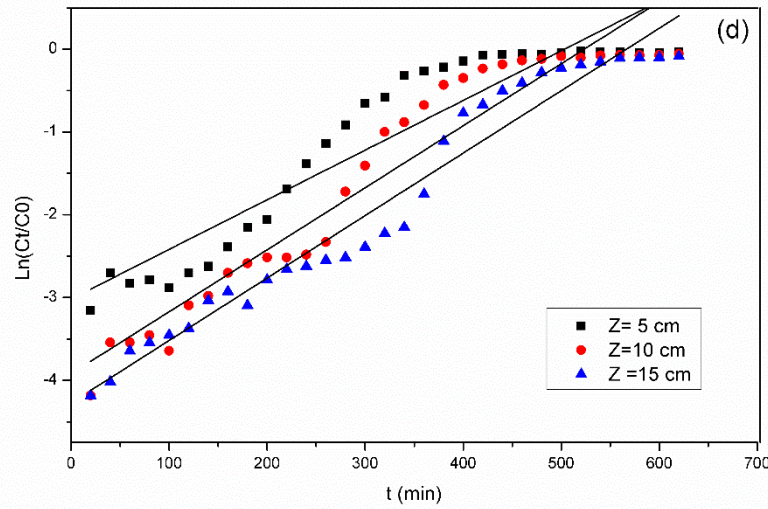
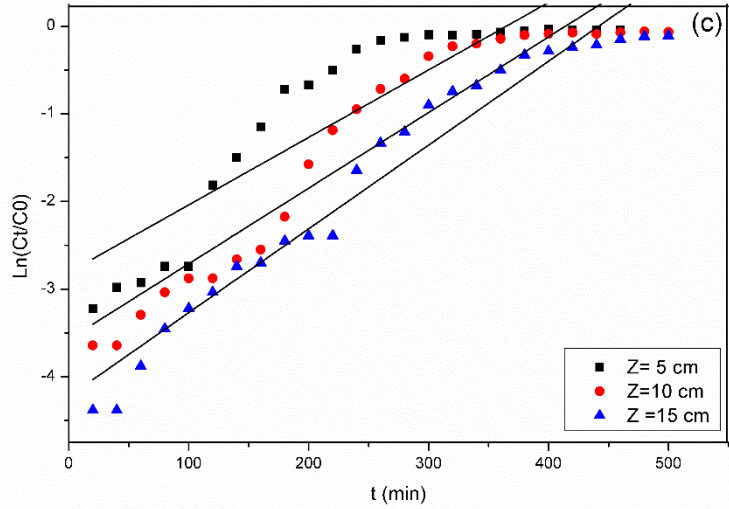
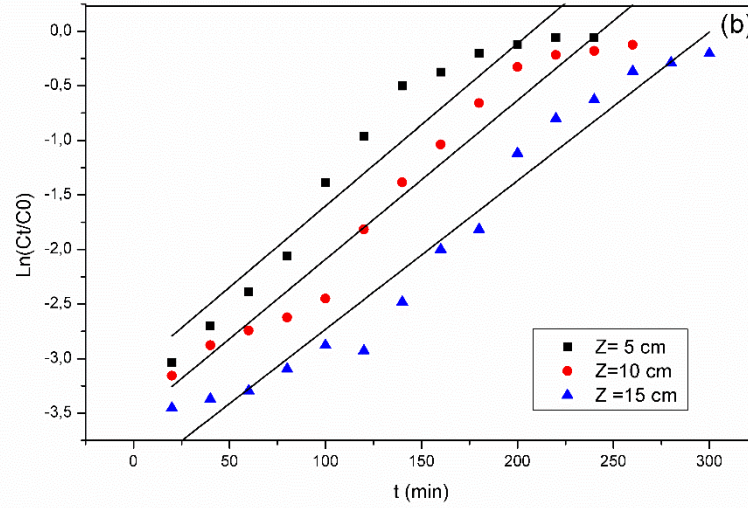
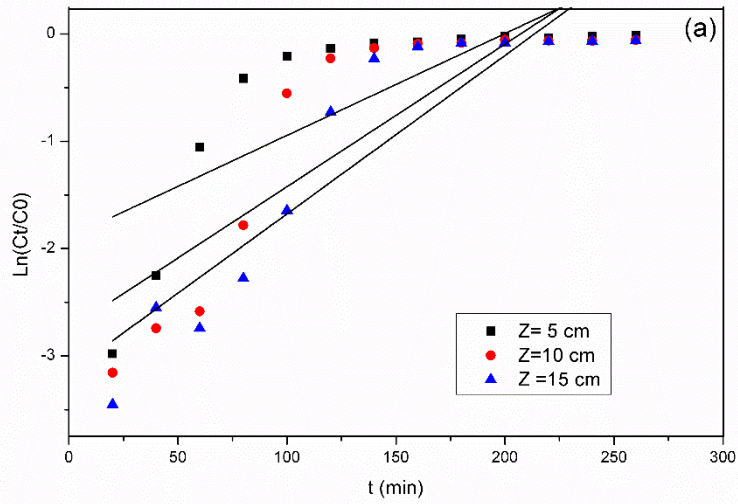


Figure IV .4 Effet de la hauteur de lit sur le modèle linéaire d'Adams – Bohart à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4) ($Q= 6 \text{ mL/min}$; $C_0 = 100 \text{ mg / L}$)

IV.3. Modèle de Thomas

Ce modèle est l'un des modèles les plus largement utilisés pour décrire les performances des colonnes garnies et prédire les courbes de rupture. Théoriquement, il convient à la prévision du comportement du processus d'adsorption lorsque les résistances à la diffusion externe et interne est extrêmement faible, de sorte qu'une telle diffusion ne sera pas considérée comme déterminante. L'adsorption est décrite sur la base d'une vitesse de réaction de pseudo-second ordre qui se réduit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir à l'équilibre. Les résultats expérimentaux du modèle linéaire de Thomas dans différentes conditions sont illustrés dans les figures IV .5, IV .6 et IV .7. Les valeurs de K_{Th} et de q_o obtenues sont montrées dans le tableau IV .3.

Pour tous les rapports ALG/CA, l'augmentation de la concentration initiale augmente les valeurs de q_o et diminue la constante K_{Th} . Pour le rapport ALG/CA =1/3, des valeurs de 51,75 mg/L et $9.066 \cdot 10^{-5}$ mL/min mg pour q_o et K_{Th} respectivement obtenues dans les conditions suivantes : une concentration de 300mg/L, une hauteur 10 cm et un débit de 6 mL/min. La raison en est que la force motrice de l'adsorption est la différence de concentration entre le colorant sur l'adsorbant et le colorant dans la solution [121-123].

L'augmentation du débit et de la hauteur augmente la capacité d'adsorption d'une manière significative et diminue les constantes K_{Th} . Pour le rapport ALG/CA =1/1, nous avons obtenu une capacité d'adsorption de 9,70 mg/g et 16,47 correspondes aux valeurs de K_{Th} de l'ordre $282 \cdot 10^{-3}$ mL/min.mg et de $282 \cdot 10^{-3}$ mL/min.mg respectivement pour un débit de 6 mL/min, une concentration de 100 mg/L et une hauteur de 5cm et 15cm respectivement.

Ces résultats relatifs à une région de concentration allant jusqu'à 0,9 de percé, avec un coefficient de corrélation R^2 compris entre 0,92 et 0,97 indiquant ainsi que le modèle de Thomas ne correspondait pas aux données expérimentales.

Chapitre IV : Modalisation de l'adsorption du bleu de méthylène

Tableau IV.3 : Paramètre du Modèle de Thomas

	C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	K_{Th} (mL/min mg) $\times 10^5$	q_0 (mg/g)	R^2
	100	4	10	13.10	24,917	0,965
ALG/CA=1/4	100	6	10	13.10	33,153	0,967
	100	8	10	12.50	37,940	0,953
	100	6	10	15.90	23,617	0,968
ALG/CA=1/3	200	6	10	10.25	47,033	0,963
	300	6	10	9,06	51,753	0,970
	100	6	5	26.30	14,966	0,979
ALG/CA=1/2	100	6	10	27.10	17,369	0,964
	100	6	15	19.10	26,293	0,970
	100	6	5	35.60	8,922	0,929
ALG/CA=1/1	100	6	10	38.10	12,762	0,938
	100	6	15	34.70	16,478	0,942

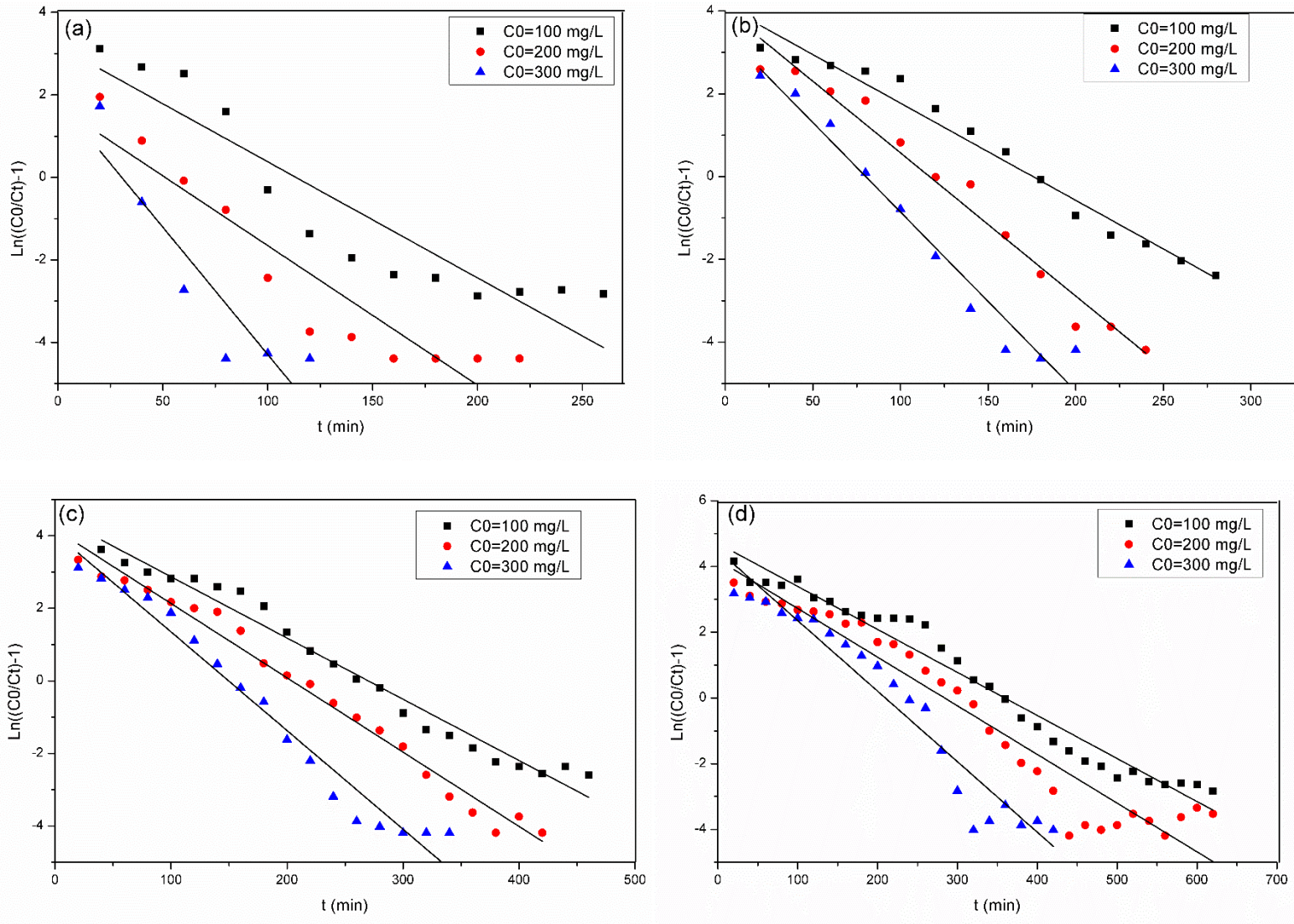


Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale sur le model linéaire de Thomas à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4) ($Z = 10$ cm; $Q = 6$ mL / min)

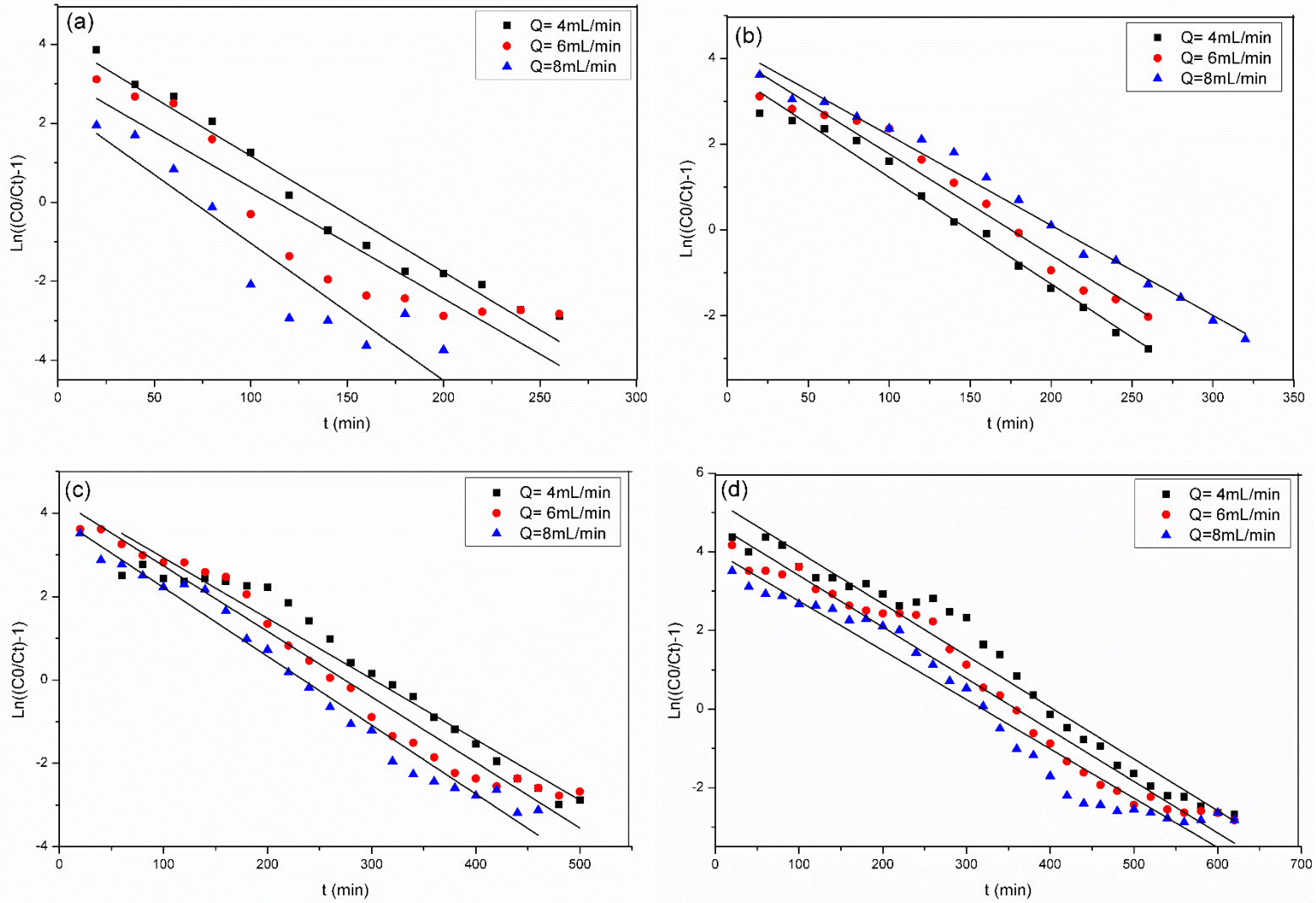


Figure IV.6 : Effet du débit sur le model linéaire de Thomas à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4) ($Z = 10 \text{ cm}$; $C_0 = 100 \text{ mg / L}$)

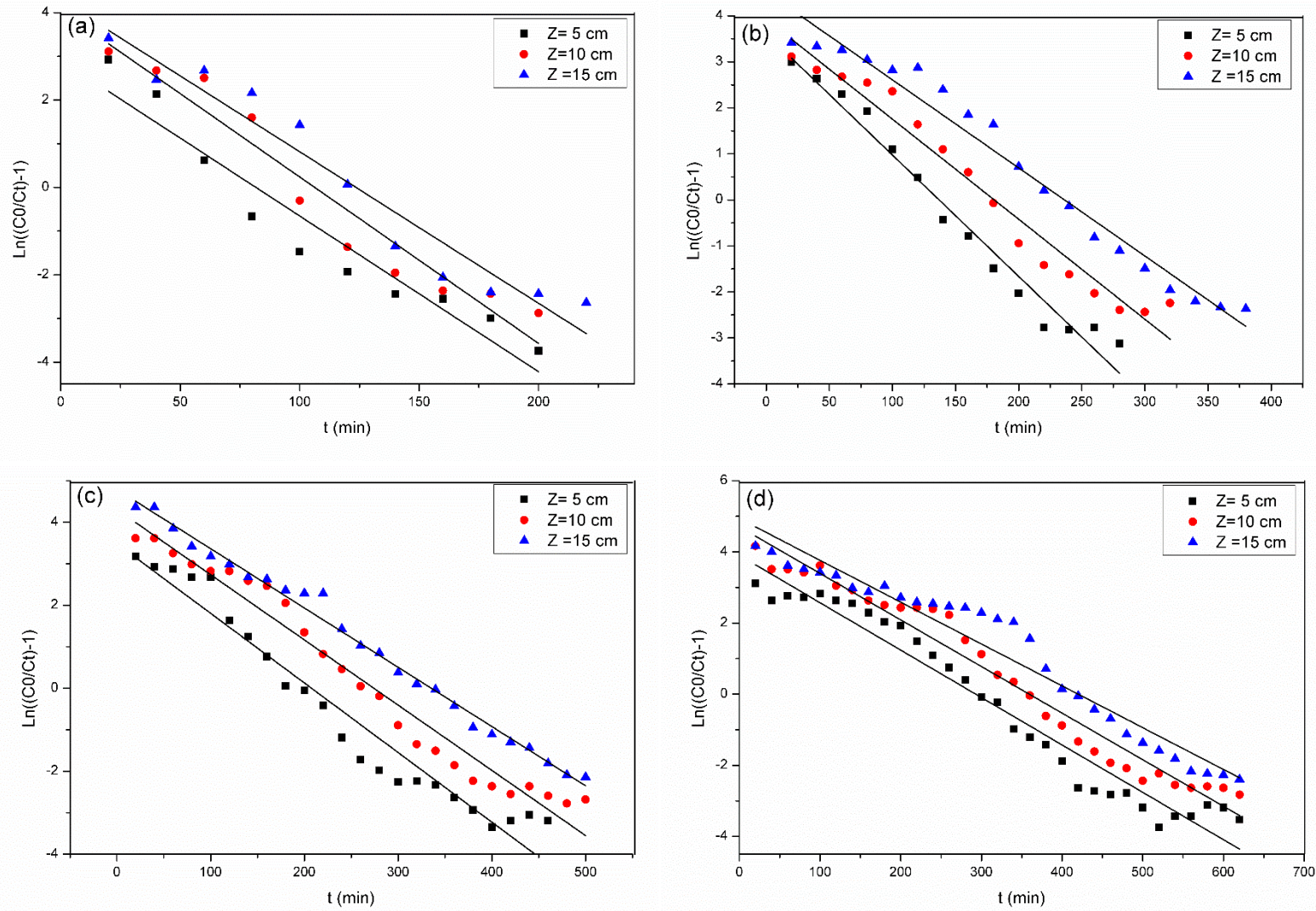


Figure IV.7 : Effet de la hauteur de lit sur le modèle linéaire de Thomas à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4) ($C_0 = 100$ mg/L; $Q = 6$ mL / min)

IV.4. Modèle de Yoon - Nelson

Le modèle de Yoon - Nelson est le plus simple comparé aux autres modèles et ne nécessite aucune donnée détaillée concernant les caractéristiques de l'adsorbant, le type d'adsorbant ou les propriétés physiques du lit d'adsorption [124]. Ce modèle a été appliqué pour décrire le comportement de percée du bleu de méthylène sur les billes composites à différents rapports ALG/CA. Les résultats obtenus sont montrés dans les figures IV.8, IV.9 et IV.10. Les valeurs de K_{YN} et τ sont répertoriées dans le tableau IV.4.

Comme l'indique dans le tableau IV.4, les valeurs de la constante cinétique (K_{YN}) pour tous les rapports ALG/CA augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale et le débit [125,126], car plus la concentration d'entrée et le débit sont importants, plus le transfert de matière est plus rapide entre l'adsorbant et l'adsorbé. La valeur de la constante de Yoon et Nelson de $0,0215 \text{ min}^{-1}$ obtenue correspond à une concentration de 300 mg/L et un débit de 6 mL/min pour le rapport ALG/CA = 1/4.

Pour tous les rapports ALG/CA, le temps de passage (50%) τ a diminué avec l'augmentation du débit et de la concentration d'influent. Une valeur maximale de τ égale à 402,77 min a été obtenue avec un débit de 4 mL/min, une hauteur de 10 cm et une concentration de 100 mg/L pour le rapport ALG/CA = 1/4. Lorsque le volume du lit augmente, les valeurs de τ augmentent aussi [127,128].

Les résultats relatifs au modèle de Yoon-Nelson pour la région de concentration comprise entre 0,1 et 0,9 de percée, avec un coefficient de corrélation R^2 compris entre 0,88 et 0,98 indiquent que le modèle de Yoon-Nelson décrit parfaitement les données expérimentales.

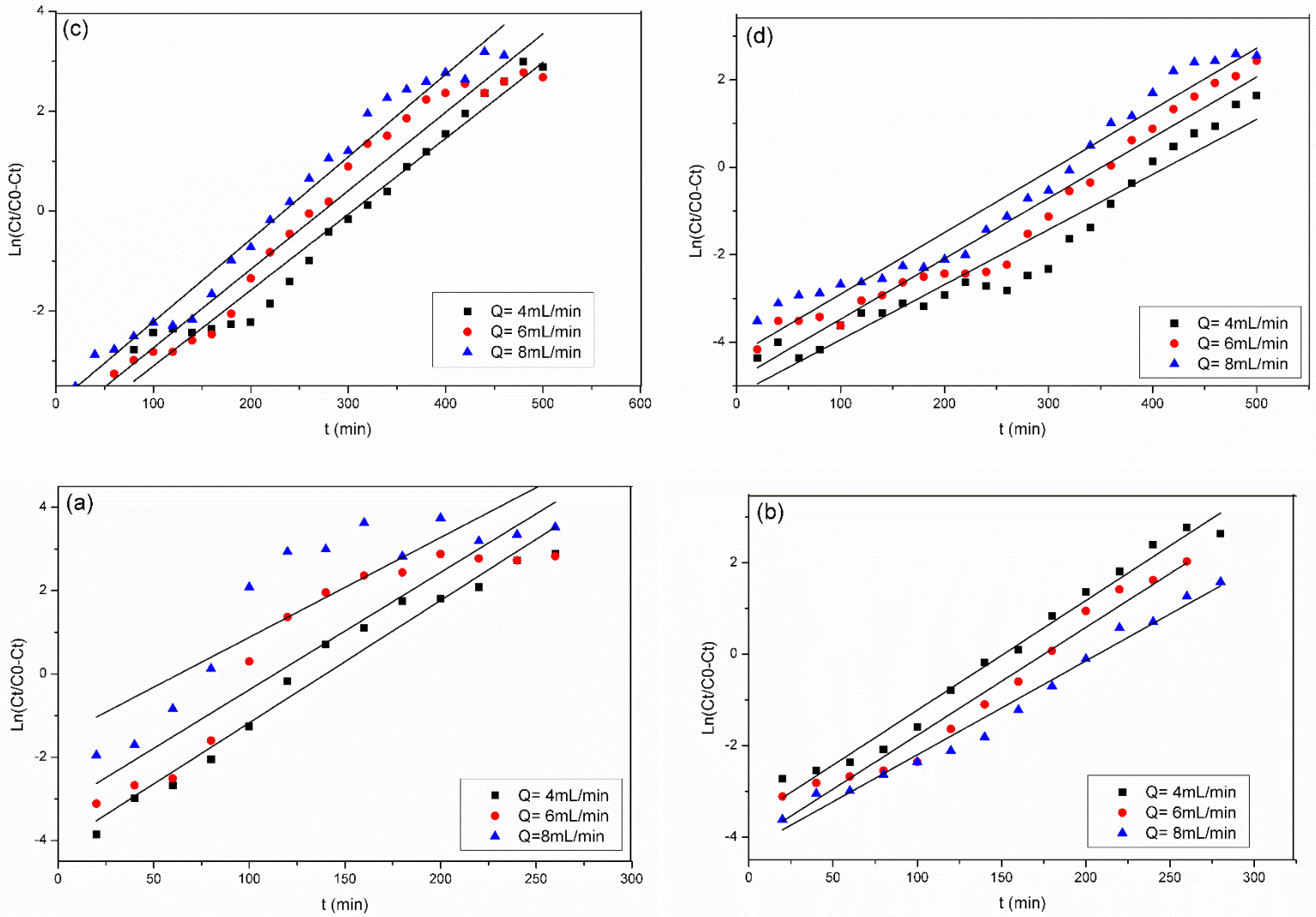


Figure IV.8 : Effet du débit sur le model linéaire de Yoon - Nelson à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4) ($Z = 10 \text{ cm}$; $C_0 = 100 \text{ mg / L}$)

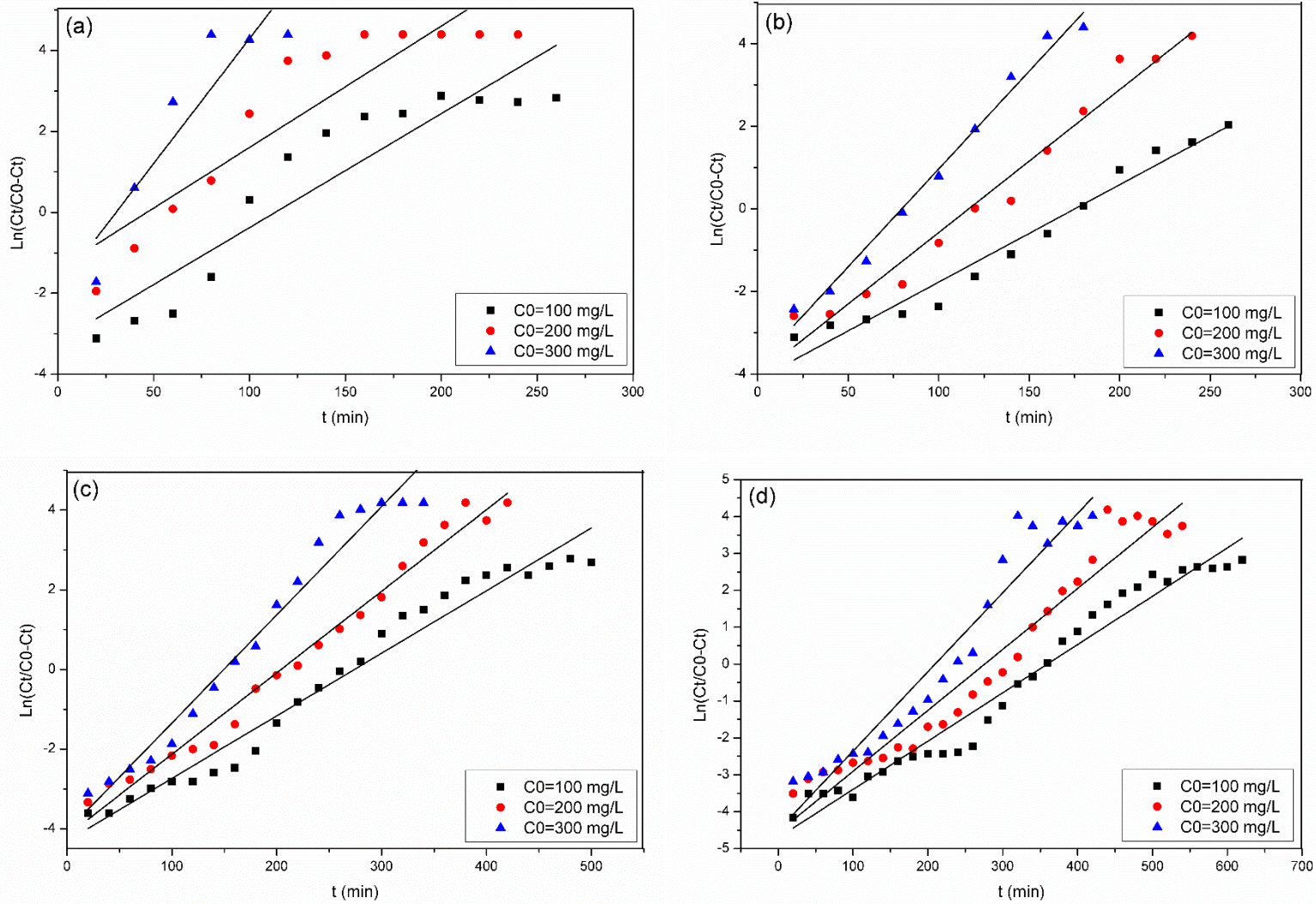


Figure IV.9 : Effet de la concentration initiale sur le model linéaire de Yoon - Nelson à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4) ($Z = 10$ cm; $Q = 6$ mL / min)

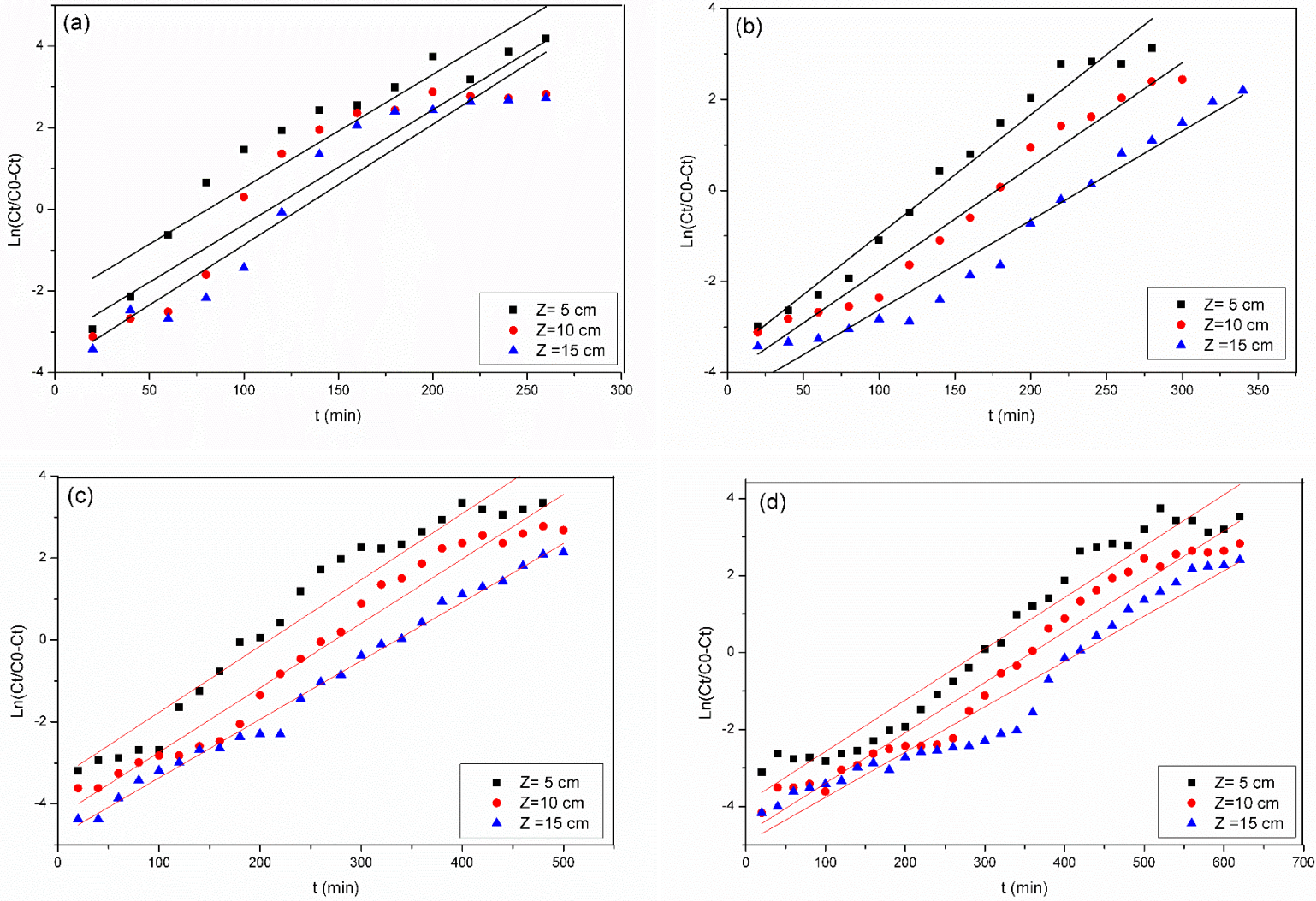


Figure IV .10 : Effet de la hauteur du lit sur le modèle linéaire de Yoon - Nelson à différents rapports ALG/CA. (a) ALG/CA (1/1). (b) ALG/CA (1/2). (c) ALG/CA (1/3). (d) ALG/CA (1/4) ($C_0 = 100$ mg/L; $Q = 6$ mL / min)

Chapitre IV : Modalisation de l'adsorption du bleu de méthylène

Tableau IV.4 : Paramètre du Modèle de Yoon-Nelson

	C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	$K_{YN}(\text{min}^{-1}) \times 10^2$	τ (min)	R^2
ALG/CA=1/4	100	4	10	1,310	359,167	0,967
	100	6	10	1,650	276,109	0,951
	100	8	10	2,150	209,334	0,939
ALG/CA=1/3	100	6	10	1,570	274,503	0,968
	200	6	10	2,050	203,809	0,983
	300	6	10	2,720	149,511	0,970
ALG/CA=1/2	100	6	10	2,360	174,949	0,966
	200	6	10	3,460	116,436	0,972
	300	6	10	4,710	79,961	0,986
ALG/CA=1/1	100	6	5	2,770	80,859	0,881
	100	6	10	2,820	113,212	0,938
	100	6	15	2.950	129,579	0,942

IV.5. Comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles liniers

La comparaison des résultats expérimentaux et les constantes des modèles linéaires des courbes prédites selon le modèle de Thomas, est montré dans le tableau IV.5 à différentes conditions expérimentales. Les quantités maximales adsorbées et expérimentales sont proches de celles prédites par ce modèle. Ainsi, la corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites est très acceptable selon le modèle de Thomas. Les données présentées dans le tableau IV.5 indiquent également que les valeurs de τ obtenues par le modèle linéaire de Yoon-Nelson sont similaires aux résultats obtenus expérimentalement.

Tableau IV.5 : Comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles linéaires

	C_0 (mg/L)	Q (ml/min)	Z (cm)	Modèle de Thomas		Modèle de Yoon et Nelson	
				q_0 (mg/L)	q_{exp} (mg/L)	τ_{YN} (min)	τ_{exp} (min)
ALG/CA=1/4	100	4	10	24,91	23,70	402,77	395
	100	6	10	33,15	32,83	359,16	360
	100	8	10	37,94	36,25	320,12	321
ALG/CA=1/3	100	6	10	23,61	24,67	274,50	265
	200	6	10	47,03	47,17	203,80	215
	300	6	10	51,75	51,26	149,51	155
ALG/CA=1/2	100	4	10	13,246	12,98	151,24	154
	100	6	10	14,99	14,04	174,94	177
	100	8	10	20,50	20,02	205,00	203
ALG/CA=1/1	100	6	5	8,92	7,47	80,85	70
	100	6	10	12,76	10,21	113,21	95
	100	6	15	16,47	17,71	129,57	121

Conclusion

La modélisation des résultats expérimentaux de l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes composites a été étudiée en utilisant les modèles d'Adam-Bohart, de Thomas et de Yoon-Nelson. Les modèles de Thomas et Yoon-Nelson ont été utilisés avec succès pour prédire les courbes de percé, indiquant qu'ils étaient très bien adaptés à la conception de la colonne utilisée dans cette étude avec des coefficients pouvant atteindre la valeur de 0,98. Les résultats obtenus par modélisation sont aussi similaires avec ceux obtenus expérimentalement.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a montré la possibilité de réduire considérablement la concentration du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses sur des matériaux composites synthétisés par encapsulation en combinat du charbon actif dans l'alginate de sodium en mode continu en utilisant une colonne à lit fixe. Nous avons montré plus particulièrement l'effet de ce biopolymère sur la capacité d'adsorption du colorant utilisé dans cette étude.

Plusieurs objectifs visés par cette étude ont été motivés par les raisons suivantes :

- Le choix du charbon actif de Merck a été fait sur la base de sa surface spécifique et les propriétés physico-chimiques importantes ainsi que sa disponibilité et son coût.
- Le choix de l'Alginate de sodium comme biopolymère était basé sur sa disponibilité, biodégradabilité et les groupements fonctionnels importants présents dans sa composition ainsi que la simplicité de son utilisation dans la synthèse des matériaux encapsulés.
- Le choix du bleu de méthylène comme polluant, est basé sur sa toxicité sur la santé humaine, sa dangerosité sur le milieu aquatique (faune et flore) et sur sa persistance dans l'environnement en plus, il est considéré comme un colorant type dans le domaine de l'adsorption.

Dans une première partie, nous sommes intéressés à la synthèse des billes composites actives à partir du charbon actif commercial de Merck et l'alginate de sodium. Ensuite, nous avons étudiés les propriétés physico-chimiques des billes composites synthétisées en les caractérisant par différentes méthodes, à savoir, la morphologie texturale et la chimie de surface. Enfin, nous avons testé les propriétés absorbantes des billes composites synthétisées pour un colorant type en l'occurrence le bleu de méthylène dans un colonne à lit fixe. Ces expériences ont permis d'évaluer l'efficacité d'éliminer les polluants organiques par les matériaux élaborés.

Les résultats obtenus ont montré que la capacité d'adsorption et l'efficacité des matériaux synthétisés varient en fonction des conditions de synthèse et les paramètres opératoires

- Le rapport alginate de sodium /charbon actif a un effet très important sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. Elle augmente avec la diminution du rapport ALG/CA.

Conclusion générale

- Pour tous les rapports ALG/CA, l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène et la hauteur du lit augmentent la capacité d'adsorption et le temps de saturation de la colonne.
- L'augmentation du débit de circulation de la solution du bleu de méthylène dans la colonne d'adsorption provoque une diminution de la capacité d'adsorption et temps de saturation de la colonne.

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus sont modélisés avec les modèles linéaires de BDST, de Thomas, d'Adam-Bohart et de Yoon-Nelson qui montrent un bon ajustement pour toutes les gammes de courbes de percée examinées. L'adsorption à travers une colonne à lit garni est une technique réalisable et économique pour éliminer une variété de polluants tels les colorants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] ZGHEIB, Sally. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. 2009. Thèse de doctorat. Ecole des Ponts ParisTech.
- [2] RAPPORT NATIONAL DE L'ALGERIE 19^{ème} session de la Commission du Développement Durable des Nations Unies (CDD-19) Mai 2011.
- [3] PERRODIN, Yves. Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans un sol industriel pollué. 2004. Thèse de doctorat. INSA de LYON.
- [4] OUOBA, Samuel. Adsorption et transport d'un Composé Organique Volatil (COV) dans un sol hygroscopique. Application aux pesticides dans un sol aride. 2009. Thèse de doctorat.
- [5] MOMMEJA, Françoise. Contamination des effluents d'abattoir par des Escherichia Coli producteurs de shiga-toxines: dissémination environnementale et conséquences en santé publique. 2004. Thèse de doctorat.
- [6] SMIDSRD, Olav. Some physical properties of alginates in solution and in the gel state. 1973.
- [7] KHAN, Moonis Ali, JUNG, Woosik, KWON, Oh-Hun, et al. Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, vol. 20, no 6, p. 4353-4362.
- [8] GONG, Ji-Lai, ZHANG, Yong-Liang, JIANG, Yan, et al. Continuous adsorption of Pb (II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 330, p. 148-157.
- [9] PYRZYŃSKA, Krystyna et BYSTRZEJEWSKI, Michał. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, vol. 362, no 1-3, p. 102-109.
- [10] YANG, Fan, LIU, Huijuan, QU, Jiuhui, et al. Preparation and characterization of chitosan encapsulated Sargassum sp. biosorbent for nickel ions sorption. *Bioresourcetechnology*, 2011, vol. 102, no 3, p. 2821-2828.
- [11] ZHUANG, Yuan, YU, Fei, CHEN, Junhong, et al. Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels. *Journal of environmentalchemical engineering*, 2016, vol. 4, no 1, p. 147-156.

Références bibliographiques

- [12] KUANG, Ye, DU, Jianhua, ZHOU, Rongbing, et al. Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene. *Journal of colloid and interface science*, 2015, vol. 447, p. 85-91.
- [13] MITTAL, Hemant et RAY, Suprakas Sinha. A study on the adsorption of methylene blue onto gum ghatti/TiO₂ nanoparticles-based hydrogel nanocomposite. *International journal of biological macromolecules*, 2016, vol. 88, p. 66-80.
- [14] LIM, Soh-Fong, ZHENG, Yu-Ming, ZOU, Shuai-Wen, et al. Removal of copper by calcium alginate encapsulated magnetic sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 152, no 2-3, p. 509-513.
- [15] GIAKISIKLI, Georgia et ANTHEMIDIS, Aristidis N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Analytica chimica acta*, 2013, vol. 789, p. 1-16.
- [16] LEIMKUEHLER, Eric Paul. Production, characterization, and applications of activated carbon. 2010. Thèse de doctorat. University of Missouri--Columbia.
- [17] EVERETT, D. H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 1972, vol. 31, no 4, p. 577-638.
- [18] Richard James Holmes (October 1991) *Chemical Modification of Activated Carbon Adsorbents* Chemical and Biological Defence Establishment, Porton Down
- [19] HARRIS, Peter JF et TSANG, Shik Chi. High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons. *Philosophical Magazine A*, 1997, vol. 76, no 3, p. 667-677.
- [20] WONG, Shiaw Hui. Characterisation of activated carbon Adsorption processes for removal of 2-methylisoborneol and microcystin from model drinking water. 1998. Thèse de doctorat.
- [21] GUEDIDI, Hanen. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. 2015. Thèse de doctorat.
- [22] BOUZIANE, Nouzha. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. 2007.
- [23] handbook, Ed : P.N, Cheremisinoff, R. Elleburch, Ann Arbor Science Publisher Inc; Michigan, P. 281-329,19
- [24] J MBADCAM, Joseph Ketcha, NGOMO, Horace Manga, AVOM, Jérôme, et al. Étude des surfaces et calcul théorique des sites actifs de charbons actifs par adsorption de l'acide tartrique. *Déchets*, 2004, vol. 36, p. 38-48.

Références bibliographiques

- [25] BOEHM, Hanns Peter. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 2002, vol. 40, no 2, p. 145-149.
- [26] RODRIGUEZ-REINOSO, F. Microporous structure of activated carbons as revealed adsorption methods. *Chemistry and physics of carbon*, 1989, vol. 21, p. 1.
- [27] BANSAL, Roop Chand, DONNET, Jean-Baptiste, et STOECKLI, Fritz. *Active carbon*. 1988.
- [28] WALKER JR, P. L., RUSINKO JR, Frank, et AUSTIN, L. Go. Gas reactions of carbon. In : *Advances in catalysis*. Academic Press, 1959. p. 133-221.
- [29] KIFUANI, KiflineMilebudi, MAYEKO, Anatole Kifuani Kia, VESITULUTA, Philippe Noki, et al. Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsismannii* Naudin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 2018, vol. 12, no 1, p. 558-575.
- [30] BENZEKRI, M. Benallou, BENDERDOUCHE, N., BESTANI, B., et al. Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes. *J. Mater. Environ. Sci*, 2018, vol. 9, p. 272-284.
- [31] OULDMOUMNA, Aoumria, REINERT, Laurence, BENDERDOUCHE, Nouredine, et al. Characterization and application of three novel biosorbents "Eucalyptus globulus, *Cynara cardunculus*, and *Prunus cerasifera*" to dye removal. *Desalination and Water Treatment*, 2013, vol. 51, no 16-18, p. 3527-3538.
- [32] CHEMRAK, Mohammed Amin, BENDERDOUCHE, Nouredine, BESTANI, Benaouda, et al. Removal of mercury from natural gas by a new activated adsorbent from olive stones. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2018, vol. 96, no 1, p. 241-249.
- [33] NEMCHI, Fadela, BESTANI, Benaouda, BENDERDOUCHE, Nouredine, et al. Enhancement of Ni²⁺ removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algal species. *Journal of environmentalchemical engineering*, 2017, vol. 5, no 3, p. 2337-2345.
- [34] OULDMOUM, Aoumria, DUCLAUX, Laurent, BESTANI, Benaouda, et al. Adsorption of red nylosane solution on natural materials. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 65, p. 304-3312..
- [35] GACESA, Peter. Alginates. *Carbohydrate polymers*, 1988, vol. 8, no 3, p. 161-182.

Références bibliographiques

- [36] NALAMOTHU, Neelaveni, POTLURI, Anusha, et MUPPALLA, Madhu B. Review on marine alginates and its applications. *J PharmacolRes*, 2014, vol. 4, no 10.
- [37] SARTORI, Celine. The characterisation of alginate systems for biomedical applications. 1997. Thèse de doctorat. Brunel University School of Engineering and Design PhD Theses.
- [38] HAUG, Arne, LARSEN, Bjørn, et SMIDSROD, O. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. *Acta chem. scand*, 1967, vol. 21, no 3, p. 691-704.
- [39] ERTESVÅG, Helga et SKJÅK-BRÆK, Gudmund. Modification of alginate using mannuronan C-5-epimerases. In : *Carbohydrate biotechnologyprotocols*. HumanaPress, 1999. p. 71-78.
- [40] MYKLESTAD, S. et HAUG, A. Studies on the solubility of alginic acid from *Ascophyllum nodosum* at low pH. In : *Proceedings of the Fifth International Seaweed Symposium*, Halifax, August 25–28, 1965. Pergamon, 1966. p. 297-303.
- [41] MYRNES, ErlendEikeland. Alginate gels cross-linked with mixtures of calcium and chitosan oligomers: Effect on swelling properties and leakage from the gel. 2016. Thèse de maîtrise. NTNU.
- [42] GRANT, Gregor T., MORRIS, Edwin R., REES, David A., et al. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS letters*, 1973, vol. 32, no 1, p. 195-198.
- [43] VINCENT, Emilie. Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau. 2010. Thèse de doctorat. UHP-Université Henri Poincaré.
- [44] WANG, Zheng-Yu, ZHANG, Qing-Zhi, KONNO, Mikio, et al. Sol–gel transition of alginate solution by the addition of various divalent cations: a rheological study. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 1994, vol. 34, no 6, p. 737-746.
- [45] PISTONE, Sara, QORAGLLU, Dafina, SMISTAD, Gro, et al. Formulation and preparation of stable cross-linked alginate–zinc nanoparticles in the presence of a monovalent salt. *Soft matter*, 2015, vol. 11, no 28, p. 5765-5774.
- [46] RASHED, Mohamed Nageeb. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. In : *Organicpollutants-monitoring, risk and treatment*. IntechOpen, 2013.
- [47] SEELY, G. R. et HART, R. L. The binding of alkaline earth metal ions to alginate. *Macromolecules*, 1974, vol. 7, no 5, p. 706-710.

Références bibliographiques

- [48] Effect of periodate oxidation upon the stiffness of the alginate molecule in solution. Carbohydr. Res., 1973, **26** : 125-32.
- [49] STEQUERT, Alexandre. Transfert de matière dans les gels d'alginate. 2002. Thèse de doctorat. Éditeur inconnu.
- [50] SMIDSRØD, O. et HAUG, A. R. N. E. Dependence upon uronic acid composition of some ion-exchange properties of alginates. Acta Chem. Scand, 1968, vol. 22, no 6, p. 1989-1997.
- [51] SMIDSRØD, Olav. Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. Faraday discussions of the Chemical Society, 1974, vol. 57, p. 263-274.
- [52] GUÉRY, Julie. Emulsions doubles cristallisables: stabilité, encapsulation et relargage. 2006. Thèse de doctorat. Paris 6.
- [53] khoukhioumelkheir modification physico-chimique de matrices polymériques par les procédés de microencapsulations pour la libération contrôlée du piroxicam thèse de doctorat universitédjillaliliabesfaculte des sciences exactes sidi bel abbes 2017
- [54] BILE, Jessica. Microencapsulation d'agent antimicrobien pour le développement de conditionnements primaires fonctionnalisés. 2015. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I.
- [55] ACH, Delphine. Microencapsulation par coacervation complexe des protéines du lactosérum et de la gomme d'acacia. 2014. Thèse de doctorat. Lyon 1.
- [56] JACQUOT, Muriel. Encapsulation de systèmes enzymatiques d'intérêt alimentaire. 2002. Thèse de doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- [57] Finch C.A., BodmeierR.(2005). Microencapsulation, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim ,10.1002/14356007.a16-575
- NELSON, Gordon. Application of microencapsulation in textiles. International journal of pharmaceuticals, 2002, vol. 242, no 1-2, p. 55-62.
- [58] AUGUSTIN, M. A., SANGUANSRI, L., MARGETTS, C., et al. Microencapsulating food ingredients. Food Australia, 2001, vol. 53, no 6, p. 220-223.
- [59] BRANNON-PEPPAS, Lisa. Controlled release in the food and cosmetics industries, 1993,vol. 520, p. 42-52
- [60] MARKUS, A. Advances in the technology of controlled-release pesticide formulations. Drugs and the pharmaceutical sciences, 1996, vol. 73, p. 73-91.

Références bibliographiques

- [61] STOKKE, B. T., DRAGET, K. I., YUGUCHI, Y., URAKAWA, H. and KAJIWARA, K. 'Structural studies of homogeneous alginate gels' *The Wiley Polym Network Group Rev Ser*, 1998 1 119–128.
- [62] RUTHVEN, Douglas M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [63] ECKENFELDER, William Wesley. *Industrial water pollution control*. McGraw-Hill, 1989.
- [64] GIMBERT, Frédéric, MORIN-CRINI, Nadia, RENAULT, François, et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 157, no 1, p. 34-46.
- [65] LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 1918, vol. 40, no 9, p. 1361-1403.
- [66] STUMM, Werner. Morgan JJ (1981) *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. 11.
- [67] AUTA, M. et HAMEED, B. H. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 198, p. 219-227.
- [68] HASAN, S. H., RANJAN, D., et TALAT, M. Agro-industrial waste 'wheat bran' for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 181, no 1-3, p. 1134-1142.
- [69] MARTÍN-LARA, M. A., HERNÁINZ, F., BLÁZQUEZ, G., et al. Sorption of Cr (VI) onto olive stone in a packed bed column: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Journal of Environmental Engineering*, 2010, vol. 136, no 12, p. 1389-1397.
- [70] GOEL, Jyotsna, KADIRVELU, Krishna, RAJAGOPAL, Chitra, et al. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *Journal of hazardous materials*, 2005, vol. 125, no 1-3, p. 211-220.
- [71] AKSU, Zümriye et GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*, 2004, vol. 39, no 5, p. 599-613.
- [72] ZOHRA, BAHNES. *Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif*. 2018. Thèse de doctorat.

Références bibliographiques

- [73] BESTANI, Benaouda, BENDERDOUCHE, Nouredine, BENSTAALI, Baghdad, et al. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresourcetechnology*, 2008, vol. 99, no 17, p. 8441-8444
- [74] MTHOMBENI, Nomcebo H., MBAKOP1AND, Sandrine, et ONYANGO, Maurice S. Adsorptive Removal of Manganese from Industrial and Mining Wastewater. In : *Proceedings of Sustainable Research and Innovation Conference*. 2016. p. 36-45.
- [75] KUANG, Ye, DU, Jianhua, ZHOU, Rongbing, et al. Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene. *Journal of colloid and interface science*, 2015, vol. 447, p. 85-91.
- [76] MITTAL, Hemant et RAY, Suprakas Sinha. A study on the adsorption of methylene blue onto gum ghatti/TiO₂ nanoparticles-based hydrogel nanocomposite. *International journal of biologicalmacromolecules*, 2016, vol. 88, p. 66-80.
- [77] MITTAL, H., KUMAR, Vaneet, RAY, Suprakas Sinha, et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solution using gum xanthan/Fe₃O₄ based nanocomposite hydrogel. *International journal of biologicalmacromolecules*, 2016, vol. 89, p. 1-11.
- [78] JIA, Zhigang, LI, Ziyu, LI, Shengbiao, et al. Adsorption performance and mechanism of methylene blue on chemically activated carbon spheres derived from hydrothermally-prepared poly (vinyl alcohol) microspheres. *Journal of MolecularLiquids*, 2016, vol. 220, p. 56-62.
- [79] ZHUANG, Yuan, YU, Fei, CHEN, Junhong, et al. Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels. *Journal of environmentalchemical engineering*, 2016, vol. 4, no 1, p. 147-156.
- [80] BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 1994, vol. 32, no 5, p. 759-769.
- [81] LAUTRETTE, Sophie. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et N-glycosylation: Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. 2004. Thèse de doctorat. Limoges.
- [82] WANG, Lijuan et LI, Jian. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto crofton weed stalk. *BioResources*, 2013, vol. 8, no 2, p. 2521-2536.
- [83] LOPEZ-RAMON, María Victoria, STOECKLI, Fritz, MORENO-CASTILLA, Carlos, et al. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 1999, vol. 37, no 8, p. 1215-1221.

Références bibliographiques

- [84] FARIA, P. C. C., ORFAO, J. J. M., et PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, 2004, vol. 38, no 8, p. 2043-2052.
- [85] ATAR, Necip, OLGUN, Asim, WANG, Shaobin, et al. Adsorption of anionic dyes on boron industry waste in single and binary solutions using batch and fixed-bed systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, vol. 56, no 3, p. 508-516.
- [86] RUSSO, V., MASIELLO, D., TRIFUOGGI, M., et al. Design of an adsorption column for methylene blue abatement over silica: From batch to continuous modeling. *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 302, p. 287-295
- [87] Lezehari, Mouloud. Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants à base d'argiles pontées et d'alginates: application à l'adsorption de composés organiques et métaux lourds. 2011 .
- [88] ABDELLAHI, E. L. Y. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: application au traitement des eaux. 2012.
- [89] FUNDUEANU, Gheorghe, NASTRUZZI, Claudio, CARPOV, Adrian, et al. Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. *Biomaterials*, 1999, vol. 20, no 15, p. 1427-1435.
- [90] RASSIS, D. K., SAGUY, I. S., et NUSSINOVITCH, A. Collapse, shrinkage and structural changes in dried alginate gels containing fillers. *Food hydrocolloids*, 2002, vol. 16, no 2, p. 139-151.
- [91] GHEMIT, Rima. Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées: études d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires. 2018. Thèse de doctorat.
- [92] BENHOURIA, Assia. Synthèses des composites smectites/biopolymères comme adsorbants des micropolluants. 2018. Thèse de doctorat.
- [93] HASSAN, A. F., ABDEL-MOHSEN, A. M., et FOUUDA, Moustafa MG. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate polymers*, 2014, vol. 102, p. 192-198.
- [94] AUTA, M. et HAMEED, B. H. Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 237, p. 352-361.
- [95] ALBADARIN, Ahmad B., COLLINS, Maurice N., NAUSHAD, Mu, et al. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 307, p. 264-272.

Références bibliographiques

- [96] MUSTAFA, Irfan, et al. Methylene blue removal from water using H₂SO₄ crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads. *Microchemical Journal*, 2019, vol. 144, p. 397-402.
- [97] P. Balasubramaniam, V. Venkateswaran, A. Rathinavelu, Adsorption of Methylene Blue on to Fire Clay -MnO₂ Nanocomposite Materials, *International J. Research in Advent Technol.*, 6, No.10 (2018) 2753- 2763.
- [98] V.T. Priyaa, V. Venkateswaran, Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of methylene blue onto Stishovite-TiO₂ nanocomposite, *Global J. Biomogy, agriculture and health sci. A.H.S.*, 3 (2014) 102-111.
- [99] KO, Danny CK, PORTER, John F., et MCKAY, Gordon. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. *Chemical engineering science*, 2000, vol. 55, no 23, p. 5819-5829.
- [100] HAN, Runping, WANG, Yuanfeng, YU, Weihong, et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of hazardous materials*, 2007, vol. 141, no 3, p. 713-718.
- [101] AL-SULTANI, K. F. The Removal of Water Pollutants in Fluidized Bed Column by Adsorption. 1999. Thèse de doctorat. MSc. Thesis, University of Technology, Iraq.
- [102] MOHAMMED, Sawsan AM, FAISAL, Ibtihage, et ALWAN, Maha M. Oily wastewater treatment using expanded beds of activated carbon and zeolite. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 2011, vol. 12, no 1, p. 1-12.
- [103] AL-BAIDHANY, Jabbar H. et AL-SALIHY, Simaa T. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by using commercial granular activated carbon with different types of adsorbers. *Mesopotamia Environmental Journal* 2 (2): 1, 2016, vol. 11.
- [104] LIM, Ai Phing et ARIS, Ahmad Zaharin. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, vol. 87, p. 50-61.
- [105] XU, Xing, GAO, Baoyu, TAN, Xin, et al. Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns. *Chemical engineering journal*, 2013, vol. 226, p. 1-6.
- [106] VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *Journal of hazardous materials*, 2004, vol. 113, no 1-3, p. 223-230.
- [107] GOEL, Jyotsna, KADIRVELU, Krishna, RAJAGOPAL, Chitra, et al. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *Journal of hazardous materials*, 2005, vol. 125, no 1-3, p. 211-220.

Références bibliographiques

- [108] NWABANNE, J. et IGBOKWE, P. Adsorption performance of packed bed column for the removal of lead (II) using oil palm fibre. *Int. J. Appl. Sci. Technol*, 2012, vol. 2, no 5.
- [109] HAN, Runping, WANG, Yuanfeng, YU, Weihong, et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of hazardous Materials*, 2007, vol. 141, no 3, p. 713-718
- [110] LIN, Su-Hsia, JUANG, Ruey-Shin, et WANG, Yuen-Hua. Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds. *Journal of hazardousmaterials*, 2004, vol. 113, no 1-3, p. 195-200.
- [111] AHMAD, A. A. et HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of hazardousmaterials*, 2010, vol. 175, no 1-3, p. 298-303.
- [112] MALKOC, Emine et NUHOGLU, Yasar. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 135, no 1-3, p. 328-336.
- [113] GALEDAR, Maedeh et YOUNESI, Habibollah. Biosorption of ternary cadmium, nickel and cobalt ions from aqueous solution onto *Saccharomyces cerevisiae* cells: batch and column studies. *Am J BiochemBiotechnol*, 2013, vol. 9, no 1, p. 47-60.
- [114] LIM, Ai Phing et ARIS, Ahmad Zaharin. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, vol. 87, p. 50-61.
- [115] AL-DEGS, Y. S., KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J., et al. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 165, no 1-3, p. 944-949.
- [116] AUTA, M. et HAMEED, B. H. Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, vol. 19, no 4, p. 1153-1161.
- [117] TATY-COSTODES, V. Christian, FAUDUET, Henri, PORTE, Catherine, et al. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of hazardousmaterials*, 2005, vol. 123, no 1-3, p. 135-144.
- [118] LUA, A. C. et GUO, J. ADSORPTION OF SULPHUR DIOXIDE ON OIL-PALM-SHELL ACTIVATED CARBON IN A PACKED BED. In : *Sustainable Energy And Environmental Technologies*. 2001. p. 430-434.

Références bibliographiques

- [119] SAADI, Zahra, SAADI, Reyhane, et FAZAELI, Reza. Fixed-bed adsorption dynamics of Pb (II) adsorption from aqueous solution using nanostructured γ -alumina. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2013, vol. 3, no 1, p. 48
- [120] KUMAR, P. Senthil, DEEPTHI, ASL Sai, BHARANI, R., et al. Study of adsorption of Cu (II) ions from aqueous solution by surface-modified Eucalyptus globulus seeds in a fixed-bed column: experimental optimization and mathematical modeling. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, vol. 41, no 11, p. 8681-8698.
- [121] PADMESH, T. V. N., VIJAYARAGHAVAN, K., SEKARAN, G., et al. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, vol. 125, no 1-3, p. 121-129.
- [122] AHMAD, A. A. et HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of hazardous materials*, 2010, vol. 175, no 1-3, p. 298-303.
- [123] AKSU, Zümriye et GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*, 2004, vol. 39, no 5, p. 599-613.
- [124] HAMD AOUI, Oualid. Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns. *Journal of hazardous materials*, 2006, vol. 138, no 2, p. 293-303.
- [125] AUTA, M. et HAMEED, B. H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 237, p. 352-361.
- [126] Nasehir Khan E M Yahayaa, Ismail Abustana, Muhamad Faizal Pakir Mohamed Latiffa, Olugbenga Solomon Bellob, MohdAzmierAhmadb, Fixed-bed column study for Cu (II) removal from aqueous solutions using rice husk based activated carbon *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS Vol: 11 No: 01*
- [127] SALMAN, J. M., NJOKU, V. O., et HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 174, no 1, p. 33-40.
- [128] SHARMA, Reena et SINGH, Baljinder. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using modified rice straw in a fixed bed column. *Bioresourcetechnology*, 2013, vol. 146, p. 519-52

