Faculté des sciences et de la technologie

Thèse pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie des Procédés

Thème :

CONTRIBUTION A L'ETUDE D'ENCAPSULATION DES BIOSORBANTS POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS LIQUIDES

Présenté par :

FODIL CHERIF Hanane

Devant le jury :

Président :		
Mr Nedjioui Mohamed	Professeur	Université Yahia Farés , MEDEA
Promoteur :		
Mr Benmaamar Zoubir	Professeur	Université Saad Dahled , BLIDA
Co-Promoteur :		
Mr Benkortbi Othmane	Professeur	Université Yahia Farés , MEDEA
Examinateurs :		
Mme Ferhat Samira	Professeur	Université Yahia Farés , MEDEA
Mr Hammani Salim	MCA	Université Saad Dahled , BLIDA
Mr Boutoumi Hocine	Professeur	Université Saad Dahled , BLIDA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mon père,

qui a cultivé en moi la confiance en soi,

Le courage et le dévouement source de mes succès.

Que Dieu le garde et le protège

A mon cher époux,

Pour son soutien moral, et sa confiance.

A mes enfants,

A mon cher frère Et chères sœurs

A Mon directeur de thèse pour son abnégation

A mon Co-directeur de thèse pour ses conseils en or

A Tous les enseignants du primaire à nos jours

A Tous mes proches

A Tous mes amis.

Remerciements

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à mon directeur de thèse, Monsieur **Benmaamar Zoubir** professeur à l'Université Saad Dahled , BLIDA et à mon Co-dierecteur de these Mr **Benkortbi Othmane** , professeur à l'Université Yahia Farés , MEDEA ; pour leurs encadrement scientifique, leurs accessibilité, leurs grande disponibilité et surtout pour la confiance qu'il m'ont témoignée. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance

Je remercie tout particulièrement Monsieur **Nedjioui Mohamed** professeur à l'Université Yahia Farés , MEDEA d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Madame **Ferhat Samira,** Professeur à l'Université Yahia Farés , MEDEA , qui a accepté de prendre de son temps pour juger ce travail.

Je remercie Monsieur **Boutoumi Hocine** professeur au département Génie des Procédés à l'Université Saad Dahled , BLIDA de m'avoir honoré en acceptant d'examiner mon travail. Ses connaissances et son esprit critique ont contribué à l'enrichissement de ce travail.

Mes sincères remerciements vont également à Mr **Hammani Salim**, Docteur maître de conférence à l'Université Saad Dahled , BLIDA pour avoir accepté de faire partie de jury de ma thèse.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تغليف قشور فواكه التين الشوكي ,في حالها الخام و المنشط , بواسطة الجينات الصوديوم ,لهدف تخفيض تركيز أزرق الميثيل الكروم سداسي التكافؤ في المحلول.

بدأ عمل هذه الاطروحة بالبحث الببليوغرافي ,و ذلك بسرد أولا تاريخ الجينات الصوديوم , اكتشافها , و أهم المجالات التي استعملت فيها . أشرنا أيضا إلى مختلف عمليات الامتزاز التي استعملت هذا البوليمر , من أشهرها عملية الامتزاز مبينين هكذا مختلف مميزاتها و مزاياها. من أجل فهم أفضل لأهمية هذه العملية في مجال تنقية المياه ,اخترنا أن نستشهد بأبحاث حديثة ,مستحضرة إمكانية استعمالها لمعالجة مياه الصرف الصناعية .

في خطوة ثانية , قدمنا مختلف المواد المركبة التي تحصلنا عليها من قشور فواكه التين الشوكي , بعد ذلك قمنا بتوصيف الخرزات المتحصل عليها (الجينات الصوديوم +قشور فواكه التين الشوكي) وذلك بتقنية المسح المجهري , و تقنية الفحص بأطياف الأشعة تحت الحمراء .

الخطوة الثالثة , كانت مخصصة للنتائج المتحصل عليها بعد إجراء تجارب في نظام مستقر ,و ذلك بهدف د راسة تأثير درجة الحموضة , وقت الملامسة , درجة الحرارة , دون أن ننسى تركيز ازرق المثيل و كروم سداسي التكافؤ في المحلول .النتائج التجريبية بينت أن امتزازهما يرتكز أساسا على تغير درجة الحموضة و نوعية الماز المستعمل .

لقد تبين أنه في أفضل الشروط ,الخرزات المكونة من الجينات الصوديوم و قشور فواكه التين الشوكي , تعطي أفضل مردودية عند الرقم الهيدروجيني 10 و 2 بالنسبة لأزرق الميثيل و الكروم سداسي التكافؤ على الترتيب . أثبتت الدراسات الحركية ,لتحديد ترتيب التفاعل لامتزاز الملوثين أن النموذج الحركي من الدرجة الثانية هو الذي أعطى وصفا أفضل لعملية الامتزاز بعامل ارتباط يصل إلى 0,99

تم تطبيق النتائج التجريبية على نموذجي فروندليتش و لانجمير الذي كان أكثر مصداقية , مما يشير إلى الامتزاز متجانس. إن نظام تثبيت جزيئات ازرق المثيل و أيونات الكروم سداسي التكافؤ على سطح الماز هو عبارة عن نظام غير قابل للحرارة و تلقائي . .

كلمات البحث : الامتزاز , قشور التين الشوكي ,التغليف, الجينات الصوديوم, أزرق الميثيل, الكروم سداسي التكافؤ.

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude de l'immobilisation des pelures de figues de Barbarie (PFB) , brutes et activées , par l'alginate de sodium, pour l'abattement en solution du Bleu de Methyléne (BM) et Chrome héxavalent (Cr(VI)). Ces travaux de thèse ont débuté par une recherche bibliographique relatant l'histoire de l'alginate de sodium, sa découverte et ses domaines d'utilisation. On a aussi indiqué les différents procédés de piégeage utilisant ce polymère, notamment l'encapsulation relatant ainsi ses diverses avantages et propriétés. Afin de comprendre mieux l'utilité de ce procédé dans le traitement des eaux, on a choisi de citer des recherches récentes, évoquant la possibilité de leurs utilisations dans le traitement d'effluents industriels.

Dans une seconde étape, on a présenté les différents matériaux synthétisés obtenus à partir des pelures de figue de barbarie, par la suite une caractérisation des billes (alginate+ PFB) a été réalisée par spectroscopie infra rouge (FTIR) et microscopie électrique à balayage (MEB) .

La troisième partie a été porté sur les résultats des essais en batch, afin d'étudier l'effet du pH, le temps de contact, la température, ainsi que la concentration des deux adsorbats. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption des deux polluants dépend essentiellement du pH et du type de biosorbant utilisé.

Dans les conditions optimales, les billes « alginate + PFB $_{(H3PO4)}$ » , présentent le meilleur rendement d'élimination à pH10 et pH 2 respectivement pour le BM et Cr(VI) Des études cinétiques suivront pour déterminer l'ordre de la réaction d'adsorption des deux polluants, le modèle cinétique Pseudo second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption avec un facteur de corrélation avoisinant 0,99.

Les résultats expérimentaux ont été appliqués aux modèles de Freundlich et Langmuir, les isothermes d'adsorption de nos adsorbants obéissent au modèle de Langmuir, indiquant une adsorption homogène et monocouche. Des études thermodynamiques suivront pour montrer la nature exothermique du mécanisme avec des valeurs d'enthalpie libre négatives.

Mots clés : adsorption, pelure de figue de barbarie, encapsulation, alginate de sodium, Bleu de Méthylène, Chrome Héxavalent .

ABSTRACT :

The aim of this work is to study the immobilisation of raw and activated prickly pear peel (PPP) by sodium alginate for the removal of Methylene Blue (BM) and hexavalent chromium (Cr(VI)) in solution. This research began with a bibliography describing the history of sodium alginate, its discovery and areas of use. The various retention processes using this polymer have also been described, in particular encapsulation, thus presenting its various advantages and properties. In order to better understand the usefulness of this process in water treatment, we have chosen to mention recent research, evoking the possibility of their use in the treatment of industrial effluents.

In the second part, the various synthesized materials obtained from prickly pear peels were presented. The (alginate + PPP) beads were then characterized using infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM).

Under optimal conditions, the "alginate, PPP activated with phosphoric acid" beads show the best removal efficiency at pH10 and pH 2 respectively for BM and Cr(VI) . Kinetic studies will follow to determine the order of the adsorption reaction for the two pollutants. The pseudo-second-order kinetic model best describes the adsorption process, with a correlation factor of around 0.99.

The experimental results were applied to the Freundlich and Langmuir models. The adsorption isotherms of our adsorbents obey the Langmuir model, indicating homogeneous, monolayer adsorption. Thermodynamic studies will follow to show the exothermic nature of the mechanism with negative free enthalpy values.

Keywords :

Adsorption, prickly pear peel, encapsulation, sodium alginate, Methylene Blue, hexavalent chromium.

TABLE DES MATIERES

Tables des Matières

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale 1

I.1. L'Alginate un procédé d'encapsulation : 4
I.1. 1- Historique sur l'alginate : 4
I.1. 2- Les gels d'alginate et leurs propriétés: 4
I.1. 2-1 - La solubilité 4
I.1. 2-2- Viscosité : 5
I.1..3. La micro encapsulation : 5
I.1. 3.1. Définition: 5
I.1..3. 2. Rôle de l'encapsulation : 6
I.1..4. L'alginate : support pour la microencapsulation : 7
I.1..4.1. Techniques d'encapsulation à partir d'alginates : 7
I.1..4.1.1. La coacervation complexe : procédé physico-chimique : 8
1.4.1.2 . Gélification de gouttes : procédé mécanique : 8
I.1..5. Applications : Exemple de biomatériaux encapsulées avec l'alginate 9
I.2.Pollution Organique : 12
I.2. 1. Introduction 12
I.2..2. Généralités sur des colorants 12
I.2..2.1. Définition des colorants 12
I.2..2.2. Les colorants naturels 12
I.2. 2.3. Les colorants synthétiques : 13
I.2..2.3.1. Les colorants cationiques : 14
I.2..2.4. Application des Colorants 14
I.2.2.5. Toxicité et impact environnemental 15
I.2.2.5.1. Toxicité sur la santé humaine 15
I.2.2.5.2. Toxicité des milieux aquatiques : 16
I.2.2.5.3. Impacts environnementaux : 17
I.2.2.6. Normes et réglementation : 17
I.2.3. Procédés d'élimination : 18

I.2.3.1 Méthode physique 18
I.2.3.1.1. Adsorption sur les phases solides 18
I.2.3.1.2. La coagulation-floculation : 18
I.2.3.1.3 Les techniques membranaires : 19
I.2.3.2. Méthode chimique 19
I.2. 4. Chrome et environnement 20
I.2.4.1. Historique 20
I.2.4.2. Propriétés physiques et chimiques : 21
I.2.4.3. Source naturelle 21
I.2.4.3. 1. Dans les roches et les sols 21
I.2.4.3. 2. Dans les eaux 21
I.2.4.3.3. Dans l'atmosphère 22
I.2. 4.4. Source industrielle 22
I.2.4.5. Toxicité : 22
I.2.4.6. Procédés d'élimination : 23
II.1. Introduction : 26
II.2. Origine du matériau : 26
II.3. Préparation de charbons actifs : 27
II.4 . L'activation : 27
II.4. .1. Activation avec le chlorure de zinc : 27
II.4. 2. Activation avec l'acide phosphorique : 27
II.4. 3. Activation avec l'hydroxyde de Potassium : 28
II.5. Caractérisation des adsorbants 28
II.5.1. La teneur en humidité : 28
II.5. 2. Le taux de cendre : 28
II.6. Préparation des billes gélifiées 31
II.6.1. Préparation des billes d'alginate 31
II.6.2. Caractérisation des billes gélifiées 31
II.6.2.1. Mesure du diamètre des billes 31
II.6.2.2. Détermination de la densité des billes 32
II.7. Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) : 32
II.8. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : 33
II.9. Microscopie électronique à balayage (MEB) : 33
III.1 Introduction : 34
III.2 Caractéristique des polluants : 34
III.2 .1 Bleu de méthylène : 34
III.2 .2 Chrome Cr (VI) hexavalent 34
III.2.3. Spectre d'absorption du BM et Cr(VI) : 35
III.2.3. 1. Bleu de méthylène : 35

III.2.3.2. Chrome hexavalent Cr(VI) : 36
III.3. Résultats de caractérisation des adsorbants : 37
III.3.1. Résultats pH_{PZC} : 37
III.3.2. Résultats FTIR : 39
Figure III 6 Spectre IR des charbons actifs poudres et encapsulés 39
III.3.3. Résultats MEB : 41
III.4. Etude de l'élimination du Bleu de Méthylène (BM) 42
A. Matière Brute : 42
III.4.1. Histogramme comparatif 42
III.4.2. Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH 44
Figure III 9 Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH 44
III.4.3. Cinétique d'adsorption 45
III. 4.3.1. Modelisation cinétique 45
III.4.4. Modélisation cinétique 46
III.4.4.1. Modèle Cinétique du Pseudo Premier Ordre (PPO) 46
III.4.4 .2. Modèle cinétique du pseudo second ordre : 48
III.4.4. 3. Le modèle de diffusion intraparticule 49
III.4.5. Isothermes d'adsorption du BM par la matière brute et les charbons actifs étudiés : 51
III.4.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption : 52
4.5.1.1. Modèle de Langmuir : 53
4.5.1.2. Model de Freundlich 54
III.4.6. Effet de la Température : 56
III.4.6.1 Les paramètres thermodynamiques : 57
III.5. Etude d'adsorption du Bleu de Méthylène et Chrome Héxavalent 58
B. Matière encapsulée 58
III. 5.1. Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH : 59
III. 5.2. Cinétique d'adsorption : 60
III. 5.3. Modélisation cinétique : 61
III. 5.4. Modélisation des isothermes d'adsorption : 67
III.5.5. Modélisation thermodynamique : 70
CONCLUSION 73
PERSPECTIVES 75

Liste des Figures :

Figure I 1 E.C.C. Stanford **4**
Figure I 2 Capsules d'alginate observées au microscope électronique à balayage **6**
Figure I 3 Représentation schématique du processus de coacervation complexe. (a)Dispersion du produit à encapsuler dans une solution du matériau d'enrobage ; (b) séparation du coacervat de la solution; (c) coating du matériel par des microgouttes du coacervat **8**
Figure I 4 procédé de gélification de gouttes d'alginate et structure atomique d'une bille **9**
Figure I 5 La formule chimique du bleu de méthylène **14**

Figure II 1 pelure de figue de barbarie **26**
Figure II 2 Image de billes humides Alginate et pelure de figue de barbarie **31**

Figure III 1 Structure chimique (a) bleu de méthylène, (b) chromate de potassium **34**
Figure III 2 Spectre d'absorption du Bleu de Méthylène **35**
Figure III 3 Spectre d'absorption du chrome hexavalent **37**
Figure III 4 points isoélectriques des différents matériaux : brutes et activés **37**
Figure III 5 points isoélectriques des différents matériaux encapsulés **38**
Figure III 6 Spectre IR des charbons actifs poudres et encapsulés **39**
Figure III 7 Observation au microscope électronique à balayage du : (A) Alg-PFB_{H3PO4} , (B) Alg-PFB_{Zncl2} **42**
Figure III 8 Histogramme comparatif entre les différents biosorbants utilisés : PFB, PFB_{Zncl2} ,PFB_{H3PO4} ,PFB_{KOH} , pour l'adsorption du bleu de méthylène **43**
Figure III 9 variation de la quantité adsorbée en fonction du pH **44**
Figure III 10 Cinétique d'adsorption du BM par les trois biosorbants : PFB , PFB_{H3PO4}, PFB_{Zncl2} **46**
Figure III 11 Modèle du pseudo-premier ordre : adsorption du Bleu de méthylène sur les matériaux : PFB , PFB_{H3PO4}, PFB_{Zncl2} **47**
Figure III 12 Modèle du pseudo-second ordre : Adsorption du Bleu de Méthylène par : PFB , PFB_{H3PO4}, PFB_{Zncl2}. **48**
Figure III 13 représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM pour : PFB , PFB_{H3PO4}, PFB_{Zncl2} , le modèle de diffusion intra particule. **50**
Figure III 14 Représentation graphique des isothermes de l'adsorption du BM sur : PFB , PFB_{H3PO4}, PFB_{Zncl2} **52**

Figure III 15 Modélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme du BM sur : PFB , PFB_{H3PO4}, PFB_{Zncl2} **54**
Figure III 16 Modélisation par le modèle de Freundlich de l'isotherme du BM sur : PFB , PFB_{H3PO4}, PFB_{Zncl2} **55**
Figure III 17 Effet de la température sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par : PFB , PFB_{H3PO4}, PFBZncl2. ..... **56**
Figure III 18 Représentation de l'équation de vant'Hoff pour le BM sur PFB , PFB_{H3PO4}, PFB_{Zncl2} **57**
Figure III 19 Rendement d'élimination du BM en fonction du pH de la solution, sur les absorbants : Alg, Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **59**
Figure III 20 Rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction du pH de la solution, sur les absorbants : Alg, Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4}. **59**
Figure III 21 Cinétique d'adsorption du BM par les trois biosorbants : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **60**
Figure III 22 Cinétique d'adsorption du Cr(VI) par les trois biosorbants : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4}. **61**
Figure III 23 Modèle du pseudo-premier ordre : adsorption du BM sur les matériaux : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **62**
Figure III 24 Modèle du pseudo-premier ordre : adsorption du Cr(VI) sur les matériaux : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **63**
Figure III 25 Modèle du pseudo-second ordre : adsorption du BM sur les matériaux : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **63**
Figure III 26 Modèle du pseudo-second ordre : adsorption du Cr(VI) sur les matériaux : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **64**
Figure III 27 Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM pour : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4}, le modèle de diffusion intra particule **64**
Figure III 28 Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et Cr(VI) pour : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4}, le modèle de diffusion intra particule. **65**
Figure III 29 modélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme du BM sur : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **67**
Figure III 30 modélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme du Cr (VI) sur : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **68**

Figure III 31 Modélisation par le modèle de Freundlich de l'isotherme du BM sur : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **68**
Figure III 32 Modélisation par le modèle de Freundlich de l'isotherme du Cr(VI) sur : Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **69**
Figure III 33 Représentation de l'équation de vant'Hoff pour le BM sur Alg , Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **70**
.**Figure III 34** Représentation de l'équation de vant'Hoff pour le Cr (VI) sur Alg, Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4}. **71**

Liste des Tableaux

Tableau I 1 principaux matériaux, les procédés utilisables et quelques exemples d'application de la microencapsulation **7**

Tableau II 1 L'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode des matériaux brut et des harbons actifs etudies ……. …….. **29**

Tableau II 2 Récapitulatif du procédé d'activation **30**

Tableau II 3: Diamètre moyen et écart type des différentes billes **32**

Tableau II 4 Densité [g/cm3] des différentes billes **32**

Tableau III 1 Caractéristique physico- chimiques du bleu de méthylène et chromate de potassium……. **35**

Tableau III 2 les points isoélectriques **39**

Tableau III 3 Caractéristiques des échantillons analysés par spectroscopie infrarouge (FTIR) **39**

Tableau III 4 Tableau comparatif entre résultats PPO, PSO **49**

Tableau III 5 Résultats du modèle cinétique de la diffusion intraparticule de l'adsorption du BM sur les trois matériaux : PFB , PFB_{H3PO4}, PFB_{Zncl2} **51**

Tableau III 6 Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur les différents adsorbants **55**

Tableau III 7 les paramètres thermodynamiques $\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$, relatif à l'adsorption du Bleu de méthylène sur PFB , PFB_{H3PO4}, PFB_{Zncl2}. **58**

Tableau III 8 Récapitulatif des résultats des modèles cinétiques PPO , PSO /adsorption BM sur Alg, Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **65**

Tableau III 9 Récapitulatif des résultats des modèles cinétiques PPO , PSO /adsorption Cr(VI) sur Alg, Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4}. **66**

Tableau III 10 Récapitulatif des résultats du modèle cinétique Diffusion intraparticule /adsorption BM sur Alg, Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **66**

Tableau III 11 Récapitulatif des résultats du modèle cinétique Diffusion intraparticule /adsorption Cr(VI) sur Alg, Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **66**

Tableau III 12 Constantes des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Cr(VI) et BM **69**

Tableau III 13 Constantes des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) et BM **69**

Tableau III 14 Les paramètres thermodynamiques ΔG°, ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM sur les adsorbants : Alg, Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4} **71**
Tableau III 15 Les paramètres thermodynamiques ΔG°, ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du Cr(VI) sur les adsorbants : Alg, Alg-PFB, Alg-PFB_{H3PO4}..... **72**

Symboles et abréviations

PFB Pelures de Figue de Barbarie

PFB_{H3PO4} Pelures de Figue de Barbarie activée à l'acide phosphorique

PFB_{Zncl2} Pelures de Figue de Barbarie activée au chlorure de zinc

Alg billes d'alginates

Alg-PFB billes alginates + matière brute

Alg-PFB_{H3PO4} billes d'alginates + matière activée à l'acide phosphorique

K_{int} constante de vitesse de diffusion dans les pores ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)

K_1 constante de vitesse de pseudo premier ordre (min^{-1})

K_2 constante de vitesse de pseudo second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)

K_L constante de Langmuir ($l.mg^{-1}$)

K_F constante de Freundlich ($l.g^{-1}$)

BM Bleu de Méthylène

Cr(VI) Chrome Héxavalent

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande l'imagination de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau afin de pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel. Parmi les différents polluants on peut citer les détergents, les engrais, les composés organique volatils (COV), composés halogénés organiques (CHOS), les métaux (Cuivre, Zinc, Plomb , chrome hexavalent), et les colorants **[1].**

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile. La présence de matières colorantes dans les rejets textiles présente un véritable danger pour l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité **[2,3]**. La plupart de ces colorants utilisés dans les procédés de teinture sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Autre type de polluant, qui est plus nocif que le précédent, est le chrome hexavalent Cr (VI). Les majeures sources de chrome sont les effluents d'électroplatine, les pigments de couleur, la couche protectrice de bois, etc… **[4]**. Le chrome est classé comme élément cancérogène **[5]**, et la concentration maximale admissible par l'OMS est fixée à 6 µg/L pour l'eau potable **[6]**. Les deux principales formes de chrome présentent dans la phase aqueuse sont l'hexavalent (Cr (VI)) et le trivalent (Cr (III)). Le Cr(VI) est plus toxique que le Cr(III) et ce que ce soit pour les plantes, les organismes aquatiques ou les êtres humains **[7].**

Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés ayant comme objectifs la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux usées. Parmi ces techniques, on peut citer la précipitation chimique, l'échange ionique, la filtration sur membranes (ultrafiltration, nanofiltration, et osmose inverse), les procédées

d'oxydation chimiques et photocatalytiques et l'adsorption sur charbons actifs commerciaux. La plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour des effluents à haut débit ; ces mêmes procédés peuvent produire des sous-produits plus toxiques que les produits d'origine. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement à faible coût utilisant des sorbants « low cost » capables d'éliminer des contaminants initialement présents dans l'eau. Parmi ces matériaux, on cite les argiles **[8]**, le bois **[9]**, les matériaux polysaccarides **[10,11]**, les biomasses animales **[12]** (bactéries, levures) et les biomasses végétales **[13].**

Néanmoins, il est essentiel de souligner certains problèmes liés à l'utilisation de ces matériaux, tels que les problèmes de régénération et les quantités de poudre récupérées après un test d'adsorption.

En effet, au cours de la dernière décennie, la recherche scientifique s'est concentrée sur le développement de nouveaux matériaux adsorbants visant à éviter les inconvénients de ces matériaux conventionnels. Dans cette optique, l'encapsulation est proposée, afin de contourner ces problèmes d'une part, et d'autre part de bénéficier d'un certain nombre d'avantages tels qu'une grande capacité d'adsorption, une porosité élevée, une taille uniforme et une facilité de régénération. En conséquence, plusieurs polymères ont été envisagés pour effectuer l'étape d'encapsulation, comme par exemple l'alginate, chitosane , cellulose**.** etc.. **[14-16]**,

Dans cette étude, l'alginate de sodium a été choisi en raison de ses nombreux avantages, tels que sa simplicité, sa biocompatibilité et son faible coût par rapport à d'autres matériaux d'encapsulation. **[17,18]**

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif principal de valoriser un déchet d'agriculture : les pelures de figue de barbaries, brutes et activées, par son immobilisation dans des billes d'alginates et son application dans le domaine de l'adsorption de deux polluants : Bleu de méthylène, et chrome hexavalent (Cr(VI)) .

Le premier chapitre de cette thèse présente des généralités sur les bios polymères à base d'alginates, et sur le principe de l'encapsulation ;

Une étude bibliographique sur les polluants organiques et inorganiques , plus particulièrement le Bleu de Méthylène et le chrome hexavalent , sur l'intérêt majeur de l'adsorption, ainsi que l'étude de différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatif à l'adsorption du BM et du Cr (VI) sur différent adsorbants ,est présenté dans le deuxième chapitre de cette thèse ;

Le deuxième chapitre est dédié à l'étude des caractéristiques de nos différents adsorbants, au protocole de leurs préparations ainsi que les différentes méthodes physico chimiques (MEB, FTIR,…) utilisés pour la caractérisation.

Dans cette partie du troisième chapitre, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption, à savoir le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale de la molécule adsorbée, ainsi que l'effet de la température, Les cinétiques et les isothermes d'adsorption ainsi que l'étude thermodynamique sont aussi présentées dans ce chapitre.

Enfin, notre thèse est clôturée par une conclusion récapitulant l'ensemble des principaux résultats obtenus dans cette étude et les perspectives intéressantes, ouvertes par ce travail, en termes de compréhension des mécanismes d'adsorption

I.1. L'Alginate un procédé d'encapsulation :

I.1. 1- Historique sur l'alginate :

Les alginates sont connus et utilisés depuis plus de cinquante ans dans les applications alimentaires, mais c'est en 1883 que l'anglais Stanford isola ce qu'il appela "algine" de Laminaria digita ; il ajouta de la soude à un résidu d'algues, filtra le liquide, le concentra puis passa en milieu acide et obtint un précipité gélatineux blanchâtre. La substance prit le nom d'acide alginique en 1907 quand on s'aperçut qu'elle libérait des ions H+ (comme les acides). Les premiers brevets concernant l'acide alginique ont été déposés par la Kelco Production et l' Algine Corporation of America.

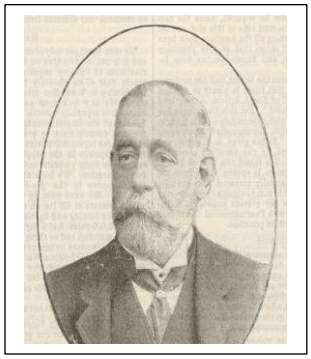


Figure I 1 E.C.C. Stanford [20]

C'est en 1927 que le Docteur Thornley utilisa pour la première fois cet extrait pour agglutiner sous forme de briques des poussières de charbon. Suite à cette expérience, il mit en place en Californie, la Kelco Company, usine destinée à extraire l'acide alginique de Macrocystis pyrifera**. [19-21].**

I.1. 2- Les gels d'alginate et leurs propriétés:

I.1. 2-1 - La solubilité

Les alginates sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. Grâce à sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé bien qu'insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques. Cependant, la solubilité est inversement proportionnelle à la longueur des chaînes.

Trois paramètres essentiels déterminent et limitent la solubilité des alginates dans l'eau parmi eux le : **pH du solvant**: les constantes de dissociation des monomères d'acide mannuronique et guluronique sont respectivement 3.38 et 3.65. La valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisin de ces valeurs mesurées pour les monomères une chute brutale du pH va entraîner la précipitation des molécules d'acide alginique, alors qu'un ajout progressif de protons va permettre de former un gel d'acide alginique. On note que pour des valeurs de pH faibles la solubilité dépend des séquences constituant le polymère, selon l'ordre suivant:

Séquences GG < séquences MM < séquences MG

* la force ionique du milieu: tout changement de la force ionique d'une solution d'alginate a un effet sur le comportement du polymère, plus particulièrement sur le déploiement de la pelote statistique maisaussi sur la viscosité de la solution. Pour des forces ioniques très importantes, la solubilité va également être affectée.

* la présence ou non d'ions favorisant la gélification: la dureté de l'eau (reflétant la charge en ions calcium) a ainsi une grande importance. En dessous d'une certaine teneur en ions calcium, seuls 1 à 3% des alginates vont être retrouvés en solution.

Dans les milieux riches en calcium libre, la dissolution nécessitera alors la présence d'un agent complexant. L'acide alginique et les sels de métaux divalents (alginate de calcium) ou trivalents sont insolubles, excepté l'alginate de magnésium. Les alginates de sodium, potassium, ammonium sont solubles à froid. **[22-25]**

I.1. 2-2- Viscosité :

On s'intéressera ici plus particulièrement à la viscosité des alginates en solution. Les alginates commercialisés peuvent être dissous dans de l'eau chaude ou froide pour obtenir des solutions dont la viscosité s'étend de quelques centipoises à plusieurs centaines de centipoises.

La viscosité va dépendre de la concentration du polymère et de sa masse moléculaire: plus celles ci augmentent, plus la viscosité croît. La forme et la rigidité de la macromolécule déterminent également le comportement rhéologique de la solution obtenue.

Le caractère pseudo-plastique des alginates module également la viscosité: les alginates sont des macromolécules déformables qui déployées, peuvent en tournant, balayer un volume important, ce qui conduit à une forte gêne à la mobilité.

Lorsque le cisaillllement augmente, les molécules se déforment et s'orientent progressivement dans le sens du cisaillement: la gêne à la mobilité se réduit, la viscosité diminue **[24]**.

I.1..3. La micro encapsulation :

I.1. 3.1. Définition:

C’est le piégeage d’un composé ou d’un système au sein d’un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation. En développant cette technique l’homme n’a fait que reproduire la nature.

Cette technique a donné naissance à de nombreux produits ces dernières années ; cependant son utilisation dans l'industrie est connue depuis longtemps. La possibilité des structures à encapsuler est grande et peut aller de molécules très simples à très complexes telles que des médicaments. La diversité des formes de capsules est très grande. Pour un puriste, une microcapsule est une membrane contenant un liquide. Dans la réalité, cela peut aller de la forme la plus simple : une molécule creuse dans laquelle s'insère un principe actif, jusqu'à des formes complexes de type liposomes,…**[24 ,26]**

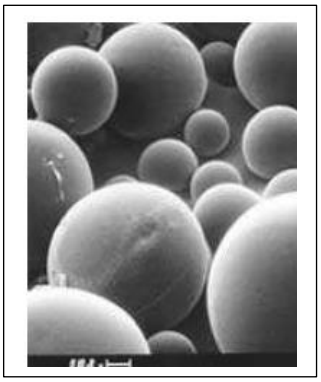


Figure I 2 Capsules d'alginate observées au microscope électronique à balayage **[25]**

I.1..3. 2. Rôle de l'encapsulation :

La microencapsulation est une technique qui a pour objectif les 5 propriétés suivantes :

- Immobiliser ou isoler : le but est de limiter le contact entre certaines parties d'un système. Cet objectif est notamment retrouvé dans les médicaments où il est souhaitable que les deux réactifs n'entrent en contact qu'au moment de la rupture de la capsule.
- Protéger : certains composés sont très fragiles et sont rapidement dégradés au contact du milieu environnant ; la micro-encapsulation leur permet donc d'être protégés de cet environnement néfaste. Pour exemple il est possible de citer certains médicaments qui sont détruits par le pH acide de l'estomac. Cette technique leur permet donc de traverser cet organe sans être dénaturés et d'agir au niveau intestinal.
- Contrôler la libération. Dans de nombreux cas un profil de libération particulier est recherché. En effet certains médicaments doivent suivre une cinétique bien définie pour leur libération.
- Structurer : la microencapsulation est une technique de galénique qui permet d'être très homogène dans la répartition du principe actif et d'éviter les effets de dilution qui peuvent exister. En effet, le mélange d'un litre de liquide avec une tonne de poudres et rarement homogène, l'encapsulation permet de solutionner ce problème. **[25]**

- Fonctionnaliser : un système peut acquérir des fonctions nouvelles avec ce type de structure. Par exemple l'activité d'un biocatalyseur peut être régulée en modifiant la perméabilité de la membrane qui l'entoure.

I.1..4. L'alginate : support pour la microencapsulation :

De nombreux polymères d'origine biologique sont utilisés pour la microencapsulation : les polysaccharides, les protéines et lipides. Cinq critères spécifiques aux biopolymères peuvent être recherchés pour la conception de microcapsules :

- Perméabilité aux gaz,
- Caractéristiques chimiques et fonctionnelles,
- Emulsifiant naturel,
- Nombreuses possibilités de modification et de réticulation chimiques.

Selon l'utilisation souhaitée, chaque biopolymère, possédant des indications différentes, va posséder une indication précise. Les principaux matériaux d'origine biologique utilisés pour la microencapsulation sont présentés dans le tableau I. 1 **[24]**

Tableau I 1 principaux matériaux, les procédés utilisables et quelques exemples d'application de la microencapsulation

Matériaux d'encapsulation	**Procédés utilisables**	**Exemples de domaine d'application**
Gélatine	Coacervation simple, ou complexe	Arôme, parfum, Pharmacie, papeterie
Alginate de sodium	Coacervation complexe Gelification de gouttes	Medecine, Arome , cosmetique, Parfum, Pharmacie (Liberation entherique)
Chitosane	Coacervation complexe Gelification de gouttes Nebulisation Lit d'air fluidisé	Pharmacie (liberation gastrique)
Amidon	Nebulisation Extrusion	Alimentation

I.1..4.1. Techniques d'encapsulation à partir d'alginates :

L'alginate de sodium est utilisé pour divers domaines et le procédé de microencapsulation adapté pour l'alginate de sodium est de deux types :

- la coacervation complexe,
- la gélification de gouttes

I.1..4.1.1. La coacervation complexe : procédé physico-chimique :

Cette technique se définit comme la séparation d'un système colloïdal en deux phases liquides. La phase la plus concentrée est la phase coacervée, l'autre phase étant la solution d'équilibre. La coacervation se produit par interaction direct entre biopolymères. Les interactions sont de nature hydrogène, hydrophobe ou encore électrostatique. Le polymère est compressé à la surface du colloïde ou de la gouttelette et le dépôt de coacervat à la surface provient de l'abaissement de pH .

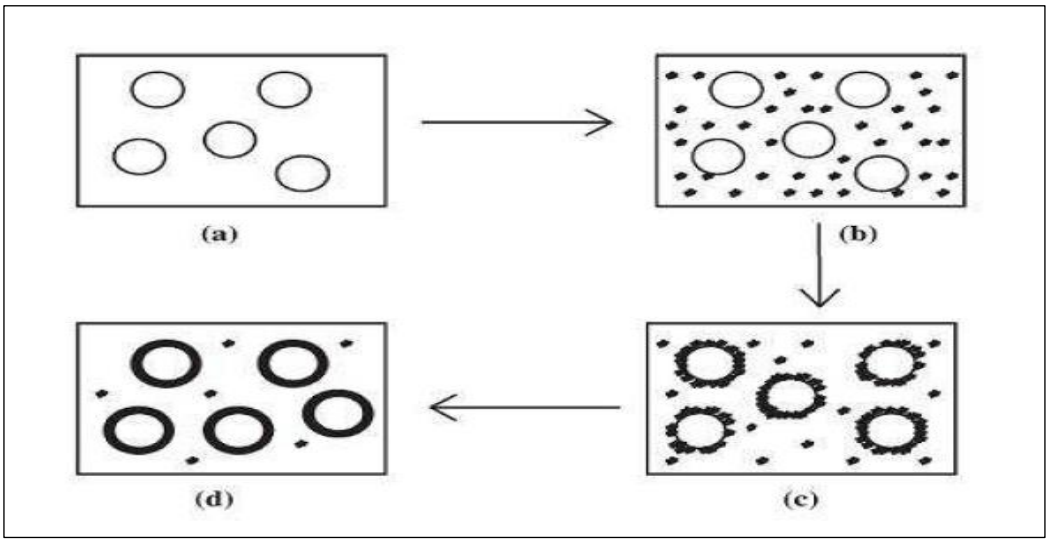


Figure I 3 Représentation schématique du processus de coacervation complexe. (a)Dispersion du produit à encapsuler dans une solution du matériau d'enrobage ; (b) séparation du coacervat de la solution; (c) coating du matériel par des microgouttes du coacervat **[27]**

1.4.1.2 . Gélification de gouttes : procédé mécanique :

Il est également appelé procédé d'extrusion. La solution de biopolymères tombe goutte à goutte dans un bain contenant le milieu séquestrant, conduisant à la gélification des gouttes ou à la formation d'une membrane autour de ces gouttes sphériques (**Figure I.4**).

La co-extrusion est basée sur le même principe mais permet d'entourer le matériel liquide à encapsuler dans une membrane de biopolymère **[28].**

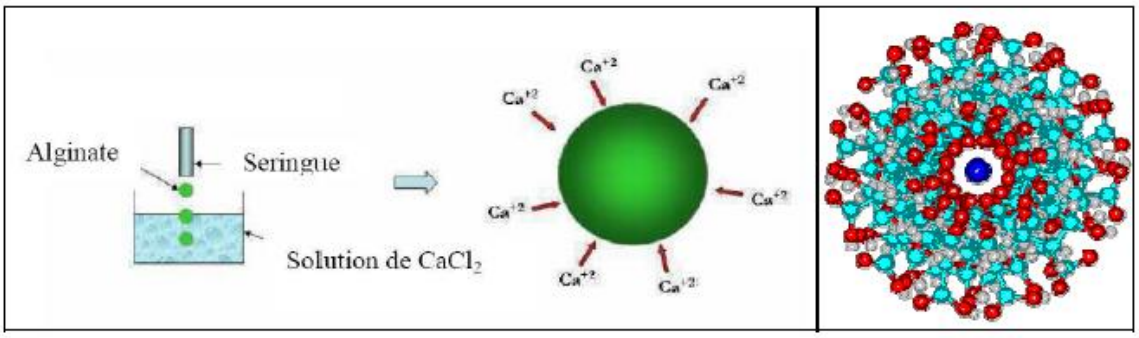


Figure I 4 Procédé de gélification de gouttes d'alginate et structure atomique d'une bille d'alginate **[29] .**

I.1..5. Applications : Exemple de biomatériaux encapsulées avec l'alginate :

Intitulé de l'article	Détails	ref
Élimination sélective des métaux lourds (Pb^{2+}, Cu^{2+} et Cd^{2+}) des eaux usées par gélification avec de l'alginate pour une récupération efficace des métaux	Une nouvelle méthode qui utilise la solution aqueuse d'alginate de sodium pour la gélification directe avec des ions métalliques est développée pour une élimination et une récupération efficaces des métaux lourds des eaux usées industrielles. L'étude expérimentale a été menée sur Pb^{2+}, Cu^{2+} et Cd^{2+} comme métaux lourds modèles. Les résultats montrent que des gels peuvent se former rapidement entre les métaux et l'alginate en moins de 10 min et que les vitesses de gélification correspondent bien au modèle cinétique du pseudo second ordre. Par simple calcination des gels chargés de métal à 700 °C pendant 1 h, les métaux lourds peuvent être bien récupérés en tant que ressources précieuses. Les métaux obtenus après le traitement thermique se présentent sous la forme de nanopoudres de PbO, CuO et CdO avec des tailles de cristaux d'environ 150, 50 et 100 nm,	**[30]**

	respectivement.	
Composites de billes hybrides d'alginate de calcium et de gomme de xanthane modifiés à la silice pour l'élimination et la récupération du Pb(II) d'une solution aqueuse	Un composite de billes bio-hybrides organique-inorganique a été fabriqué par une réaction sol-gel en piégeant et en condensant de la silice amorphe dans les structures de réseau de billes de gel d'alginate réticulé aux ions calcium (CA)-gomme xanthane (XG). L'adsorption de Pb(II) par les composites a été étudiée en mode discontinu en modifiant les paramètres pertinents, notamment le rapport solide/liquide, le temps de contact, le pH, la température. L'analyse des données d'équilibre à 293 K était plus appropriée pour le modèle isotherme de Langmuir, avec une capacité d'adsorption maximale de 18,9 mg Pb g^{-1}. Dans l'ensemble, le composite silice/CA-XG proposé serait un adsorbant très prometteur pour l'élimination et la récupération du plomb à partir de solutions aqueuses, avec des avantages remarquables en termes de biocompatibilité, de recyclabilité, de facilité d'utilisation et de faible coût.	**[31]**
Microsphères de chitosane/billes hybrides d'alginate de sodium : un	Cet article propose une solution pour développer un adsorbant vert à base de microsphères de chitosane/billes hybrides d'alginate de sodium (CSM/SA) pour l'élimination des ions métalliques des solutions aqueuses. L'efficacité de ce matériau respectueux de l'environnement a été divulguée à l'aide d'une étude cinétique pour l'élimination du Cr(VI) et	

adsorbant écologique efficace pour l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses	du Pb(II). Les propriétés des billes hybrides obtenues ont été améliorées par corrélation entre les microsphères de chitosane d'origine et l'alginate de sodium La capacité maximale d'adsorption était de 180 mg g^{-1} pour Pb(II) et 16 mg g^{-1} pour Cr(VI). La cinétique d'adsorption a été évaluée à l'aide de modèles de vitesse pseudo-première et pseudo-seconde Cette étude indique que les billes hybrides CSM/SA pourraient être développées en une technologie très durable pour une élimination très efficace des ions métalliques des eaux usées.	**[32]**
Oxyde de graphène magnétite encapsulé dans des billes d'alginate pour une meilleure adsorption de Cr(VI) et As(V) à partir de solutions aqueuses : rôle des cations métalliques réticulants dans le contrôle du pH	Compte tenu de l'instabilité de l'oxyde de graphène magnétite dans différentes conditions chimiques de l'eau, nous avons conçu de l'oxyde de graphène magnétite encapsulé à l'intérieur d'une perle d'alginate non toxique en tant que produit chimique vert haute performance pour l'absorption de Cr (VI) et As (V) dans les applications de traitement de l'eau. (mGO/perle. a capacité matérielle a été modifiée de manière minimale sur une plage de valeurs de pH pour As(V), tandis que l'absorption de Cr(VI) variait avec les changements de pH, qui s'expliquaient par un mécanisme local contrôlé par le pH. Le mGO/perle a maintenu son activité dans les eaux usées et a montré une plus grande efficacité d'adsorption pour le Cr(VI) et l'As(V) par rapport au charbon actif et au nanotube de carbone.	**[33]**

I.2.Pollution Organique :

I.2. 1. Introduction

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection.

Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Dans ce chapitre nous rappelons les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. Les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, sont succinctement abordées dans cette partie **[34].**

I.2..2. Généralités sur des colorants

I.2..2.1. Définition des colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

I.2..2.2. Les colorants naturels

Les premiers employés ont été d'origine minérale (terres colorées) ; et depuis que l'homme a réussi à maîtriser les techniques des tissages, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale.

Les oxydes métalliques (ocres) sont les premiers colorants utilisés dans l'histoire**.** En effet les colorants d'origine minérale, par leur facilité de préparation , ont été employés très tôt dans

divers domaines, par exemple par les chinois qui avaient utilisé le cinabre (sulfure de mercure) pour le préparation de rouge vermillon. Au XVI^{ème} siècle, en Europe centrale, la smaltite (arséniure de cobalt) servait à colorer le verre en bleu **[35].**

Jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle, la teinture des tissus a été réalisée à l'aide des colorants d'origine végétale, par exemple, les Egyptiens ont depuis des millénaires connu la préparation et

utilisation de l'indigo (extrait des feuilles de la plante indigotière) pour la teinture de la laine et de soie.

Des racines de garance sont utilisées pour extraire l'alizarine et la purpurine (teintes de la laine et du coton en rouge vif, en bordeaux et en violet sur mordants métalliques).La gaude fut aussi employée pour obtenir des teintures jaunes **[36].**

La pourpre de Tyr qui ornait les vêtements des hauts dignitaires du monde oriental et romain, provenait d'un mollusque de la Méditerranée, le murex. La cochenille du Mexique fournit un rouge écarlate utilisé pour la teinture de la laine et de la soie, elle est maintenant employée dans l'industrie alimentaire (E120) et dans les cosmétiques **[37].**

I.2. 2.3. Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques ont progressivement remplacé les colorants naturels et les recherches menées depuis le XIXème siècle ont débouché sur la fabrication d'un très grand nombre de familles de colorants qui sont souvent des imitations de colorants naturels. Jusqu'en 1850, les colorants alimentaires provenaient :

- De végétaux comestibles (carotte [orange], betterave [rouge], peau de raisin noir [noir] ...).
- D'extraits d'origine animale ou végétale non habituellement consommés (acide carminique [rouge] provenant d'insectes, stigmate de crocus [safran]...).

- Du résultat de la transformation de substances naturelles (caramel [marron]).

La plupart des colorants naturels sont encore utilisés aujourd'hui mais ont été largement supplantés par les colorants synthétiques.

En 1856, Perkin synthétisa le premier colorant, la mauvéine, dérivée des hydrocarbures aromatiques contenus dans le goudron de houille. Peu après, de nombreux chimistes ont découvert de nouvelles substances synthétiques et commencé à les utiliser comme colorants alimentaires. A la fin du XIX° siècle, plus de 90 colorants ont été utilisés dans l'industrie alimentaire **[38].**

En 1906, la première législation concernant l'usage des colorants dans l'alimentation a été votée aux Etats-Unis mais n'ont été autorisés à l'usage que sept colorants. En effet, avant cette date, il n'existait aucune réglementation et certains produits étaient utilisés pour teindre aussi bien les vêtements que la nourriture

Depuis cette époque, des recherches ont révélé que nombre de colorants sont toxiques et peuvent être à l'origine d'anomalies à la naissance, de troubles cardiaques ou de cancers. Plus tard la Communauté Européenne autorisa l'utilisation de onze colorants alimentaires synthétiques. Maintenant la législation diffère d'un pays à l'autre.

La plupart des colorants synthétiques sont des colorants azoïques. Beaucoup de chercheurs les soupçonnaient d'être cancérigènes. Depuis 1960 la législation imposa que chaque colorant soit soumis à des examens toxicologiques permettant d'exclure tout risque pour la santé du consommateur.

Les colorants synthétiques ont des avantages sur les colorants naturels. Beaucoup de ces derniers sont sensibles à la lumière, à l'oxygène ou à l'action des bactéries. Donc, ils ne sont pas stables. Les colorants synthétiques, plus stables, ont une durée de vie plus longue, et donnent des couleurs plus intenses. Ils sont ainsi utilisés en plus petite quantité et sont souvent moins onéreux que les colorants naturels

I.2..2.3.1. Les colorants cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes **[39]**. La figure I-5 donne un exemple de colorant basique. Un des colorants les plus important de cette classe est le : Bleu de Méthylène.

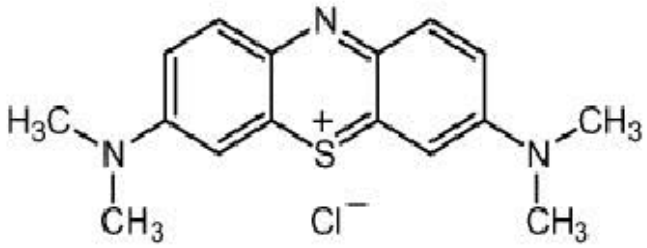


Figure I 5 La formule chimique du bleu de méthylène **[39]**

I.2..2.4. Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles : **[40]**

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques.

I.2.2.5. Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.2.2.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés **[41]**. En effet, des chercheurs, ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane **[42]**. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphtalènes (chelite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie **[42].** En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands **[43]**. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite **[44]**. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Hépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée **[45]**. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels

que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer **[42]**. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années **[46]**.

I.2.2.5.2. Toxicité des milieux aquatiques :

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible **[47]**. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques…) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes…). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation **[48]**. Les données bibliographiques ont mentionné que : Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte Est des U.S.A **[49]**.

- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.

- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement **[50]**.

- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement **[51]** .

-le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l **[50]**.

- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le

taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le Sandolan (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [**52]**.

I.2.2.5.3. Impacts environnementaux :

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première **[53]**. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées **[54].**

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.2.2.6. Normes et réglementation :

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau I-3 précise les limites réglementaires de ces rejets [**54]**. Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur. Ainsi, il existe des réglementations sur les colorants azoïques (directive 200/61), le pentachlorophénol (Directive 199/51), le nickel (Directive 1994/27), le cadmium (Directive 1991/338), le mercure (Directive 89/677), les phtalates (Décision 99/815). Le règlement 552/2009 du 22/06/2009 est

venu intégrer l'ensemble de ces textes (repris initialement dans la directive européenne 76/769/CEE) à l'annexe XVII du règlement 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH). Cette annexe reprend donc l'ensemble des réglementations en termes de toxicité, parmi lesquelles on retrouve celles applicables au secteur textile-habillement. Ces textes font désormais partie intégrante du Dispositif « REACH » au titre des restrictions. Toutefois, certaines substances ne font pas l'objet d'un texte précis mais peuvent avoir des effets néfastes sur la santé du consommateur ou sur l'environnement comme les colorants allergènes et cancérigènes, exemple : le formaldéhyde…etc. **[55]**

I.2.3. Procédés d'élimination :

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés biologique, physique et chimique ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques.

I.2.3.1 Méthode physique

I.2.3.1.1. Adsorption sur les phases solides

L'adsorption sur les phases solides est une méthode qui a donné des résultats prometteurs pour l'élimination des colorants. De nombreux matériaux ont montré des capacités considérables de rétention de ces polluants. Le charbon actif est parmi les adsorbants le plus utilisé. Sa surface spécifique importante riche en sites actifs permet d'adsorber la plupart des colorants [**56,57**]. Cependant, cette famille de matériaux reste onéreuse et difficile à régénérer d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives. **Omari et al** ; ont utilisés les peaux de citrouille comme dechet agricole pour l'adsorption de deux types de colorants en solution **[58]. Rafatullah et al**, ont répertorié dans une mise au point, les différents adsorbants de faible coût utilisés pour adsorber le bleu de méthylène. Parmi ces supports on sites les argiles, les bioadsorbants et les déchets solides agricoles [**59]**

I.2.3.1.2. La coagulation-floculation :

Plusieurs travaux se sont intéressés à l'utilisation de cette technique pour réduire le pourcentage des colorants dans les eaux usées. ***Ghernaout et al ,*** ont utilisé le chlorure ferrique comme coagulant et ils ont montré une grande capacité d'élimination des matières colorantes [**60**] . ***Chaibakhsh et al ,*** ont utilisé un coagulant naturel extrait à partir des plantes et ils ont conclus que le pH, la dose du coagulant et la structure des matières colorantes ont une grande influence sur l'efficacité de cette opération [**61**] . L'électrocoagulation est un procédé électrochimique de

la coagulation. ; ***Santos et al*** ont montré son efficacité pour l'élimination des colorants qui sont caractérisés par une structure chimique très complexe comme les colorants azoïques et les colorants anthraquinoniques [**62**]

I.2.3.1.3 Les techniques membranaires :

On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants synthétiques. Elles sont appliquées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La microfiltration est généralement utilisée pour la rétention des colorants dispersés ou de cuve (insoluble dans l'eau) [**63**]. L'ultrafiltration est généralement utilisée pour la purification de l'eau souterraine. Elle possède une grande efficacité en combinaison avec la méthode coagulation/floculation. **Petrova et stoychev** , ont expérimenté cette technique pour la rétention des colorants bifonctionnels [**64**] . La nanofiltration donne souvent des taux d'élimination importants des colorants présents dans des effluents de l'industrie textile Le taux de rétention dépasse les 97% [**65**]. L'osmose inverse est la technique la plus répandu en relation avec son efficacité vis-à-vis de la rétention de matières colorantes [**66**].

I.2.3.2. Méthode chimique

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée. - Le procédé d'oxydation classique consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3). Il s'est avéré que ce procédé est parfois insuffisant pour éliminer certains colorants persistants. En outre l'utilisation des agents comme le chlore peut engendrer la formation des sous produits cancérigène pour l'homme. - Le procédé d'oxydation avancée est basé sur la génération d'un radical •OH qui est un oxydant très fort ((E° = 2,8 V/ESH à 25°C) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires. Ci-dessous les principales méthodes de génération de ce radical : - Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) : Ce procédé est une combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} (réactif fenton). Il en résulte la formation du radical hydroxyle. Selon de nombreuses études ce procédé possède une grande efficacité pour l'élimination des colorants synthétiques. Mais il est influencé par plusieurs paramètres comme le temps de contact, la température, la concentration en peroxyde d'hydrogène , en fer ainsi que le pH **[67]**. - Peroxonation (O_3/H_2O_2) : La décomposition de l'ozone (O_3) en présence du peroxyde d'hydrogène favorise la formation du radical hydroxyle. Ce procédé est considéré plus efficace que l'ozonation simple. Il est capable de fonctionner

même dans les eaux de forte turbidité. Mais son efficacité est tributaire de la nature du polluant **[68]**. - Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV-H_2O_2) : ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm) afin de générer le radical hydroxyle.

Khan et al , ont étudié l'élimination des colorants azoïques par la combinaison des rayonnements UV avec H_2O_2. Ils ont atteint une décoloration de 90% de ce colorant après seulement 20 min de traitement **[69]**. Pour avoir une efficacité suffisante de l'oxydation des polluants par ce procédé, il est nécessaire d'opérer à une dose élevée en peroxyde d'hydrogène et aussi en intensité de la lumière UV. Le pH du milieu doit être optimisé afin d'éviter la formation de précipités. - Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène (TiO_2/UV/H_2O_2) : Plusieurs facteurs sont à l'origine de la large utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur tels que son faible coût et son stabilité aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. En outre, ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte. ***Chang et al*** ont appliqué ce procédé pour l'élimination du bleu de méthylène avec un pourcentage de décoloration de 98% après seulement 10 s de traitement. . **[70]**

I.2. 4. Chrome et environnement

I.2.4.1. Historique

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb rouge de Sibérie en 1797 par le chimiste Français Nicolas Louis Vauquelin. Ce métal fut nommé du mot grec chroma qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome. Il est trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite ($FeOCr_2O_3$), la chromitite et la crocitite ($PbCrO_4$) [**71**]. Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre. Après quelques années, le chrome a été largement utilisé dans diverses applications industrielles exploitant ses couleurs mais aussi d'autres qualités telles que sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de certaines de ses formes **[72]**. Vu son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé de par le monde, par conséquent d'importantes quantités de déchets chromés sont produites chaque année et rejetées dans l'environnement **[73]**. Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent un réel danger pour les écosystèmes **[74]**.

I.2.4.2. Propriétés physiques et chimiques :

Le chrome, de symbole chimique Cr, est le 24ème élément dans le tableau périodique de Mendeleïev et se situe entre le vanadium et le manganèse. Le chrome est un métal dur, blanc grisâtre. Il possède les propriétés d'un métal de transition de la première série (groupe VIB). Il a un poids atomique de 51,9961 u.m.a, une densité de 7,14, un point de fusion élevé de 1900°C, un point d'ébullition de 2642 °C, une dilatation thermique modérée et une structure cristalline cubique stable **[75]**. Comme tous les éléments de transition, Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches : Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm). Les traces de chrome présentes dans les minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis **[76]** . Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO_3 concentré ou dilué **[77]** . Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr (III) et le chrome hexavalent

Cr(VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo-réducteur du milieu naturel. **[78]**

I.2.4.3. Source naturelle

Ce métal se trouve dans tous les compartiments de l'environnement, dans l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants.

I.2.4.3. 1. Dans les roches et les sols

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 $mg.Kg^{-1}$ avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 $mg.Kg^{-1}$ **[79]** . Les teneurs en chrome des sols sont largement dépendantes de leur nature. La concentration moyenne en chrome d'un sol est autour de 40 $mg.kg^{-1}$ avec des variations entre 10 et 150 $mg.kg^{-1}$ **[80]** . Le maximum ‘’normal’’ de chrome dans les sols est de 150 ppm **[81]** .

I.2.4.3. 2. Dans les eaux

L'altération et l'érosion des roches sont une source importante de libération du chrome dans l'environnement. Les processus d'érosion naturels libèrent le chrome qui peut être transporté vers les eaux de surface et les eaux souterraines. Dans l'eau fraîche, la concentration en chrome est en général comprise entre 0,1 et 117 $\mu g.l^{-1}$ alors que dans les eaux de mer, elle a une moyenne de 0,2 à 50 $\mu g.l^{-1}$ **[82].**

I.2.4.3.3. Dans l'atmosphère

Les teneurs en chrome dans l'atmosphère varient selon la localisation des zones. Dans l'Antarctique ou le Groenland elles présentent des valeurs de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} µg.m^{-3}. Ces valeurs sont considérées comme des valeurs dues aux poussières constituées de particules de sol amenées par le vent (50.10^3 tonnes par an) ou dispersées par l'activité volcanique (1.10^3 tonnes par an). Par contre, des échantillons collectés en zones urbaines, présentent des concentrations pouvant atteindre 0.03 µg.m^{-3}, valeurs largement dépassées dans des zones d'industrie de l'acier **[83].**

I.2. 4.4. Source industrielle

Les quantités de chrome introduites dans l'environnement sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle comme l'industrie chimique, les usines de production de ciment, le tannage …etc. La teneur en chrome dans les eaux polluées est due essentiellement à la décharge des eaux usées de diverses industries. Le seuil de tolérance en chrome dans les rejets algériens est fixé à 0,5 mg.l^{-1} **[84].**

I.2.4.5. Toxicité :

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus à la suite des multiples cas de cancers du poumon reportés en Germanie en 1930, chez des ouvriers d'industrie de production de chromates **[85].** Au début des années 1970, des travaux épidémiologiques effectués aux Etats Unis ont montré l'augmentation du risque d'exposition, au cancer des poumons, chez les employés des usines de production de chromates et d'industrie de fabrication des pigments à base de chrome **[86]** . En 1978, **Adamson et Bowden** ont reporté la mort de 12 personnes après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé hexavalent du chrome **[87]**. Une concentration de 580 µg.l^{-1} Cr (VI) détectée à la fin des années 1980 dans l'eau potable en Hinkley, a causé une grande gamme de problèmes de santé à plus de 650 personnes **[88]**.

L'ensemble du groupe des composés du Cr(VI) a été classé comme « cancérigène pour les humains » sur la base de la cancérogénicité observée chez les populations humaines exposées par inhalation en milieu de travail **[89]**. Le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous ce degré d'oxydation. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes **[90]**. La toxicité du chrome (VI) vient de sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et de ses propriétés de puissant oxydant **[80]**. En effet, l'inhalation de Cr (VI) peut provoquer des dommages au système respiratoire (asthme, bronchites, inflammation du larynx et des poumons), au foie **[91,92]**, au système nerveux **[93]** et du

système immunitaire. La forte capacitée d'absorption au niveau cellulaire du Cr (VI) et son fort pouvoir oxydant sont à l'origine de sa toxicité élevée **[91,92]**. Il provoque des lésions de l'acide désoxyribonucléique (ADN), des mutations génétiques et des transformations cellulaires **[94,95].** Le chrome est un oligo-élément essentiel. Il est présent dans les tissus dans son état trivalent. Sa toxicité dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline **[76,95-97]** et contrôleur du glucose et des lipides. La limite de tolérance pour la décharge de Cr(VI) dans les eaux de surface et l'eau potable est respectivement de 0.1 et 0.05 mg l^{-1}. Par conséquent, parmi les ions des métaux lourds, le chrome exige une attention considérable **[98,99] .**

I.2.4.6. Procédés d'élimination :

La dépollution des eaux a fait l'objet de différentes études et techniques de séparation. parmi ces techniques on peut citer quelques procédés utilisées lors de l'élimination et la récupération du chrome en milieux aqueux : electrodialyse **[100]** electrocoagulation **[101]**, Précipitation chimiques **[102],** Bioreduction par les bactéries et champignons **[103, 104]** . Nous rapportons brièvement ci-dessous quelques résultats de certaines études concernant l'adsorption du chrome hexavalent sur différents supports.

Penido et al. [105] ont optimisé la réutilisation de différents sous produits agro-industriels

(litiére de volaille, fumier de porc, boues d'épuration et coques de café) pour la production de charbon biologique et à évaluer leurs capacités à l'élimination du Cr(VI) en milieu aqueux . Les rendements d'elimination etaient plus élevés en milieu acide (pH 2) atteignant des valeurs allant jusqu'à 87 %. les capacités maximales d'élimination du Cr(VI) etaient comprises entre 10,86 $mg.g^{-1}$ (charbon de boues d'épuration) et 18,52 $mg.g^{-1}$ (charbon coque de café) .

Kumar et al [106] ont publié une étude portant sur la sorption du Cr(VI) sur une algue brune marine (Sargassum mytiocystum) se produit dans les conditions suivantes : pH 5,2, dose du adsorbant 2,017 g/L vitesse d'agitation 120tr/min et le temps de contact optimal de 108 min. les données obtenues ont été ajustée à différents isothermes . La sorption du Cr(VI) suit les modèles isothermes de Langmuir et de Toth (R^2 = 0,993 et R^2 0,992). les essais de désorption ont montré que l'utilisation d'une solution de Hcl 0,2 M a permis une récupération du Cr(VI) allant jusqu'à 80 % .

Rai et al. [107] ont préparé un charbon actif à partir des coquilles d'amandes activées à l'acide phosphorique La caractérisation du charbon actif a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (SEM), mesure de la surface Brunauer-Emmett-Teller (BET) et analyse élémentaire. Des expériences en batch ont été menées pour étudier l'effet du temps de contact, du pH de la solution, de la dose d'adsorbant, de la concentration initiale de chrome et de la température sur l'élimination du Cr (VI). L'élimination de ce dernier s'est avérée être maximale à un pH initial de 2. Les données d'équilibre pour l'adsorption du Cr (VI) sur l'adsorbant ont été ajustées avec les modèles d'isotherme d'adsorption comme Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Le modèle de Langmuir s'est avéré être le mieux adapté et les valeurs des paramètres du modèle q_m , b, R^2 et R_L étaient respectivement de 195, 0,024, 0,98 et 0,45. Les paramètres thermodynamiques ont révélé la nature spontanée, endothermique et aléatoire du processus d'adsorption. Les valeurs de $\Delta H°$ et de $\Delta S°$ sont de 22,9 KJ/mol et de 95,3 J/mol-K.

Gasser et al. [108] le $Mg(OH)_2$ a été identifié comme un composant du ciment magnesie (MF5-1) et (MF5-2) , adsorbant le Cr(VI). Les tests des differents isothermes ont montré que les données d'adsorption correspondent aux isothermes de Langmuir et Freundlich à 25 . en parallele lors de l'étude thermodynamique , les valeurs de l'enthalpie libre sont 18,1 et 10,7 KJ/mol respectivement pour (MF5-1) et (MF5-2) , alors que l'entropie change de -106,8 à 118,9 J/mol.k.l'adsorption competitive du Cr(VI) et Cr(III) sur le support (MF5-2) a montré que ce dernier oeut etre utilisé comme un bon matériau adsorbant pour l 'élimination du Cr(VI) de l'eau de refroidissement des centrales nucléaires .

Yusuff, et al [109] les graines du faux mimosa (Leucaena leucocephala) activées , ont été utilisées comme adsorbant pour l'elimination du chrome (VI) en solution . La comportement cinétique et thermodynamique du procédé a été étudié . Le point de charge zéro de l'adsorbant est de 5,2, ce qui suggére que la surface du charbon est chargée positivement, pour les pH inferieurs au pH_{PZC} , ce qui contribue à attirer les anions . Les résultats obtenues ont montré que le temps de contact est de 100 min , la dose d'adsorbant de 1g, la température de 45 °C et un pH 6, ont permis une adsorption maximale du Cr(VI).

Gorzin et al [110] ont étudié l'adsorption du Cr(VI) sur un dechet biologique obtenue à partir des boues d'usine de papier ; une étude cinétique et thermodunamique a été effectuée . A l'équilibre l'adsorption maximale du Cr(VI) etait de 23,18 mg/g, et celà pour un temps de contact égal à 180 min et un pH 4. les résultats de l'étude thermodynamique ont montrés que l'adsorption du chrome hexavalent est spontanée et endothermique ,

II.1. Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter les différents matériaux synthétisés obtenues à partir d'un déchet agricole. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons. Nous avons utilisé les techniques suivantes : FTIR , MEB . Les taux d'humidité, les taux de cendre, les indices d'iode et les points isoéléctriques ont été également déterminés.

II.2. Origine du matériau :



Figure II 1 pelure de figue de barbarie

Parmi les nombreux végétaux qui composent la flore Algérienne (environ 14 000), il en est un qui se remarque tout d'abord par la singularité toute caractéristique de sa forme et par son abondance dans les terrains les plus arides : c'est le cactus raquette que l'on désigne par le nom scientifique Opuntia ficus indica, Considérée comme plante exotique du sol Algérien. Les technologies agroalimentaires et cosmétiques sont les premières bénéficiaires de cette plante, avec des capacités de production en fruit de 200 quintaux par hectare, et de 200 tonnes de raquettes par hectare. Néanmoins la partie du fruit qui nous intéresse est la peau, représentés sur figure **II. 1**, la récolte du fruit a été faite en été, dans la région ouest de Tipaza, les pelures ont été lavés abondamment à l'eau, puis séchés au soleil, en prenant soin de vérifier le séchage quotidiennement.**[111]**

II.3. Préparation de charbons actifs :

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études **[112-115].**

Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et à un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique **[116]**. Pour notre pays, il est très important de penser à valoriser ces résidus de l'agriculture pour préparer des charbons actifs très utiles dans le traitement des eaux. L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile. Les agents activant utilisés sont un sel ($ZnCl_2$), un acide ($H_3 PO_4$) et une base (KOH). Donc cette étude présente un intérêt double. Tout d'abord, il s'agit de préparer des charbons actifs (valoriser les résidus de l'agriculture en les utilisant comme précurseur). En second lieu, d'utiliser ces charbons dans le traitement des eaux.

II.4 . L'activation :

Toutes les pelures de figues de barbaries ont été activées par le sel ($ZnCl_2$) avec la même procédure, même chose pour l'activation avec l'acide ($H_3 P0_4$) et la base (KOH).

II.4. .1. Activation avec le chlorure de zinc :

Le chlorure de zinc a été cité plusieurs fois en littérature pour l'activation de diverses biomasses [**115, 117]**. **M**ettre 20 g de l'échantillon brut (diamètre < 100µm) dans une solution $Zncl_2$ (1 M) volume 250 ml ; agitation 5h ; séchage à l'étuve. Echantillon activée est calcinée à 600 $C^{\circ=}$ pendant 1h. Lavage du produit obtenu à l'eau froide ; imprégnation dans une solution Hcl (3M) pendant 10 min ; agitation , centrifugation , et séparation des deux phases ; ces opérations sont répétées plusieurs fois . Le produit obtenu est lavé sous agitation. Séché à 110 $C^{\circ=}$, puis conservé à l'abri de toutes contamination. Produit final nommé $PFB_{(Zncl2)}$

II.4. 2. Activation avec l'acide phosphorique :

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbon **[112,113,116]** . 10 g de l'échantillon brute a été mélangé avec 20 g de la solution de $H_3 PO_4$ (40 % en poids) , maintenu sous agitation pendant 10 h. Séchage à l'étuve pendant 24 h à 110

°C., suivi d'une calcination à 450 °C pendant une heure (1 h). Le produit obtenu est lavé avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH = 6,5 . Séchage à 110 °C pendant 24 h [**116**]. Le produit obtenu est nommé : $PFB_{(H3PO4)}$.

II.4. 3. Activation avec l'hydroxyde de Potassium :

L'hydroxyde de potassium a été aussi cité en littérature pour l'activation des charbons **[118,119] .** la matière première a été placée dans un four à moufle en l'absence d'air avec une vitesse de chauffe de 20°C/min jusqu'à 500 °C pendant deux heure (2 h). 10 g du charbon est mélangé avec 20 g de KOH et 100mL d'eau distillé , agitation pendant 2 h. suivi d'un séchage à l'étuve pendant 4 h à 130 °C. après cela calciné à 700 °C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min et maintenu à cette température pendant une heure et demi (1.5 h). Le produit obtenu est lavé avec une solution d'acide chlorhydrique (0 .1 M), puis avec de l'eau distillée chaude jusqu'à pH 6.,5 , séchage à 110 °C pendant 24 h . Le produit obtenu est nommé : $PFB_{(KOH)}$.

II.5. Caractérisation des adsorbants

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon utilisé **[120].**

II.5.1. La teneur en humidité :

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve **[121]**. Mettre 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et mesurer la masse. Cette masse est séchée dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, refroidir à température ambiante puis peser.

Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\%H = \frac{(M3-M2)}{M1} \times 100 \qquad \textbf{(1)}$$

Où : M_1: la masse initiale du CA utilisée en (g). M_2: La masse du creuset rempli après séchage en (g). M_3: La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

II.5. 2. Le taux de cendre :

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature **[121] .** Un échantillon de 0.5g de charbon actif est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un

creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C et maintenu pendant 3 heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante le creuset est à nouveau pesé .

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$\%C = \frac{(M3-M2)}{M1} \times 100 \qquad \textbf{(2)}$$

Où : $\mathbf{M_1}$: la masse initiale du CA utilisée en (g). $\mathbf{M_2}$: La masse du creuset avant carbonisation en (g). $\mathbf{M_3}$: La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

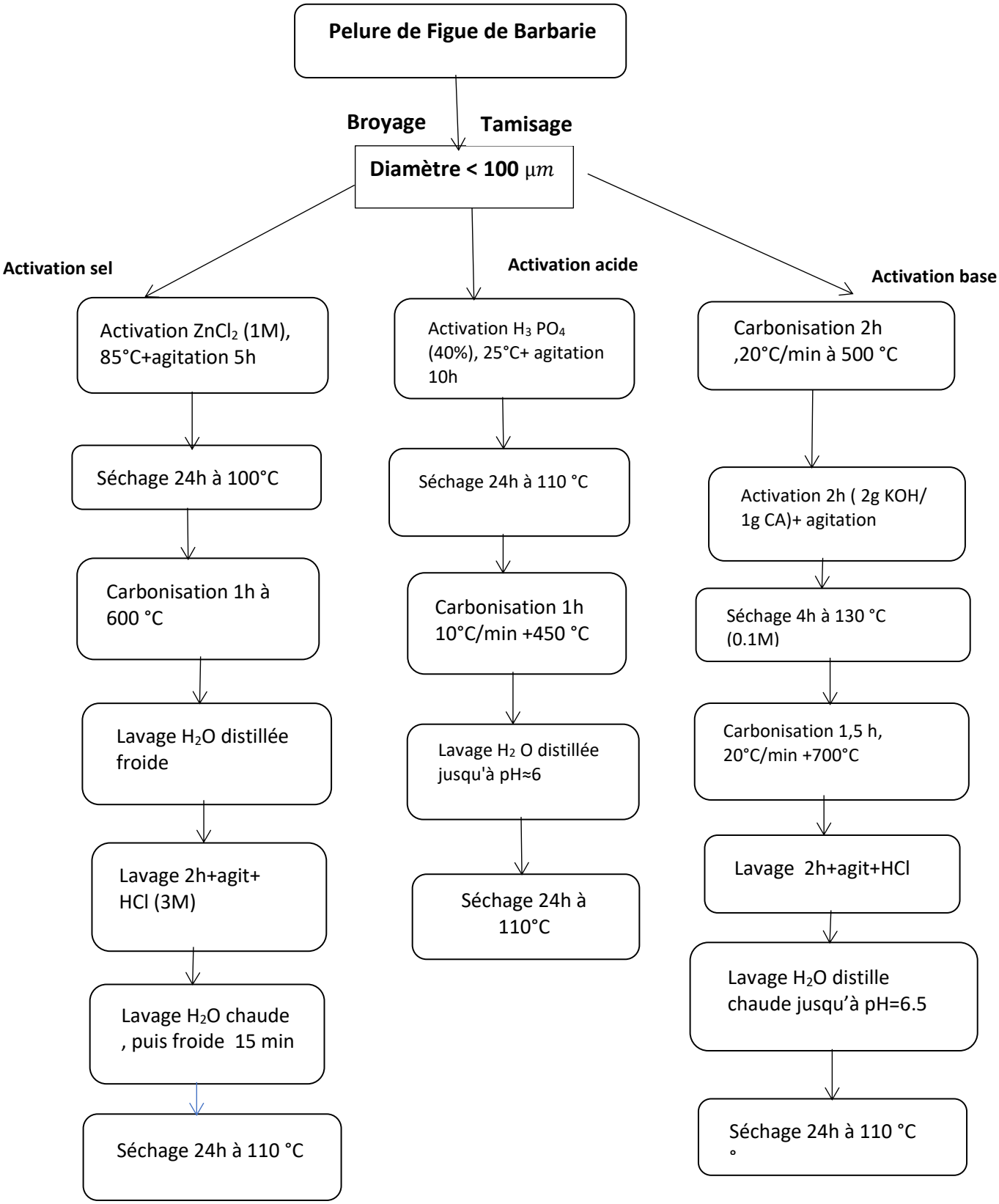
Les résultats d'analyses d'humidités, du taux de cendre des matériaux brut et des charbons actifs étudiés sont indiqués dans le tableau **II-1**.

Tableau II 1 L'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode des matériaux brut et des charbons actifs étudiés.

Échantillon	**PFB**	**PFB (H3PO4)**	**PFB(KOH)**	**PFB(Zncl2)**
Humidité %	6.5	1.6	2.3	10.6
Taux de cendre %	0.72	2.5	4.8	0.36

A partir des résultats du **tableau II-1,** on remarque que les taux de cendre des matériaux bruts et des charbons actifs préparés représentent une faible teneur en matière minérale (cendre) un faible taux de cendre indique un bon adsorbant. Ils présentent également une faible teneur en humidité, ce constat met en évidence une faible conservation en eau par les charbons actifs **.** Les taux de cendre sont 2.5 % et 0.36 % respectivement pour la matière brute et activée au chlorure de zinc , pour les mêmes matériaux les teneurs en humidités trouvées sont 6.5 % et 10.6 %.

Tableau II 2 Récapitulatif du procédé d'activation



II.6. Préparation des billes gélifiées

II.6.1. Préparation des billes d'alginate

On prépare une solution de 2% (m/m) d'alginate : mélanger 2g d'alginate à 98g d'eau distillée. On mélange jusqu'à ce que les solutions soient homogènes. Ensuite chaque solution est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution de $CaCl_2$ 0,1M . Une fois que les billes sont formées, les retirer, les laver à l'eau et les conserver dans de l'eau déminéralisée.
Refaire le même processus mais en ajoutant 2 g de biosorbant brut ou activé dans 2g d'alginate et 96 g d'eau afin d'obtenir une solution d'alginate 2% et de biosorbant 2%.**[122].**

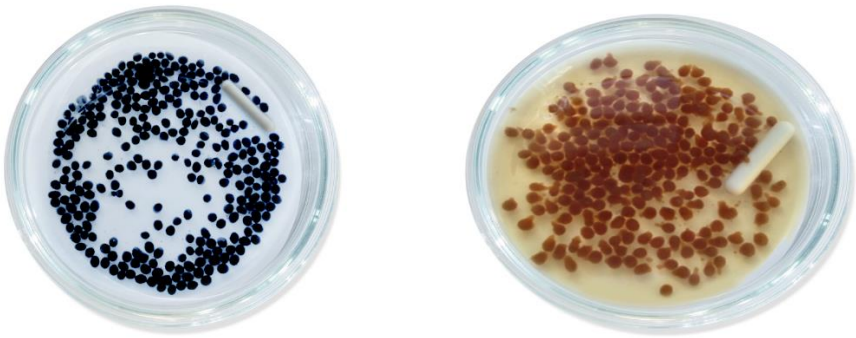


Figure II 2 Image de billes humides : Alginate et pelure de figue de barbarie

II.6.2. Caractérisation des billes gélifiées

II.6.2.1. Mesure du diamètre des billes

Le diamètre des billes est un paramètre important, c'est pourquoi il est nécessaire de le caractériser. Pour ce faire, le diamètre des billes a été calculé par agrandissement d'une photo numérique de 10x via l'ordinateur. Les billes ont été faites avec une seringue sans aiguille. Les diamètres moyens des billes ont été calculés selon la moyenne par le nombre.
Le tableau **II.3** permet de résumer et de comparer le diamètre des différentes billes par la méthode d'agrandissement d'une photo numérique.

Tableau II 3: Diamètre moyen et écart type des différentes billes

Billes	**Diamètre [mm]**	**Ecart type**
Alginate 2%	3.52	0.22
Alginates 2%+PFB_{H3PO4} 2%	4.54	0.29
Alginate 2%+PFB_{Zncl2} 2%	4.63	0.47
Alginate 2%+ PFB 2%	4.72	0.28

II.6.2.2. Détermination de la densité des billes

Un ballon jaugé de 10ml est rempli avec 5ml d'eau. Une certaine masse de billes est ajoutée dans le ballon jaugé jusqu'à ce que le liquide atteigne le trait des 10ml. En divisant la masse de billes par la différence de volume, on obtient la densité des billes.

Tableau II 4 Densité [g/cm^3] des différentes billes

Billes	**Densité moyenne (g/cm^3)**	**Écart type**
Alginate 2%	1.010	5.03
Alginates 2%+ PFB_{H3PO4} 2%	1.022	3.52
Alginate 2%+ PFB_{Zncl2} 2%	1.035	3.50
Alginate 2%+ PFB 2%	1.028	2.62

II.7. Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle **[123].** Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\Delta pH = f(pHi)$; l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique. La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} et le

pH_{pzc} dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels **[123].**

II.8. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Le domaine infrarouge moyen ($4000 > \upsilon > 200$ cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes,…etc. Les molécules qui absorbent la lumière infrarouge doivent posséder des liaisons polarisées, La molécule placée dans un champ électromagnétique de fréquence υ, initialement à l'état quantique E, peut passer à l'état excité É, si la condition de Bohr (condition de résonance) est satisfaite, c'est-à-dire si :

$$\Delta E = É - E = h,\upsilon \qquad \textbf{(6)}$$

Où h est la constante de Planck

L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8300 (SHIMADZU) dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}. L'échantillon est une poudre que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infrarouges, La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangée avec du KBr (1/300 en poids). **[124].**

II.9. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage occupe une position privilégiée dans la caractérisation microstructurale des matériaux. Il est utilisé principalement pour analyser la topographie de la surface d'un matériau étudié. Le microscope électronique à balayage (MEB) permet, à partir d'un bombardement d'électrons sur un matériau, d'obtenir des images numériques des morphologies des matériaux. Le microscope utilisé est de marque JSM.6390LV et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium.

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité des charbons actifs synthétisé à partir des pelures de figues de barbaries, pour épurer des solutions aqueuses contenant des polluants (bleu de méthylène 'BM' et chrome hexavalent Cr (VI)). Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact, le pH de la solution, la concentration de l'adsorbat, et la température. Après nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre , et le modèle de diffusion intra particulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des polluants . Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles de Langmuir et Freundlich sont les plus utilisés.

III.2 Caractéristique des polluants :

III.2 .1 Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications, le BM est l'un des polluants commun des effluents colorés. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [**124 ,125**] .

III.2 .2 Chrome Cr (VI) hexavalent

Le Cr (VI) est hautement toxique et peut facilement être diffusé dans les membranes cellulaires et provoquer des effets néfastes sur la santé humaine . De nombreuses méthodes physico-chimiques sont utilisées pour éliminer les ions Cr(VI) dans les eaux, telles que la précipitation chimique, l'osmose inverse, l'électrolyse, l'échange d'ion et l'adsorption **[127**]. Ces structures chimiques sont représentées sur la figure (**III -1**), et ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau (**III-1**)

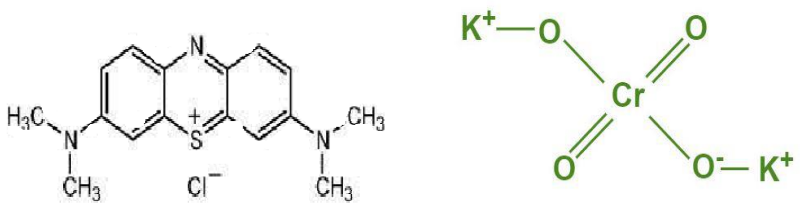


Figure III 1 Structure chimique (a) bleu de méthylène, (b) chromate de potassium **[126,127]**

Tableau III 1 Caractéristique physico- chimiques du bleu de méthylène et chromate de potassium

Nom Usuel	**Bleu de méthylène**	**Chromate de potassium**
Formule chimique	$C_{16}\ H_{18}\ ClN_3\ S$	$K_2\ Cr\ O_4$
Masse moléculaire	319.86 $g.mol^{-1}$	194.19 $g.mol^{-1}$
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée

III.2.3. Spectre d'absorption du BM et Cr(VI) :

III.2.3. 1. Bleu de méthylène :

Le spectre d'adsorption du Bleu de Méthylène, figure **III 2** a été obtenu par un balayage spectral entre 450-800 nm, d'une solution de colorant à 100 $mg.L^{-1}$; λ_{max} = 650 nm.

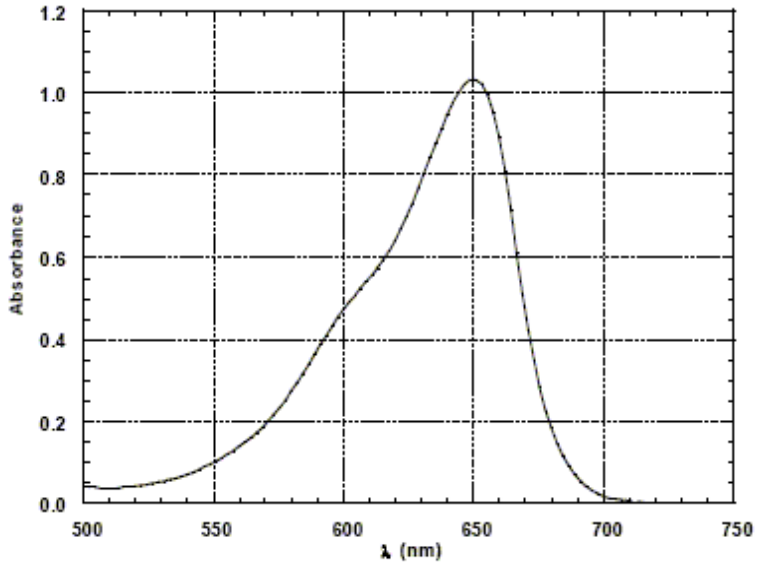


Figure III 2 Spectre d'absorption du Bleu de Méthylène

III.2.3.2. Chrome hexavalent Cr(VI) :

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazide qui reste la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome dans différentes matrices. Il est à noter que cette technique n'est applicable qu'un milieu fortement acide **[128,129].** En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazide (DPC) : $(C(NH)_4\ O(C_6H_6)_2)$, pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux Cr (II), la réaction est très spécifique au Cr(VI).

Le protocole de complexation et de réduction du chrome (VI) adopté est détaillé ci-dessous :

- Solution acide de diphénylcarbazide : On dissout 0,200 g de 1,5-diphénylcarbazide chimiquement pure dans un volume de 100 ml d'alcool éthylique à 95°. Ensuite, on rajoute 400 ml de la solution d'acide sulfurique de concentration 176 g L^{-1} . On conserve au réfrigérateur et dans un flacon teinté, cette solution qui reste stable pendant un mois environ.

- Solution mère étalon de chrome à 1000 mg L^{-1} : On dissout 2,829 g du chromate de potassium ($K_2\ Cr\ O_4$) dans 1000 ml d'eau distillée. La solution fille étalon de chrome à 5 mg L -1 est obtenue par dilution de 200 fois la solution mère étalon

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml bouchées émeri et numérotées, on introduit successivement les solutions étalons de chrome à 5mg.L^{-1} , On homogénéise puis on laisse au repos pendant 10 minutes pour permettre un développement complet de la coloration rouge-violet. Ensuite, on effectue les lectures au spectrophotomètre à une longueur d'onde bien déterminée. Pour choisir la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué des mesures d'absorbance d'une solution de chrome de concentration 5,0 mg L^{-1} en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible. Les résultats sont donnés dans la **Figure III. 3**, et montrent que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde λ_{max} = 540 nm. Cette valeur est identique à celle trouvée par **[130]** .

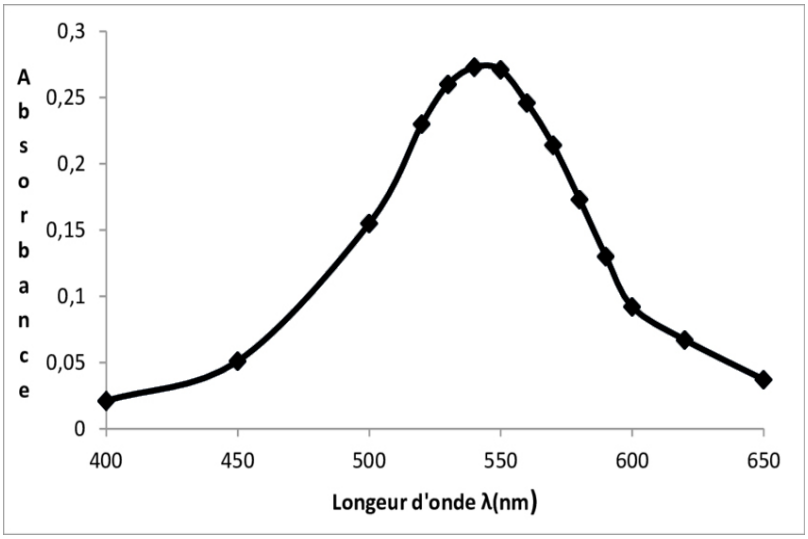


Figure III 3 Spectre d'absorption du chrome hexavalent

III.3. Résultats de caractérisation des adsorbants :

III.3.1. Résultats pH_{PZC} :

Les résultats obtenus sont représentés sur les **Figure III.4** et **III.5.**

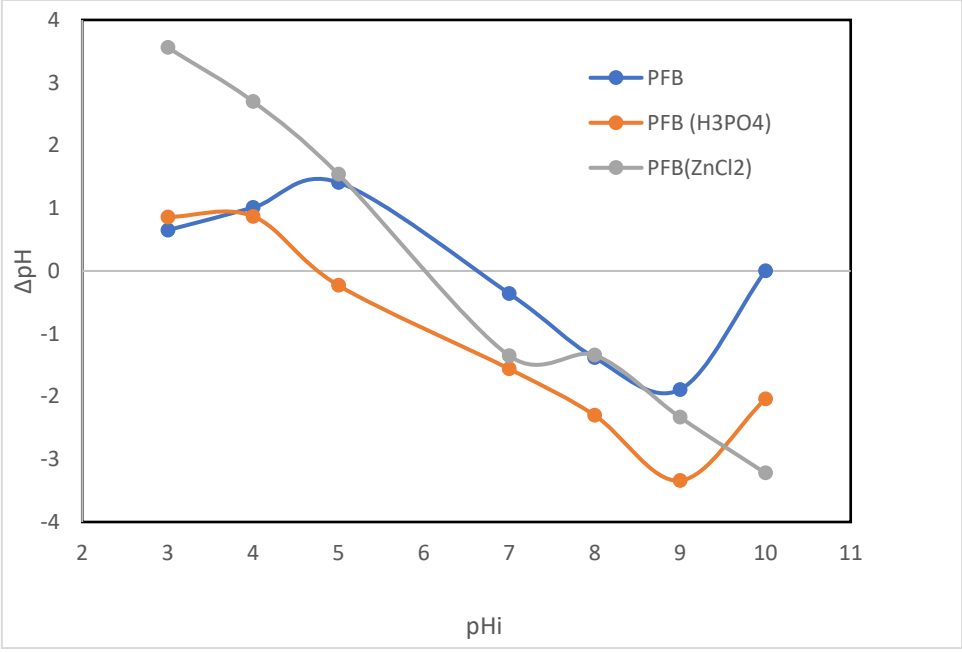


Figure III 4 points isoélectriques des différents matériaux : brutes et activés

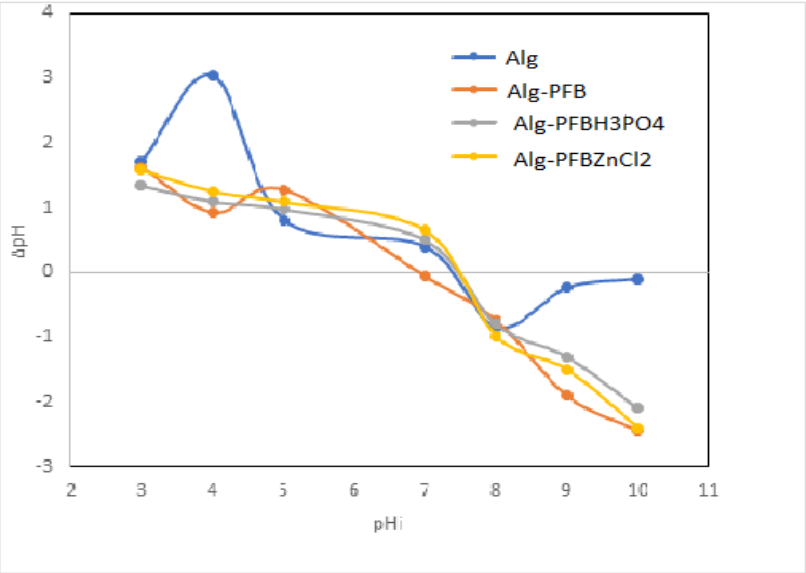


Figure III 5 points isoélectriques des différents matériaux encapsulés

Les valeurs des points isoélectriques de différents supports sont représentées dans le **Tableau III-2.** D'après les résultats on a pH_{PZC} =6,7.4,8. 6 respectivement pour PFB, PFB $_{H3PO4}$, PFB $_{Zncl2}$; En revanche pour les matériaux encapsulés, les pH_{PZC} sont très proches de 7, les valeurs de pH_{pzc} des billes : Alg, Alg-PFB , Alg-PFB $_{H3PO4}$, Alg-PFB $_{Zncl2}$ sont égales à 7,6- 7- 7,5- 7,8 respectivement. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protomés par un excès de protons H^+ de la solution le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

$$Ad \xrightarrow{pH<pH_{PZC}} Ad^+ \qquad \textbf{(4)}$$

Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH- de la solution donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant) **[131].**

$$Ad \xrightarrow{pH>pH_{PZC}} Ad^- \qquad \textbf{(5)}$$

Tableau III 2 : les points isoélectriques

Echantillon	**PFB**	**PFB (H_3PO_4)**	**PFB ($Zncl_2$)**	**Alg**	**Alg-PFB**	**Alg-PFB_{H3PO4}**	**Alg-PFB_{Zncl2}**
pH_{pzc}	6.7	4.8	6	7.6	7	7.5	7.5

III.3.2. Résultats FTIR :

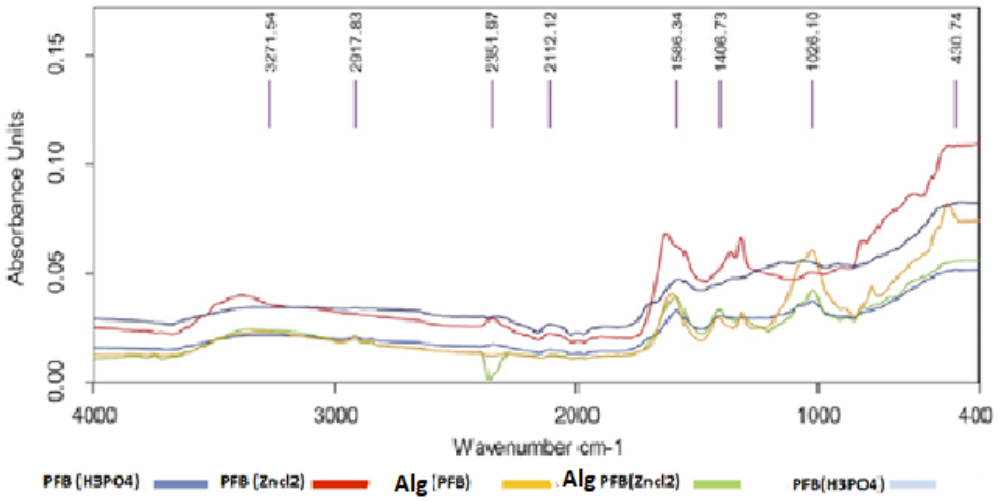


Figure III 6 Spectre IR des charbons actifs poudres et encapsulés

Tableau III 3 Caractéristiques des échantillons analysés par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Echantillon	**Caractérisation des échantillons préparés par le spectre IR**			
	Nombres d'ondes (cm^{-1})		**Liaisons**	**Références**
	Dans ce travail	**Dans la bibliographie**		
PFB $_{H3PO4}$	3336,8	3300-3600	**C-H** (vibration de valence dans les aliphatiques, oléfines et les aromatiques) **OH** vibration de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	**[132,133]**

	2916,5 1575 1066	2920 1600-1900 1060-1000	Vibration asymétrique et symétrique de CH_2 COO vibration de valence de coo $-CH_3$ CH_2 vibration, de déformation dans les esters, hydrocarbures) C-O vibration de valence dans les hydroxyles primaires	
PFB $_{Zncl2}$	3385 1628 1363 1035	3600-3300 1900-1600 1360-1030 1060-1000	C-H (vibration de valence dans les aliphatiques , oléfines et les aromatiques) OH (vibration de valence dans les hydroxyles , acides et phénols) COO vibration de valence de COO C-N vibration de valence (dans les amides et les amines) C-O (vibration de valence dans les hydroxyles primaires)	**[134]**
Alg-PFB	3330 2919 1606 1415 1026	3600-3300 2920 1600-1900 1430-1360 1160-1000	OH (vibration de valence dans les acides et les phénols) Vibration asymétrique et symétrique de CH_2 COO vibration de valence de COO Vibration déformation O-H, C-H dans les hydroxyles acides , phénols oléfines et méthyles C-O vibration de valence dans les hydroxyles primaires	**[134,135]**
	3748	3600-3300	OH (vibration de valence dans les	

Alg-PFB$_{Zncl2}$	3347 2924 1410 1316 1024	 2920 1430-1360 1160-1000	acides et les phénols) Vibration asymétrique et symétrique de CH_2 Vibration déformation O-H, C-H dans les hydroxyles acides , phénols oléfines et méthyles C-O (éthers saturés)	 **[134,135]**
Alg-PFB$_{H3PO4}$	3271 2917 1586 1406	3600-3300 2920 1580 1430-1360	OH (vibration de valence dans les acides et les phénols) Vibration asymétrique et symétrique de CH_2 C=C (vibration de valence qui augmente par la présence des groupes couplés de carbonyles) Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles , acides, phénols, oléfines et méthyles	 **[133,134]**

III.3.3. Résultats MEB :

Afin d'examiner la morphologie poreuse des billes : **Alg- PFB $_{H3PO4}$** , **Alg- PFB $_{Zncl2}$** , nous avons utilisé la microscopie électrique à balayage à différents niveaux de grossissement. Les images correspondantes ont présentées dans la figure III-7.

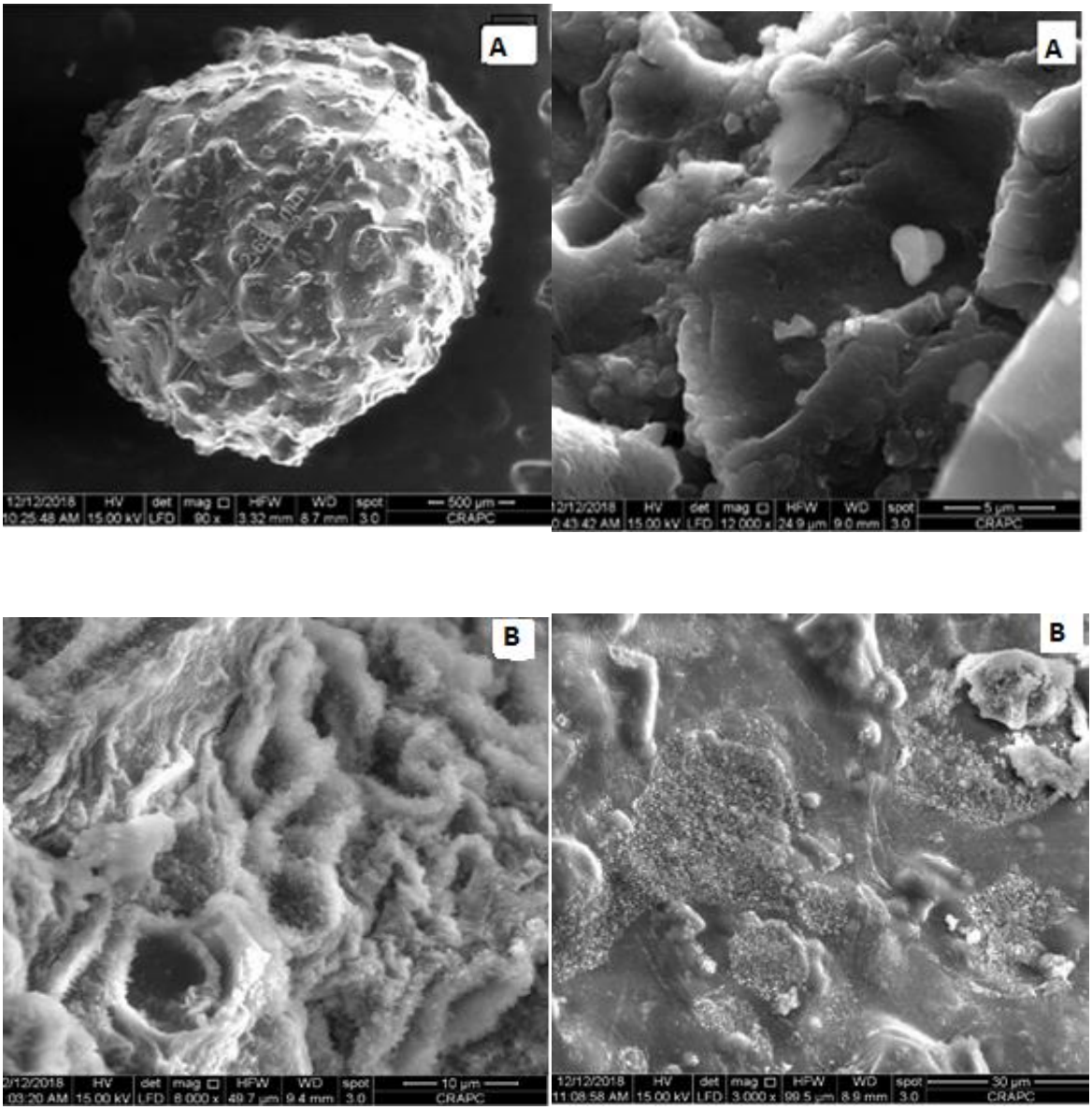


Figure III 7 Observation au microscope électronique à balayage du : (A) ***Alg- PFB*** $_{H3PO4}$, (B) ***Alg- PFB*** $_{Zncl2}$

Dans l'ensemble, la surface des billes gélifiées révèle une bonne encapsulation des particules avec une morphologie régulière. Les plis observés à la surface du matériau suggèrent que la structure comporte des pores dans sa configuration hydrique. Cette morphologie facilite la diffusion des molécules à l'intérieur du gel et donc favorise la sorption des solutés.

III.4. Etude de l'élimination du Bleu de Méthylène (BM)

A. Matière Brute :

III.4.1. Histogramme comparatif

Pour comparer entre les différents adsorbants, nous avons représenté sur la **figure III-8** les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du BM sur les échantillons PFB, PFB $_{Zncl2}$,

PFB $_{H3PO4}$, PFB $_{KOH}$.

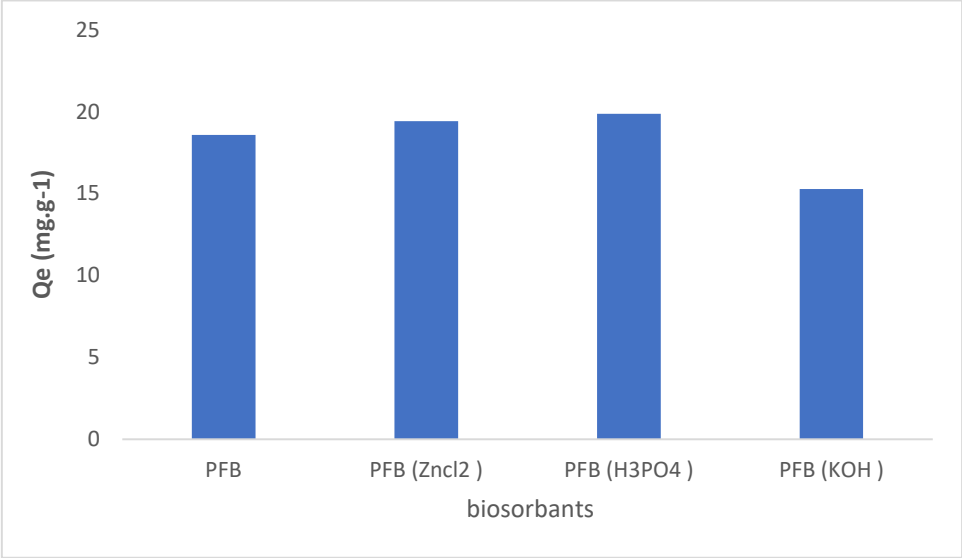


Figure III 8 Histogramme comparatif entre les différents biosorbants utilisés : PFB , PFB ($Zncl_2$), PFB (H_3PO_4), PFB (KOH) , pour l'adsorption du bleu de méthylène ; ($[BM]_0$ = 20 ppm , pH_i =10 , temps de contact = 60 min , m =25 mg , V = 25 ml)

Nous remarquons d'après ces expériences que l'échantillon qui a été activé par l'acide phosphorique H_3PO_4 présente un taux d'adsorption plus élevé que les échantillons brutes et traités par le sel $ZnCl_2$ ou encore par l'hydroxyde de potassium KOH . Les quantités adsorbées obtenues sont proches respectivement de 18,59 mg/g et 19,42 mg/g dans le cas du PFB et *PFB (H_3PO_4)*, et 15,28 mg/g pour l'échantillons *PFB (KOH)* ,

Un maximum est observé pour le matériau activé par l'acide phosphorique 19,87 mg/g,

Il est à noter que ces variations sont dues au mode de conditionnement des matériaux. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

Dans une étude récente, Benadjemia et al , ont démontrés l'efficacité des feuilles d'artichauts activées à l'acide phosphorique **[136]** . En revanche dans une autre étude , les résultats d'adsorption du Bleu de Méthylène , par deux types de charbons actifs , activés respectivement par KOH et H_2SO_4 , ont montrés que les meilleurs rendements sont obtenus avec le biosorbant activé à l'acide phosphorique, cela a été démontré en s'appuyant sur les résultats obtenus par FTIR, montrant des pics avec de faibles intensités, pour le matériau activé au KOH, lors de l'adsorption du Bleu de Méthylène **.[137]**

Ainsi, l'échantillon activé avec l'hydroxyde de potassium montre la plus faible efficacité concernant l'adsorption du Bleu de Méthylène, c'est pour cela, nous présenterons nos essais d'adsorptions avec les échantillons activés avec : acide phosphorique (*PFB (H_3PO_4)*), et chlorure de zinc (*PFB ($ZnCl_2$)*), en comparaison avec l'échantillon brute (PFB)

III.4.2. Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption **[138]**, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat ainsi que le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant **[139]**.Pour étudier L'influence du pH sur l'adsorption du BM par les PFB, *PFB (H_3PO_4)* , et *PFB ($ZnCl_2$)* en utilisant 25 ml du colorant de concentration 20mg/l pour des pH différents, une température 24°C et un temps de contact de 60 min, la quantité de charbon actif utilisée est 25 mg. Les résultats sont représentés sur la **figureIII-9**.

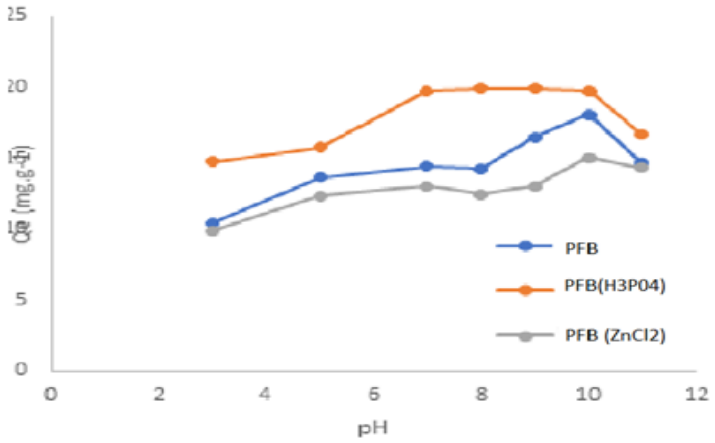


Figure III 9 Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH

A partir de la **figure III-9** on observe une augmentation de la quantité adsorbée du BM lorsque le pH de la solution augmente pour les trois biosorbants . La petite évolution de la quantité adsorbée dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est supérieure au pH_{pzc} des PFB, *PFB (H3PO4)* , et *PFB (ZnCl2)* respectivement égal à (6,7 ; 4,8 ; 6), la surface de charbon actif est chargé négativement et les molécule du colorant cationique (BM) en solution est chargée positivement **[140]**. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes des charbons actifs et du colorant.

Ces interactions **augmentent** lorsque le pH **augmente** car la surface de charbon devient plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique.

Des résultats semblables ont été observé par *Benhachem et al* , en effet le taux d'élimination du Bleu de Methyléne est passé de 30.5 à 99.86 % en changeant le pH de 2,7 à10,5, cette accroissement réversible du taux d'élimination en fonction du pH , dépend essentiellement des caracteristiques de surface (acide ou basique) de l'adsorbant . [**141]**

III.4.3. Cinétique d'adsorption

III. 4.3.1. Modelisation cinétique

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués **[142].**

L'adsorption du BM sur les différents adsorbants étudiés (PFB, *PFB (H_3PO_4)* et *PFB ($ZnCl_2$)*) ont été effectuées en « batch ». 25 mg des échantillons des différents charbons actifs sont mis en suspension dans des solutions de 25 mL du BM de concentration initiale C_0 variant de 10 à 100 mg.L^{-1}). Le pH des solutions a été ajusté, en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique (0.1 mol.L^{-1}) ou d'hydroxyde de sodium (0.1 mol.L^{-1}). La série des erlenmeyers fermés est disposée sur une plaque d'agitation multipostes (15 postes) à température ambiante. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 250 t/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés par centrifugation. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(t)$.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit **[142]**:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \qquad \textbf{(7)}$$

Où : q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

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

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l). M : la masse de l'adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R. Le rendement d'élimination des colorants est défini par :

$$\mathbf{R\%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \qquad \mathbf{(8)}$$

R : est le pourcentage de la quantité du BM fixé

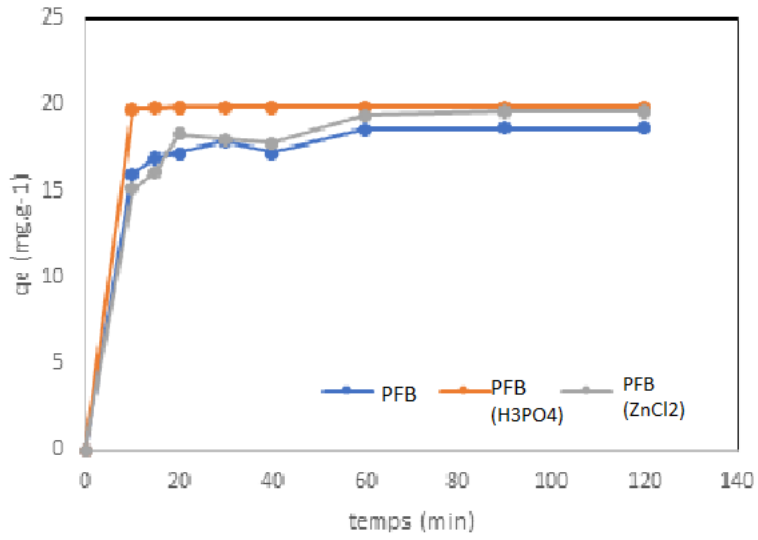


Figure III 10 Cinétique d'adsorption du BM par les trois biosorbants : PFB, PFB $_{(H3PO4)}$, et PFB $_{(ZnCl2)}$

L'étude de la cinétique d'adsorption la figure III-10 montre que l'équilibre est atteint au bout de 20 min pour le matériau *PFB* $_{(H3PO4)}$, c'est une adsorption rapide comparée aux deux autre matériaux *PFB* et *PFB* $_{(ZnCl2)}$ qui présentent une cinétique lente avec un équilibre atteint qu'au bout de 60 min. on observe aussi que les quantités adsorbées à l'équilibre sont 19,85 -19,42 et 18,59 mg/g respectivement pour : *PFB* $_{(H3PO4)}$, *PFB* $_{(ZnCl2)}$, et *PFB* . L'adsorption est rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps **[143,144]**.

III.4.4. Modélisation cinétique

III.4.4.1. Modèle Cinétique du Pseudo Premier Ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren **[145]** :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \qquad \mathbf{(9)}$$

Où :

k_1: constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM sur les différents biosorbants en (min^{-1}).

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

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

t: temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales qt = 0 à t = 0, l'équation devient :

$q_t = q_e (1 - e^{-K1t})$ **(10)**

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$ **(11)**

On trace : $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ on obtient une droite qui donne k_1 et q_e

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption **[146]**.

Les résultats obtenus en utilisant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés sur la figure **III 11**: $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ on obtient une droite qui permet de calculer la constante de vitesse d'adsorption (K_1) et Qe pour le Bleu de méthylène

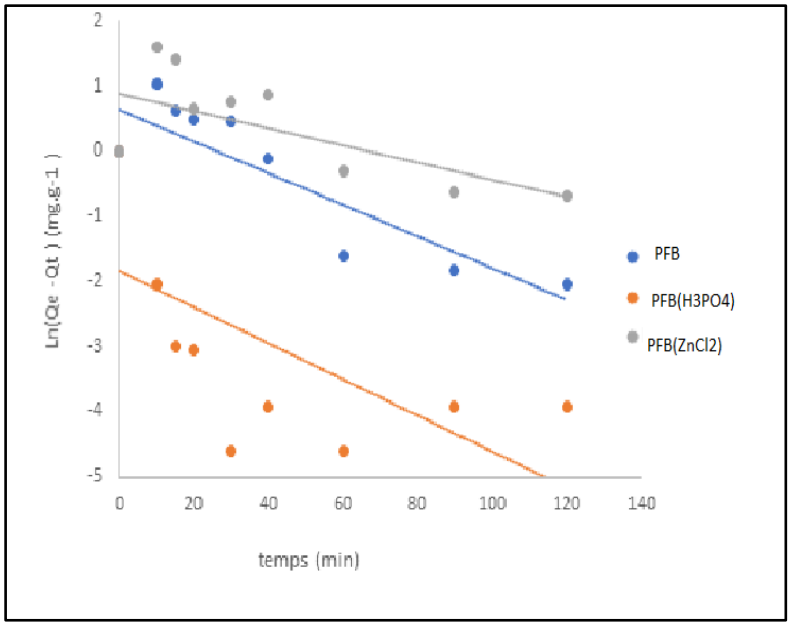


Figure III 11 Modèle du pseudo-premier ordre : adsorption du Bleu de méthylène sur les matériaux : PFB , PFB (H_3PO_4),PFB ($ZnCl_2$)

.

III.4.4 .2. Modèle cinétique du pseudo second ordre :

L'équation du pseudo-second-ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (12)$$

est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de réaction de fixation des polluants sur des adsorbants **[145]**. C'est la façon la plus simple de décrire l'adsorption d'un colorant et l'on peut déduire la constante de pseudo second ordre (K_2) et la quantité adsorbé à l'équilibre (Q_e) à partir du tracé de la droite t/Q_t en fonction du temps (t).

La **figure III.12** présente les résultats obtenus à partir du modèle de pseudo-second-ordre. Les constantes de vitesse K_2 et les quantités adsorbés Qe calculées pour ce colorant sont donnés dans le **tableau III. 4** . En examinant les valeurs du K_2, il apparaît que le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation**.** Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption **[147]**.

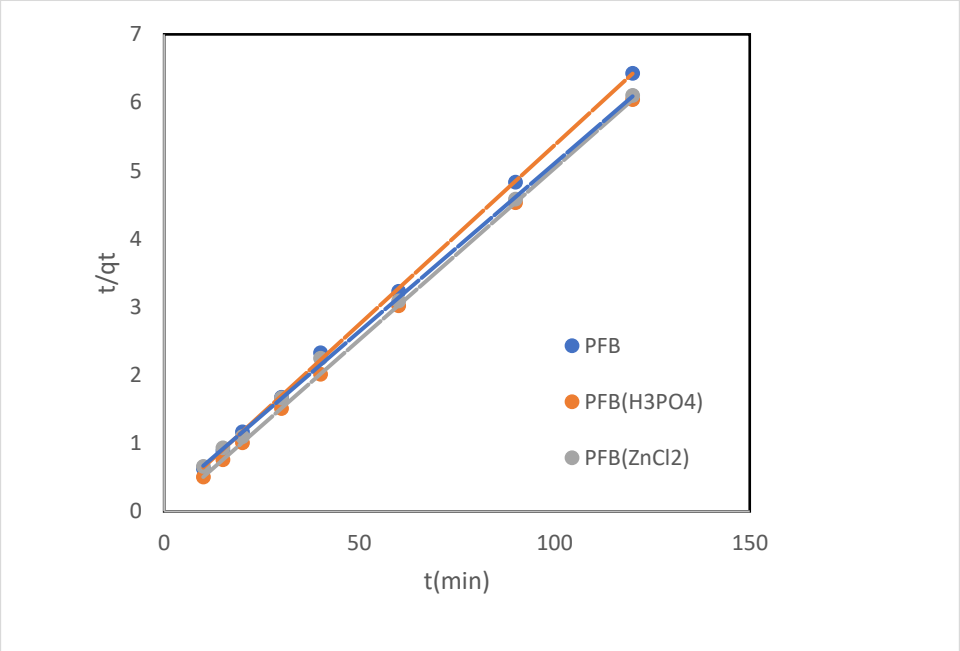


Figure III 12 Modèle du pseudo-second ordre : Adsorption du Bleu de Méthylène par : PFB , PFB $_{(H3PO4)}$,PFB$_{(ZnCl2)}$

Tableau III 4 Tableau comparatif entre résultats PPO, PSO

Matériaux	Q_{xp} (mg/g)	PPO			PSO		
		K_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	K_2 ($g.min^{-1}$ mg^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2
PFB	18,86	0 ;03	18,79	0,88	0,023	19,01	0,99
PFB (H_3PO_4)	19,42	0,0113	20,16	0,25	0,013	20,28	0,99
PFB($ZnCl_2$)	19,02	0,0209	19,88	0,84	2,53	19,88	0.98

A partir des résultats du **Tableaux III-4,** nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de *pseudo-second-ordre* avec un facteur $\boldsymbol{R^2}$ = 0,99 , on peut en déduire donc que le modèle de *pseudo-second-ordre* est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les charbons actifs **PFB (H_3PO_4)** et **PFB($ZnCl_2$)**) et la matière brute . L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second-ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption du BM **[148].**

III.4.4. 3. Le modèle de diffusion intraparticule

Les molécules du BM sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intraparticulaire à cause de la porosité des charbons actifs. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux : i) transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe), ii) pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intraparticule, dans les pores), iii) adsorption de la molécule sur la surface interne de pore **[149].**

$$q_t = K_i\, t^{1/2} + C \qquad \textbf{(13)}$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g), C: l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante **[149]**, Ki : la constante de diffusion intraparticule (mg/g $min^{1/2}$). Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constant k_i et l'épaisseur de la couche limite C. les résultats de la **Figure** III 13 montrent que si la diffusion intraparticule était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. Ce n'est pas ce que nous observons**,** alors on peut dire que la diffusion intraparticule n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption du BM sur les différents charbons, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion. , mêmes résultats trouvés par Cheung et al **.[150]**

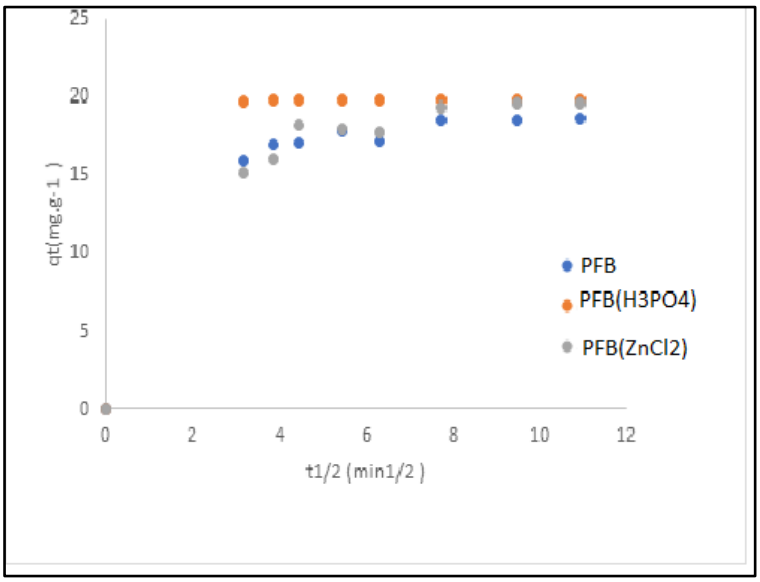


Figure III 13 représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM pour : PFB, PFB_{H3PO4} , PFB_{ZnCl2} , le modèle de diffusion intra particule.

Tableau III 5 Résultats du modèle cinétique de la diffusion intraparticule de l'adsorption du BM sur les trois matériaux : PFB, PFB(ZnCl2), PFB(H_3PO_4).

Matériaux	**Diffusion intraparticule**		
	K_i (mg/g.$min^{1/2}$)	C	R^2
PFB	0,3152	15,60	0,79
PFB(H_3PO_4)	0,0086	19,78	0,35
PFB($ZnCl_2$)	0,5232	14,63	0,76

III.4.5. Isothermes d'adsorption du BM par la matière brute et les charbons actifs étudiés :

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption **[151]**. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption **[152]** L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du BM sur la quantité adsorbée (mg/g) par le **PFB**, **PFB(H_3PO_4)**, et le **PFB($ZnCl_2$)**, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (10–100 mg/l) . Les isothermes d'adsorption mesurées à température ambiante de 24 ± 1 °C sont représentées sur la **Figure III-14**. L'isotherme d'adsorption de **PFB(H_3PO_4)** montre une forme-L selon la **classification de Giles**, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont 51,1mg/g et 42,5 mg/g respectivement pour le **PFB(H_3PO_4)** et le **PFB($ZnCl_2$)** .

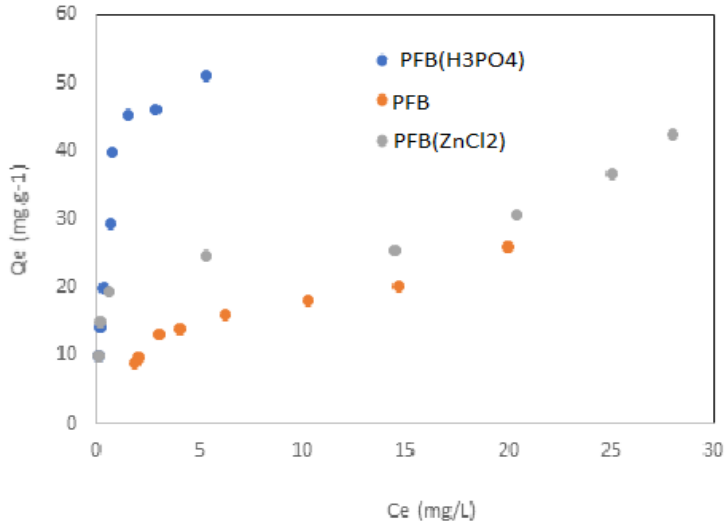


Figure III 14 Représentation graphique des isothermes de l'adsorption du BM sur : **PFB** , **PFB(H_3PO_4)** , **PFB($ZnCl_2$)** .

En se référant toujours à **la figure III 14** , on remarque que l'affinité des charbons actifs vis-à-vis du colorant est très grande dès les premières concentrations, par contre elle est moindre pour la matière brute. Il est clair que les charbons actifs préparés à partir des résidus de l'agriculture par activation chimique avec l'acide phosphorique sont plus performants que les pelures naturels, cela implique que l'activation à un grand effet sur la capacité d'adsorption, aussi sur la surface spécifique de l'adsorbant. On peut dire que les charbons actifs préparés au laboratoire sont de meilleurs adsorbants.

III.4.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évaluer à partir de ce coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

4.5.1.1. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \textbf{(14)}$$

Où :

*C*e : Concentration à l'équilibre (mg/l),

qe : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} K_L} \qquad \textbf{(15)}$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max} K_L}$

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L défini par **[153].**

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_1 C_0)} \qquad \textbf{(16)}$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat.

Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible ; si $(0 < R_L < 1)$ alors elle est favorable, si $(R_L = 1)$ elle est linéaire et si $(R_L > 1)$ elle est défavorable.

4.5.1.2. Model de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich **[154]** est basé sur l'adsorption sur des surfaces Hétérogènes :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \qquad \textbf{(17)}$$

Où :
q_e , Ce : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

K_f, n : des constantes de Freundlich, K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, *n*: représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable. Si n=1 adsorption linéaire, si n<1 adsorption chimique et si n>1 adsorption physique est favorable **[154]**.

Les paramètres K_f et n_f sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant Log q_e = f (Log C_e). La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_e \qquad \textbf{(18)}$$

Les modèles linéaires de Langmuir et Freundlich sont représentés sur les **Figures III-15 et III-16** et les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées à partir de modélisation linéaire et non linéaire des modèles utilisés sont donnés dans le **Tableau III-6.**

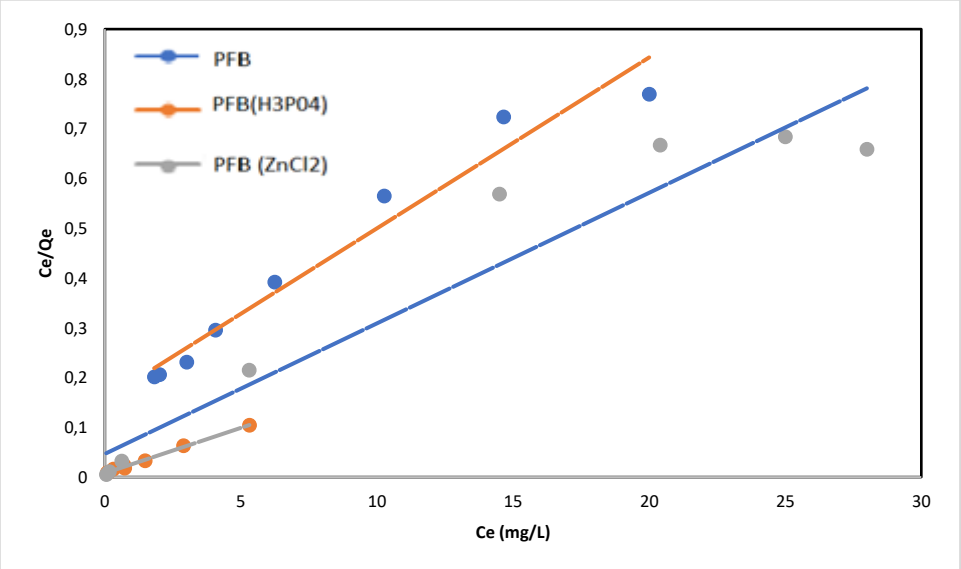


Figure III 15 Modélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme du BM sur : *PFB* , PFB(H_3PO_4) , PFB($ZnCl_2$)

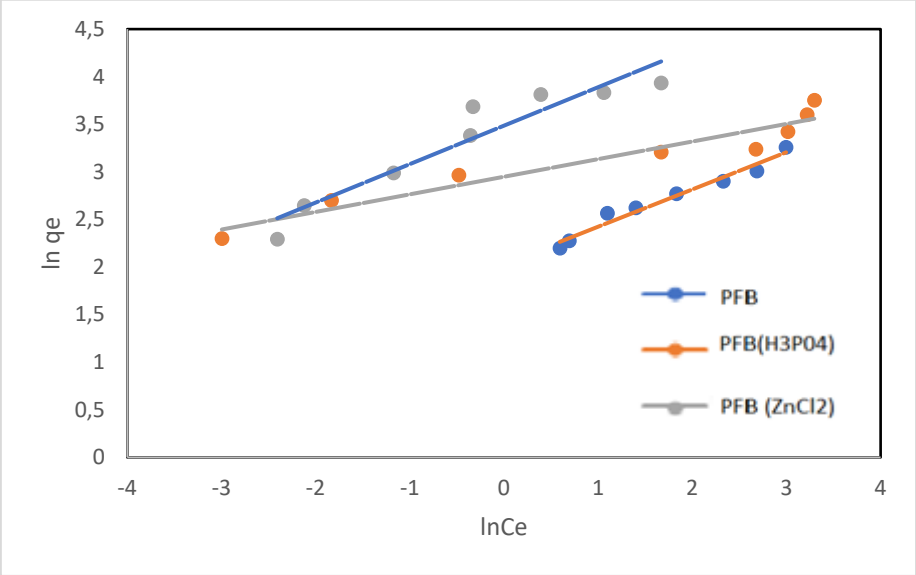


Figure III 16 Modélisation par le modèle de Freundlich de l'isotherme du BM sur : *PFB* , PFB $_{H3PO4}$, PFB$_{(ZnCl2)}$

Dans l'ensemble nous constatons que le modèle linéaire de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec des q_{max}*= 29.15mg/g , 54.94mg/g et 38.16 respectivement pour PFB , PFB*$_{(H3PO4)}$ *et PFB*$_{(ZnCl2)}$ *dans le cas d'adsorption du BM.*

Le modèle de Langmuir indique que les surfaces de nos matériaux sont énergétiquement uniformes et que l'adsorption est essentiellement monomoléculaire. **[155]** Les valeurs de n_f de modèle de Freundlich sont supérieures à 1 (n_f > 2.4) dans tous les cas montrent que l'adsorption est favorable **[**et physique **[154]**.

Tableau III 6 Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur les différents adsorbants

Matériaux	**Langmuir**			**Freundlich**		
	Q_{max} (mg/g)	**K_1 (l/mg)**	**R^2**	**N_f**	**K_f (mg/g)(l/mg)$^{1/n}$**	**R^2**
PFB	29,15	0,29	0,96	2,53	107,77	0,96
PFB $_{H3PO4}$	54,94	2,33	0,99	2,474	3059 ,14	0,90
PFB $_{ZnCl2}$	38,16	0,56	0,93	5,40	888,99	0,92

III.4.6. Effet de la Température :

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorant (50ml) à un pH=10 , plongées dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante, les valeurs des températures étudiées étaient (25,35 ,50 et 60). Le temps de contact est de 60 min.

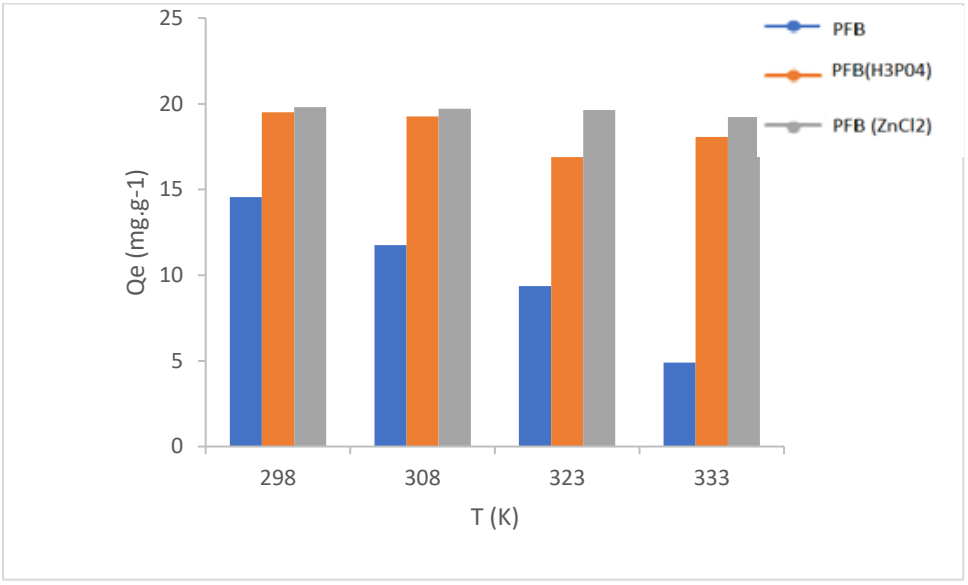


Figure III 17 Effet de la température sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par : PFB, PFB_{ZnCl2} , PFB_{H3PO4} .

L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution **[156]**.

La **figure III-17** traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du Bleu de méthylène . La figure indique que la température n'a pratiquement pas d'effet sur l'adsorption du BM, par contre dans une autre étude le processus d'adsorption du BM est endothermique **[157]**. Alors que l'augmentation de la température favorise une petite augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène, celle-ci montre que l'augmentation de la température n'influe pas beaucoup sur l'adsorption du BM sur les deux charbons. Néanmoins, le processus est endothermique, l'augmentation de la température permet d'augmenter la mobilité de la molécule du BM **[158]**. Des mêmes résultats sont trouvés pour l'adsorption du BM à différents températures sur les grains de paume **[159]** et l'adsorption du BM sur un charbon actif mésoporeux synthétisé à partir des Tiges de Topinambour **[160]**.

III.4.6.1 Les paramètres thermodynamiques :

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre $\Delta G°$, enthalpie $\Delta H°$ et l'entropie $\Delta S°$ on utilise les équations suivantes **[161] :**

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \qquad \textbf{(19)}$$

$$\log\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^0}{2{,}303R} + \frac{-\Delta H}{2{,}303RT} \qquad \textbf{(20)}$$

Où :
$\Delta H°$: l'enthalpie (kJ/mol), $\Delta S°$: l'entropie en (J/mol. K),

T: la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ molK),

q_e : la quantité adsorbée (mg/g)

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

A partir du graphe log (q_e /c_e)=f (1/T), on trouve une droite de pente $\Delta H°$ /2.303R

et d'ordonnée à l'origine $\Delta S°/2.303R$

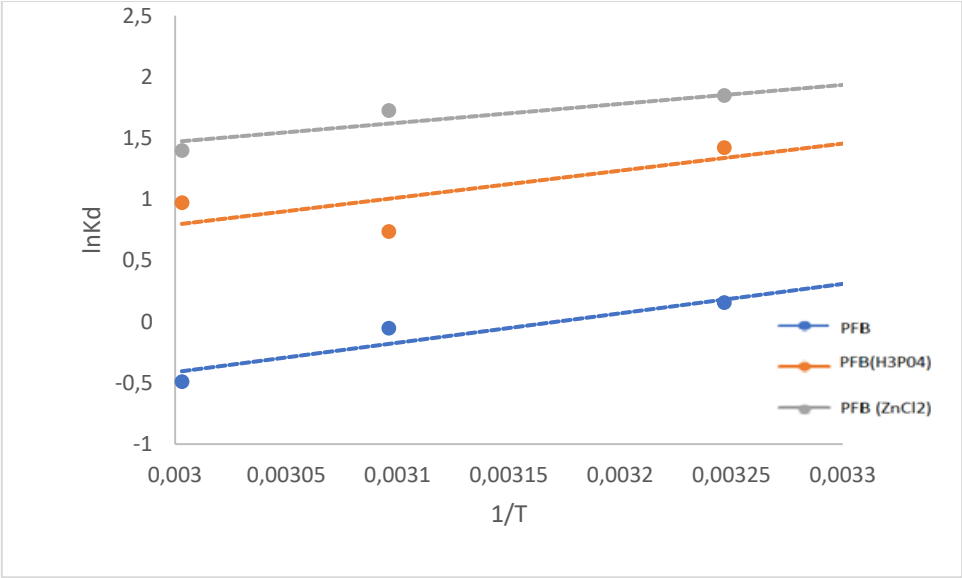


Figure III 18 Représentation de l'équation de vant'Hoff pour le BM sur PFB, PFB($ZnCl_2$), PFB(H_3PO_4)

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le **tableau III-7**. D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est positive pour PFB ceci indique que l'adsorption du BM sur la matière brute n'est pas spontanée, en revanche l'inverse est constaté pour *PFB(H_3PO_4)* et *PFB($ZnCl_2$)*, en effet l'énergie libre pour ces deux adsorbants est négative, cela indique que l'adsorption du BM est spontanée **[160,162]** le processus d'adsorption du BM sur les trois adsorbants est physisorbé puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 20 kJ/mol. L'enthalpie libre est négative ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique ; ΔS° elle aussi est négative, cela veut dire que les molécules du BM restent plus ordonnées sur l'interface solide/solution au cour du processus d'adsorption **[161, 163]**.

Tableau III 7 les paramètres thermodynamiques Δ G°, Δ H°, ΔS°, relatif à l'adsorption du Bleu de méthylène sur PFB($ZnCl_2$), PFB(H_3PO_4), PFB($ZnCl_2$).

	T (K)	**Δ G° (KJ. mole^{-1})**	**Δ H° (KJ. mole^{-1})**	**ΔS° (J.mole^{-1} K^{-1})**
PFB	298	3,47	-40,03	-145,99
	308	4,93		
	323	7,12		
	333	8,58		
PFB(H_3PO_4)	298	-11,53	-29,67	-60,85
	308	-10,92		
	323	-10,01		
	333	-9,4		
PFB($ZnCl_2$)	298	-9,14	-33,37	-81,29
	308	-8,33		
	323	-7,11		
	333	-6,3		

III.5. Etude d'adsorption du Bleu de Méthylène et Chrome Héxavalent

B. Matière encapsulée

Dans la partie A (Adsorption du BM sur matière en poudre) , les résultats d'adsorption ont montré clairement que ***PFB(H_3PO_4)*** était le biosorbant optimal pour l'abattement du BM en solution , de ce fait, et pour une meilleur optimisation des résultats , nous avons choisi de garder ce dernier biomateriau pour la suite des essais , notamment l'encapsulation, et l'étude d'élimination du Cr(VI) en solution .Ainsi , dans cette partie les matériaux hybride qui seront utilisés sont : Bille d'alginate : **Alg** , billes d'alginate + Matière brute non activée :**Alg(PFB)** , bille d'alginate + matiere brute activée à l'acide phosphorique : **Alg -*PFB(H_3PO_4)***.

Le protocole de fabrication des billes a été mentionné dans le Chapitre II.

III. 5.1. Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH :

Le pH initial est un paramètre important qui doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption **[164]**, Pour étudier l'influence du pH sur le rendement d'élimination du Bleu de Méthylène, et chrome héxavalent par les différents biosorbants , en utilisant 25 ml du polluant de concentration 10mg.L^{-1} , et une masse de 25mg d'adsorbants : Alg, Alg(PFB), Alg-PFB(H_3PO_4)**.**

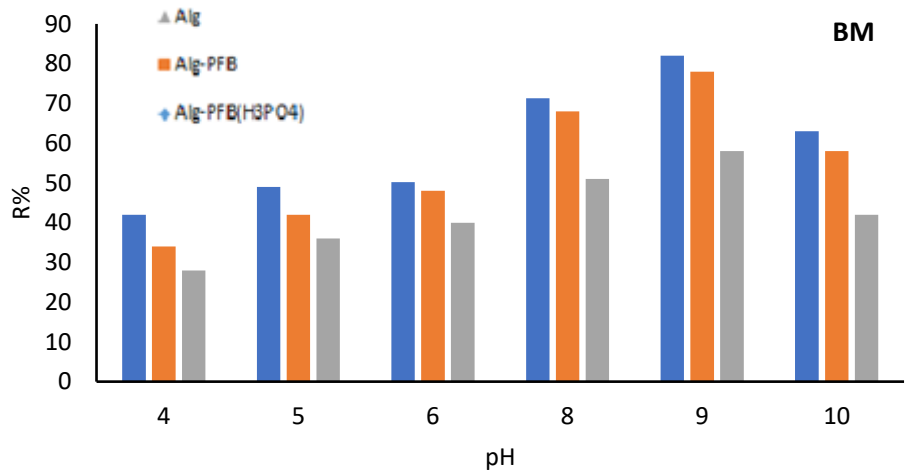


Figure III 19 Rendement d'élimination du BM en fonction du pH de la solution, sur les absorbants : Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4) .

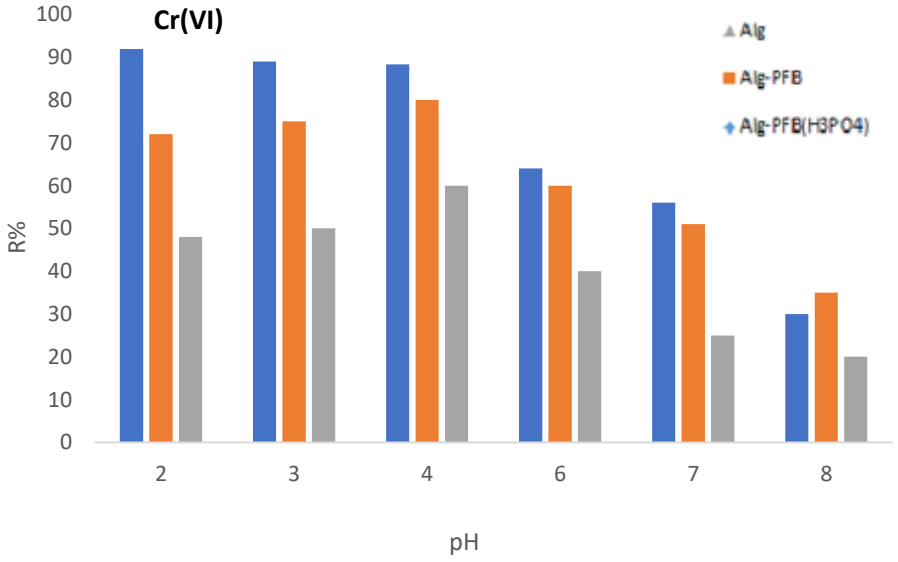


Figure III 20 Rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction du pH de la solution, sur les absorbants : Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4).

L'analyse de ces résultats **Figure III 19**, montre que le pourcentage d'élimination du colorant sur les billes augmente avec l'augmentation du pH. En milieu acide cette élimination est faible, le pourcentage d'élimination du Bleu de Méthylène est seulement de 20 et 40 % respectivement pour A*lg* , A*lg-PFB(H_3PO_4)* . Pour des valeurs de pH supérieures à 7 (le point de charge nulle pH_{PZC} des trois biosorbants , avoisine pH égal à 7) la surface de nos biosorbants devient négative , ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique .

Néanmoins, les billes hybrides ont un rendement d'élimination supérieur à celui des billes d'alginate ; des observations similaires ont été reportées. En effet selon Viscusi *et al* , dans des conditions neutre, une capacité d'adsorption maximale du Bleu de méthylène de 32 mg/g a été obtenue pour un échantillon de billes d'alginate, alors qu'elle augmente pour des perles hybrides qui contiennent 20 à 35 % en poids de déchets agricoles (HNT) **.[164]**

Sur la **Figure III 20 ,** on observe clairement que les meilleurs rendement d'élimination du Cr(VI) sont obtenus dans une gamme de pH acide . Dans les plages de pH allant de (2-4), le rendement d'élimination avoisine 90% pour A*lg-PFB(H_3PO_4)*, et de 70-80 % pour A*lg-PFB*. A pH acide notre adsorbant est chargé positivement ($pH< pH_{PZC}$) ,en revanche lorsque le pH de la solution est inférieur à 5, les principaux types de chromates existants en solution sont : $HCrO_4^-$, CrO_4^{-2} ,$Cr_2O_7^{-2}$ **.[166,167],** ce qui engendre une attraction électrostatique entre ces anions et notre biosorbant. Des résultats similaires ont été observés par *Prethi et al*, en étudiant la détoxification d'une solution chargée en Cr(VI), en utilisant des hydroxydes ferreux gravé au chitosan **[168]** .

III. 5.2. Cinétique d'adsorption :

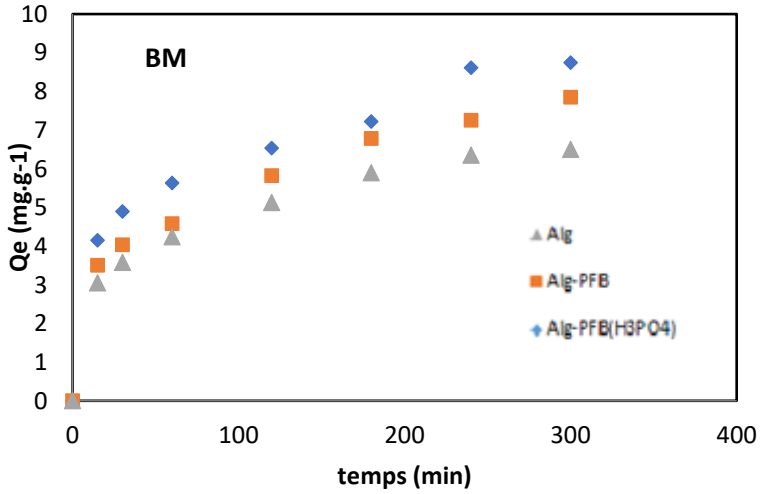


Figure III 21 Cinétique d'adsorption du BM par les trois biosorbants : Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4).

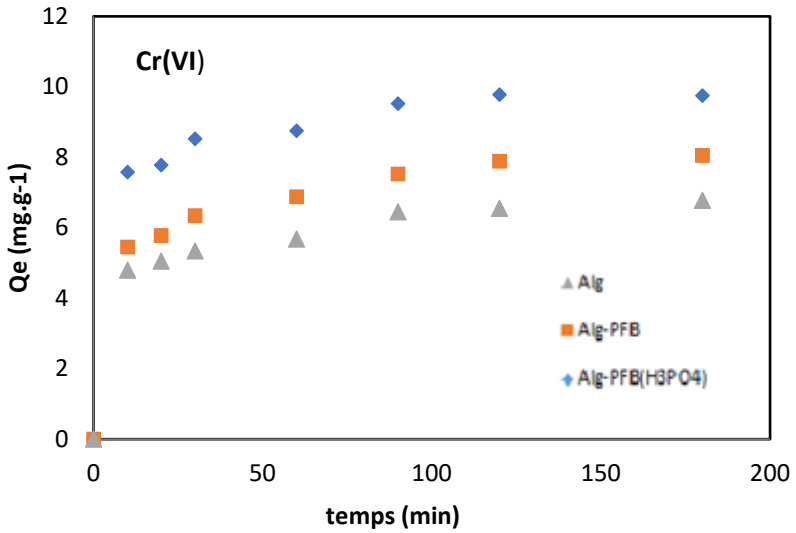


Figure III 22 Cinétique d'adsorption du Cr(VI) par les trois biosorbants : Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4).

Pour comparer entre les différents adsorbants, nous avons représenté sur la **Figure III 21**, et **Figure III 22**, les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du BM et Cr (VI) sur les échantillons : *Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4).* Nous remarquons d'après ces expériences , que les capsules d'alginate qui contiennent de la matière activée à l'acide phosphorique présentent des cinétiques d'adsorption beaucoup plus rapide que les billes d'alginate seules ou bien celles qui contiennent la matière brute .

Les temps d'équilibre sont rapidement atteints pour *Alg-PFB$_{(H3PO4)}$*. Les quantités adsorbées obtenues sont proches respectivement de 8,75mg/g dans le cas du BM, et 9,85mg/g dans le cas du Cr(VI). Pour les échantillons *Alg*, *Alg-PFB*, les quantités adsorbées sont 7,6 mg/g et 6,3 mg/g (BM), et 8,05 mg/g et 6,7 mg/g pour Cr(VI).

Il convient de noter que ces modifications sont dues à la manière dont les matériaux sont conditionnés. Ceci montre que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption..

III. 5.3. Modélisation cinétique :

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces matériaux dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté trois modèles cinétiques : Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO), et la diffusion intraparticulaire

L'application des deux modèles PPO et PSO à la cinétique d'abattement du BM et Cr(VI) (**Figure III 23 ,24 ,25 ,26) ,** conduit à des valeurs de R^2 supérieurs à 97% pour tout les adsorbants . Ces valeurs considérées comme satisfaisantes nous revoie à comparer les valeurs expérimentales de q_e et celle estimées graphiquement. Dans le cas du BM, les quantités expérimentales et théoriques sont très proches les unes des autres .en revanche la différence entre q_{ecal} et q_{exp} est très petite dans le cas du modèle de PSO (**Tableau III 8, Tableau III 9**). Ainsi on peut conclure que les données expérimentales de biosorption du BM et Cr(VI) dans les conditions présentes sont bien décrites par le modèle cinétique du PSO.

Ces résultats concordent bien avec ceux rapportés dans diverses études relatant la biosorption du BM **[169]** et Cr(VI) **[170,171]** .

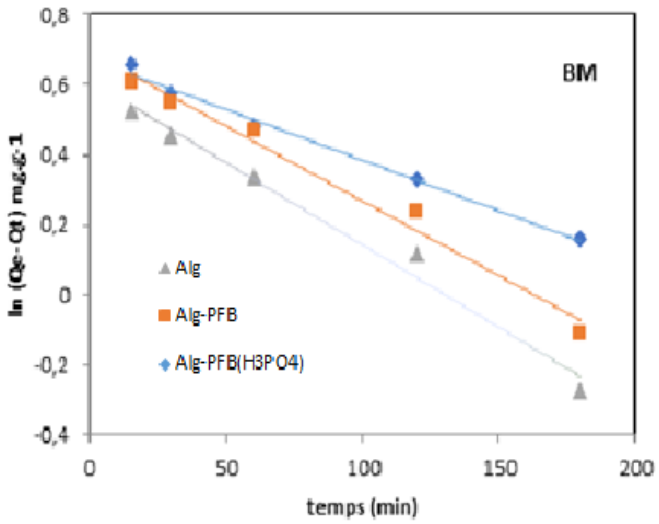


Figure III 23 Modèle du pseudo-premier ordre : adsorption du BM sur les matériaux : *Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)*

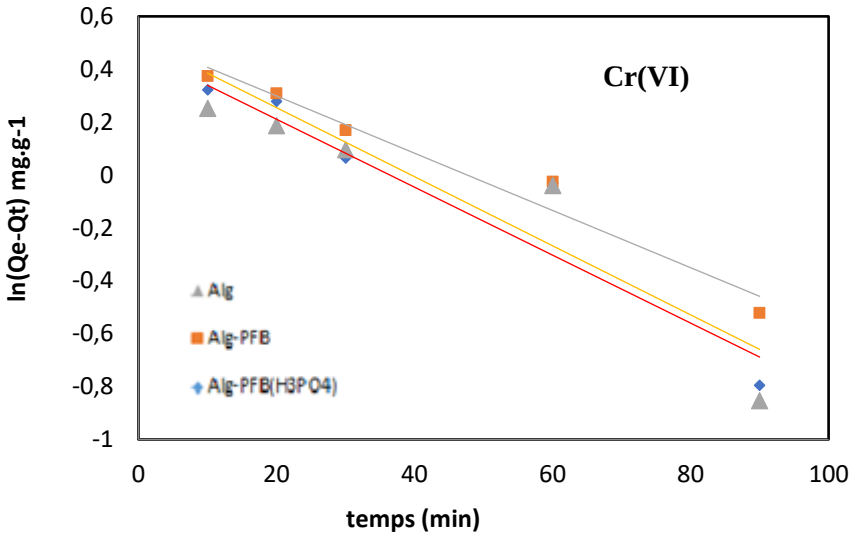


Figure III 24 Modèle du pseudo-premier ordre : adsorption du Cr(VI) sur les matériaux : *Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)*

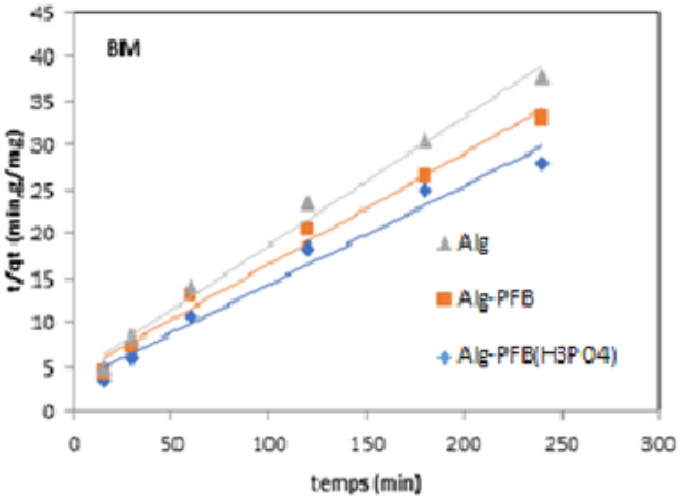


Figure III 25 Modèle du pseudo-second ordre : adsorption du BM sur les matériaux : *Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)*

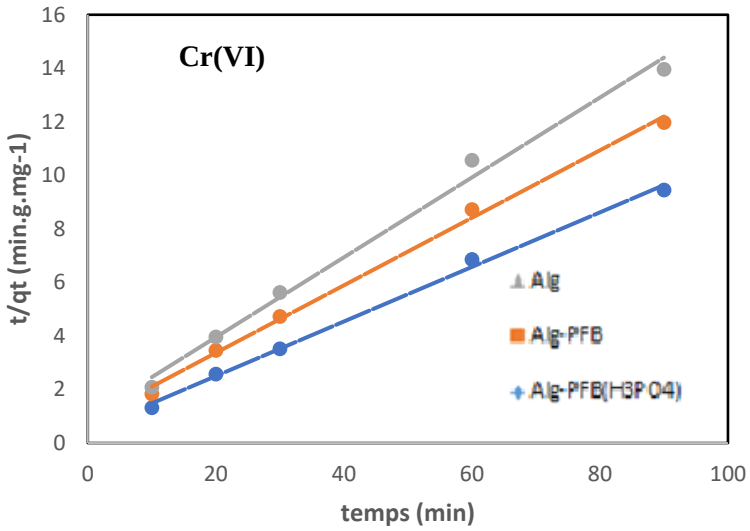


Figure III 26 Modèle du pseudo-second ordre : adsorption du Cr(VI) sur les matériaux : *Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)*

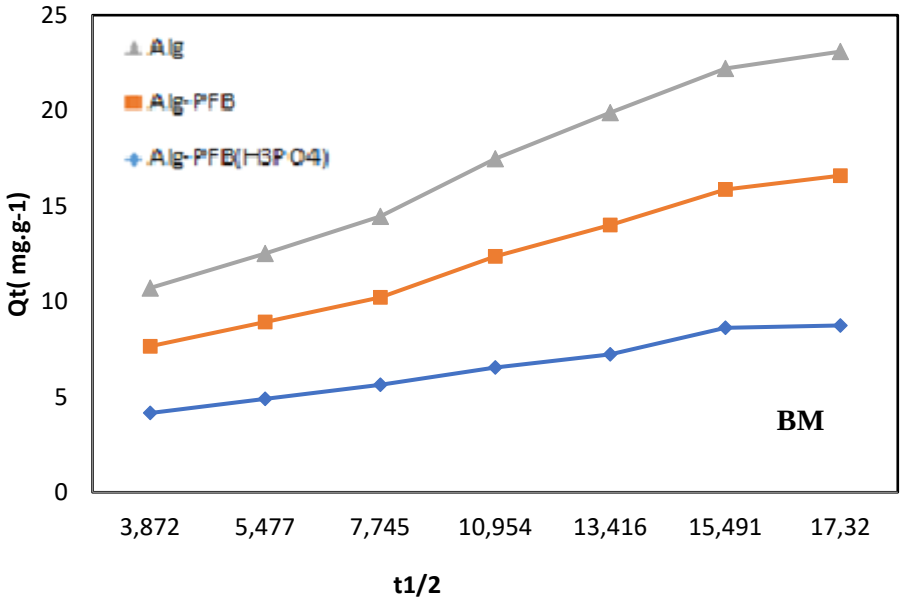


Figure III 27 Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM pour : **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)** le modèle de diffusion intra particule

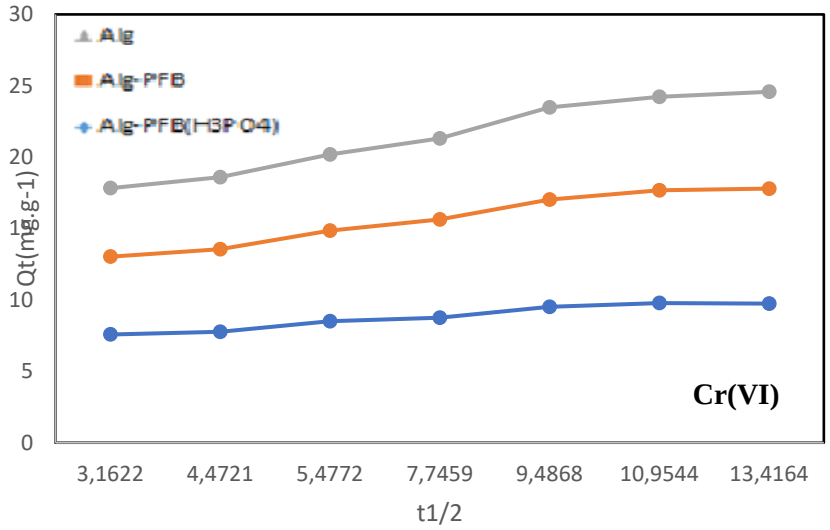


Figure III 28 Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du Cr(VI) pour : **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**, le modèle de diffusion intra particule.

Par ailleurs, en vue d'analyser l'importance de la diffusion à l'intérieur des billes : **Figure III 29** *M*odélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme du BM sur : *Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)* les résultats **(Figure III-27 ,28)** montrent clairement l'apparition d'une ou deux étapes différentes. La première partie de la courbe et qui est la première étape représente la diffusion des molécules dans l'adsorbant. Généralement c'est l'étape la plus longue, la deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption où a eu lieu la réaction. On observe également (**Tableau III. 10, Tableau III. 11**) que cette fonction ne passe pas par l'origine ($C \neq 0$), on peut donc dire globalement que la diffusion intraparticule n'est pas la seule étape limitante qui contrôle la vitesse de biosorption du BM et Cr(VI) par les différentes billes.

Tableau III 8 Récapitulatif des résultats des modèles cinétiques PPO , PSO /adsorption BM sur **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**

..

Adsorbant	**Q_{exp}**	**PPO**			**PSO**		
		K_1 (min^{-1})	**Q_e ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**	**K_2 ($g.mg^{-1}\ min^{-1}$)**	**Q_e ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**
Alg	5,89	$9{,}212\ 10^{-3}$	4,08	0,984	$4{,}75\ 10^{-3}$	6,94	0,989
Alg-PFB	7,53	$9{,}212\ 10^{-3}$	4,95	0,98	$3{,}82\ 10^{-3}$	8	0,986
Alg-PFB(H_3PO_4)	8,96	$4{,}606\ 10^{-3}$	4,72	0,993	$3{,}69\ 10^{-3}$	9	0,974

.

Tableau III 9 Récapitulatif des résultats des modèles cinétiques PPO , PSO /adsorption Cr(VI) sur **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**.

Adsorbant	Q_{exp}	PPO			PSO		
		K_1 (min^{-1})	Q_e ($mg.g^{-1}$)	R^2	K_2 ($g.mg^{-1}\ min^{-1}$)	Q_e ($mg.g^{-1}$)	R^2
Alg	5,23	$2,76\ 10^{-2}$	2,93	0,871	2,19	6,71	0,99
Alg-PFB	2,56	$2,3\ 10^{-2}$	3,27	0,966	1,88	1,88	0,99
Alg-PFB(H_3PO_4)	2,64	$2,99\ 10^{-2}$	3,28	0,898	2,19	2,19	0,99

Tableau III 10 Récapitulatif des résultats du modèle cinétique Diffusion intraparticule /adsorption BM sur **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**.

.

Adsorbants	Diffusion Intraparticule		
	K_{int} $mg.g^{-1}\ min^{-1/2}$	C	R^2
Alg	0,226	2,132	0,989
Alg-PFB	0,329	2,19	0,996
Alg-PFB(H_3PO_4)	0,344	2,887	0,984

Tableau III 11 Récapitulatif des résultats du modèle cinétique Diffusion intraparticule /adsorption Cr(VI) sur **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB$_{H3PO4}$**.

Adsorbants	Diffusion intraparticule		
	K_{int} $mg.g^{-1}\ min^{-1/2}$	C	R^2
Alg	0,208	4,17	0,95
Alg-PFB	0,27	4,71	0,96
Alg-PFB$_{H3PO4}$	0,235	6,97	0,91

III. 5.4. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les résultats de la représentation graphique de chaque isotherme permettent de dresser le

Tableau III.12 , **Tableau III.13** qui donne les valeurs des constantes de chaque modèle mathématique ainsi que le coefficient de détermination (R^2) rendant compte de la plus ou moins bonne corrélation entre la fonction et sa variable associée.

Dans l'ensemble nous constatons que le modèle linéaire de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec des q_{max}= 27,02 mg/g , 4,34,mg/g et R^2 = 0.935, 0.84 pour AGMAA dans le cas d'adsorption respective du BM et Cr (VI) . Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et une adsorption monomoléculaire du BM ou du Cr(VI) sur nos billes (***Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)***.), même résultat observé dans l'adsorption du Chrome héxavalent Cr(VI) utilisant des billes alginate/Chitosan **[172]** ; des résultats similaires ont été relatés par BOUKOUSSA et al **[173],** lors de l'adsorption du BM sur un support mésoporeux de silica SBA-15 encapsulé dans des billes d'alginate.

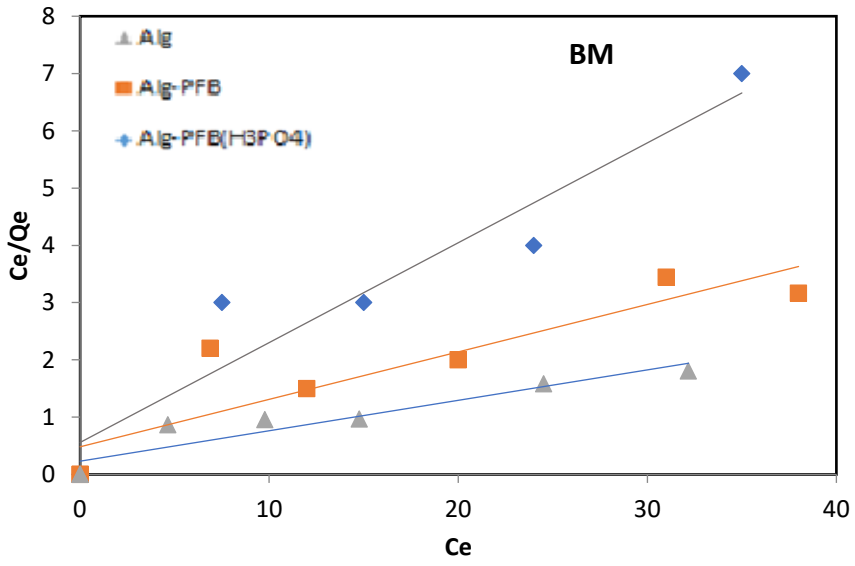


Figure III 29 *M*odélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme du BM sur : ***Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)***

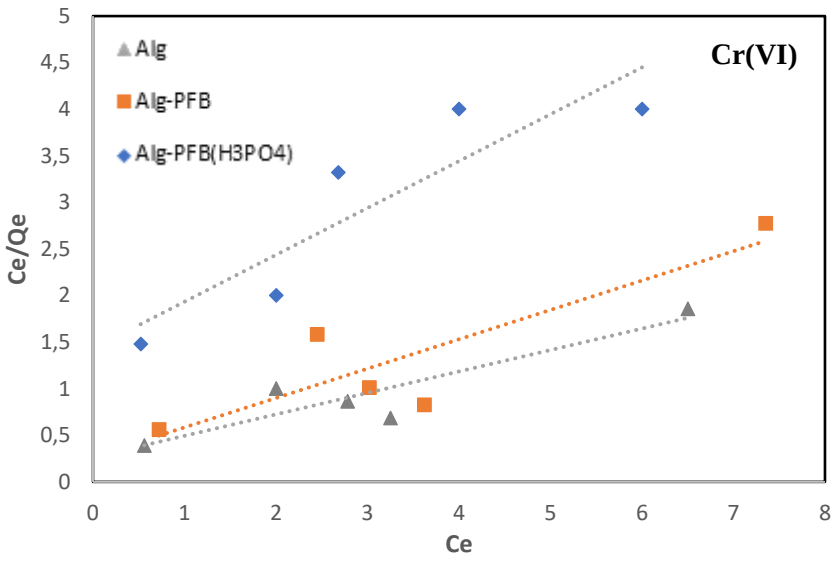


Figure III 30 Modélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme du Cr (VI) sur : **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**.

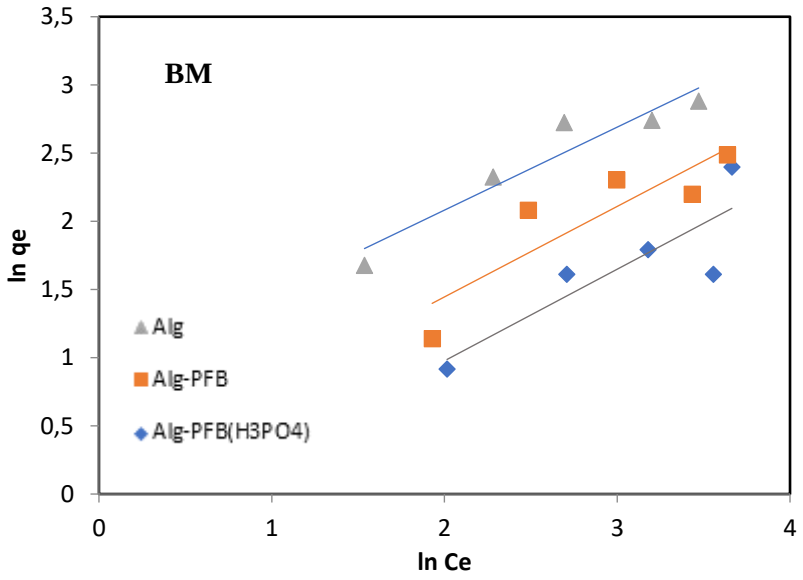


Figure III 31 Modélisation par le modèle de Freundlich de l'isotherme du BM sur : **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**

.

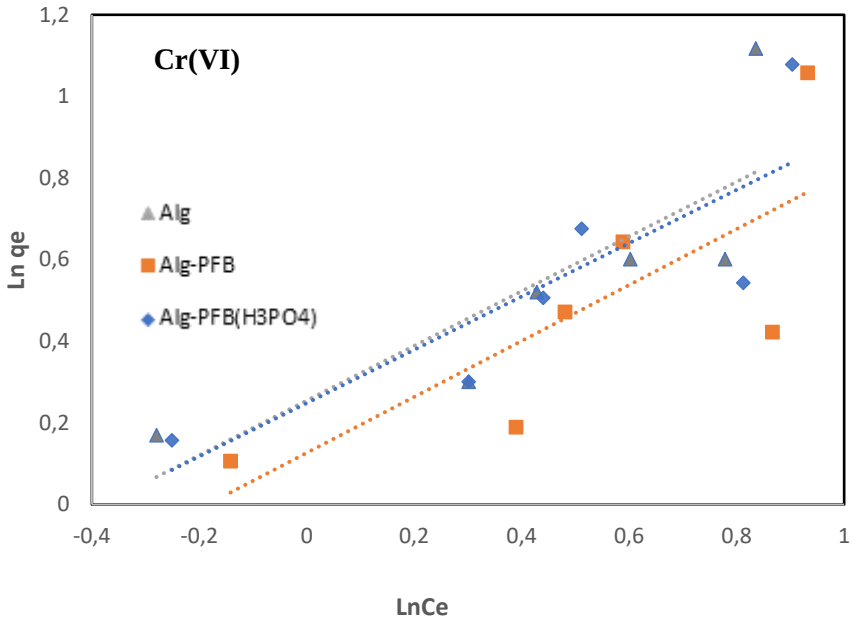


Figure III 32 Modélisation par le modèle de Freundlich de l'isotherme du Cr(VI) sur : **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**.

Tableau III 12 Constantes des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Cr(VI) et BM

Adsorbant	**BM**			**Cr(VI)**		
	K_l ($l.mg^{-1}$)	**q_{max} ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**	**K_l ($l.mg^{-1}$)**	**q_{max} ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**
Alg	0,117	6,8	0,851	0,35	1,98	0,8
Alg-PFB	0,037	19,60	0,669	1,17	3,17	0,76
Alg-PFB(H_3PO_4)	0,061	27,02	**0,935**	0,87	4,34	**0,84**

Tableau III 13 Constantes des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) et BM

Adsorbant	**BM**			**Cr(VI)**		
	K_f ($mg.g^{-1}$) ($l.mg^{-1}$)$^{1/n}$	**n_f**	**R^2**	**K_f ($mg.g^{-1}$) ($l.mg^{-1}$)$^{1/n}$**	**n_f**	**R^2**
Alg	0,42	1,49	0,73	1,67	1,08	**0,77**
Alg-PFB	1,309	1,508	0,77	1,12	1,03	0,53
Alg-PFB(H_3PO_4)	7,31	1,64	**0,91**	1,77	1,53	0,709

III.5.5. Modélisation thermodynamique :

Les tableaux **III-14** et Tableau **III-15**, résument les résultats des paramètres thermodynamique déterminés lors de l'adsorption respective du BM et Cr(VI). A partir de ces résultats, nous pouvons voir que l'enthalpie libre ΔG° est négative, cela montre que l'adsorption du BM et Cr(VI) sur les billes hybrides est spontanée **[162]**. Pour l'enthalpie libre on observe que les valeurs sont négatives pour l'ensemble des essais, ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique. On peut dire que le procédé de biosorption avec les différentes billes est avantageux dans la mesure où il ne nécessite pas d'énergie thermique pour sa mise en œuvre.

Diverses études ont mis en évidence le caractère exothermique de la biosorption du Bleu de Méthylène sur des supports alginate/chitosane **[174]** ou encore alginate / écorce de riz **[175].**

SILEROVA [176] et **SUN [177]** , quand a eu ont étudiés les paramètres thermodynamique pour l'adsorption du Chrome Héxavalent sur des billes hybrides Alginate/biosorbants **.**

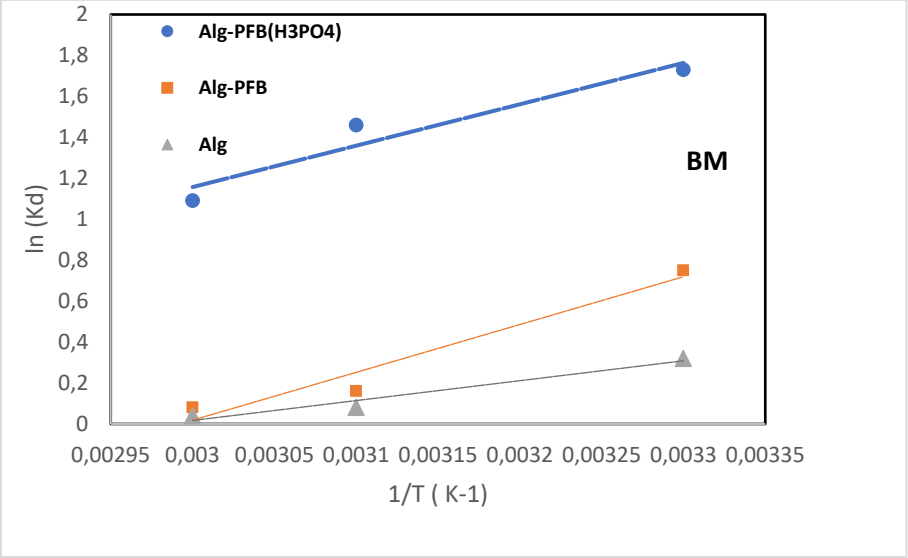
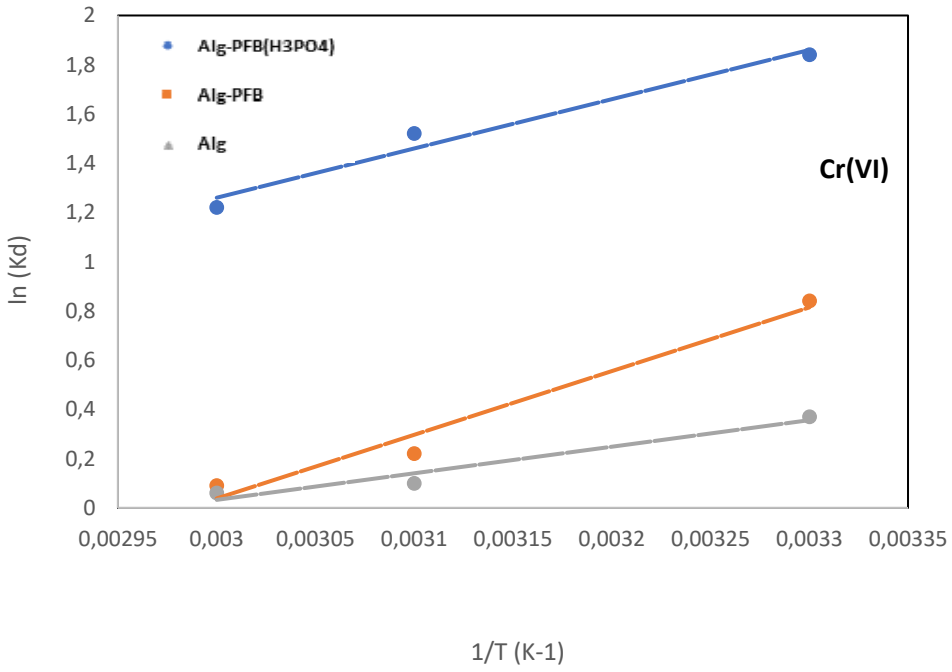


Figure III 33 Représentation de l'équation de vant'Hoff pour le BM sur **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**.



.**Figure III 34** Représentation de l'équation de vant'Hoff pour le Cr (VI) sur **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**.

Tableau III 14 Les paramètres thermodynamiques ΔG°, ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM sur les adsorbants : **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**.

Adsorbant	T(K)	ΔG° (J.mole^{-1})	ΔH° (KJ.mole^{-1})	ΔS° (J.mole^{-1} K^{-1})
Alg	**303**	**-1793.5**	**-18.61**	**-55.5**
	322	**-739**		
	333	**-128.5**		
Alg-PFB	**303**	**-4113.76**	**-44**	**-134.08**
	322	**-1566.24**		
	333	**-91.36**		
Alg-PFB(H_3PO_4)	**303**	**-10.18 10^{-3}**	**-38.67**	**-94.02**
	322	**-8395.56**		
	333	**-7361.34**		

Tableau III 15 Les paramètres thermodynamiques ΔG°, ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du Cr(VI) sur les adsorbants : **Alg, Alg-PFB, Alg-PFB(H_3PO_4)**.

Adsorbant	T(K)	ΔG° (J.mole^{-1})	ΔH° (KJ.mole^{-1})	ΔS° (J.mole^{-1} K^{-1})
Alg	**303**	**-2062**	**-20,66**	**-61,36**
	322	**-902 ,08**		
	333	**-227,12**		
Alg-PFB	**303**	**-4720**	**-49,54**	**-147,89**
	322	**-1919,42**		
	333	**-292,63**		
Alg-PFB(H_3PO_4)	**303**	**-10970,6**	**-38,32**	**-90,24**
	322	**-9260,5**		
	333	**8276**		

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'abord de formuler et de caractériser une nouvelle génération de biosorbants hybrides sous forme de billes gélifiées à base de pelure de figue de barbarie (PFB) et d'alginate de sodium. Par la suite, il s'est étendu à leurs applications en tant qu'adsorbant vis-à-vis de certains polluants.

Afin de montrer l'efficacité des pelures de figues de barbaries sous leurs formes activées et hybrides, nous avons utilisé un composé organique (Bleu de Méthylène) et un autre inorganique (Chrome Héxavalent Cr(VI)), couramment détectés dans les effluents industriels .

Nous avons montré qu'il était possible de préparer par le procédé d'extrusion et à partir de différents mélanges (PFB activé-gel d'alginate) plusieurs classes de billes sphériques gélifiées. Celles –ci ont été utilisées directement après leurs préparations sous forme humides.

La caractérisation de ces différents adsorbants (activés ou hybrides) nous a conduit aux conclusions suivantes :

- , La spectroscopie IR montre clairement la présence de différents groupes oxygénés à côté des structures carboniques d'origine aromatiques, oléfinique et aliphatiques

- L'analyse par microscopie électronique à balayage a permis de voir que la surface des billes gélifiées révèle une bonne encapsulation des particules avec une morphologie régulière

- L'effet de quelques paramètres expérimentaux pouvant influencer l'adsorption a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch. Il a été trouvé que l'immobilisation optimale des polluants par nos différents adsorbants avait lieu à pH=10

et pH=2 respectivement pour BM et Cr(VI), et cela après un temps de contact de 120 min. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que le ***PFB(H_3PO_4)*** est un

matériau particulièrement efficace pour l'adsorption du colorant cationique. En revanche les billes ***Alg-PFB(H_3PO_4)*** semblent être le meilleur biosorbant pour l'abattement du Cr(VI) en solution.

- Les données expérimentales de la cinétique ont été testées en utilisant le modèle de pseudo premier ordre, pseudo second ordre, et le modèle de la diffusion intraparticulaire. Les résultats ont montré que le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du BM et du Cr(VI) sur nos différents adsorbants car son coefficient de corrélation R^2 est proche de (R^2 >0.90) .

- L'étude thermodynamiques, aux différentes températures choisies, a fourni des valeurs d'enthalpie libre inferieures à zéro ($\Delta G° < 0$) pour tous les adsorbants, ce qui suggère un processus d'élimination des ions de chrome Héxavalent et BM non spontané.

- Les valeurs négatives de $\Delta S°$ indiquent la diminution du désordre à l'interface adsorbat-adsorbant lors de l'adsorption du Bleu de Méthylène et du chrome Héxavalent sur la surface.
- Les valeurs négatives de l'enthalpie $\Delta H°$ confirment une fois de plus la nature exothermique du processus d'adsorption impliqué dans le déplacement du Cr(VI) et du BM des solutions aqueuses.

PERSPECTIVES

A travers les études effectues certains points restent encore à approfondir et nous pensons qu'il faudra étudier encore plus en détail la structure interne des billes ainsi que le mécanisme d'encapsulation.

La finalité de ces différents travaux concerne donc le traitement des eaux usées par ces billes gélifiées et sans incidence sur l'environnement dont la formulation sera adaptée au milieu à traiter et polluant choisi.

Pour répondre à cette contrainte liée à la nature du polluant, il serait intéressant d'envisager :

- Prévoir l'activation d'autre types de biosorbants low-cost , afin de les rentabiliser pour le traitement éventuel d'autre polluants

- L'utilisation d'un type de bille permettant la rétention simultanée de differents polluants quelques soient le pH de la solution

- Augmenter le pouvoir adsorbant par réticulation des billes

- Envisage différents procédés de régénération des billes pour une multitude d'essais

Références :

[1] Hugon, P. (2005). Environnement et développement économique: les enjeux posés par le développement durable. *Revue internationale et stratégique*, (4), 113-126.

[2] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, *24*(3), 209-238.

[3] Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, *15*(4), 479-491.

[4] Guertin, J. (2004). Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states). *Chromium (VI) handbook*, 215-234.

[5] Liu, W., Chen, H., Borthwick, A. G., Han, Y., & Ni, J. (2013). Mutual promotion mechanism for adsorption of coexisting Cr (III) and Cr (VI) onto titanate nanotubes. *Chemical engineering journal*, *232*, 228-236.

[6] Hane, M., Diagne, I., Ndiaye, M., Ndiaye, B., Dione, C. T., Cissé, D., & Diop, A. (2020). ISSN 0796-6687 Code Chemical Abstracts: JSOCF2 Cote INIST (CNRS France):< 27680> Site Web: http://www. soachim. org. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, *49*, 41-45.

[7] Uyguner, C. S., & Bekbolet, M. (2004). Evaluation of humic acid, chromium (VI) and TiO2 ternary system in relation to adsorptive interactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, *49*(4), 267-275.

[8] Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques (Doctoral dissertation, Strasbourg).

[9] Mazet, M., Dusart, O., Roger, M., & Dussoubs-Marmier, D. (1990). Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois. *Revue des sciences de l'eau*, *3*(2), 129-149.

[10] Daneshvar, E., Kousha, M., Jokar, M., Koutahzadeh, N., & Guibal, E. (2012). Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, *204*, 225-234.

[11] Keddou, M. (2008). Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane (Doctoral dissertation, Boumerdes, Universitè M'hamed Bougara. Facultè des Sciences).

[12] Ncibi, M. C., Mahjoub, B., & Seffen, M. (2008). Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne: Posidonia oceanica (L.) delile. *Revue des sciences de l'eau*, *21*(4), 441-449.

[13] Lamba, R., Umar, A., Mehta, S. K., & Kansal, S. K. (2015). Well-crystalline porous ZnO–SnO_2 nanosheets: an effective visible-light driven photocatalyst and highly sensitive smart sensor material. *Talanta*, *131*, 490-498. .

[14] Dominguez, M. A., Etcheverry, M., & Zanini, G. P. (2019). Evaluation of the adsorption kinetics of brilliant green dye onto a montmorillonite/alginate composite beads by the shrinking core model. *Adsorption*, *25*, 1387-1396.

[15] Biswas, S., Sen, T. K., Yeneneh, A. M., & Meikap, B. C. (2019). Synthesis and characterization of a novel Ca-alginate-biochar composite as efficient zinc (Zn2+) adsorbent: thermodynamics, process design, mass transfer and isotherm modeling. *Separation Science and Technology*, *54*(7), 1106-1124.

[16] Xie, H., Pan, Y., Xiao, H., & Liu, H. (2019). Preparation and characterization of amphoteric cellulose–montmorillonite composite beads with a controllable porous structure. *Journal of Applied Polymer Science*, *136*(37), 47941. .

[17] Kurczewska, J., Cegłowski, M., & Schroeder, G. (2019). Alginate/PAMAM dendrimer–halloysite beads for removal of cationic and anionic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, *123*, 398-408.

[18] Pan, Y., Xie, H., Liu, H., Cai, P., & Xiao, H. (2019). Novel cellulose/montmorillonite mesoporous composite beads for dye removal in single and binary systems. *Bioresource technology*, *286*, 121366.

[19] Pérez, R. (1997). Ces algues qui nous entourent : conception actuelle, rôle dans la biosphere, utilisations, culture.

[20] Mackie, R. L., & Roberts, G. K. (2006). Biographical Database of the British Chemical Community, 1880-1970.

[21] Mjahed, H. (2009). Caractérisation physico-chimique des films multicouches de polyélectrolytes à base de polysaccharides et de polypeptides en vue d'applications dans le domaine des biomatériaux (Doctoral dissertation, Strasbourg). .

[22] Draget, K. I., Philips, G., & Williams, P. (2009). Handbook of hydrocolloids. In *Alginates* (pp. 807-828). Boca Raton, EUA: CRC Press.

[23] Draget, K. I., Skjåk-Bræk, G., & Smidsrød, O. (1997). Alginate based new materials. *International journal of biological macromolecules*, *21*(1-2), 47-55.

[24] BENZANA, K. (2018). *Synthèse et caractérisation de nouveau gel à base d'alginate pour la dépollution des eaux* (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).

[25] Faure, A. L'encapsulation chimique et physico-chimique d'actifs.

[26] ROBIN, I . (1996) Exploitation des alginates et des carraghénanes en industrie agroalimentaire. Mémoire de Maîtrise des Sciences et Techniques de Nutrition et Diététique, Université Henri Poincaré, Nancy.

[27] Jyothi, N. V. N., Prasanna, P. M., Sakarkar, S. N., Prabha, K. S., Ramaiah, P. S., & Srawan, G. Y. (2010). Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *Journal of microencapsulation*, *27*(3), 187-197.

[28] Orive, G., Ponce, S., Hernandez, R. M., Gascon, A. R., Igartua, M., & Pedraz, J. L. (2002). Biocompatibility of microcapsules for cell immobilization elaborated with different type of alginates. *Biomaterials*, *23*(18), 3825-3831.

[29] Boukhari, F., Belkhir, S., & BOUCHERITE, N. (2020). *Préparation et caractérisation de quelques systèmes encapsulés* (Doctoral dissertation).

[30] Wang, F., Lu, X., & Li, X. Y. (2016). Selective removals of heavy metals (Pb2+, Cu2+, and Cd2+) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery. *Journal of Hazardous Materials*, *308*, 75-83.

[31] Zhang, S., Xu, F., Wang, Y., Zhang, W., Peng, X., & Pepe, F. (2013). Silica modified calcium alginate–xanthan gum hybrid bead composites for the removal and recovery of Pb (II) from aqueous solution. *Chemical engineering journal*, *234*, 33-42.

[32] Ablouh, E. H., Hanani, Z., Eladlani, N., Rhazi, M., & Taourirte, M. (2019). Chitosan microspheres/sodium alginate hybrid beads: an efficient green adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. *Sustainable Environment Research*, *29*(1), 1-11.

[33] Vu, H. C., Dwivedi, A. D., Le, T. T., Seo, S. H., Kim, E. J., & Chang, Y. S. (2017). Magnetite graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced adsorption of Cr (VI) and As (V) from aqueous solutions: Role of crosslinking metal cations in pH control. *Chemical Engineering Journal*, *307*, 220-229.

[34] Pastoureau, M., & Simonnet, D. (2005). Le petit livre des couleurs.

[35] *Varichon, A. (2000). Couleurs: pigments et teintures dans les mains des peuples.*

[36] Roelofs, I., & Petillion, F. (2012). *La couleur expliquée aux artistes*. Editions Eyrolles.

[37] McCann, D., Barrett, A., Cooper, A., Crumpler, D., Dalen, L., Grimshaw, K., ... & Stevenson, J. (2007). Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. *The lancet*, *370*(9598), 1560-1567.

[38] Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons. .

[39] Shore, J. (1990). Colorants and auxiliaries.

[40] Benaissa, A. (2012). Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. *Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen-Algérie*.

[41] Abouzaid, A. (2001). *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile* (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc).

[42] Desoille, H., Scherrer, J., & Truhaut, R. (1980). *Précis de médecine du travail*. Masson. .

[43] Bliefert, C., & Perraud, R. (2007). *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*. De Boeck Superieur.

[44] Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., & Zou, L. (2008). Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource technology*, *99*(8), 2938-2946.

[45] Norseth, T. (1981). The carcinogenicity of chromium. *Environmental health perspectives*, *40*, 121-130.

[46] Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., & Guha, A. K. (2007). Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *299*(1-3), 146-152.

[47] Ahmad, R., & Kumar, R. (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Applied Surface Science*, *257*(5), 1628-1633.

[48] Kebiche, O., & Bouhidel, K. E. (1996). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les éffluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertes de Ain-Djassar.

[49] Walsh, G. E., Bahner, L. H., & Horning, W. B. (1980). Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, *21*(3), 169-179.

[50] Baghriche, O., & Djebbar, K. E. (2005). Contribution de méthodes destructives (Photolyse et POA's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. .

[51] Chowdhury, A. K., Sarkar, A. D., & Bandyopadhyay, A. (2009). Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases. *Clean–Soil, Air, Water*, *37*(7), 581-591.

[52] Nriagu, J. O., & Nieboer, E. (Eds.). (1988). *Chromium in the natural and human environments* (Vol. 20). John Wiley & Sons.

[53] Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K. J., Armendariz, V., Bess-Oberto, L., Chianelli, R. R., Rios, J., ... & Gamez, G. (2000). Characterization of Cr (VI) binding and reduction to Cr (III) by the agricultural byproducts of Avena monida (Oat) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, *80*(1-3), 175-188.

[54] Baker, A. J. M. (1995). Heavy metals in soils: Edited by BJ Alloway, Blackie Academic & Professional, London (2nd edn), 1995, ISBN 0-7514-0198-6. 368 pp. Price:£ 78.00. .

[55] Alcaraz, L., Lopez Fernandez, A., García-Díaz, I., & López, F. A. (2018). Preparation and characterization of activated carbons from winemaking wastes and their adsorption of methylene blue. *Adsorption Science & Technology*, *36*(5-6), 1331-1351. .

[56] Nakhli, A., Bergaoui, M., Toumi, K. H., Khalfaoui, M., Benguerba, Y., Balsamo, M., ... & Erto, A. (2020). Molecular insights through computational modeling of methylene blue adsorption onto low-cost adsorbents derived from natural materials: A multi-model's approach. *Computers & Chemical Engineering*, *140*, 106965. .

[57] de Salomón, Y. L., Georgin, J., Franco, D. S., Netto, M. S., Foletto, E. L., Allasia, D., & Dotto, G. L. (2021). Application of seed residues from Anadenanthera macrocarpa and Cedrela fissilis as alternative adsorbents for remarkable removal of methylene blue dye in aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*, 2342-2354.

[58] Omari, S., Nedjhioui, M., Hamidi, N., & Benkortbi, O. (2022). Synthesis and characterization of activated carbon from red pumpkin skin for the removal of ionic dyes. *Water Practice & Technology*, *17*(5), 1197-1217.

[59] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, *177*(1-3), 70-80.

[60] Ghernaout, D., Laribi, C., Alghamdi, A., Ghernaout, B., Ait Messaoudene, N., & Aichouni, M. (2018). Decolorization of BF Cibacete Blue (CB) and Red Solophenyle 3BL (RS) using aluminum sulfate and ferric chloride. *World Journal of Applied Chemistry*, *3*, 32-40.

[61] Chaibakhsh, N., Ahmadi, N., & Zanjanchi, M. A. (2014). Use of Plantago major L. as a natural coagulant for optimized decolorization of dye-containing wastewater. *Industrial Crops and Products*, *61*, 169-175.

[62] Santos, D. H., Duarte, J. L., Tavares, M. G., Tavares, M. G., Friedrich, L. C., Meili, L., ... & Zanta, C. L. (2020). Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, *153*, 107940.

[63] Chahid, E. G., Loukili, H., Tahiri, S., Younssi, S. A., Majouli, A., & Albizane, E. A. (2008). Filtration du bleu de méthylène, du chrome hexavalent et de l'acide éthylène diamine tétracétique sur une membrane céramique d'ultrafiltration à base de ZnAl2O4− TiO2. *Water Quality Research Journal*, *43*(4), 313-320.

[64] Petrova, S. P., & Stoychev, P. A. (2003). Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes. *Desalination*, *154*(3), 247-252.

[65] Aryanti, N., Nafiunisa, A., Kusworo, T. D., & Wardhani, D. H. (2021). Separation of reactive dyes using natural surfactant and micellar-enhanced ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science and Research*, *7*(1), 20-28.

[66] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, *24*(3), 209-238.

[67] Qian, W., Huang, H., Diao, Z., Li, H., Liu, H., Ye, M., ... & Xu, Z. (2021). Advanced treatment of dye wastewater using a novel integrative Fenton-like/MnO2-filled upward flow biological filter bed system equipped with modified ceramsite. *Environmental research*, *194*, 110641.

[68] Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., & Sonawane, S. S. (2021). Textile industry wastewater treatment by cavitation combined with fenton and ceramic nanofiltration membrane. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, *168*, 108540. .

[69] Khan, J., Tariq, M., Muhammad, M., Haris Mehmood, M., Ullah, I., Khan, H. U., ... & Niaz, A. (2020). Application of photo-fenton system (UV/H2O2/Fe2+) for efficient decolorization of azo-dye acid yellow 17 in aqueous solution. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, *39*(1), 127-140.

[70] Chang, J., Ma, J., Ma, Q., Zhang, D., Qiao, N., Hu, M., & Ma, H. (2016). Adsorption of methylene blue onto Fe3O4/activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, *119*, 132-140.

[71] Williams, J. H. (1988). Chromium in sewage sludge applied to agricultural land. *(No Title)*.

[72] Benaben, P. (1997). Chromage. Techniques de l'Ingénieur. *Traitements des métaux M*, *1615*, 1-30.

[73] Mohammed, K. E. B. I. R. (2009). Elimination du chrome hexavalent par adsorption sur un matériau cellulosique.

[74] Trifi, I. M. (2012). *Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée* (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).

[75] N'guessan, Y. M. (2008). *Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne* (Doctoral dissertation).

[76] Alloway, B. J. (2013). Sources of heavy metals and metalloids in soils. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*, 11-50.

[77] Aksas, H. (2013). *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels* (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).

[78] Begriche, D. (2011). *Elaboration de membranes d'affinités pour la récupération du chrome hexavalent* (Doctoral dissertation, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri).

[79] Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta*, *59*(7), 1217-1232.

[80] Desjardin, V. (2002). Réduction du chrome (VI) par la souche Streptomyces thermocarboxydus NH50 isolée à partir d'un sol pollué. *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*.

[81] Dhaou-El-Djabine, K. A. D. E. M. (2005). évaluation et comportement des métaux lourds (Cd–Cr–Cu–Ni–Pb–Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique (El-Hadjar–Annaba–est algérien). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux.

[82] Jullien, I., & Gavend, G. (1974). Le cuir : origine et fabrication. Centre technique cuir.

[83] Losi, M. E., Amrhein, C., & Frankenberger Jr, W. T. (1994). Environmental biochemistry of chromium. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 91-121.

[84] Ouamane, K. A. R. I. M., & COMPOSTAGE, D. U. (2006, September). La déchetterie industrielle de Blida: l'expérience de la ville. In *Forum international d'Urbistique, Développement urbain durable, gestion des ressources et services urbains* (pp. 20-22).

[85] Leonard, A., & Lauwerys, R. R. (1980). Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, *76*(3), 227-239.

[86] Alexeeff, G. V., Satin, K., Painter, P., Zeise, L., Popejoy, C., & Murchison, G. (1989). Chromium carcinogenicity: California strategies. *Science of the total environment*, *86*(1-2), 159-168.

[87] Adamson, I. Y., & Bowden, D. H. (1978). Adaptive responses of the pulmonary macrophagic system to carbon. II. Morphologic studies. *Laboratory Investigation; a Journal of Technical Methods and Pathology*, *38*(4), 430-438.

[88] Pellerin, C., & Booker, S. M. (2000). Reflections on hexavalent chromium: health hazards of an industrial heavyweight. *Environmental health perspectives*, *108*(9), A402-A407.

[89] d'Ariane, F. Rapport de suivi sur une substance de la LSIP1 pour laquelle il n'existait pas suffisamment de renseignements permettant de déterminer si elle constitue un danger pour l'environnement-Huiles moteur usées.

[90] Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. (2005). Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of hazardous materials*, *124*(1-3), 192-199.

[91] Cieślak-Golonka, M. (1996). Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A review. *Polyhedron*, *15*(21), 3667-3689.

[92] Kotaś, J., & Stasicka, Z. J. E. P. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental pollution*, *107*(3), 263-283.

[93] Baral, A., & Engelken, R. D. (2002). Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Environmental Science & Policy*, *5*(2), 121-133.

[94] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. (1990). Chromium, nickel and welding. *(No Title)*.

[95] De Flora, S., Camoirano, A., Serra, D., & Bennicelli, C. (1989). Genotoxicity and metabolism of chromium compounds. *Toxicological & Environmental Chemistry*, *19*(3-4), 153-160.

[96] Dayan, A. D., & Paine, A. J. (2001). Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000. *Human & experimental toxicology*, *20*(9), 439-451.

[97] De Flora, S., Bagnasco, M., Serra, D., & Zanacchi, P. (1990). Genotoxicity of chromium compounds. A review. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, *238*(2), 99-172.

[98] Otabbong, E. (1990). Chemistry of Cr in some Swedish soils. 6. Native P transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Communications in soil science and plant analysis*, *21*(9-10), 687-703.

[99] Perez, E., Ayele, L., Getachew, G., Fetter, G., Bosch, P., Mayoral, A., & Díaz, I. (2015). Removal of chromium (VI) using nano-hydrotalcite/SiO2 composite. *Journal of environmental chemical engineering*, *3*(3), 1555-1561.

[100] Sadyrbaeva, T. Z. (2016). Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using a novel hybrid liquid membrane—electrodialysis process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *99*, 183-191.

[101] Golder, A. K., Samanta, A. N., & Ray, S. (2011). Removal of chromium and organic pollutants from industrial chrome tanning effluents by electrocoagulation. *Chemical Engineering & Technology*, *34*(5), 775-783.

[102] Verma, B., & Balomajumder, C. (2020). Hexavalent chromium reduction from real electroplating wastewater by chemical precipitation. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, *34*(1), 67-74.

[103] Pradhan, D., Sukla, L. B., Sawyer, M., & Rahman, P. K. (2017). Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *55*, 1-20.

[104] Prabhakaran, D. C., Riotte, J., & Subramanian, S. (2016). Bioremediation of hexavalent and trivalent chromium using Citrobacter freundii: A mechanistic study. *Natural Resources & Engineering*, *1*(1), 1-12.

[105] Penido, E. S., Oliveira, M. A. D., Sales, A. L. R., Ferrazani, J. C., Magalhães, F., Bianchi, M. L., & Melo, L. C. A. (2021). Biochars produced from various agro-industrial by-products applied in Cr (VI) adsorption-reduction processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, *56*(13), 1387-1396.

[106] Jayakumar, R., Rajasimman, M., & Karthikeyan, C. (2015). Sorption and desorption of hexavalent chromium using a novel brown marine algae Sargassum myriocystum. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *32*, 2031-2046.

[107] Rai, M. K., Giri, B. S., Nath, Y., Bajaj, H., Soni, S., Singh, R. P., ... & Rai, B. N. (2018). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from

almond shell: kinetics, equilibrium and thermodynamics study. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, *67*(8), 724-737.

[108] Gasser, M. S., Morad, G. A., & Aly, H. F. (2007). Batch kinetics and thermodynamics of chromium ions removal from waste solutions using synthetic adsorbents. *Journal of hazardous materials*, *142*(1-2), 118-129.

[109] Yusuff, A. S. (2019). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by Leucaena leucocephala seed pod activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Arab journal of basic and applied sciences*, *26*(1), 89-102.

[110] Gorzin, F., & Bahri Rasht Abadi, M. M. (2018). Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies. *Adsorption Science & Technology*, *36*(1-2), 149-169.

[111] Madani, K., Remini, H., Dahmoune, F., Dairi, S., Aoun, O., Belbahi, A., ... & Haddache, L. (2016). Le figuier de Barbarie: une plante d'intérêt industriel. *Premier séminaire sur la valorisation du figuier de barbarie. Une plante pour le climat et le développement durable, novembre*.

[112] El Hannafi, N., Boumakhla, M. A., Berrama, T., & Bendjama, Z. (2008). Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimisation. *Desalination*, *223*(1-3), 264-268.

[113] Fierro, V., Muñiz, G., Basta, A. H., El-Saied, H., & Celzard, A. (2010). Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid. *Journal of hazardous materials*, *181*(1-3), 27-34.

[114] Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., & Blánquez, P. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical engineering journal*, *211*, 310-317.

[115] Ahmed, M. J., & Dhedan, S. K. (2012). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria*, *317*, 9-14.

[116] Blin, J., & Brunschwig, C. (2011). Etude de la syntheses des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H_3PO_4. Du 4 au 8 avril 2011.

[117] Boonamnuayvitaya, V., Sae-ung, S., & Tanthapanichakoon, W. (2005). Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and purification technology*, *42*(2), 159-168.

[118] Çelekli, A., Bozkuş, B., & Bozkurt, H. (2019). Development of a new adsorbent from pumpkin husk by KOH-modification to remove copper ions. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*, 11514-11523.

[119] Emenike, P. C., Omole, D. O., Ngene, B. U., & Tenebe, I. T. (2017). Assessment of KOH-activated unripe Musa paradisiaca peel for adsorption of copper from aqueous solution. *Cogent engineering*, *4*(1), 1376488.

[120] Hazourli, S., Ziati, M., Hazourli, A., & Cherifi, M. (2007). Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes. *Revue des énergies renouvelables, ICRESD*, *7*, 187-192.

[121] Chaib Samiha, B. R. Etude de l'efficacité adsorbante du charbon actif issue des déchets agricoles.

[122] Nussbaum, F. (2008). Développement d'une installation de biosorption à l'échelle pilote. . .

[123] Kushwaha, A. K., Gupta, N., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota. *Journal of Saudi Chemical Society*, *18*(3), 200-207.

[124] Farahani, M., Abdullah, S. R. S., Hosseini, S., Shojaeipour, S., & Kashisaz, M. (2011). Adsorption-based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse. *Procedia Environmental Sciences*, *10*, 203-208.

[125] Chowdhury, A. K., Sarkar, A. D., & Bandyopadhyay, A. (2009). Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases. *Clean–Soil, Air, Water*, *37*(7), 581-591.

[126] Chergui, S. (2010). *Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels* (Doctoral dissertation, Paris Est).

[127] Siedlecka, E. M., Więckowska, A., & Stepnowski, P. (2007). Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*, *147*(1-2), 497-502. .

[128] Shupack, S. I. (1991). The chemistry of chromium and some resulting analytical problems. *Environmental Health Perspectives*, *92*, 7-11.

[129] Moreton, J., Bettelley, J., Mathers, H., Nicholls, A., Perry, R. W., Ratcliffe, D. B., & Svensson, L. (1983). Investigation of techniques for the analysis of hexavalent chromium, total

chromium and total nickel in welding fume: a co-operative study. *The Annals of Occupational Hygiene*, *27*(2), 137-156. ..

[130] Abel, P. D. (1974). Toxicity of synthetic detergents to fish and aquatic invertebrates. *Journal of fish Biology*, *6*(3), 279-298.

[131] Rodier, J., Geoffray, C., & Rodi, L. (1996). *L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux residuaires, eau de mer: chimie, physico-chimie, bacteriologie, biologie*. Dunod..

[132] Alloway, B. J. (1995). Soil processes and the behaviour of metals,[in:] Heavy Metals in Soils. .

[133] Wetterhahn, K. E., & Hamilton, J. W. (1989). Molecular basis of hexavalent chromium carcinogenicity: effect on gene expression. *Science of the total environment*, *86*(1-2), 113-129. ..

[134] Otabbong, E. (1990). Chemistry of Cr in some Swedish soils: V. Interaction between CrO3 and Si (OH) 4 and its impact on Cr toxicity and elemental contents in ryegrass (Lolium perenne). *Plant and Soil*, *123*, 89-93. .

[135] Schubert, G. E., Welte, K., & Otten, G. (1974). Chronic folic acid-nephropathy. *Research in Experimental Medicine*, *162*, 17-36. .

[136] Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., & Duclaux, L. (2011). Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology*, *92*(6), 1203-1212. .

[137] Norseth, T. (1981). The carcinogenicity of chromium. *Environmental health perspectives*, *40*, 121-130.

[138] Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., & Erdem, M. (2008). Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource technology*, *99*(14), 6214-6222.

[139] Slasli, M. A. (2002). *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale* (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel). .

[140] Brasquet, C., & Le Cloirec, P. (1997). Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments. *Carbon*, *35*(9), 1307-1313.

[141] Benhachem, F. Z., Attar, T., & Bouabdallah, F. (2019). Kinetic study of adsorption methylene blue dye from aqueous solutions using activated carbon. *Chemical Review and Letters*, *2*(1), 33-39.

[142] Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Wilson, L. D., Syed-Hassan, S. S. A., AL Othman, Z. A., & Khan, M. R. (2021). High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-

activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *32*, 281-290.

[143] Varila, T., Bergna, D., Lahti, R., Romar, H., Hu, T., & Lassi, U. (2017). Activated carbon production from peat using ZnCl2: Characterization and applications. *BioResources*, *12*(4), 8078-8092.

[144] Han, Q., Wang, J., Goodman, B. A., Xie, J., & Liu, Z. (2020). High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technology*, *366*, 239-248.

[145] Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, *59*(1), 171-177.

[146] JJulien, F. (1994). *Contribution à l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs* (Doctoral dissertation, Poitiers).

[147] Ganan, J., Gonzalez, J. F., Gonzalez-Garcia, C. M., Ramiro, A., Sabio, E., & Roman, S. (2006). Air-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization. *Applied Surface Science*, *252*(17), 5988-5992.

[148] Ertugay, N., & Malkoc, E. (2014). Adsorption isotherm, kinetic, and thermodynamic studies for methylene blue from aqueous solution by needles of Pinus sylvestris L. *Polish Journal of Environmental Studies*, *23*(6).

[149] Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, *153*(1-3), 1-8.

[150] Mui, E. L., Cheung, W. H., Valix, M., & McKay, G. (2010). Dye adsorption onto char from bamboo. *Journal of Hazardous Materials*, *177*(1-3), 1001-1005.

[151] Li, L., Quinlivan, P. A., & Knappe, D. R. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, *40*(12), 2085-2100.

[152] Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press.

[153] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, *40*(9), 1361-1403. .

[154] Walsh, K., Mayer, S., Rehmann, D., Hofmann, T., & Glas, K. (2020). Equilibrium data and its analysis with the Freundlich model in the adsorption of arsenic (V) on granular ferric hydroxide. *Separation and Purification Technology*, *243*, 116704. .

[155] Leinekugel-Le-Cocq, D. (2004). *Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (PSA)* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).

[156] Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y., & Özmetin, C. (2006). Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, *124*(1-3), 89-101.

[157] Sahnoun, S. (2011). Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles. *Université de Ferhat Abbas Sétif*.

[158] Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, *280*(1-3), 1-13.

[159] Ofomaja, A. E. (2008). Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose. *Biochemical Engineering Journal*, *40*(1), 8-18.

[160] Yu, L., & Luo, Y. M. (2014). The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(1), 220-229.

[161] Çolak, F., Atar, N., & Olgun, A. (2009). Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by Paenibacillus macerans: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical engineering journal*, *150*(1), 122-130.

[162] Kushwaha, A. K., Gupta, N., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota. *Journal of Saudi Chemical Society*, *18*(3), 200-207.

[163] Nasuha, N., & Hameed, B. H. (2011). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chemical engineering journal*, *166*(2), 783-786.

[164] Safa, Y., & Bhatti, H. N. (2011). Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis. *Chemical Engineering Journal*, *167*(1), 35-41.

[165] Viscusi, G., Lamberti, E., & Gorrasi, G. (2022). Design of a hybrid bio-adsorbent based on Sodium Alginate/Halloysite/Hemp hurd for methylene blue dye removal: Kinetic studies and mathematical modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *633*, 127925.

[166] Ajmani, A., Shahnaz, T., Subbiah, S., & Narayanasamy, S. (2019). Hexavalent chromium adsorption on virgin, biochar, and chemically modified carbons prepared from Phanera vahlii

fruit biomass: equilibrium, kinetics, and thermodynamics approach. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*, 32137-32150.

[167] Labied, R., Benturki, O., Eddine Hamitouche, A. Y., & Donnot, A. (2018). Adsorption of hexavalent chromium by activated carbon obtained from a waste lignocellulosic material (Ziziphus jujuba cores): Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. *Adsorption science & technology*, *36*(3-4), 1066-1099.

[168] Preethi, J., Vigneshwaran, S., & Meenakshi, S. (2019). Performance of chitosan engraved iron and lanthanum mixed oxyhydroxide for the detoxification of hexavalent chromium. *International journal of biological macromolecules*, *130*, 491-498.

[169] Ahmadou, F., Bencheikh, I., Bensemlali, M., Azoulay, K., Mabrouki, J., Nasrellah, H., ... & El Hajjaji, S. (2023). The adsorption of methylene blue from wastewater by Moringaoleifera pods and kernels wastes using the response surface methodology. *The European Physical Journal Applied Physics*, *98*, 22.

[170] Alouiz, I., Benhadj, M., Elmontassir, D., Mouadili, A., Sennoune, M., Amarouch, M. Y., & Mazouzi, D. (2023). Optimization of Methylene Blue Dye Removal Adsorbed on Olive Pomace Derived Activated Charcoal: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies.

[171] Ahmadou, F., Abahdou, F. Z., Slimani, R., & El Hajjaji, S. (2023). Methylen blue removal by adsorption on Moringa oleifera pods powder and Moringa oleifera kernels powder: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Moroccan Journal of Chemistry*, *11*(1), 11-1.

[172] Shetty, M. K., Karthik, K. V., Patil, J. H., Shekhar, S. M., Desai, S. M., Hiremath, P. G., & Ravishankar, R. (2023). Sorption studies of Cr (VI) ions from synthetic waste water using chitosan embedded in calcium alginate beads. *Materials Today: Proceedings*, *76*, 1-7.

[173] Boukoussa, B., Mokhtar, A., El Guerdaoui, A., Hachemaoui, M., Ouachtak, H., Abdelkrim, S., & Hamacha, R. (2021). Adsorption behavior of cationic dye on mesoporous silica SBA-15 carried by calcium alginate beads: experimental and molecular dynamics study. *Journal of Molecular Liquids*, *333*, 115976.

[174] Demirezen, D. A., Yılmaz, D. D., & Yıldız, Y. Ş. (2023). Magnetic chitosan/calcium alginate double-network hydrogel beads: Preparation, adsorption of anionic and cationic surfactants, and reuse in the removal of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, *239*, 124311.

[175] Alver, E., Metin, A. Ü., & Brouers, F. (2020). Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International journal of biological macromolecules*, *154*, 104-113. .

[176] Šillerová, H., Komárek, M., Liu, C., Poch, J., & Villaescusa, I. (2015). Biosorbent encapsulation in calcium alginate: Effects of process variables on Cr (VI) removal from solutions. *International journal of biological macromolecules*, *80*, 260-270. .

[177] Sun, X., Zhang, J., Ding, G., & You, Y. (2020). Tannin-based biosorbent encapsulated into calcium alginate beads for Cr (VI) removal. *Water Science and Technology*, *81*(5), 936-948.