



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

N° d'enregistrement

Université de Ghardaïa

/...../...../...../...../.....

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des Procédés

## Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique.

## Thème

*Elimination de composés phénoliques et vert malachite par adsorption  
sur des billes d'alginate/ charbon actif*

Par

**BAZINE Kacem et ACHOUR Baelhadj**

Devant le jury composé de:

Agoune Mohammed Salah	MAA	Univ. Ghardaïa	Examineur
Benarima zine Elabidine	MCB	Univ. Ghardaïa	Examineur
Dr. Khane Yasmina	MCB	Univ. Ghardaïa	Encadreur
Dr. Fenniche Fares	Doctorat	Univ. Ouargla	Co-encadreur

Année universitaire 2020/2021

## Dédicace

*A ceux que j'aime et surtout qui m'aiment Je dédie ce modeste Travail à :*

*A mon cher père, d'avoir toujours cru en moi, encouragé et soutenu.*

*A ma chère mère, qui a toujours tous fait afin d'arriver à ce que je suis Aujourd'hui.*

*A mes très chers frères, Brahim et Mohammad.*

*A toute ma famille : Achour.*

*A mon cher binôme : Bazine kacem*

*A toute mes amies de la promotion Master génie chimique qui a partagé avec moi les bons et les durs moments; 2020-2021*

**Baelhadj**

## Dédicace

*Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU, le tout puissant qui m'a ouvert les portes du savoir et m'a permis de réaliser ce travail.*

*Pour ma Mère qui représente la lumière de notre existence L'étoile brillante de notre réjouissance et ma vie, Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.*

*Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

*Pour mon père qui il y a Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous, Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*Pour ma chère femme du fond de mon cœur pour ton sacrifice, ton assistance, ta patience, ton courage et pour ce tu m'as fait et qui m'a permis d'avoir cette réussite et ce bonheur.*

*À mon collègue Baelhadj, qui a partagé avec moi le travail et Les bons et les durs moments.*

*A mes soeurs et frère à qui je souhaite beaucoup de réussite et de bonheur.*

*À toute ma famille Bazine, Djadi, Ouirrou et Boual.*

*À mes amis proches en particulier A. Bahmed, A. Salim, K. Yacine, B. Redouane.*

*À tous ceux qui m'ont aidé dans carrière universitaire.*

*A tous ceux que j'aime bien j'adresse mes sentiments les plus chaleureux.*

**Kacem**

# Remerciements

Nous tenons à remercier avant tous < Allah > le tout puissant qui nous a donné la Santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Cette mémoire n'aurait pas pu être réalisée sans la contribution de nombreuses personnes que nous tiens à remercier par ces quelques lignes.

Nous remercions spécialement notre encadreur de mémoire **M<sup>elle</sup> Y.KHANE** pour sa gentillesse, pour ses conseils et son orientation étape par étape dans notre travail à l'Université de Ghardaïa.

Nos sincères remerciements à monsieur **Dr. Fenniche Faras**, Doctorat à l'université de Ouargla, et surveillant adjoint dans le travail pratique.

Nos sincères remerciements à monsieur **Aouf djaber**, Doctorat à l'université de Ouargla, Pour des informations utiles et un bon suivi au laboratoire.

Nous adressons nos remerciements à tous les membres du jury qui nous font l'honneur de juger ce modeste travail.

Nous adressons nos remerciements à tous les profs du laboratoire de génie des procédés pour l'ambiance exceptionnelle qu'ils ont su créer.

Merci à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre ont contribué à la réalisation de ce travail, et nous ne pouvons citer son nom individuellement.

< Après les nuages il y a de la pluie et qu'après la pluie il y a toujours un beau temps >.

## Résumé

Ce travail a consisté à évaluer l'adsorption des polluants sur d'un matériau naturel disponible localement : carapace des grains de plante moringa. À savoir la carapace des grains de moringa à l'état natif (sciure), ensuite à l'état activé (charbon actif), et charbon actif modifiée, encapsulée dans de l'alginate de sodium ont été préparés et caractérisé pour l'élimination du phénol et de verte malachite. L'efficacité des billes composites (alginate/charbon actif) a été comparée à celui de charbon actif seul à base de plusieurs paramètres (concentration, temps de contact, pH, masse de l'adsorbant et température du milieu).

Les résultats de l'étude ont montré que l'adsorption de polluant (phénol) et de colorant (verte malachite) sur le charbon actif et le biocomposé (alginate/charbon actif) satisfait le modèle de Freundlich.

Dans les deux cas, les suivis cinétiques sont bien décrits par l'équation de Pseudo-premier-ordre pour le phénol et Pseudo-deuxième-ordre pour la verte malachite avec des bons coefficients de corrélation. Il était également montré que l'adsorption du phénol et de verte malachite par le biocomposite (alginate/charbon actif) est le meilleur processus d'adsorption.

Finalement, les résultats ont révélé que la carapace des grains de moringa est une bonne solution pour la décontamination les eaux polluées.

**Mots clés :** adsorption, charbon actif, bille charbon actif/alginate, phénol, verte malachite, carapace des grains de moringa.

## **Abstract**

This work consisted in evaluating the adsorption of pollution with material a locally available natural material: the shell of the seeds of the moringa plant. Namely the shell of the grains of moringa in the native state (sawdust), then in the activated state (activated carbon), and modified activated carbon, encapsulated in sodium alginate were prepared and characterized for elimination of phenol and green malachite. The efficiency of the composite beads (alginate / activated carbon) was compared with that of activated carbon alone on the basis of several parameters (concentration, contact time, pH, dose of the adsorbent, and temperature of the medium).

The results of the study showed that the adsorption of pollutant (phenol) and dye (green malachite) on the activated carbon and the biocompound (alginate / activated carbon) satisfies the Freundlich model.

In both cases, the kinetic follow-ups are well described by the equation of Pseudo-first-order for phenol and Pseudo-second-order for green malachite with good correlation coefficients. It was also shown that the adsorption of phenol and green malachite by the biocompound (alginate / activated carbon) is the best adsorption process.

Finally, the results revealed that the shell of moringa grains is a good solution for decontaminating polluted water.

**Key words:** photodegradation, adsorption, activated carbon, alginate, phenol, malachite green, moringa grain shell.

## ملخص

إشتمل هذا العمل على تقييم خاصة امتصاص لمواد ملوثة بواسطة مادة طبيعية متوفرة محليًا : قشرة بذور نبات المورينجا. وهي قشرة بذور المورينجا في الحالة الأصلية (نشارة) ، ثم في الحالة المنشطة (الكربون المنشط) ، والكربون المنشط المعدل و المغلف بالجينات الصوديوم ، وتم تحضيرها وتمييزها للتخلص من الفينول والملكيت الأخضر. تمت مقارنة كفاءة الحبيبات المركبة (الجينات / الكربون المنشط) مع كفاءة الكربون المنشط بمفرده على أساس عدة معاملات (التركيز ، وقت التلامس ، الرقم الهيدروجيني ، كتلة المادة الماصة ودرجة حرارة الوسط). أظهرت نتائج الدراسة أن إمتزاز الملوث (الفينول) والصبغة (الملكيت الأخضر) على الكربون المنشط والمركب الحيوي (الجينات / الكربون المنشط) يتوافق مع نموذج فروندليش. في كلتا الحالتين ، يتم وصف عمليات المتابعة الحركية بشكل جيد من خلال معادلة الدرجة الأولى الزائفة للفينول والرتبة الثانية الزائفة للملكيت الأخضر مع معاملات ارتباط جيدة. كما تبين أن امتصاص الفينول والملكيت الأخضر بواسطة المركب الحيوي (الجينات / الكربون المنشط) هو أفضل عملية إمتزاز. أخيرًا ، أوضحت النتائج أن قشرة حبوب المورينجا هي حل جيد لتطهير المياه الملوثة. الكلمات المفتاحية : التحلل الضوئي ، الامتزاز ، الكربون المنشط ، الجينات ، الفينول ، اخضر الملكيت ، قشرة حبوب المورينجا.

## Liste des Figures

<b>Figures</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>Figure I-1</b>	Structure de la molécule de phénol	09
<b>Figure I-2</b>	Structure de la molécule de verte de malachite	11
<b>Figure I-3</b>	Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à L'interface solide/liquide	16
<b>Figure I-4</b>	Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif	17
<b>Figure I-5</b>	Classification des isothermes pour un adsorbat liquide selon Gilles et al	19
<b>Figure I-6</b>	Formule chimique de la cellulose	29
<b>Figure I-7</b>	Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose	29
<b>Figure I-8</b>	Structure chimique partielle de deux hémicelluloses	30
<b>Figure I-9</b>	Structure partielle de la lignine	31
<b>Figure I-10</b>	Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la Structure "graphitique" d'un charbon actif	35
<b>Figure I-11</b>	Présentation d'une structure d'alginate	38
<b>Figure II-1</b>	Organigramme descriptif de la méthodologie de travail	45
<b>Figure II-2</b>	Carte géographique de la zone d'étude a) La wilaya de Ghardaïa b) La région de Tozouz (Google map, 2021)	47
<b>Figure II-3</b>	Photographies des échantillons a) Arbre de moringa b) Carapace des grains de moringa b) Poudre de carapace de moringa	48
<b>Figure II-4</b>	La distribution de la plante Moringa Oléifera dans le monde	49
<b>Figure II-5</b>	Sciure de carapace des grains de moringa à l'état natif	50
<b>Figure II-6</b>	Photographies de préparation de l'adsorbant a) Tamisage de l'adsorbant b) Différent diamètre de l'adsorbant c) La poudre de l'adsorbant brut	51



<b>Figure II-7</b>	Photographies Activation chimique de l'adsorbant a) Préparations la solution d'acide sulfurique avec l'adsorbant b) L'activation chimique de l'adsorbant c) Lavage avec L'eau distillé d) Séchage dans l'étuve e) L'adsorbant après le séchage	52
<b>Figure II-8</b>	Photographies Activation physique de l'adsorbant a) Four à moufle b) Nous mettons l'échantillon dans le four c) La poudre de l'adsorbant actif	52
<b>Figure II-9</b>	Conservation des échantillons de l'adsorbant dans un flacon étanche	53
<b>Figure II-10</b>	Photographies préparation solution du phénol a) La bouteille de phénol b) Mesurer la quantité utilisée c) Solution phénolique préparé	55
<b>Figure II-11</b>	Préparation de la solution de verte malachite	55
<b>Figure II-12</b>	La préparation des solutions diluées du phénol	56
<b>Figure II-13</b>	La préparation des solutions diluées de la verte malachite	56
<b>Figure II-14</b>	Photographies de préparation des solutions avec différent degré d'pH a) Les bouteilles des solutions qui contrôlent le pH b) Des solutions préparé c) Test effet d'pH	57
<b>Figure II-15</b>	Photographies préparations des billes d'alginate a) Alginate sodium b) Solution sodium chloride avec l'eau c) La solution aqueuse d'Alginate est versée goutte à goutte dans une solution de chlorure de calcium d) Billes simple d'alginate sous forme "hydrogels".	58
<b>Figure II-16</b>	Billes d'alginate/charbon actif précipitées dans une solution de chlorure de calcium (en cours de maturation)	58
<b>Figure II-17</b>	Billes d'alginate/charbon sous forme "hydrogels"	59
<b>Figure II-18</b>	Banc d'adsorption et de photocatalyse (a) vue extérieur de chambre UV (b) béchers sous irradiation UV (c) représentation schématique	61
<b>Figure II-19</b>	Spectrophotomètre UV visible de type Thermo Fisher Scientific (UviLine 9400C)	62
<b>Figure III-1</b>	Détermination du pH <sub>pzc</sub> de la sciure de carapace brut	67

<b>Figure III-2</b>	Détermination du pH <sub>pzc</sub> de la sciure de carapace traité chimiquement	68
<b>Figure III-3</b>	Détermination du pH <sub>pzc</sub> d'alginate/charbon actif	68
<b>Figure III-4</b>	Détermination du pH <sub>pzc</sub> de charbon actif	68
<b>Figure III-5</b>	Spectre d'adsorption du phénol en solution aqueuse	69
<b>Figure III-6</b>	Effet de la taille des particules de la sciure de carapace brute sur la cinétique d'adsorption du phénol	70
<b>Figure III-7</b>	Effet de différent matériau sur la cinétique d'adsorption du phénol	71
<b>Figure III-8</b>	L'effet de la masse de charbon actif sur un polluant phénolique	72
<b>Figure III-9</b>	Effet de la température sur le taux d'adsorption du phénol	73
<b>Figure III-10</b>	Les courbes représentent l'effet du temps de contact avec différentes adsorbants sur la solution phénolique (Charbon actif)	74
<b>Figure III-11</b>	Les courbes représentent l'effet du temps de contact avec différentes adsorbants sur la solution phénolique (Alginate/Charbon actif)	74
<b>Figure III-12</b>	Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol sur les différent adsorbants (Charbon actif)	75
<b>Figure III-13</b>	Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol sur les différent adsorbants (Alginate/Charbon actif)	76
<b>Figure III-14</b>	Linéarisation des modèles cinétique d'adsorption du phénol (a, b : Charbon active)	77
<b>Figure III-15</b>	Linéarisation des modèles cinétique d'adsorption du phénol (c, d : Alginate/Charbon active)	78
<b>Figure III-16</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol (a, b : Charbon active)	79
<b>Figure III-17</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol(c, d : Alginate/Charbon active)	80
<b>Figure III-18</b>	Spectre d'adsorption de verte malachite en solution aqueuse	81

<b>Figure III-19</b>	L'effet du temps de contact avec des différentes concentrations et différentes adsorbants sur la solution de verte malachite	82
<b>Figure III-20</b>	Etude cinétique d'adsorption de verte malachite (a, b : Charbon active)	84
<b>Figure III-21</b>	Etude cinétique d'adsorption de verte malachite (c, d : Alginate/Charbon active)	85
<b>Figure III-22</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption de verte malachite (a, b : Charbon active)	86
<b>Figure III-23</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption de verte malachite (c, d : Alginate/Charbon active)	87

### **Liste des tableaux**

<b>Tableaux</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>Tableau I-1</b>	Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert de malachite	11
<b>Tableau I-2</b>	Comparaison entre la chimisorption et la physisorption	16
<b>Tableau I-3</b>	Les différents types de charbon actif	33
<b>Tableau I-4</b>	Quelques utilisations des alginates	39
<b>Tableau II-1</b>	La classification systématique de la plante Moringa Oléifera	48
<b>Tableau II-2</b>	Propriétés de Phénol	54
<b>Tableau III-1</b>	Détermination des paramètres des modèles d'adsorption de phénol avec le charbon actif et le bio composite (alginate/charbon actif)	76
<b>Tableau III-2</b>	Les paramètres d'adsorption du polluant phénol sur le charbon active et alginate / charbon active selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich	79
<b>Tableau III-3</b>	Détermination des paramètres des modèles d'adsorption de verte malachite	83
<b>Tableau III-4</b>	Les paramètres d'adsorption de la colorante verte malachite sur le charbon active et alginate / charbon active selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich	85

## Liste des annexes

<b>Annexe</b>	<b>Titres</b>
<b>Annexe 01</b>	La chambre noire
<b>Annexe 02</b>	Le centrifuge
<b>Annexe 03</b>	La Courbe d'étalonnage du phénol
<b>Annexe 04</b>	La Courbe d'étalonnage de la verte malachite

## Liste des Abréviations

<b>CAP :</b>	Charbon actif en poudre.
<b>CAG :</b>	Charbon actif granulé.
<b>CAE :</b>	Le charbon actif extrudé.
<b>pH :</b>	Potentiel d'Hydrogène.
<b>M :</b>	Molaire (mol/l).
<b>N :</b>	Normalité.
<b>°C :</b>	Le degré Celsius.
<b>% :</b>	Pour cent.
<b>µl :</b>	Microlitre.
<b>µm :</b>	Micromètre.
<b>t :</b>	Temps.
<b>Tr /min :</b>	Nombre de tours par minute.
<b>C<sub>r</sub> :</b>	Concentration du soluté à l'instant t (mg/l).
<b>C<sub>0</sub> :</b>	Concentration initial de soluté (mg/l).
<b>Q<sub>t</sub> :</b>	Quantité adsorbé à l'instant t (mg/g).
<b>m :</b>	Masse de l'adsorbant (g).
<b>V :</b>	Volume de solution (l).
<b>BET :</b>	Modèle de Brunauer, Emmett et Teller.
<b>q<sub>m</sub>, C<sub>m</sub> :</b>	Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

<b>K<sub>L</sub></b> :	Constante de l'équilibre d'adsorption selon Langmuir.
<b>K<sub>F</sub></b> :	Constante de la relation de Freundlich.
<b>k<sub>1</sub></b> :	Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo 1 <sup>er</sup> ordre (min <sup>-1</sup> ).
<b>k<sub>2</sub></b> :	Constante de vitesse pour une cinétique du 2 <sup>eme</sup> ordre (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).
<b>n</b> :	Coefficient de l'équation de Freundlich.
<b>b</b> :	Constante de Langmuir.
<b>q<sub>t</sub></b> :	Capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g <sup>-1</sup> d'adsorbant sec).
<b>A ou Abs</b> :	Absorbance.
<b>ε</b> :	Coefficient d'extinction molaire (mol <sup>-1</sup> .l.cm <sup>-1</sup> ).
<b>L</b> :	Longueur de la cuve (cm).
<b>R</b> :	Constante des gaz parfaits.
<b>T</b> :	Température absolue.
<b>R(%)</b> :	Rendement d'élimination de phénol ou verte malachite.
<b>Ø, D ou d</b> :	Diamètre des particules de l'adsorbant.

# Table des matières

Dédicace

Remerciements

Résumé

Abstract

ملخص

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des Annexes

Liste des Abréviations

## Introduction générale

Introduction générale 02

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

I -1 Généralité sur la pollution 05

I -2 La pollution de l'eau 05

I -2-1 Définition 05

I -2-2 Les sources de pollution de l'eau 05

I -2-3 Principaux types de pollution 06

I -2-3-1 Pollution microbiologique 06

I -2-3-2 Pollution physique 07

I -2-3-3 Pollution chimique 07

I -2-4 Pollution de l'eau avec phénol et vert de malachite 08

I -2-4-1 La pollution de phénol 08

I -2-4-2 La pollution de vert de malachite 09

I -2-5 Les procédés de traitement des eaux 12

I -2-5-1 Traitement biologique 12

I -2-5-2 Traitement chimique 12

I -2-5-3 Traitement physicochimiques 13

I-3 Adsorption des polluants par les biomatériaux 14

I-3-1 Généralités sur l'adsorption 14

I -3-2 Définition d'adsorption 15

I-3-3 Types d'adsorption 15

I-3-3-1 Adsorption physique (physisorption)	15
I-3-3-2 Adsorption chimique (chimisorption)	15
I-3-4 Description du mécanisme d'adsorption	17
I-3-5 Isothermes d'adsorption	18
I-3-6 Classification des isothermes	18
I-3-6-1 Isotherme de type S	18
I-3-6-2 Isotherme de type L	19
I-3-6-3 Isotherme de type H	19
I-3-6-4 Isotherme de type C	19
I-3-7 Modélisation des isothermes d'adsorption	20
I-3-8 Les modèles cinétiques d'adsorption	21
I-3-8-1 Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	22
I-3-8-2 Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre	22
I-3-9 Facteurs influençant l'adsorption	22
I-3-9-1 Surface spécifique	22
I-3-9-2 Porosité	23
I-3-3-3 Nature de l'adsorbat	23
I-3-9-4 Polarité	23
I-3-9-5 L'effet du ph	24
I-3-9-6 L'effet de température	24
I-3-10 Exemples d'applications industrielles de l'adsorption	24
I-3-10-1 Application de l'adsorption en phase gazeuse	24
I-3-10-2 Application de l'adsorption en phase liquide	24
I-4 Les adsorbants	25
I-4-1 Définition	25
I-4-2 Les Type d'adsorbants	25
I-4-2-1 Adsorbant à faible Capacité	25
I-4-2-2 Adsorbants à haute Capacités	25
I-4-3 Principaux types d'adsorbants	25
I-4-3-1 Charbons actifs	25
I-4-3-2 Adsorbants minéraux	26
I-4-4 Critères de choix d'adsorbants industriels	27
I-4-5 Principaux adsorbants industriels	27

I-4-6	Elimination des polluants par adsorption sur des supports naturels	28
I-4-6-1	La sciure de bois	28
I-4-6-2	Composition chimique du bois	28
I-4-7	Le charbon actif	32
I-4-7-1	Les caractéristiques de charbon actif	32
I-4-7-2	Les différentes formes du charbon actif	32
I-4-7-3	Fabrication du charbon actif	33
I-4-7-3-1	Carbonisation	33
I-4-7-3-2	Activation	34
I-4-7-4	Structure du charbon actif	35
I-4-7-5	Propriété chimique	36
I-5	Alginate	37
I-5-1	Historique	37
I-5-2	Source de l'alginate	37
I-5-3	Composition chimique de l'alginate	38
I-5-4	Applications industrielles des alginates	39
I-5-5	Matériaux composites	40
I-5-6	Méthodes d'encapsulation et de préparation des billes	40
I-5-6-1	La gélification par diffusion	40
I-5-6-2	La gélification dans la masse	40
I-5-7	Adsorption de métaux sur billes composites d'alginate	41
I-5-8	Conclusion	41

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

II-1	Introduction	44
II-2	L'Objectifs du travail	44
II-3	Matériel et produits utilisés	46
II-3-1	Appareillage	46
II-3-2	Produits utilisés	46
II-4	Collecte du matériel végétal	47
II-5	Préparation des adsorbants	48
II-5-1	Présentation sur moringa	48
II-5-1-1	Distribution géographique	49
II-5-2	Préparation de sciure (carapace des grains de moringa)	49



II-6 Activation de l'adsorbant	51
II-6-1 Activation chimique	51
II-6-2 Activation physique	52
II-7 Préparations des solutions	53
II-7-1 Introduction	53
II-7-2 Préparation de la solution mère du polluant « phénol »	54
II-7-3 Préparation de la solution mère du colorant « verte malachite »	55
II-7-4 Préparation des solutions diluées	55
II-7-5 Préparation des solutions avec différent degré d'pH	56
II-8 Préparations des billes d'alginate	57
II-8-1 Préparation des billes composite « alginate/ charbon actif »	58
II-9 Etude de l'adsorption du Phénol et verte de malachite sur la sciure et le charbon actif de carapace de moringa	59
II-9-1 Détermination du pH de charge nulle (pHpzc)	59
II-9-2 Protocole d'adsorption	60
II-9-3 Spectrophotomètre UV-Visible	61
II-9-4 Cinétique d'adsorption de solution phénolique et solution de verte malachite par le charbon actif	63
II-9-4-1 Effet différentes diamètre de charbon actif et sciure de carapace de moringa	63
II-9-4-2 Effet de température	63
II-9-4-3 Effet de la masse de l'adsorbant de solution phénolique et verte malachite	63
II-9-4-4 Effet du temps de contact et de la concentration de solution phénolique et verte malachite	64
II-9-5 Détermination expérimentale des vitesses d'adsorption et des cinétiques	64
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
III-1 Introduction	67
III-2 Etude de l'adsorption du Phénol et verte de malachite sur la sciure, charbon actif et les bulles alginate/charbon actif de carapace des grains moringa	67
III-2-1 PH de charge nulle (pHpzc)	67
III-2-2 Etude de l'adsorption du Phénol avec la sciure, le charbon actif de carapace de moringa et les bulles alginate/charbon actif.	69
III-2-2-1 Cinétique d'adsorption du phénol	70
III-2-2-2 Effet de différents paramètres	70
III-2-2-2-1 Effet de la taille des particules de la sciure de carapace de moringa	70

III-2-2-2-2 Effet de choix de matériau	71
III-2-2-2-3 Effet de la masse de charbon actif	72
III-2-2-2-4 Effet de température	72
III-2-2-2-5 Effet du temps de contact du phénol	73
III-2-2-2-6 Effet de la concentration initiale du phénol	75
III-2-2-3 Etude cinétique de l'adsorption du phénol charbon active et alginate / charbon active	76
III-2-2-4 Etude des isothermes d'adsorption du phénol avec charbon active et alginate / charbon active	78
III-2-3 Cinétique d'adsorption de verte malachite avec la sciure, le charbon actif de carapace de moringa et les bulles alginate/charbon actif	81
III-2-3-1 Etude de l'adsorption de solution de verte malachite	81
III-2-3-2 Effet de différents paramètres influençant sur l'adsorption de verte malachite avec différentes adsorbants	82
III-2-3-2-1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale de verte malachite	82
III-2-3-3 Etude cinétique de l'adsorption de verte malachite charbon active et alginate /charbon active	83
III-2-3-4 Etude des isothermes d'adsorption de verte malachite charbon active et alginate / charbon active	85
III-3 Discussion	88

## **Conclusion générale**

Conclusion générale	90
---------------------	----

## **Références bibliographiques**

Références bibliographiques	92
-----------------------------	----

## **Les Annexes**

Annexe 01	107
Annexe 02	107
Annexe 03	108
Annexe 04	108



## Introduction générale



# Introduction générale

## Introduction générale

### Introduction générale

Les hommes produisent de plus en plus de composés chimiques dans l'eau due aux activités domestiques, agricoles, industrielles qui devenir une source de pollution des ressources d'eau. Au cours du XXe siècle, on a pris de plus en plus conscience de l'impact de pollution sur l'environnement et la santé publique et cette prise de conscience a conduit à la mise au point et à l'application de méthodes et de technologies visant à réduire la pollution. Dans ce contexte, les chercheurs sont essayés toujours de trouver de nouvelles méthodes de traitement de l'eau, plus écologiques et peu coûteuses, en particulier pour les pays développement. Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles: adsorption, oxydation et filtration. Le choix de la technique utilisée dépendra de son coût, ainsi que de la contamination qui sera discutée, mais l'adsorption est une technique couramment utilisée. Il a également été essentiel d'avoir des adsorbants produits à des coûts faibles et pouvant éliminer simultanément des contaminants organiques et inorganiques [1].

L'utilisation de matériaux adsorbants tels que charbons activés, argile, zéolites, aluminas activés, tourbe, biomasse, biopolymères, résidus agricoles, sous-produits industriels soumis à de nombreuses recherches afin d'améliorer leurs performances et sa sélectivité. En outre, l'évaluation des déchets alimentaires, sans générer des contaminations, constitue un grand défi et est «recommandé» pour le développement industriel durable pour maintenir l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que la biomasse déchets: coquille de noix [2], coquille de noix de pécan [3], peau de pomme [4], les noyaux des dattes [5], les noyaux d'olives [6], les noyaux de pêche [7], les épis de maïs [8], grains de café [9] et marc de café [10 - 13], les déchets de thé [14], la bagasse [15], coquille de noix de coco [16], graines de moringa oleifera [17], feuilles de Moringa et carapace des graines de moringa, avec une teneur élevée en carbone peut être utilisée comme prévisions pour la production de charbon actif.

Le charbon actif qui est bon marché est largement utilisé comme matériau adsorbant dans le secteur pour éliminer les composés indésirables. Sa vaste zone de surface spécifique, ses fonctions de surface et sa distribution des pores vous permettent d'absorber les polluants toxiques larges. Plusieurs enquêtes ont porté sur l'étude de l'amélioration de la capacité d'adsorption de ce matériau poreux [18].

## Introduction générale

Depuis quelques années, l'étude de nouveaux matériaux a pris de l'ampleur. La recherche de produits de substitution a été focalisée sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels pour un environnement durable. Parmi la multitude d'adsorbants proposés, des polysaccharides (amidon, chitine, chitosane, alginate) Ils sont de plus en plus utilisés dans le domaine des complexes et de l'union des molécules organiques ou des ions métalliques. [19 - 20]. L'efficacité de cet adsorbant ligno-cellulosique dans les processus de dépollution connaît un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée. L'encapsulation au sein des billes de bio-polymères permet de pallier ce problème tout en conservant leurs propriétés d'adsorption. Après usage et saturation, les billes peuvent être récupérées par une simple séparation dans le cas de réacteur batch ou régénérés in situ s'ils sont mis en oeuvre sous la forme de filtres dans un réacteur ouvert.

Dans cette perspective, nous avons choisi la carapace des graines de moringa pour préparer le charbon actif et les billes composites adsorbant/alginate pour l'élimination du phénol et de vert malachite en solution aqueuse qui permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate dans le procédé d'adsorption.

Pour effectuer ce travail, nous structurons cette mémoire à trois grandes parties (chapitres) :

Le premier chapitre une étude bibliographique, y compris généralité sur: la pollution de l'eau, le phénomène de l'adsorption, le charbon actif, le biocomposite charbon actif/polymère et les sources de pollution (les colorant et les composés phénoliques).

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté une description de la méthode de préparation de différents types de charbon avec activation chimique et physique, puis la fabrication des billes de biocomposite alginate/ charbon actif et enfin, la procédure utilisée pour l'absorption.

Les résultats des caractérisations, l'étude de l'adsorption de phénol et vert malachite sur les différents matériaux préparés, sont présents dans le troisième chapitre avec un suivi cinétique et isotherme. Après tout, une conclusion générale apporte les principaux résultats de cette étude.



**Chapitre I**  
**Synthèse bibliographique**

# **Chapitre I: Synthèse bibliographique**

## **I -1 Généralité sur la pollution**

La pollution et la contamination sont liées à la présence de produits chimiques dans l'environnement. La pollution fait référence à la présence d'un ou plusieurs produits chimiques à des concentrations plus élevées de normale, mais pas suffisante pour causer des dommages biologiques ou écologiques [23].

Cependant le verbe Polluer est dérivé du latin pollué : erreur ou corruption. Ce sens sain est de faire quelque chose d'incapable pour les êtres ou nuisibles, notamment en ajoutant des ordures ou des eaux usées [24].

Les polluants peuvent également être caractérisés par leurs classes chimiques ou physiques expliquant par leurs sources industrielles au moyen de leurs sources industrielles au moyen de la forme ou sont susceptibles d'être expliquées (dans l'air, l'eau, la nourriture ou d'autres médias), des organes Ils attaquent un impact. Sur la santé, par des lois qui contrôlent leurs applications et leurs formes, en fonction du problème au niveau local, régional ou mondial. Tous ces systèmes de classification sont valides, mais personne n'est sans défauts [25].

## **I -2 La pollution de l'eau**

### **I -2-1 Définition**

L'eau est la deuxième plus grande importance après l'air pour la vie humaine sur Terre. Notre eau est composée d'eau de surface (des rivières, des lacs, des mers) et des eaux souterraines [26].

La pollution des eaux s'entend comme, une modification défavorable des indices de qualité de l'eau naturelle physico-chimiques et biologique, produite directement ou indirectement par les activités humaines. Elle décrit généralement l'introduction ou la présence de substances nocives ou inacceptables dans les ressources de l'eau tels que les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les lacs, la mer, ainsi que les eaux souterraine et qui les rendant impropres à l'utilisation normale [27].

### **I -2-2 Les sources de pollution de l'eau**

L'origine naturelle de pollution de l'eau à cause des sources toxiques qui implique des phénomènes naturels tels que la pluie, la capture de pétrole, l'érosion et la sédimentation



## Chapitre I: Synthèse bibliographique

L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc.

L'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les rejets des procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit [28 - 29].

Mais la plupart des discussions sur la pollution de l'eau concernent des changements d'origine humaine qui affectent la qualité de l'eau ou de son utilisation [24]. La pollution de la production peut être considérée sous le titre des quatre secteurs les plus importants de l'activité humaine: industrie, énergie, transport et agriculture. Avec l'augmentation significative de la population et de l'industrialisation, un nouvel ensemble de pollution est apparu [25].

### I -2-3 Principaux types de pollution

Trois familles principales caractérisent la pollution:

#### I -2-3-1 Pollution microbiologique

Il provient de diverses sources telles que des lancements hospitaliers, de l'agriculture ainsi que des décharges d'eau usée. L'eau offre des microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) pouvant être dangereux pour l'environnement et la santé humaine [30].

##### I -2-3-1-1 Les eaux usées

Les eaux usées sont les eaux produites par les activités humaines (nationales, industrielles, industrielles, agricoles) qui sont dégradées après utilisation. Le rejet direct de cette eau dans le milieu naturel est la forme de pollution la plus nocive de tous les écosystèmes. Cette eau est porteuse de fortes concentrations de polluants (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds, bactéries pathogènes), ce qui entraîne une dégradation de la qualité de l'eau des circuits récepteurs (rivières, lacs, etc.) [31].

En fonction de l'origine des substances polluantes, ces eaux usées peuvent être classées dans 3 catégories :

- ✓ **Les eaux usées agricole:** provient de la filtration des terres cultivées et traitée avec des engrais et des pesticides, et l'utilisation extensive de ces produits est à l'origine de la présence de nitrates et d'oligo-éléments minéraux (Zn, Cu, Pb..) dans ces eaux.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

- ✓ **Les eaux usées domestiques** : comme leur nom l'indique, elles résultent des activités humaines (les excréments humains, les eaux ménagères, etc...). Ces eaux sont généralement accusées de matière organique, d'azote et de phosphore.
- ✓ **Les eaux usées industrielles** : Ils proviennent principalement des usines et des structures industrielles, ces eaux peuvent contenir des éléments traces métalliques (As, Pb, Cr, etc. ...), des solvants, des colorants, etc... [32].

### I -2-2-2 Pollution physique

Il découle de différents éléments solides causés par les rejets domestiques et industriels, On distingue :

- ✓ **Pollution solide** : Il provient de particules solides transportées par des eaux industrielles et des sorties et des déchets d'extérieur.
- ✓ **Pollution thermique** : Généralement, causée par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en fait, chaque changement de température de l'eau présente des conséquences importantes pour l'équilibre écologique de l'environnement aquatique naturel et de la survie des organismes vivants.
- ✓ **Pollution radioactive** : relatifs aux rejets d'éléments radioactifs par des installations nucléaires et des plantes ainsi que des installations de traitement radioactif [33].

### I -2-3-3 Pollution chimique

Les industries chimiques continuent de synthétiser des milliers de substances chaque année. Beaucoup de ces produits sont spécifiquement conçus pour être toxiques et constants [36].

Cependant, des polluants de santé plus nocifs sont les produits chimiques des origines naturelles qui se trouvent généralement dans les eaux souterraines [35].

Le groupe des matières inhibitrices englobant :

- L'arsenic provient des pesticides, des produits de conservation du bois et de l'exploitation Minière [35].
- Le fluor quand sa concentration dépasse les 10 mg / L.
- Le sélénium: se trouvant surtout au voisinage des mines.
- L'uranium : se trouve dans les eaux souterraines, associé aux roches granitiques et aux autres dépôts minéraux [36].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### I -2-4 Pollution de l'eau avec phénol et vert de malachite

Le développement accéléré de l'industrie a généré depuis des décennies des rejets de plus en plus importants. Leur accumulation est préjudiciable à l'environnement : elle conduit à des effets nuisibles sur la faune, la flore et l'homme lui-même. Le phénol est un contaminant généralisé dans de nombreux effluents industriels trouvés dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries [37]. Ainsi, les colorants synthétiques sont l'une des principales sources de pollution dans l'eau. Parmi les colorants textiles 15% sont des colorants azoïques. Parmi eux, le vert Malachite est utilisé comme biocide dans l'industrie aquacole. Il est aussi utilisé dans divers domaines de la santé, de l'alimentation et du textile. Il a été établi qu'il est carcinogène, mutagène, tératogène et peut être la cause de toxicité respiratoire [38].

#### I -2-4-1 La pollution de phénol

En 1650 Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvre le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles plus tard son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvient à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique".

Le phénol,  $C_6H_5OH$ , est un polluant d'eau biologique dont la structure est simple mais comprend une fonction de cycle aromatique et d'alcool (OH-). À la température normale, c'est comme un solide blanc cristallisé.

Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est utilisé dans l'industrie comme intermédiaires industriels, antioxydants, désinfectants, agents de bronzage et additifs pour lubrifiants et essence. Il est développé dans la photographie, les peintures, les explosifs, le caoutchouc, les plastiques, les industries pharmaceutiques, les cosmétiques et alimentaires, utilisé pour les toilettes, les étables, les fosses septiques, les planchers et les égouts, Il est également utilisé comme solvant d'extraction dans le raffinage du pétrole [39], C'est très ennuyeux pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une dose de 1 mg/L est suffisante pour détruire la plupart des espèces d'eau. La teneur en phénol dans l'eau de boisson doit être inférieure à 0,1 µg/l [40], Il a une structure moléculaire simple (**Figure I-1**).

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

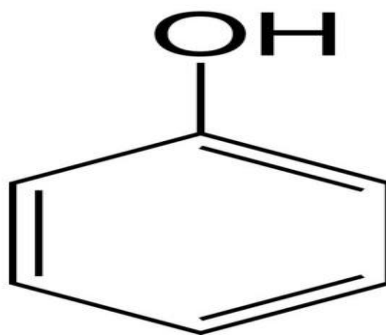


Figure I-1 : structure de la molécule de phénol.

### I -2-4-2 La pollution de vert de malachite

#### A- Les colorants [41]

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux, la photographie, la biologie, les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.).

#### A-1 La classification chimique

La classification des colorants en fonction de leur structure chimique est basée sur la nature du chromophore, ce qui conduit à distinguer les principales familles suivantes:

##### A-1-1 Les colorants nitrés et nitrosés

Leur structure est caractérisée par la présence d'un groupement nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en position Ortho par rapport à un groupe donneur d'électrons (groupes hydroxyle ou amino). Ces composés nitrés conduisent à des colorants anioniques ou pigments dispersés dans des nuances limitées au jaune et marron.

##### A-1-2 Les phtalocyanines

Sa découverte était accidentelle: lors de la préparation du phtalimide par action de l'ammoniac sur l'anhydride phtalique, la formation un pigment bleu insoluble contenant du

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

fer. Cette synthèse peut être effectuée, à partir d'anhydride phtalique chauffé en présence d'urée et d'un halogénure métallique.

### A-1-3 Les colorants anthraquinoniques

Les colorantes anthraquinones représentent, après les colorants azoïques, le groupe le plus important de matières colorantes. Malgré leurs méthodes de synthèse complexes, des colorantes anthraquinones sont trouvés une grande variété d'applications.

### A-1-4 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont le groupe  $N = N$  comme chromophore. En fonction du nombre de chromophores trouvés dans la molécule, on distingue le mono-azoïques, bis azoïques et poly azoïques.

### A-1-5 Les colorants polyethniques

Cette classe de colorants couvre une grande variété de structures, y compris le point commune réside dans la présence de groupes hétérocycliques, de donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyethnique. Parmi ceux-ci colorants, les plus connus sont probablement les cyanines, dues à en raison de leur faible résistance à la lumière, ne peut pas être utilisé pour la teinture les fibres.

### A-1-6 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigo tirent leur nom de l'indigo, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. En général, les colorants indigoïdes sont caractérisés par une résistance remarquable aux traitements de lavage.

### A-1-7 Les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane

Ces matériaux colorés sont généralement obtenus à partir de diphénylméthane ou triphénylméthane, en introduisant en position para du carbone central au moins deux auxochromes amino ou hydroxylés, puis oxydant en milieu acide. Ainsi, le diphénylméthane conduit à l'auramine, et ses dérivés sont utilisés pour le papier à colorier, la soie, le jute, le cuir et la préparation des laques. Le triphénylméthane permet de synthétiser un plus grand nombre de dérivés principalement colorants basiques (vert malachite, violet cristallisé, etc.) et colorants acides.

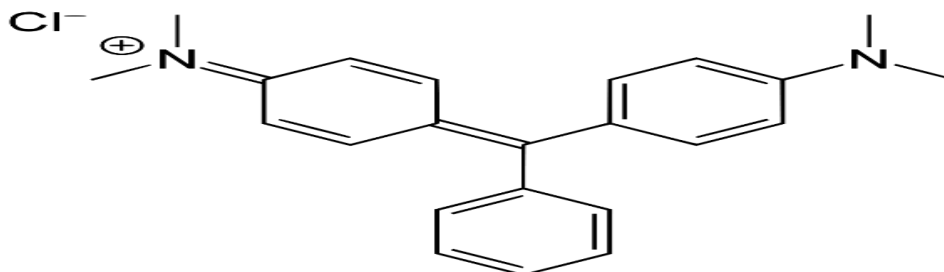
## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### B- Le vert de malachite

Le vert de malachite et tous les composés de la famille des triphénylméthanés sont reconnus comme des composés toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères. En (1992), au Canada, il a été démontré qu'il y avait un risque important pour la santé des humains qui mangeaient du poisson contenant du vert de malachite, et que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'elle était toxique pour les cellules humaines. Il était possible que ce soit la cause de la formation de tumeurs hépatiques. Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, le vert de malachite est encore utilisé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. Ce colorant est largement utilisé dans les industries du papier et du textile pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton [42].

**Tableau I-1 :** Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert de malachite.

Propriétés physicochimiques	
Apparence	Cristaux verte foncé
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse Molaire (g /mol)	364.911
Couleur	Bleu-vert
Nom UICPA	4-[(4-diméthylaminophényl)-phényl-méthyl]-N,N-diméthyl-aniline



**Figure I-2 :** structure de la molécule de verte de malachite.

## **Chapitre I: Synthèse bibliographique**

### **I -2-5 Les procédés de traitement des eaux**

Le traitement des déchets textiles (compte tenu de la composition très hétérogène des ceux-ci), conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination différents polluants par étapes successives. En premier lieu, il y aura élimination de la pollution insoluble par prétraitement (criblage, décapage, déshuilage, etc.). Ensuite, il y aura les traitements physico-chimiques, assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution sont divisées en: biologique, chimique et physico-chimique [43].

#### **I -2-5-1 Traitement biologique**

La présence dans l'eau ou dans le sol de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par les micro-organismes est le moyen biologique dont dispose la nature utilisé pour la purification des milieux naturels: air, eau et sol [44].

#### **I -2-5-2 Traitement chimique**

##### **I -2-5-2-1 Oxydation**

Les procédés d'oxydation avancés (POA), sont basés sur la formation d'une entité radical extrêmement réactif: le radical hydroxyle (OH) qui a une très longue durée de vie très court. Potentiel d'oxydation court et élevé et réactivité élevée vis-à-vis de nombreux composés biologique [45].

##### **I -2-5-2-2 Réduction**

La réduction concerne principalement le chrome hexavalent, qui ne précipite pas dans cet état d'oxydation. Nous le changeons donc en état d'oxydation 3 ( $\text{Cr}^{+3}$ ). On utilise généralement du bisulfite de sodium (hydrogénosulfite de sodium  $\text{NaHSO}_3$ ) [46].

##### **I -2-5-2-3 La Mise à pH (neutralisation)**

Le but de la neutralisation est d'amener le pH de la solution à une valeur compatible c'est-à-dire entre 6,5 et 8,5 pour permettre la précipitation des métaux [47].

##### **I -2-5-2-4 Coagulation**

Il est utilisé pour agglomérer de très petites particules (en particulier des colloïdes inférieurs à 1  $\mu\text{m}$ ). Les SS sont souvent trop petits, sédiment difficilement, ce qui rend leur élimination impossible. Pour faciliter leur gestion, nous utilisons des agents chimiques

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

appelés coagulants qui peuvent être métalliques (sels métalliques et polymères métalliques), minéraux (chaux) ou organiques (poly électrolytes cationiques.....). L'ajout de coagulants permet: Une augmentation de leur taille et une décantation plus rapide; Réduire la turbidité, la concentration de polluants dissous (métaux, phosphore, matière organique) par précipitation ou encore la couleur [49].

### I -2-5-2-5 Flocculation

Après avoir été déstabilisées, les particules colloïdales ont tendance à s'agglutiner lorsqu'elles entrent les unes avec les autres. La vitesse d'agglomération des particules dépend de la potabilité des contacts et de l'efficacité de ces derniers [48]. La flocculation est destinée à faciliter la séparation des matières en suspension, qui peuvent provenir de l'effluent initial ou résulter de précipitations. Un flocculant tel que le sulfate d'aluminium ou de fer peut être utilisé [46].

### I -2-5-3 Traitement physicochimiques

#### a. La coagulation-flocculation

Il s'agit d'un processus de traitement primaire qui élimine les impuretés de l'eau grâce à la réaction d'émulsion. Le but principal de la coagulation est donc de déstabiliser les fines particules en suspension afin de faciliter leur agglomération. , le processus de flocculation augmente la vitesse de capture des floes lors du traitement de filtration [49]. Cependant, cette technique à elle seule n'est pas toujours suffisante pour ramener la concentration de polluants aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse d'ions métalliques ou de colorants [50]. De plus, parallèlement à une production importante de boues, le coût des adjuvants est relativement élevé. Ainsi, pour évaluer le coût de fonctionnement d'une station d'épuration par coagulation-flocculation précipitation, il faudrait également prendre en compte à la fois le coût du traitement des boues et, le cas échéant, celui du post-traitement. Précipitation.

#### b. Les techniques membranaires

Le développement industriel des techniques membranaires ne date que des années (1960) pour la dialyse et des années (1970) pour les techniques de solvo-transfert. On entend par dialyse l'opération consistant à faire passer des membranes à travers un liquide, par diffusion afin de séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert, par contre, consiste à faire passer des membranes semi-perméables à travers un liquide, par convection forcée, afin



## Chapitre I: Synthèse bibliographique

de purifier le solvant. Ce sont les techniques de dialyse qui ont permis de réaliser les premières séparations des composés dissous [50].

### c. L'échange d'ions

L'échange d'ions est le processus par lequel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenue dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Le processus d'échange d'ions est applicable à la fois aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [50 – 53].

### e. L'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant.

## I-3 Adsorption des polluants par les biomatériaux

### I-3-1 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert liquide-solide, il peut être défini comme l'opération qui exploite la capacité de certains solides (adsorbants) à se concentrer spécifiquement sur sa surface les constituants d'une solution, ce qui permet sa séparation.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en (1881) pour différencier la condensation de gaz en surface et l'absorption de gaz, un processus dans lequel

les molécules de gaz entrent dans une masse [54]. L'adsorption est l'attachement de molécules de soluté (présentes en phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par Van der Waals ou des liaisons de type chimique selon différents processus plus ou moins denses [55].

Ces surfaces sont toujours atteintes par diffusion moléculaire dans les pores et peuvent constituer une limite quantitative d'absorption. Cela signifie dans tous les cas qu'il y a une plus grande attraction pour la solution par les surfaces, avec les énergies mises en jeu, qui sont très variables selon la nature de ces interactions [56]. L'adsorption est couramment utilisée car elle offre un faible coût, une facilité d'utilisation et une simplicité de conception [57 - 58].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### I-3-2 Définition d'adsorption

L'adsorption peut être définie comme une opération de base de génie chimique, est un phénomène de surface, physique ou chimique, dans l'interface adsorbat/adsorbant, dans lequel les molécules liquides ou les molécules absorbées gazeuses sont fixées à la surface. C'est un phénomène qui est juste rapidement et nous apportons à un équilibre entre la substance adsorbée et restante en solution L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes ionisées ou non et toutes les surfaces solides. L'accès à la surface adsorbante est toujours fabriqué par diffusion moléculaire dans les pores [59].

L'interprétation de l'adsorption est basée sur trois séries de données expérimentales:

- ✓ Le montant adsorbé permet d'équilibrer, formalisé par des isothermes d'adsorption,
- ✓ Propriétés des particules absorbées liées à leur composition chimique et à leur capacité à repasser en solution
- ✓ Les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique [60].

### I-3-3 Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption: l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [61] :

#### I-3-3-1 Adsorption physique (physisorption)

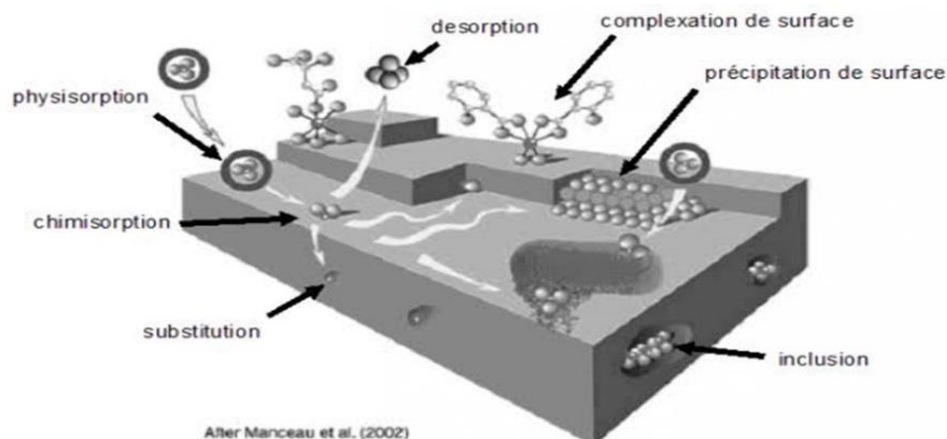
Adsorption physique (physisorption) C'est un phénomène spontané et réversible. L'accessoire des molécules d'adsorbat à la surface adsorbante est sensiblement dû aux forces de van der Waals, les forces polaires découlant d'un champ électrique à la surface des connexions adsorbantes ou sur des liaisons d'hydrogène dues à la présence de certains groupes de surface [62 - 63].

#### I-3-3-2 Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est vraiment plus proche de la réaction chimique. Dans ce cas, le processus résulte de l'interaction chimique entre les molécules adsorbantes qui forment la surface des solides et les molécules résolues avec la formation de composés chimiques entre les molécules adsorbées et la surface adsorbante [64], Ce type d'adsorption se développe à haute température et implique des énergies interactives élevées comprises entre 40 kJ/mole et

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

200 kJ/mole [65 - 66]. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence de la répulsion entre les molécules adsorbées [67].



**Figure I-3 :** Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [68].

Il existe deux types d'adsorption chimique :

### a. Adsorption dissociative

Les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés, s'adsorbent de façon dissociative c'est-à-dire avec rupture de la molécule pour former des liaisons avec la surface métallique, cas de l'hydrogène ( $H_2$ ) adsorbé sur le platine réduit [69].

### b. Adsorption associative

Les molécules insaturées ont la possibilité de s'adsorber sur le métal par ouverture de la liaison et formation de deux nouvelles liaisons covalentes avec la surface métallique cas de l'éthylène adsorbé sur le nickel [69].

Le tableau résume les principaux critères qui permettent de différencier les deux types d'adsorption :

**Tableau I-2 :** Comparaison entre la chimisorption et la physisorption [68].

Propriétés	Adsorption physique (physisorption)	Adsorption chimique (chimisorption)
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique forte (covalente et ionique)
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Energie de liaison	Inférieure à 40 kJ/mol	Supérieure à 40 kJ/mol
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 41.87 kJ/mol	Supérieure à 41.87 kJ/mol
Caractéristique du phénomène	Processus non spécifique	Processus spécifique
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Homogène

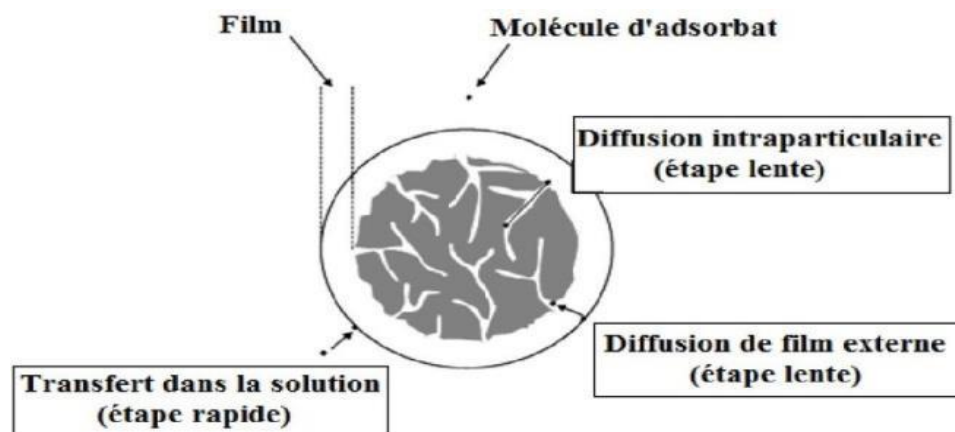
## Chapitre I: Synthèse bibliographique

Type de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouche
Mobilité d'adsorbat	Très grande	Limitée
Désorption	Facile	Difficile

### I-3-4 Description du mécanisme d'adsorption

La dynamique d'adsorption peut être interprétée selon un mécanisme de diffusion voire d'un traitement cinétique. Ces deux interprétations doivent évidemment conduire à des vitesses égales pour le processus. Le processus de transfert de matériau (substrat) à partir d'une phase liquide à phase solide (support) comprend cinétiquement trois étapes importantes (**Figure I-4**), si l'on exclut le transport du soluté au sein de la solution, en particulier lorsque le système est agité:

- ✓ Diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant;
- ✓ «Diffusion externe» ou transfert de masse externe; il correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide) au voisinage de la surface externe de la particule;
- ✓ Diffusion dans les pores de l'adsorbant, appelée "diffusion intra-particule" ou transfert masse interne dans les pores; cette étape se développe dans la phase fluide contenue dans à l'intérieur des pores;
- ✓ La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite "réaction de surface ou diffusion de surface »; il correspond à la liaison des molécules du soluté sur l'ensemble surface du solide. Une (ou plusieurs) de ces étapes peuvent être déterminantes cinétiquement (ou limitant). Étant donné que la réaction de surface est également une étape rapide, certains auteurs ;
- ✓ considérez que seules les diffusions de film externe et intra particulaire régissent la cinétique d'adsorption [70].



**Figure I-4** : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif [71].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### I-3-5 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de Produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant ( $q$ ) à la concentration restant en phase fluide après obtention de l'équilibre d'adsorption ( $C_e$ ). Chaque point d'une isotherme est obtenu expérimentalement avec la formule suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{CA}} \quad (1)$$

Où :

- $q_e$  est la quantité d'espèce adsorbée par masse de charbon actif ((mg).  $g^{-1}C_A$ ).
- $C_e$  est la concentration résiduelle de l'espèce en solution à l'équilibre ((mg).  $L^{-1}$ ).
- $C_0$  est la concentration initiale de l'espèce en solution ((mg).  $L^{-1}$ ).
- $V$  est le volume de solution introduit au départ (L).
- $m_{CA}$  est la masse initiale de charbon actif (g).

L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est multiple.

Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement du lit fixe d'adsorbant, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, Interactions latérales entre molécules ou non [72].

### I-3-6 Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et al. (1960), ils ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide dans lesquels quatre des types particuliers sont maintenant utilisés comme les quatre formes principales isothermes généralement observés (**Figure I-5**). Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, y compris les plus importants sont: la forme de l'isotherme; l'existence de roulements sur isothermes; le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire) et l'orientation de molécules adsorbées [73].

#### I-3-6-1 Isotherme de type S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

[74]. Ce type indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [75].

### I-3-6-2 Isotherme de type L

Isothermes de classe L, à faible concentration d'adsorbat en solution, ont une concavité tournée vers le bas qui reflète une diminution des sites gratuits au fur et à mesure que l'adsorption progresse. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles [75]. Les courbes de type L (appelées Langmuir) sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de chevauchement augmente [65].

### I-3-6-3 Isotherme de type H

Il s'agit d'un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très élevée. La partie initiale de cette isotherme est presque verticale. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [75].

### I-3-6-4 Isotherme de type C

Les isothermes de cette classe sont caractérisées par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à obtention d'un plateau. La linéarité signifie que des sites sont créés lors de l'adsorption, ce qui implique que des isothermes de cette classe sont obtenues lorsque des molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts. Auparavant par le solvant [74 – 75].

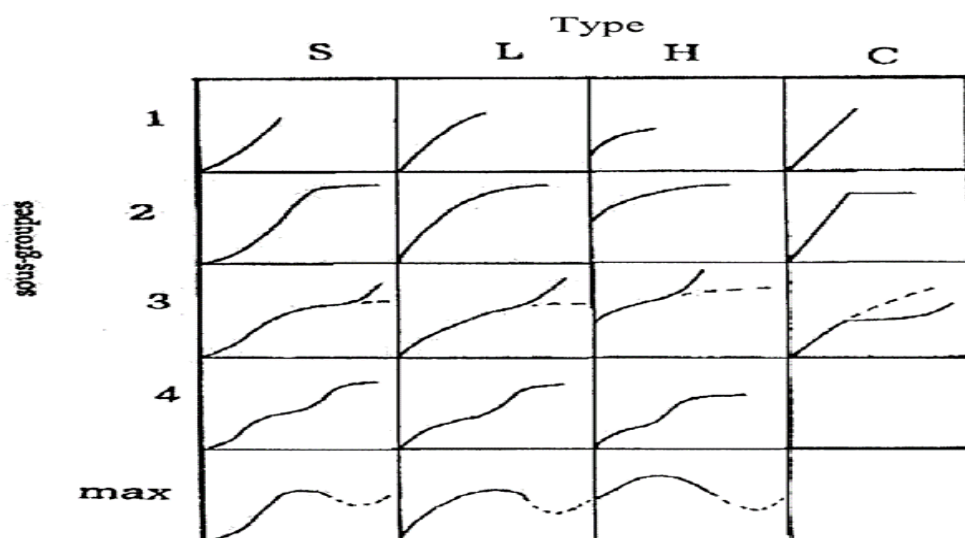


Figure I-5 : Classification des isothermes pour un adsorbat liquide selon Gilles et al [73].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### I-3-7 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration d'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [48]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. En revanche, celui du BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

#### a. Le modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé lorsque les conditions suivantes;

- L'espèce adsorbée est attachée à un seul site bien défini, l'adsorbant (adsorption localisée)
- 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 les sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules) [72], [76 -78].

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/l),

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

$K_L$  est une constante dépendant de la température qui décrit l'énergie d'adsorption. Cette constante de Langmuir donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus  $K_L$  est élevée plus l'affinité est forte.

$q_{max}$  est la quantité maximale pouvant être adsorbée en monocouche par unité de masse de solide (mg/g), et correspond donc à une occupation totale des sites d'adsorption.

La linéarisation de l'équation (2) donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad (3)$$

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### b. Le Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été introduite en (1926). Il est basé sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'absorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat. Il se présente sous la forme :

$$qe = Kf \cdot c^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (4)$$

- $K_F$  et  $n$  : constantes caractéristiques respectivement cinétiques et de l'efficacité d'adsorption d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.
- $C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de l'équation (4) donne :

$$\ln qe = \ln Kf + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln Ce \quad (5)$$

### c. Le Modèle de Temkin

L'isotherme Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche de couverture diminue linéairement avec la couverture en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison à la surface. L'isotherme Temkin est exprimé par la formule :

$$qe = \left(\frac{RT}{bt}\right) \cdot \ln(Kt \cdot Ce) \quad (6)$$

Ou sous la forme :

$$qe = B1 \ln Kt + B1 \ln Ce \quad (7)$$

Avec  $B_1 = RT/b_t$  (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et  $K_t$  ( $L \cdot g^{-1}$ ), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [79].

### I-3-8 Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière vers l'interface liquide-solide où se trouvent toutes les résistances de transfert. L'équation fondamental est celui qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à la différence entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .



## Chapitre I: Synthèse bibliographique

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont les suivants :

### I-3-8-1 Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (8)$$

Avec  $k_1$  la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [ $\text{min}^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  [ $\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$ ] et à l'équilibre [ $\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$ ], respectivement. L'intégration de l'équation (8) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_2 t \quad (9)$$

### I-3-8-2 Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression aussi très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre [80]. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Avec  $k_2$ , la constante de vitesse pour la cinétique du second ordre [ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption au temps  $t$  [ $\text{mg adsorbat} / \text{g adsorbant}$ ] et à l'équilibre [ $\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$ ], respectivement. L'intégration de l'équation (10) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} \quad (11)$$

### I-3-9 Facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peut influencer le processus d'adsorption et en particulier la cinétique de rétention d'une substance sur un support [81 - 82], parmi lesquels on distingue les paramètres suivants:

#### I-3-9-1 Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle pour la caractérisation des solides et des matériaux poreux, elle représente la surface totale par unité de masse (exprimée en  $\text{m}^2 /$

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

g). La quantité de substance adsorbée augmente avec l'augmentation de la surface absorbante, pour obtenir un fort effet d'adsorption, il est nécessaire que la surface adsorbante soit aussi grande que possible [83].

La surface spécifique comprend deux surfaces. Le premier est la surface interne ou microporeuse représentée par les parois des micropores; il peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La seconde est la surface externe (non microporeuse) qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Habituellement, la surface externe spécifique n'est qu'une partie surface minimale disponible pour l'adsorption [82].

### I-3-9-2 Porosité

La porosité est l'ensemble des vides (pores) dans un matériau solide, ces vides sont remplis de fluides (liquide ou gaz). La porosité est liée à la distribution de la taille des pores. Il reflète la structure interne des adsorbants microporeux [84]. Une structure poreuse peut être: -Fermé, lorsque les pores ne sont pas connectés entre eux, -ouvert, lorsque les pores sont interconnectés et forment des canaux très fins.

### I-3-9-3 Nature de l'adsorbat

La taille des molécules (ou masse molaire) de l'adsorbat peut grandement influencer le processus d'adsorption par leur disposition à la surface du matériau. On cite à titre d'exemple, la fixation sur un support et verticalement, d'acides et d'alcools à longue chaîne carbonée via leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un revêtement. Élevé (concentration élevée en substrat). Cela conduit à une forte liaison du substrat dans ces conditions.

Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est élevée, plus l'adsorption du composé est facile [85]. Selon la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". La solubilité joue un rôle important, car plus elle est élevée, plus l'adsorption est facile [86].

### I-3-9-4 Polarité

Pour qu'il y ait une bonne adsorption, il doit d'abord y avoir une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. En revanche, les solides non polaires adsorbent préférentiellement les substances non polaires [87].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### I-3-9-5 L'effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'absorption, car il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'absorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont obtenus au pH le plus bas. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [88]. De nombreux auteurs affirment que le pH du milieu à traiter influe sur l'adsorption des ions métalliques sur différents supports [89 - 90].

### I-3-9-6 L'effet de température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique dépendant du matériau adsorbant et de la nature des molécules adsorbées [91]. L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et donc son développement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la diminution de la température. Alors que la chimisorption est endothermique.

### I-3-10 Exemples d'applications industrielles de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Le phénomène d'adsorption des substances qui réagissent avec un catalyseur solide jouent généralement un rôle décisif en catalyse hétérogène, aussi bien en milieu gazeux qu'en solution.

#### I-3-10-1 Application de l'adsorption en phase gazeuse

L'adsorption en phase gazeuse se produit dans plusieurs applications telles que séchage à l'air ou au gaz, fractionnement d'hydrocarbures mixtes, récupération de solvants volatils (benzène, acétone, etc.). Dans ce cas, les adsorbants solides sont largement utilisés pour purifier le gaz de leurs impuretés. Il convient de mentionner en particulier l'application du charbon actif dans masques à gaz, suite aux travaux de (N. Zelinsky) [92], qui ont permis de sauver des milliers de vies humaines.

#### I-3-10-2 Application de l'adsorption en phase liquide

Applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. La plus préoccupation importante [93 - 95]:

- ✓ La décoloration des jus sucrés,
- ✓ L'épuration de divers produits pétroliers et graisses animales et légume,

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

- ✓ Traitement de l'eau (élimination des métaux lourds, des odeurs et des matières biologique),
- ✓ Dessiccation des produits biologiques industriels.

### I-4 Les adsorbants

#### I-4-1 Définition

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m<sup>2</sup>/g et jusqu'à ou plus de 1000 m<sup>2</sup>/g) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité [96]. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [97].

#### I-4-2 Les Type d'adsorbants

##### I-4-2-1 Adsorbant à faible Capacité

On peut citer la scorie, les cendres ainsi que les argiles, Ces solides ne sont pas régénérables [98], L'adsorbant le plus utilisé dans cette classe est l'argile [99].

##### I-4-2-2 Adsorbants à haute Capacités

Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses et autre solide. Tous ces adsorbants sont régénérables [98].

#### I-4-3 Principaux types d'adsorbants

L'absorption est un phénomène superficiel qui permet de connaître propriétés physiques des matériaux adsorbants tels que la porosité, la surface définie, la densité apparente et réelle. Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont :

##### I-4-3-1 Charbons actifs

Le charbon actif est préparé par pyrolyse d'une substance contenant du carbone, charbon de bois ou matière végétale, le charbon de bois est oxydé par la vapeur d'eau dans des

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

conditions contrôlées pour créer une petite structure poreuse (microporeuse). Il existe de nombreuses qualités de charbon actif, en fonction du précurseur et des conditions de traitement. On peut aussi trouver quelque chose appelé charbon actif "chimique", car il est activé à haute température. En présence d'agents desséchants chimiques, tels que l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc est un matériau absorbant hydrophobe d'une surface spécifique comprise entre 500 et 1500 m<sup>2</sup> / g, leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus couramment utilisés [100].

### I-4-3-2 Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

#### a. L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels qui revitalisent pour obtenir d'excellentes propriétés absorbantes.

#### b. La zéolithe

La zéolithe est un matériau absorbant à structure cristalline tridimensionnelle de silicate d'aluminium constitué de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>, de formule universelle (AlO<sub>2</sub>M, nSiO<sub>2</sub>) où M représente souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 types de zéolithes, différant par la valeur n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse constituée de cavités et de canaux qui leur confèrent des propriétés absorbantes et se trouvent sous forme de poudre, granulaire ou extrudé. La surface marquée ne dépasse pas 900 m<sup>2</sup> / g, mais elle montre une bonne sélectivité [101].

#### c. L'alumine activée

L'aluminate activé est obtenu par analyse thermique clignotante du tri-hydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub>, ce qui donne un produit de formule approximative Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 H<sub>2</sub>O, Et la structure poreuse résultant du départ des molécules d'eau. La surface des pores est recouverte de groupes Al-OH et l'absorption est préférée par liaison hydrogène Les aluminates activés sont des adsorbants amorphes, modérément polaires et absorbant l'eau. Sa surface spécifique est de 300 m<sup>2</sup> / g [102].

#### d. Le gel de silice

La préparation du gel de silice se fait par Si(OH)<sub>4</sub> en phase aqueuse, et obtenue par acidification de silicate de sodium, ou à partir d'une solution de silice. Les groupes Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gel de silice: microporeux,

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

complètement hydrophile et multi-poreux, polyvalent et varie en taille de pore comme son nom l'indique. Leur surface spécifique peut aller de 300 à 800 m<sup>2</sup>/g [103].

### e. Adsorbants à base de polymère

La majorité de ces produits sont en cours de développement et vous possédez actuellement Très spécifique et peu d'applications. Le plus utilisé est le copolymère de Styrène et divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes liées entre elles Ponts divinylbenzène, qui confèrent une porosité entre les chaînes à la structure.

Les propriétés importantes de ces adsorbants sont qu'ils sont hautement hydrophobes, ces produits peuvent être utilisés tels quels ou soumis à une carbonatation. Ensuite, nous l'obtenons les adsorbants sont proches du charbon actif. Si le polymère précurseur était préparé en fibres, il pourrait être filé et vous obtenez des tissus à partir de charbon actif.

Le diamètre des fibres est de 10 microns et le temps de transfert est important plus rapide que tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut l'atteindre tissus de charbon actif 2000 m<sup>2</sup>/g [104].

### I-4-4 Critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères, notamment les plus importants sont:

- ✓ Capacité d'adsorption élevée,
- ✓ Haute efficacité,
- ✓ Haute sélectivité,
- ✓ Résistance physique,
- ✓ Inertie chimique,
- ✓ Capacité à se régénérer facilement,
- ✓ Prix bas [105].

### I-4-5 Principaux adsorbants industriels

Certains adsorbants sont assez courants même à l'échelle industrielle et en tant que à titre d'illustration, nous pouvons citer:

Les Charbons actifs à base de carbone: préparés à haute température, utilisés pour la régénération des solvants, la purification du CO<sub>2</sub> et des gaz industriels [106].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$ ): l'alumine est produite par déshydratation thermique partielle de certaines alumines naturelles (bauxite) [107].

Gel de silice ( $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ): un gel de silice est obtenu en neutralisant une solution de silicate de sodium avec un acide minéral dilué. Le produit final est présent sous forme de grains translucides.

Tamis moléculaire: préparé par traitement thermique d'aluminosilicates sodium ou calcium, qui ont une structure cristalline et sont caractérisés par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores [108].

### I-4-6 Elimination des polluants par adsorption sur des supports naturels

#### I-4-6-1 La sciure de bois

Les résidus de coupe et de transformation du bois représentent l'un des principales biomasses étudiées pour l'adsorption des métaux. Sciure naturelle ou traités chimiquement à partir de différentes espèces d'arbres ont été étudiés pour l'élimination de divers métaux en solution dont le cuivre, le cadmium, le plomb, nickel, chrome (Cr III et Cr VI), mercure et zinc [109].

Une fois adsorbés sur les plantes, les métaux peuvent être concentrés et récupéré par désorption en milieu acide avec régénération des adsorbants (procédé comparable à celui de l'utilisation de résines échangeuses d'ions) [110] ou récupéré des cendres de la combustion des plantes [111]. La solution concentrée de métaux obtenue lors de la désorption en milieu acide peut être soit recyclé dans l'industrie métallurgique, ou bien mis au rebut en tant que matériau dangereux.

Dans cette étude, nous avons voulu apporter notre contribution à l'élimination du plomb et chrome (VI) par adsorption sur sciure de pin.

Par exemple, sciure de bois, sciure de cacahuète, sciure de carapace des grains de moringa, et sciure de noyau d'olive, etc.

#### I-4-6-2 Composition chimique du bois

Le bois est principalement composé de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. À ceux-là trois constituants, sont ajoutés des substances extractibles de nature organique et substances minérales (cendres) [112].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables [113 - 114], la cellulose étant plus ou moins résistant selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liés à la lignine sous forme de complexe ligno-cellulosique avec difficulté accessible aux micro-organismes [113]. L'intérêt de ces composés est qu'il peut jouer un rôle à la fois dans la résistance mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants.

### I-4-6-2-1 Cellulose

La cellulose est un glucide. Il constitue le plus abondant sur terre. C'est un polymère de glucose, de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ( $n$  entre 200 et 14000) et le principal constituant des végétaux, en particulier de membrane cellulaire. Il garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Les molécules de cellulose ne sont pas libres mais associées les unes aux autres par des liaisons hydrogène inter-caténaire pour former des "microfibrilles" extrêmement résistantes qui protègent la cellule.

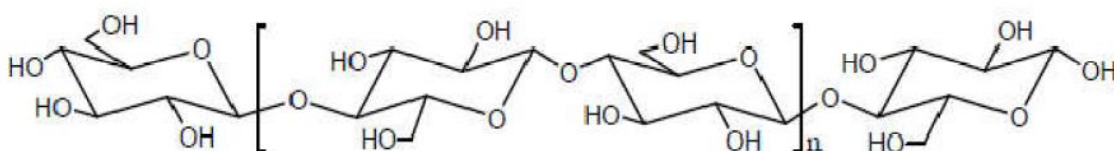


Figure I-6 : Formule chimique de la cellulose.

Dans le bois, les chaînes moléculaires de la cellulose s'associent entre elles par liaisons hydrogène intra et intermoléculaires (Figure I-7) et forment des faisceaux appelés microfibrilles. Ces microfibrilles ont des zones et des zones cristallines amorphes. Le degré de cristallinité de la cellulose de bois est compris entre 60 et 70%.

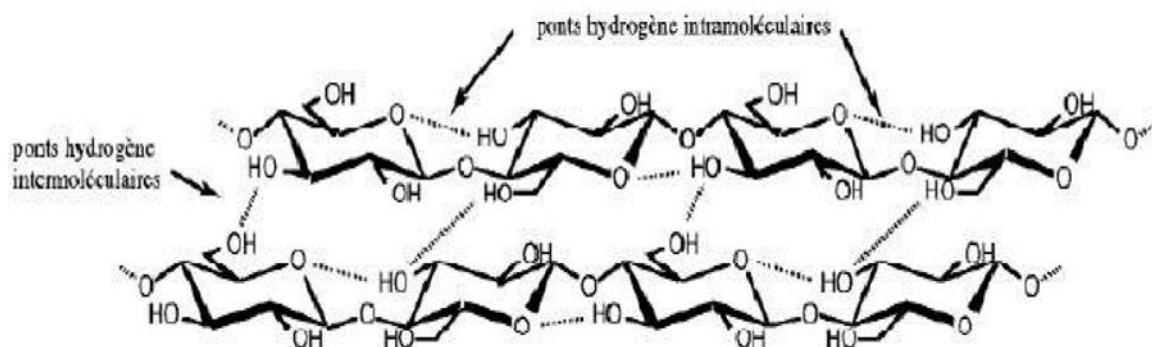


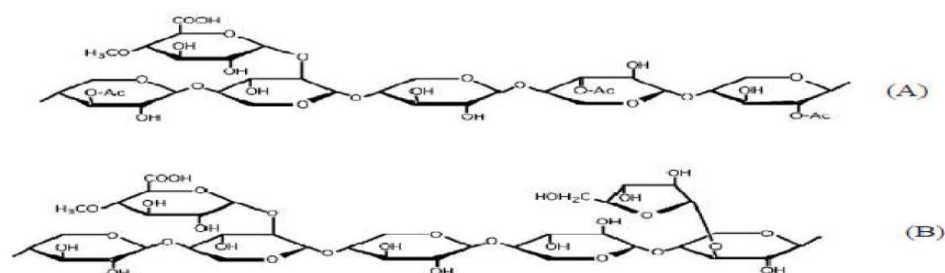
Figure I-7 : Ponds hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose [115].



## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### I-4-6-2-2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée d'unités xylose, galactose ou glucose et mannose (**Figure I-8**). Nature et la proportion d'hémicelluloses varie considérablement selon les espèces. La structure chimique des hémicelluloses est similaire à celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe très diversifiée de polymères et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire.



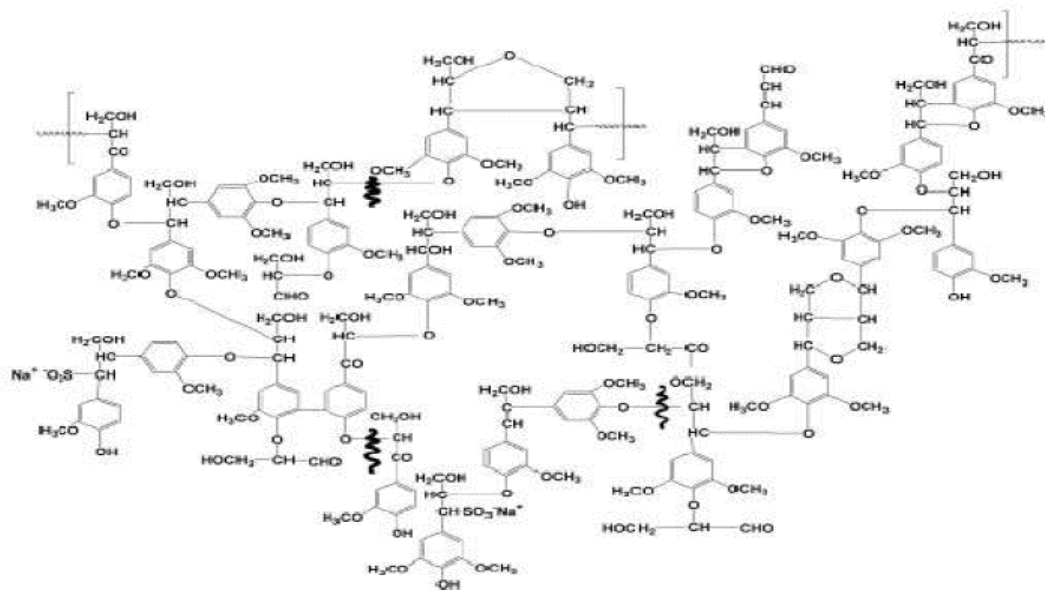
**Figure I-8** : Structure chimique partielle de deux hémicelluloses [115].

### I-4-6-2-3 Lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle donne des cellules plantées leur rigidité. La structure de ce composé est partiellement montrée sur la figure (**I-9**). Ce biopolymère se compose principalement d'un groupe de substances les produits chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de quantité, c'est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les plantes. Cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse végétale totale. Grâce à ses groupes fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénol, acides, cétones), la lignine joue un rôle important dans les mécanismes d'absorption de les biosorbants.

La lignine est également isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisé comme biosorbant. C'est le cas de la lignine extraite de la bagasse [116] dont la capacité d'adsorption du plomb et du cadmium est de 0,519 et 0,338 mmol.g<sup>-1</sup> respectivement. Mohan et al [117] ont obtenu des capacités d'adsorption respectivement 1,37 et 1,22 mmol.g<sup>-1</sup> par rapport au cuivre et au cadmium pour une lignine préparée à parti 3 2r3 d'un extrait de pulpe d'eucalyptus.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique



**Figure I-9 :** Structure partielle de la lignine [117].

Au-delà de ces composés, il existe d'autres éléments actifs susceptibles de jouer un rôle favorable à l'absorption des polluants, tels que les tanins et les pectines.

### **I-4-6-2-4 Les tanins**

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcooliques du glucose par l'acide acide gallique (acide 3,4,5 trihydroxybenzoïque) et polyphénoliques. à la perfection soluble dans l'eau. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Ils n'ont pas de structure chimique précise, mais contiennent toujours des groupes phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants. L'efficacité des sous-produits dérivés du bois pour l'adsorption est déterminée par sa teneur en tanin et en lignine.

En effet, les groupements polyphénoliques de tanins constituent un très actif dans les processus d'absorption de sous-produits issus de l'industrie du bois en ce qui concerne les métaux lourds [118].

### **I-4-6-2-5 Les cendres**

Ce sont les résidus minéraux obtenus après combustion du bois à haute température. Ils représentent généralement moins de 1% de la masse sèche de bois en zone tempérée, ce pourcentage étant souvent plus élevé en zone tropicale [119].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

Les résidus de coupe et de transformation du bois représentent l'un des principales biomasses étudiées pour l'adsorption des métaux. Pour cela notre étude travail expérimental axé sur un matériau largement disponible, la sciure de bois tester sa capacité à retenir le plomb et le chrome VI en milieu aqueux synthétique.

### **I-4-7 Le charbon actif**

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques  $\mu\text{m}$  de dimension, soit sous forme de grain. Il possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact [120].

#### **I-4-7-1 Les caractéristiques de charbon actif**

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation, etc.), Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agriculture sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [121].

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [122], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

#### **I-4-7-2 Les différentes formes du charbon actif**

Plus de 100 types de charbons actifs pour toutes vos applications.




Nous mentionnons trois types célèbres :

- ✓ Charbon actif en poudre (CAP).

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

- ✓ Charbon actif granulé (CAG).
- ✓ Le charbon actif extrud (CAE).

**Tableau I-3** : Les différents types de charbon actif [123].

<b>Charbon actif en poudre (CAP)</b>	<b>Charbon actif granulé (CAG)</b>	<b>Le charbon actif extrudé (CAE)</b>
<p>-des particules avec une taille de moins de 0,18 mm. - est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux. -est 2 à 3 fois moins cher que le (CAG).</p> 	<p>-des particules de forme irrégulière de taille allant de 0,2 mm à 5 mm. -utiliser pour des applications en phases liquide (le traitement des eaux) et gazeuse. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée, avec une grande capacité d'adsorption.</p> 	<p>-De forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. -est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, et de sa faible teneur en poussière.</p> 

### I-4-7-3 Fabrication du charbon actif

Les déchets solides (composé organique) sont utilisés comme matière première pour production de charbon actif après carbonisation et activation.

#### I-4-7-3-1 Carbonisation

Carbonisation et décomposition thermique de matière organique sous vide ou en atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000 ° C pendant 5 à 6 heures [124]. L'objectif est d'éliminer la matière organique volatile piégée dans le squelette de carbone. La carbonisation a généralement lieu à une vitesse qui minimise contact entre les

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

produits carbonisés et les produits volatils. Les produits obtenus après la carbonisation n'ont pas une forte capacité d'adsorption car leur structure poreuse est limitée (surface spécifique 10 m<sup>2</sup>/g) [125].

### **I-4-7-3-2 Activation**

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et dans une certaine mesure, pour agrandir les pores créés pendant le processus de pyrolyse. La nature du matériau le point de départ ainsi que les conditions de prépyrolyse déterminent la structure et la longueur des pores. L'activation surprime les structures de carbone désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques avec agents activateurs. Il existe deux méthodes d'activation, activation physique et activation chimique [126].

#### **I-4-7-3-2-1 Activation physique**

Se compose d'une oxydation à haute température (750 - 1000 ° C) du carbone par agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet à basse température la cinétique l'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution homogène de la taille des pores dans tout le volume du matériau. Lorsque la température augmente, la vitesse de réaction augmente plus rapide que la diffusion de gaz oxydant. Le processus est donc limité par le transport gaz oxydant à l'intérieur du matériau, ce qui entraîne une perte d'homogénéité de la porosité [124].

#### **I-4-7-3-2-2 Activation chimique**

Est un procédé alternatif qui implique un agent chimique tel que H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> favorisant la déshydratation, suivie d'une réorganisation structurale à des températures inférieures à celles du processus ci-dessous. La carbonisation et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation, Plus ce dernier, plus le diamètre des pores est grand [124].

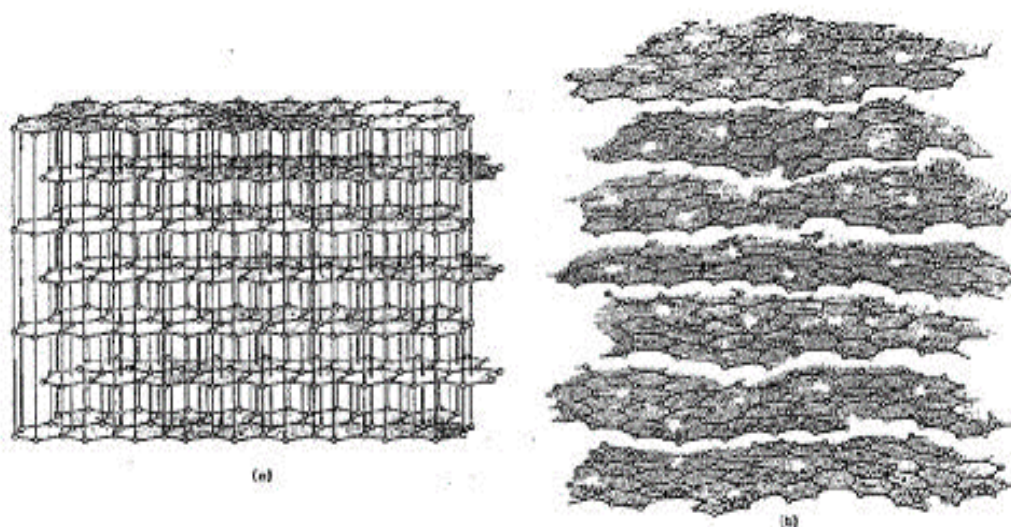
Dans le processus d'activation chimique, le taux d'imprégnation, c'est-à-dire le rapport de la masse de l'agent d'activation par rapport à celle de la matière première sèche est l'une des variables ayant un effet majeur sur les caractéristiques du charbon actif produit. Produits chimiques utilisés sont des agents déshydratants qui pénètrent dans la structure du charbon

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

pour générer de minuscules pores. Parallèlement à leur influence sur le développement de porosité, ces agents activant augmentent la surface spécifique du charbon [126].

### I-4-7-4 Structure du charbon actif

La structure du charbon de bois peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans formés par des polycycles aromatiques (également appelés feuilles de graphène). L'espace libre entre ces feuilles constitue la porosité du carbone [127].



**Figure I-10 :** Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la Structure "graphitique" d'un charbon actif [128].

La structure d'un carbone est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est responsable de sa surface spécifique. Ces propriétés sont principalement développées lors de la phase d'activation du charbon actif. La distribution de Taille des pores très variée, incluant les deux micropores (diamètre  $\text{Øp} < 2 \text{ nm}$ ), mésopores ( $2 < \text{Øp} < 50 \text{ nm}$ ) et macropores ( $\text{Øp} > 50 \text{ nm}$ ), uniquement micropores et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption du charbon actif. Les micropores et les mésopores sont produits par des brûlures de moins de 50%, au-delà de ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des micropores et des mésopores [127].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### I-4-7-5 Propriété chimique

#### I-4-7-5-1 Composition global du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément principalement du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont également présents et influencent fortement les propriétés d'adsorption des charbons.

#### I-4-7-5-2 Fonctions de surface du charbon actif

L'hétérogénéité chimique de charbon actif est donc principalement associé aux différentes fonctions de surface, notamment la groupes oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique [127].

#### I-4-7-5-3 Caractère acide d'un charbon actif

Une charge négative à la surface du charbon de bois résulte de la présence de carboxylique (Ar-COOH), phénolique (Ar-OH), carbonyles (Ar-C = O), Ces fonctions confèrent au charbon un caractère acide et propriétés hydrophiles. Les groupes carboxyliques et lactoniques ont tendance à se polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [129].

#### I-4-7-5-4 Caractère basique d'un charbon actif

Pour certains charbons, la surface se charge positivement dans un environnement acide pour des raisons encore incertaines. Quelques auteurs associer ce phénomène à la présence de régions riches en électrons  $\pi$  de cycles aromatiques couches de graphène, d'autres en présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis dans acceptant les protons. Selon d'autres auteurs, il semblerait que le caractère fondamental de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène à la surface formant alors un peroxyde ( $H_2O_2$ ). Les peroxydes de surface constituent ainsi des sites actifs basiques [129].

# Chapitre I: Synthèse bibliographique

## I-5 Alginate

### I-5-1 Historique

Les premières expériences d'extraction d'alginate d'algues brunes ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du XIXe siècle. En (1883), il découvrit une substance aux nombreuses propriétés intéressantes, qu'il a appelée "algin". Son brevet explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité avec une solution acide [130]. Plus tard, en (1886), il l'a identifié comme acide et l'a renommé acide alginique. Il en a conçu certaines applications industrielles, notamment dans le secteur alimentaire pour épaissir et solutions de gel: soupes, gelées, etc. Ce n'est que dans les années (1930) que la première structure de l'acide alginique a été proposée par Nelson [131].

Production industrielle d'alginate puis développée aux Etats-Unis USA dans les années (1930). La Seconde Guerre mondiale a grandement favorisé le développement et l'utilisation d'alginate dans divers domaines. Aujourd'hui, l'alginate est reconnu comme l'un des polymères les plus diversifiés pour son exploitation industrielle [132]. Ce polysaccharide est utilisé dans l'industrie alimentaire et l'industrie pharmaceutique car elle possède de nombreuses propriétés intéressantes: épaississant, stabilisant, gélifiant.

### I-5-2 Source de l'alginate

L'alginate naturel est produit presque exclusivement par les algues brunes de l'espèce Laminaires, Macrocystis, Fucus, Phaeophyceae, Ascophyllum, Ecklonie, Nereocystis, Durvillia, Chnoospora, Cystoseira et Turbinaria. Ceux-ci sont rassemblés en quelques les eaux les plus froides et les plus claires du monde: les mers arctiques au large des côtes Norvégien et canadien et dans l'Atlantique Nord principalement: aux États-Unis, à Grande Bretagne, France et Norvège. Cependant, certaines bactéries comme Azotobacter vinelandii et plusieurs espèces de Pseudomonas sont susceptibles de produire de l'alginate par procédés de fermentation microbienne suivis de polymérisation [133].

L'extraction de l'alginate à partir d'algues est basée sur la solubilité dans l'eau de ce polymère. L'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que le sodium  $\text{Na}^+$  ou le potassium  $\text{K}^+$  sont solubles. Ainsi, les changements de pH permettent sa purification et séparation des autres composants. Les principales étapes du processus d'extraction d'alginate sont:



## Chapitre I: Synthèse bibliographique

**a. Prétraitement:** les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de manière à éliminer les impuretés éventuelles. Les algues sont ensuite séchées et finement écrasées.

**b. Purification:** la poudre d'algues est traitée avec une solution acide diluée, capable pour dissoudre les sucres autres que l'alginate.

**c. Extraction:** l'acide alginique est redissous dans une solution légèrement basique de  $\text{NaHCO}_3$  sous forme d'alginate de sodium alors que les protéines encore présentes dans solution sont hydrolysées.

**d. Récupération:** la solution est ensuite filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate, il est insoluble dans ce solvant contrairement aux acides les amines de protéines préalablement hydrolysées.

### I-5-3 Composition chimique de l'alginate

L'acide alginique est un polymère linéaire naturel de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques: acide  $\beta$ -D-mannuronique et acide  $\alpha$ -L-guluronique [134]. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons les glycosides du type  $\beta$ - (1-4). Il est important de noter que la proportion d'acide L'acide mannuronique (Man A) et l'acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide l'alginate contient une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelé G et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre eux, appelé bloc MG ou GM (Figure I-11).

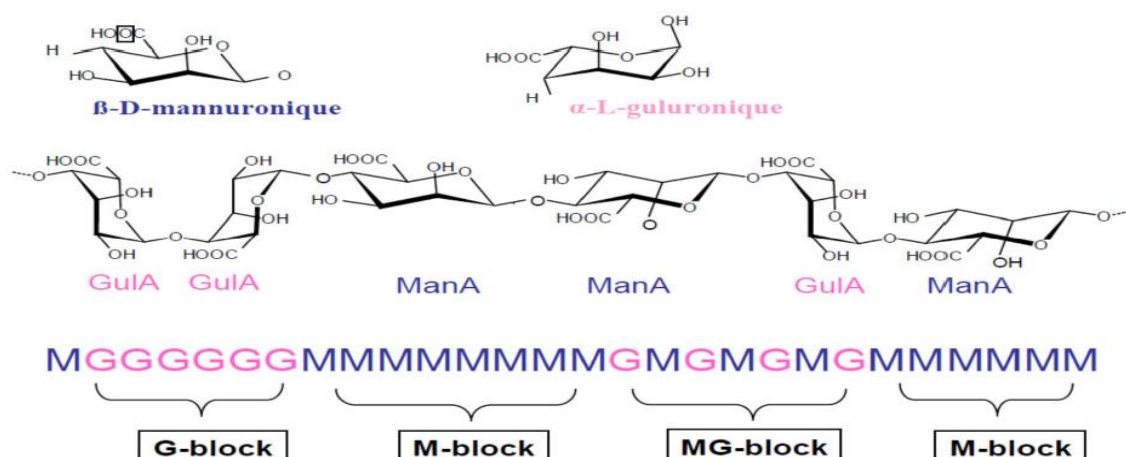


Figure I-11 : Présentation d'une structure d'alginate.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### I-5-4 Applications industrielles des alginates

La production industrielle actuelle d'alginate est d'environ 30 000 tonnes par an, soit un peu moins de 10% du volume total disponible d'algues naturelles chaque année. Si l'on ajoute à cela la possibilité de cultiver ces algues ou même de les produire par fermentation, alors les ressources pour une production industrielle d'alginates sont considérables. Le coût des alginates peut être très différent selon la qualité de celui-ci. L'alginate non purifié, utilisé à des fins techniques, a un coût d'environ 1 \$ / kg. Les grades plus techniques - purifiés et obtenus par fermentation microbienne - coûtent environ 20 \$ / kg (grades purs pour les applications galéniques).

L'alginate à grande échelle trouve des applications principalement dans l'industrie alimentaire, où environ la moitié de la production y est traitée. Ses propriétés colloïdales uniques le rendent approprié pour une utilisation comme épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc... [135], Certains alginates de haute qualité peuvent être utilisés dans le domaine pharmaceutique (**Tableau I-4**). L'une des applications les plus intéressantes est la préparation de capsules d'alginate qui agissent comme pancréas de remplacement en diffusant des cellules productrices d'insuline dans le corps du patient dans le traitement du diabète [136], Il existe de nombreuses autres applications, telles que les matériaux d'empreinte dentaire, la préservation des racines des arbres avant la plantation, la protection des fruits frais, etc.

**Tableau I-4 : Quelques utilisations des alginates [136].**

<b>Application</b>	<b>Rôle de l'Alginate</b>
<b>Agroalimentaire</b>	Agent texturant (épaississant ou gélifiant)
<b>Travail du papier</b>	Amélioration de l'uniformité de surface
<b>Production de céramiques</b>	Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant
<b>Pharmaceutique et biotechnologies</b>	Immobilisation de cellules, diffusion contrôlée de principes actifs, dermatologie et guérison des plaies, empreintes dentaires
<b>Crémage du latex</b>	Concentration du latex naturel durant son extraction
<b>Impression des textiles</b>	Fixation, homogénéité de l'impression, bons contrastes et couleurs des motifs imprimés

## **Chapitre I: Synthèse bibliographique**

### **I-5-5 Matériaux composites**

Matériaux comprenant ou mélangeant différents types d'adsorbants sont conçus pour compenser ou combiner les propriétés spécifiques d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. Encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère permet la combinaison d'adsorbants. Les billes résultant de cette combinaison peut présenter des sites d'adsorption efficace contre les substances ciblées dans la solution. De polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, il existe les polysaccharides naturels, y compris l'alginate, le chitosan, l'agarose, glucides [137] ou cellulose. Polymères synthétiques tels que le polystyrène [138] Ou polyacrylique ont également été utilisés. Le choix du polymère et méthode de formation des liens entre les chaînes, influence directement les propriétés finales du gel: porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement [139 – 141].

### **I-5-6 Méthodes d'encapsulation et de préparation des billes**

En pratique, la gélification des alginate peut être réalisée selon deux les technologies:

#### **I-5-6-1 La gélification par diffusion**

Le produit contenant l'alginate en solution est plongé dans un bain contenant les ions calcium. Un film gélifié se forme alors instantanément sur la surface permettant de figer la forme qui reste cependant très fragile puisque la structure interne n'est pas assurée. Cependant, ce film reste perméable aux ions calcium qui peuvent diffuser vers le centre. Si le temps d'immersion est suffisant. Ce processus n'est utilisé que pour les formes de taille assez petite et permet la gélification dans un temps raisonnable.

#### **I-5-6-2 La gélification dans la masse**

Ce procédé nécessite l'utilisation d'un réactif de réticulation capable de créer progressivement sur toute la masse des zones de jonction de manière à obtenir un gel homogène. Étant donné que le gel ne doit se former qu'après la mise en forme, il est important que le l'agent de réticulation ne réagit pas trop rapidement; c'est pourquoi nous intégrons dans les solutions sels retardateurs d'alginate [142]. L'agent de réticulation le plus utilisé est le sulfate de sodium que le sel retardateur n'est autre que le sulfate de calcium.

La synthèse par extrusion [143] consiste à introduire une solution de sel d'alginate ou l'alginate contenant le matériau encapsulé goutte à goutte à l'aide d'une seringue ou pointe de

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

pipette à travers une pompe péristaltique dans une solution contenant la réticulation. La réaction rapide entre l'alginate et l'agent de réticulation en surface permet la forme sphérique de la goutte dans la solution. Le volume de la goutte se gélifie alors lorsque l'agent de réticulation diffuse à travers la surface du cordon en cours de formation.

La gélification d'un aérosol [144] est basée sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées à un bain contenant l'agent de réticulation pour fixer leur forme et leur taille.

L'émulsion [145] fournit une méthode basée sur la réticulation d'alginate dans d'une émulsion. Une solution d'alginate lié et de calcium ( $\text{CaCO}_3$  par exemple) est émulsionnée dans une huile. Le pH est ensuite abaissé pour libérer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui ne gélifient gouttes d'alginate. La méthode d'émulsion permet une production massive mais une distribution de taille moins homogène.

### I-5-7 Adsorption de polluant sur billes composites d'alginate

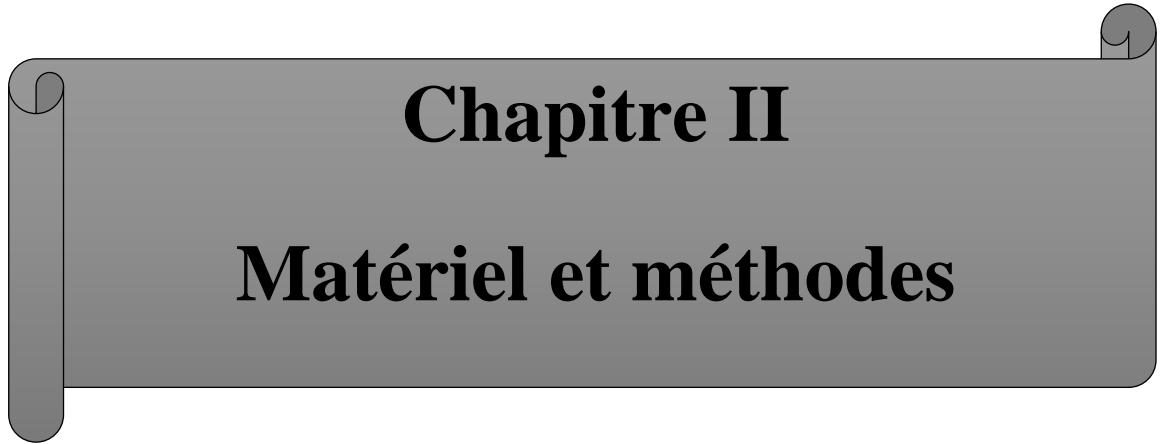
Ces dernières années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec polymères en particulier avec des alginates, pour une application dans le domaine de traitement de l'eau. Parmi ces matériaux encapsulés, on retrouve la biomasse algues. Ces matériaux ont une capacité importante à fixer les polluants inorganiques et organique, en particulier les éléments métalliques qui existent sous la forme cationique. Par exemple, des billes d'immobilisation de *C. Vulgaris* avec l'alginate [146] ont été utilisées efficacement pour éliminer le nickel d'une solution aqueuse. Des billes similaires ont été utilisées dans une colonne de lit fixé pour l'adsorption du cuivre [147]. Autres exemples d'utilisations d'alginate pour l'encapsulation de la biomasse sont proposés pour l'adsorption des polluants. De résidus de production agricole tels que déchets de raisin [148], les résidus de carottes [149] peuvent également être encapsulés pour former adsorbants métalliques.

Parmi les matériaux encapsulés avec l'alginate: la kaolinite ou la bentonite [150], Charbon actif - ligands magnétiques [143] ...

### I-5-8 Conclusion

## **Chapitre I: Synthèse bibliographique**

Les données de la littérature montrent que différents types d'adsorbants et de matériaux d'origines différentes peuvent être encapsulés dans des alginates pour éliminer les éléments métalliques toxiques et les composés organiques. L'objectif de ce travail est de mieux comprendre le travail d'un matériau composite constitué de buveurs stimulants et d'alginates pour éliminer le phénol et le vert de malachite des solutions aqueuses synthétiques.



## Chapitre II : Matériel et méthodes

### II-1 Introduction

Dans ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale d'adsorption sur des supports naturels de polluants contenus dans l'eau tels que le phénol et les colorants. Comme mentionné précédemment, une description des différentes méthodes d'analyse utilisées seront présentées dans le travail expérimental.

Deux familles de matériaux le charbon actif et biocomposite charbon actif /alginate ont été élaborées dans cette étude en vue de leur utilisation comme absorbant pour la dépollution de l'eau. Il existe des différences significatives en termes de propriétés de texture et de structure du matériau obtenu en fonction des familles en termes de structure poreuse, de surfaces spécifiques. Ces paramètres sont susceptibles de jouer un rôle important sur la capacité des matériaux à assurer l'adsorption vis-à-vis des polluants organiques.

Dans cette partie, l'objectif recherché est de tester les différents matériaux sur la molécule de phénol et vert malachite retenue comme des pollutions modèle.

### II-2 L'Objectifs du travail

L'objectif recherché à travers ce travail est d'étudier l'effet du charbon actif et bille d'alginate/charbon actif dans le traitement des eaux polluées, en plus d'étudier les facteurs qui affectent le processus de photodégradation, pour se faire nous avons procédé par :

- ✓ La collecte de la biomasse (carapaces des grains de moringa).
- ✓ Préparation de la biomasse (broyage, tamisage, nettoyage, séchage ...).
- ✓ L'activation chimique et physique de la biomasse.
- ✓ Préparation des billes d'alginate et des billes de composite (Alginate/charbon actif).
- ✓ Préparation Les solutions que nous voulons étudier (phénol et verte malachite).
- ✓ Et en fin, nous avons réalisé une étude d'effet sur un polluant.

Ce travail expérimental a été réalisé au niveau du laboratoire pédagogique de Génie des procédés 1 de l'Université de Ghardaïa (Algérie).

La méthodologie du présent travail est décrite dans l'organigramme suivant (**Figure II-1**) :

## Chapitre II : Matériel et méthodes

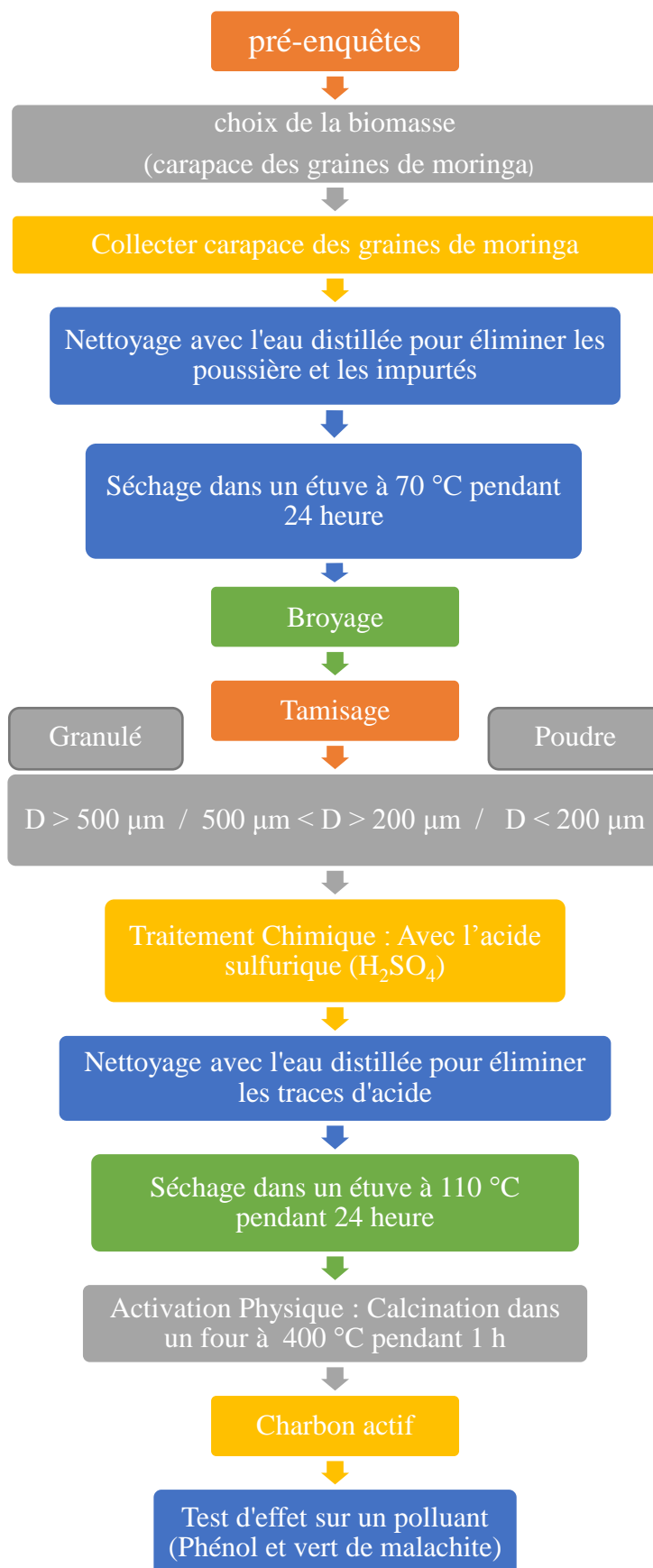


Figure II-1 : Organigramme descriptif de la méthodologie de travail.



## Chapitre II : Matériel et méthodes

### II-3 Matériel et produits utilisés

#### II-3-1 Appareillage

- a) Balance.
- b) Four à moufle.
- c) Etuve thermostatée.
- d) Centrifugeuse.
- e) Chauffage à reflux
- f) pH mètre.
- g) Agitateur magnétique chauffant.
- h) Spectrophotomètre UV-Visible.
- i) UV chambre.
- j) Tamis vibreur électrique.

#### II-3-2 Produits utilisés

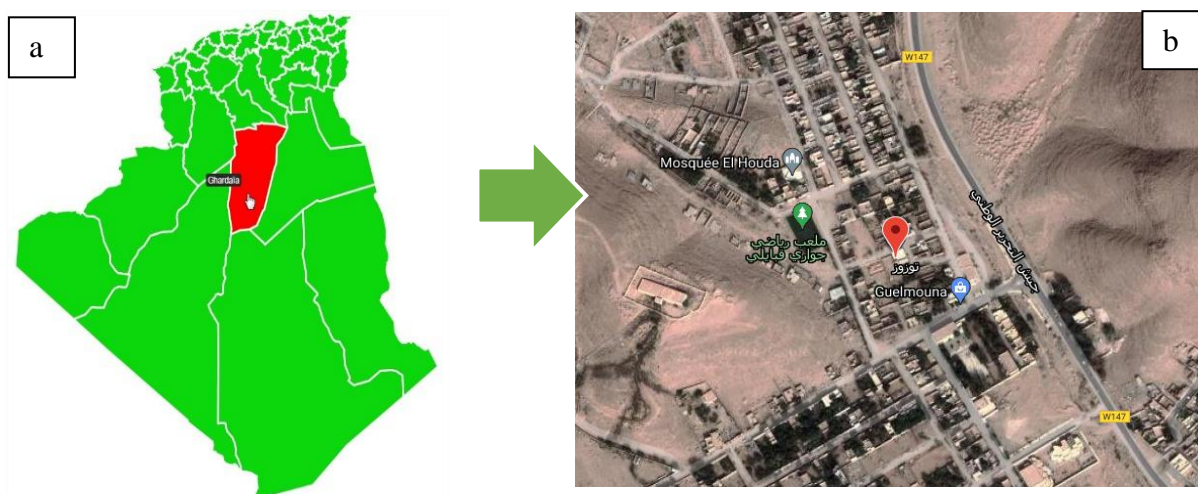
- a) Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (pureté 98 %, densité 1,83 et de masse molaire 98,079 g /mol, sigma Aldrich).
- b) Eau distillée.
- c) Phénol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ) (masse molaire 94.11 g /mol, sigma Aldrich).
- d) Vert malachite ( $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_{12}$ ) utilisé dans ce travail a été fourni par Biochem chemopharma, 364, 911  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , soluble dans l'eau.
- e) Alginate de sodium ( $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$ ) a été fourni par sigma Aldrich
- f) Chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) (sigma Aldrich).
- g) Solution HCl (0.1N) (sigma Aldrich)
- h) Solution NaOH (0.1N) (pureté 97%, et de masse molaire 40g/mol, Biochem chemopharma, 98%).
- i) Solution NaCl (0.1N) (masse molaire 58.44 g /mol, sigma Aldrich).

## Chapitre II : Matériel et méthodes

### II-4 Collecte du matériel végétal

Après une enquête auprès des fermes privées de la région de Ghardaïa, nous avons choisi d'étudier la sciure de carapace des grains de moringa compte tenu de la disponibilité de ce déchet de bois souvent jeté dans les fermes après la récupération des grains.

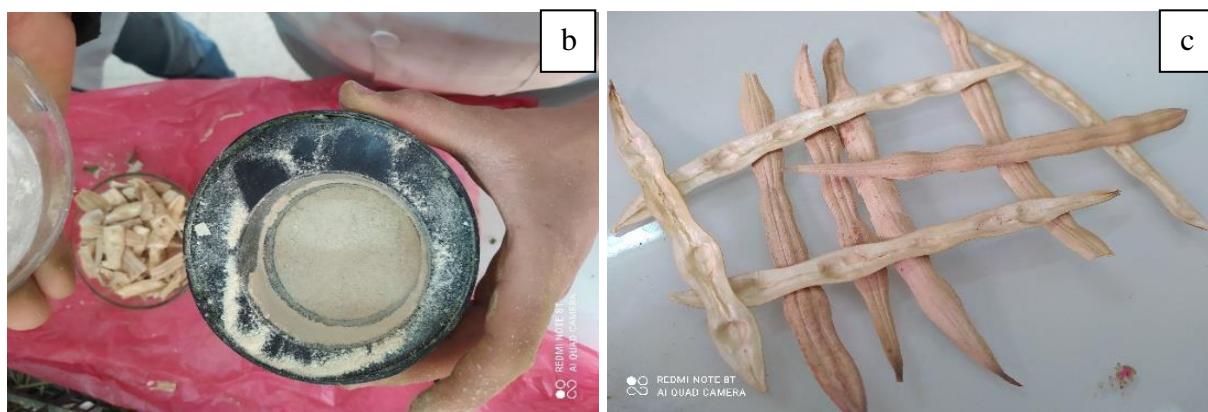
Les travaux de la présente mémoire ont été effectués sur d'échantillon de carapace des grains de moringa collectées au mois février (2021) dans la région de Tozouz, Les échantillons récoltés à la main et au hasard. (**Figure II-2 et Figure II-3**).



**Figure II-2** : Carte géographique de la zone d'étude a) La wilaya de Ghardaïa b) La région de Tozouz (Google map, 2021).



## Chapitre II : Matériel et méthodes



**Figure II-3 :** Photographies des échantillons a) Arbre de moringa b) Carapace des grains de moringa b) Poudre de carapace de moringa.

### II-5 Préparation des adsorbants

Les matériaux adsorbants utilisés dans cette étude sont la sciure de carapace des grains de Morinaga, récupérée dans sa forme brute, charbon active de carapace de Morinaga et des billes composées soit d'alginate seul ou de charbon encapsulé dans d'alginate de sodium.

#### II-5-1 Présentation sur moringa

La plante Moringa Oléifera est potentiellement l'une des plantes les plus utiles et les plus polyvalentes de la planète. Il a été vénéré pendant des millénaires comme un arbre miracle où il était prisé dans les civilisations romaine, grecque et égyptienne pour ses propriétés curatives et cosmétiques. Ce chapitre traite des généralités sur la plante Moringa Oléifera et ses gousses.

Moringa Oléifera est originaire des régions d'Agra et d'Oudh, au nord-est de l'Inde, au sud de la chaîne de Montagne himalayenne [151]. Cette plante est connu dans 82 pays sous 210 noms différents [152], en Inde par exemple, il est l'arbre miracle et en anglais il est connu comme Raifort (dérivé du goût d'un condiment préparé à partir de ces racines), ou aussi appelé arbre à baguettes (découlant de la forme de ces cosses) ou bien Neverdie (qui ne meurt jamais). Au Soudan, il est connu sous le nom de Shagara al Rauwaq qui signifie l'arbre purificateur [153].

**Tableau II-1 :** La classification systématique de la plante Moringa Oléifera [154].

<b>Règne</b>	<b>Planta</b>
<b>Sous- règne</b>	Tracheobionta

## Chapitre II : Matériel et méthodes

<b>Division</b>	Magnoliophyta
<b>Classe</b>	Magnoliopsida
<b>Sous-classe</b>	Dilleniidae
<b>Ordre</b>	Capparales
<b>Famille</b>	Moringaceae
<b>Genre</b>	Moringa
<b>Espèce</b>	Moringa oléifera

### II-5-1-1- Distribution géographique



**Figure II-4** : La distribution de la plante Moringa Oléifera dans le monde [155].

### II-5-2 Préparation de sciure (carapace des grains de moringa)

Les carapaces des grains de moringa sont séchées à l'air libre et à l'abri du soleil (température ambiante) dans un endroit sec et ventilé, elles sont ensuite broyées à l'aide d'un broyeur électrique. La poudre obtenue a été ensuite conservée dans des bocaux en verre à l'abri de la lumière pour éviter toute détérioration de l'échantillon. Ces poudres sont ensuite conservées, en vue de procéder aux différentes manipulations.



## Chapitre II : Matériel et méthodes



**Figure II-5** : Sciure de carapace des grains de moringa à l'état natif.

Après le broyage, il est nécessaire de tamiser cet échantillon prélevé car il s'agit d'un mélange de sciure de carapace des grains de moringa et de copeaux granulaires d'où un tamisage préliminaire était nécessaire pour éliminer les grosses particules. Pour la préparation de la sciure de carapace des grains de moringa, nous avons opté pour un traitement physique, sur la base de données bibliographique [156 - 157].

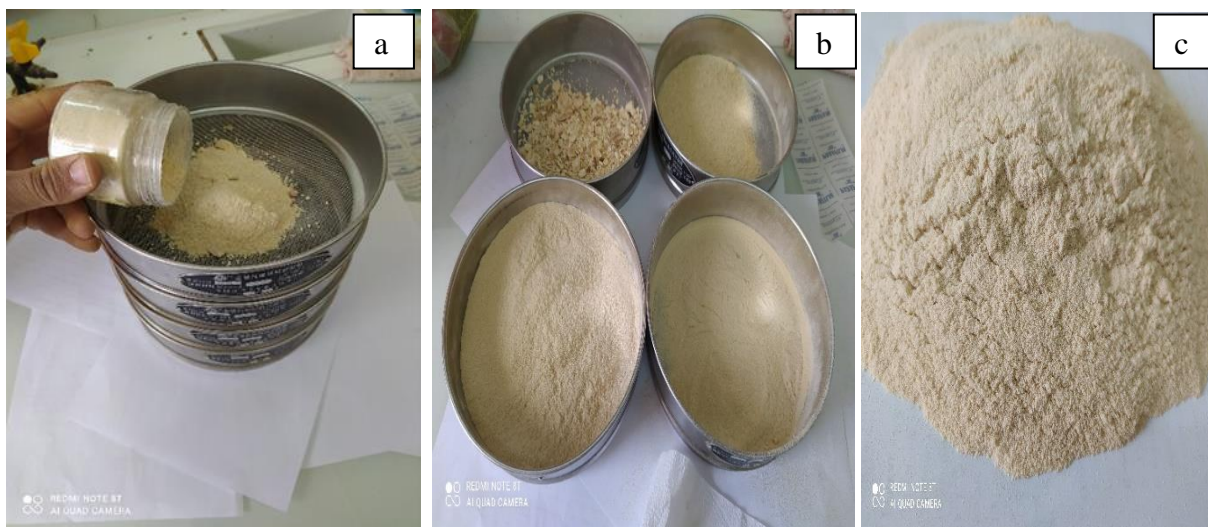
Avant son utilisation, la sciure a subi les opérations suivantes :

- ✓ Tamisage à travers un tamis de maille 200 $\mu\text{m}$ , 500 $\mu\text{m}$ , 1000 $\mu\text{m}$ .
- ✓ Rinçage avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés solubles.
- ✓ Séchage à 110°C dans une étuve thermostatée, jusqu'à avoir un poids constant.
- ✓ Conservation dans un flacon étanche afin de limiter la dégradation microbologique potentielle.

L'analyse de la taille des particules est utilisée pour déterminer la distribution de poids de particules d'un matériau selon leurs dimensions. La méthode granulométrique le tamisage à sec est largement utilisée. Cette technique consiste à séparer les particules du matériau en le faisant passer à travers une colonne de tamis dont les mailles varient entre 1000 et 200 $\mu\text{m}$  dans notre cas. Nous ajustons les tamis sur d'autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures augmente à partir du bas de la colonne vers le haut. Un couvercle sera placé en haut de la colonne pour interdire toute perte de fines particules lors du tamisage. Les particules les plus fines passées à travers le tamis vibrant tandis que les grosses particules sont retenues. Les fractions retenues sur chacun des tamis sont pesées pour déterminer la répartition la taille des particules. Les diamètres choisis sont (**Figure II-6**) :

## Chapitre II : Matériel et méthodes

✓  $D > 500\mu\text{m}$  /  $500\mu\text{m} < D < 200\mu\text{m}$  /  $D < 200\mu\text{m}$ .



**Figure II-6 :** Photographies de préparation de l'adsorbant

a) Tamisage de l'adsorbant b) Différent diamètre de l'adsorbant c) La poudre de l'adsorbant brut.

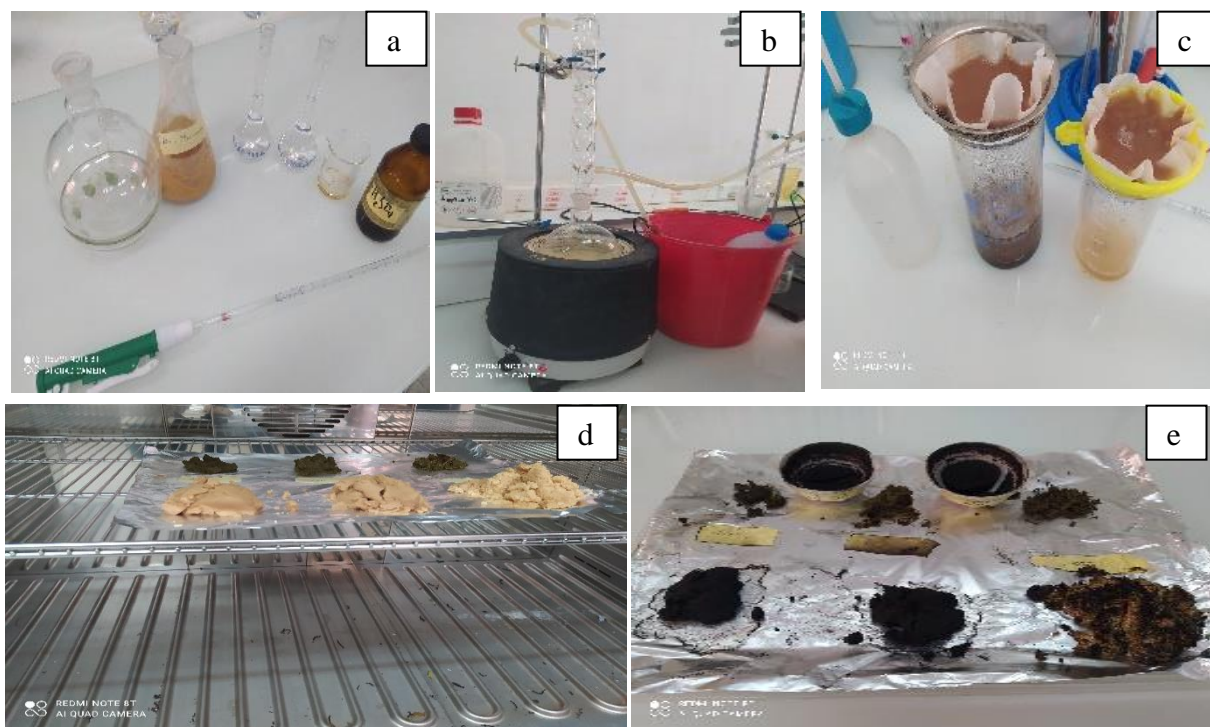
### II-6 Activation de l'adsorbant

L'activation est un processus qui implique un agent oxydant, Le but de l'activation est de développer et de moduler la structure des pores du charbon de bois. Il conduit à une très forte augmentation de sa surface spécifique ainsi qu'à une réorganisation structurale du substrat.

#### II-6-1 Activation chimique

Nous préparons une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1N) qui joue le rôle d'activation chimique, Nous mettons une quantité de la biomasse (carapace des grains de moringa) avec un volume de solution d'acide sulfurique dans un ballon, et le mélange chauffé dans un montage à reflux pendant 1 heure à une température de  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , Ce chauffage est suivi d'une filtration et de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb négatif. Enfin le matériau est séché dans une étuve à  $110\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

## Chapitre II : Matériel et méthodes



**Figure II-7 :** Photographies Activation chimique de l'adsorbant

- a) Préparations la solution d'acide sulfurique avec l'adsorbant b) L'activation chimique de l'adsorbant c) Lavage avec L'eau distillé d) Séchage dans l'étuve e) L'adsorbant après le séchage.

### II-6-2 Activation physique

Après le traitement chimique de la biomasse (carapace des grains de moringa), Nous faisons une gazéification partielle du carbonisât par oxydation avec de la vapeur d'eau ( $H_2O$ ) ou du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) à des températures entre 400 et 800 °C pendant 1 heure, et enfin La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement des pores).



**Figure II-8 :** Photographies Activation physique de l'adsorbant

- a) Four à moufle b) Nous mettons l'échantillon dans le four c) La poudre de l'adsorbant actif.

## Chapitre II : Matériel et méthodes



**Figure II-9 :** Conservation des échantillons de l'adsorbant dans un flacon étanche.

### II-7 Préparations des solutions

#### II-7-1 Introduction

Nous utilisons le phénol comme adsorbat pour déterminer la surface spécifique apparente de nos échantillons.

Parmi tous les polluants organiques présents dans l'eau, le choix du phénol nous a paru judicieux. Sa structure est simple, mais il possède un anneau aromatique et une fonction alcool -OH, tous deux souvent présents dans les polluants aquatiques. Le phénol sera donc un bon moyen de comprendre les mécanismes et cinétiques d'adsorption des polluants organiques, et de quantifier leur efficacité.

De plus, le phénol est un composé largement utilisé dans l'industrie chimique. Sa production annuelle s'élève à 3,5 millions de tonnes par an. Les applications sont principalement les résines phénoliques (panneaux isolants en fibres de verre ou en particules de bois), la production de bisphénol pour la synthèse de polycarbonates, de résines époxy ou de polymères et la fabrication de nylon. Le phénol est très irritant pour les yeux, la peau ou les voies respiratoires. S'il entre dans l'eau, une dose de 1 mg / L est suffisante pour tuer la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol de l'eau potable doit être inférieure à 0,1 µg / L. Le phénol est toxique au contact de la peau et en cas d'ingestion, il provoque des brûlures.

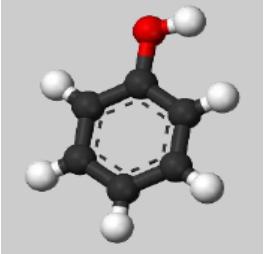


## Chapitre II : Matériel et méthodes

La présence de phénol dans l'environnement résulte des eaux usées et des flux d'air libérés lors de la production, du traitement et de l'utilisation du phénol. La directive des communautés européennes indique une teneur maximale admissible en phénol dans l'eau de 0,5 mg / l, tandis que les normes américaines autorisent une concentration limite de composés phénoliques dans l'eau de 1 mg / l [158 - 159].

Ses propriétés sont regroupées dans le **Tableau II-2** [160].

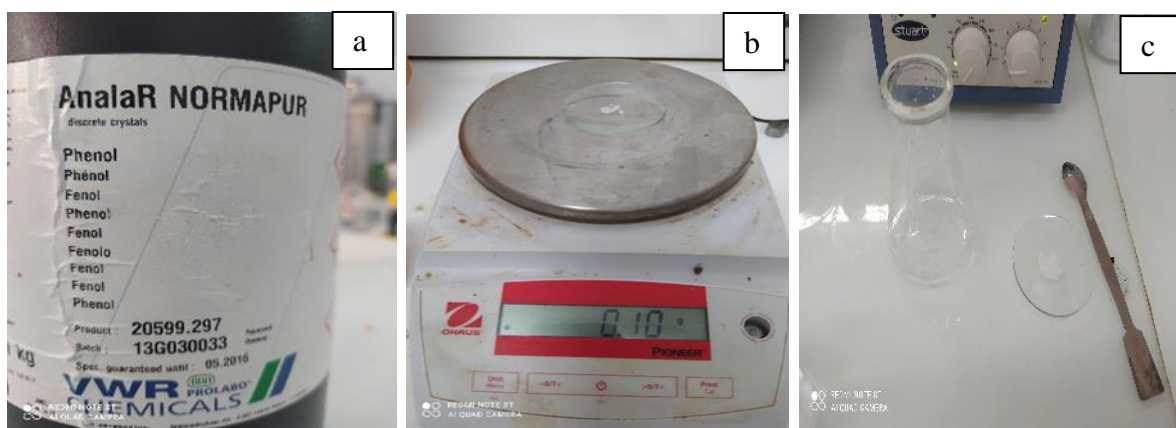
**Tableau II-2** : Propriétés de Phénol.

<b>Nom</b>	Phénol
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	94.11
<b>Formule chimique</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
<b>Structure</b>	
<b>pka</b>	9,9
<b>Solubilité (g.l<sup>-1</sup>)</b>	87
<b>Longueur d'onde (nm)</b>	270
<b>Densité (g/cm<sup>2</sup>)</b>	1.07
<b>Point de fusion (°C)</b>	40.5
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	181.7

### II-7-2 Préparation de la solution mère du polluant « phénol »

Les solutions du phénol (teneur en phénol  $\geq 99.5\%$ ) ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé des solutions mères à une concentration de (100 mg/l). On dissout 12.5 mg du composés phénolique dans 250 ml de l'eau distillée ; après une bonne agitation on obtient une solution homogène.

## Chapitre II : Matériel et méthodes



**Figure II-10** : Photographies préparation solution du phénol a) La bouteille de phénol b) Mesurer la quantité utilisée c) Solution phénolique préparé.

### II-7-3 Préparation de la solution mère du colorant « verte malachite »

Nous dissolvons 10 mg de vert malachite dans 100 ml d'eau distillée pour obtenir de l'eau à une concentration de 0,1 mg / L, après avoir bien agité une solution homogène de la couleur vert foncé.



**Figure II-11** : Préparation de la solution de verte malachite.

### II-7-4 Préparation des solutions diluées

A partir de solution mère déjà préparées nous avons pris les volumes suivants en ml (40, 60, 80). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (100 ml) Pour obtenir les concentrations des solutions préparées ( $4 \cdot 10^{-5}$ ;  $6 \cdot 10^{-5}$  et  $8 \cdot 10^{-5}$  mol/l), nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$C_1$  : concentration de la solution mère (mol/l) ;

$C_2$  : concentration de la solution fille ;

$V_1$  : volume de la solution mère à prélever ;

$V_2$  : volume de la solution fille.

## Chapitre II : Matériel et méthodes

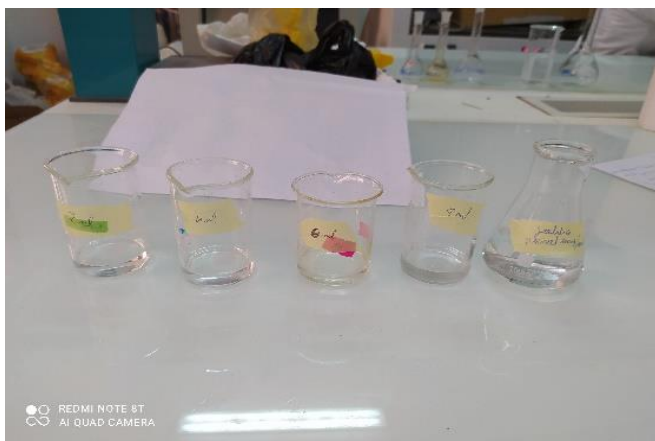


Figure II-12 : La préparation des solutions diluées du phénol.



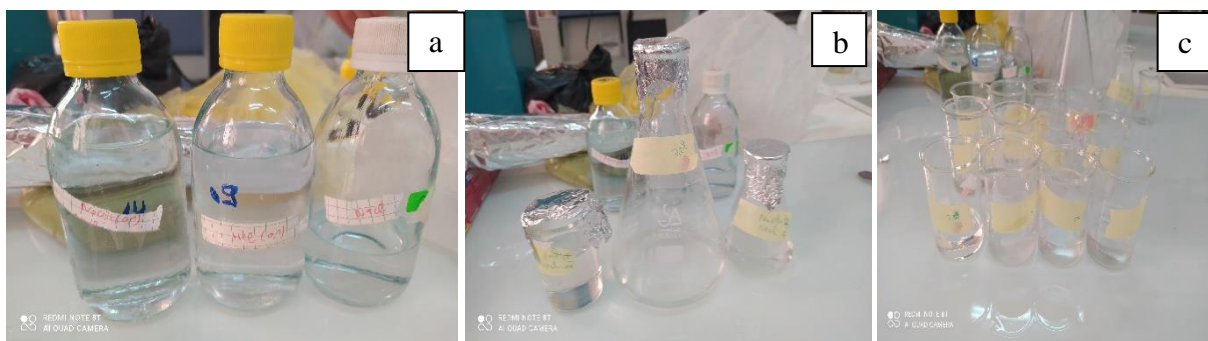
Figure II-13 : La préparation des solutions diluées de la verte malachite.

### II-7-5 Préparation des solutions avec différent degré d'pH

Le pH est une valeur exprimant l'acidité ou l'alcalinité d'un liquide. Il varie sur une échelle allant de près de 0 (très forte acidité) à 14 (très forte alcalinité). Les liquides qui ne sont ni acides ni alcalins sont qualifiés de neutres; leur pH est de 7,0. Le pH d'un liquide est mesuré avec un pH-mètre ou avec un indicateur coloré, L'ajout de certains sels, appelés sels tampons, permet d'acidifier ou d'alcaliniser l'eau. Nous les gardons séparément jusqu'à ce qu'ils soient prêts à mélanger, en respectant les bonnes proportions dans un volume d'eau précise pour obtenir le pH souhaité.

Nous avons préparé trois solutions de différentes degré d'pH (pH=2, pH=7, pH=12), Et en utilisant des solutions suivant (HCl, NaOH, NaCl) de (0.1N) pour ajuster le pH, afin de réaliser des études sur le charbon actif.

## Chapitre II : Matériel et méthodes

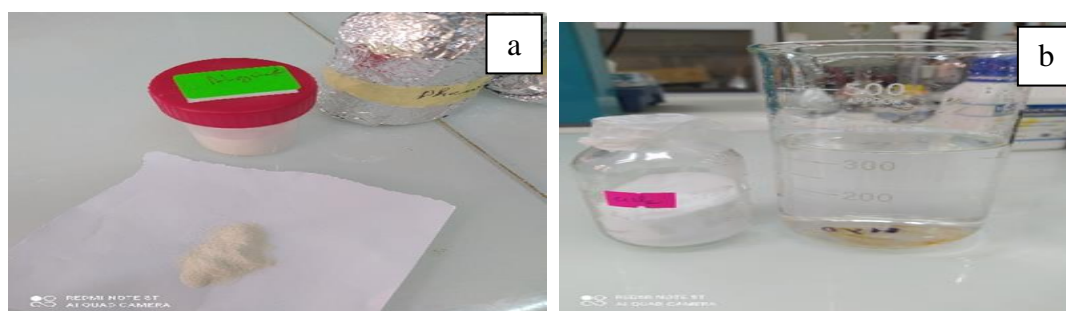


**Figure II-14** : Photographies de préparation des solutions avec différent degré d’pH.

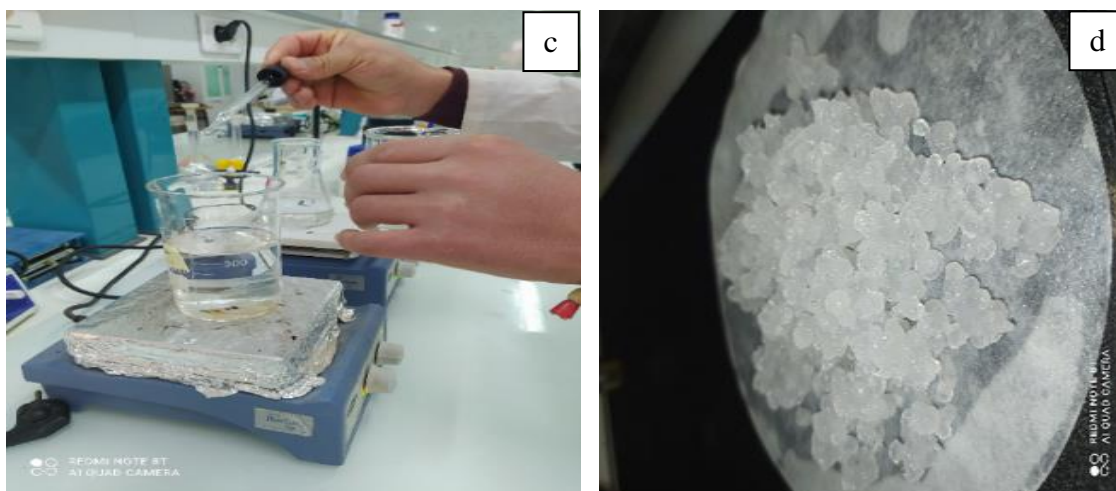
### II-8 Préparations des billes d’alginate

La solution d'alginate est préparée en versant progressivement une quantité d'alginate sodium dans 100 mL d'eau distillée sous agitation pendant 24 pour obtenir un gel homogène. L'agitation s'est arrêtée quelques fois pour permettre aux bulles d'air de s'échapper de la solution visqueux obtenu. Pour la formation des billes, la solution aqueuse d'alginate est versée goutte à goutte dans un grand bucher de solution de chlorure de calcium. La réaction rapide entre l'alginate et l'agent de réticulation sur la surface gèlent la forme sphérique de la goutte dans la solution. Le volume interne de la goutte se gélifie ensuite diffusion de l'agent de réticulation à travers la surface du cordon en cours de formation. Cette méthode conduit à la formation de billes de taille millimétrique qui encapsuleront facilement les différents matériaux considérés. Le mélange (billes d'alginate et solution de chlorure de calcium) est laissé au repos pendant un temps de maturation de 10 heures, durée largement suffisant pour une gélification complète.

Après maturation, les billes sont filtrées. Pour éliminer les ions calcium libres et diminuer la force ionique en perles, des lavages à l'eau distillée sont nécessaires. Un tamis a été utilisé sur lequel le des boules sont déposées. Le lavage est effectué par aspersion d'eau distillée. Après lavage, les billes sont soit utilisées immédiatement dans le cas des billes dit «humide».



## Chapitre II : Matériel et méthodes



**Figure II-15 :** Photographies préparations des billes d'alginate

a) Alginate sodium b) Solution sodium chloride avec l'eau c) La solution aqueuse d'Alginate est versée goutte à goutte dans une solution de chlorure de calcium d) Billes simple d'alginate sous forme "hydrogels".

### II-8-1 Préparation des billes composite « alginate/ charbon actif »

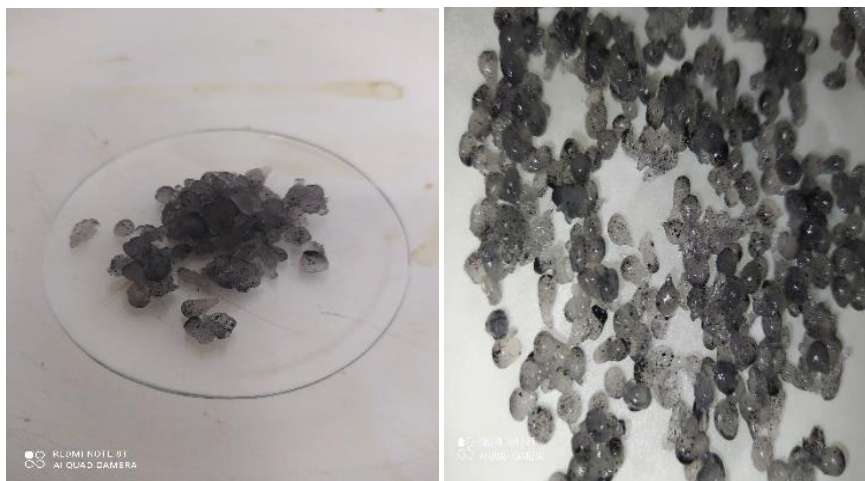
Pour la préparation des billes mixtes alginate/ charbon actif (**Figure II-16 et Figure II-17**), une masse de 1 g de la sciure de bois est ajoutée lentement à 100 ml de solution aqueuse de l'alginate Cette suspension est maintenue sous agitation rapide jusqu'à ce qu'elle soit homogène. Pour former les billes, le mélange alginate-charbon actif est ensuite introduit de la même manière décrite précédemment pour l'intrusion de solution d'alginate dans le réticulant.



**Figure II-16 :** Billes d'alginate/charbon actif précipitées dans une solution de chlorure de calcium (en cours de maturation).



## Chapitre II : Matériel et méthodes



**Figure II-17 :** Billes d'alginate/charbon sous forme "hydrogels".

### **II-9 Etude de l'adsorption du Phénol et verte de malachite sur la sciure et le charbon actif de carapace de moringa**

Pour vérifier l'adsorption du phénol et verte de malachite sur la sciure, le charbon actif et les bulles d'alginate/charbon actif, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- ✓ L'activation du charbon.
- ✓ La préparation de la solution.
- ✓ Mise en contact d'un volume précis de solution et d'une masse précise d'adsorbant.
- ✓ On laisse en contact et sous agitation un temps programmé.
- ✓ Séparation des phases solides et liquides par filtration.
- ✓ On prend un échantillon du filtrat et on analyse par UV-visible.
- ✓ Tracez les courbes d'expérimentation et enregistrez les résultats.

#### **II-9-1 Détermination du pH de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)**

La valeur initiale du pH de la solution est un facteur important affectant la sorption du polluant car il peut changer la charge de surface de l'adsorbant [161 - 162]. Le pH<sub>pzc</sub> ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. 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<sub>pzc</sub> est d'utiliser la méthode de dérive du pH [163] qui consiste à placer 20 ml de solution de NaCl 0,1 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,3 g d'échantillon à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues sous agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final

## Chapitre II : Matériel et méthodes

est alors déterminé. Le  $pH_{pzc}$  est le point où le courbe pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne pH final = pH initial, En effet le  $pH_{pzc}$  représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

$pH < pH_{pzc}$  : la charge de surface nette est positive (pour favoriser l'adsorption de composés anioniques)

$pH > pH_{pzc}$  : la charge de surface nette est négative (pour favoriser l'adsorption de composés cationiques).

### II-9-2 Protocole d'adsorption

L'échantillon étudié est mis en suspension dans la solution de colorant ou bien solution phénolique à une concentration initiale. Le pH et la température du milieu est contrôlé.

La suspension est mis dans une chambre noire contient deux lampes UV (vilber company, Germany 2012) avec longueurs d'ondes égale 360 nm et l'intensité de radiation 1 mW/Cm<sup>2</sup> avec une agitation continu à 600 tr / min. après des temps définis de (1-120 min), on élimine 10 ml de solution et on filtre. Le filtrat est analysé par spectrophotométrie.

La concentration résiduelle de polluant est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage.

La quantité de phénol ou la verte malachite adsorbée par unité de masse de la biomasse est calculée par la formule Suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_r) \times \frac{V}{m}$$

Le rendement d'élimination (R%) est déterminé par la relation suivante :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} \times 100$$

$C_0$  : Concentration initial de soluté (mg/l).

$C_r$  : Concentration du soluté à l'instant t (mg/l).

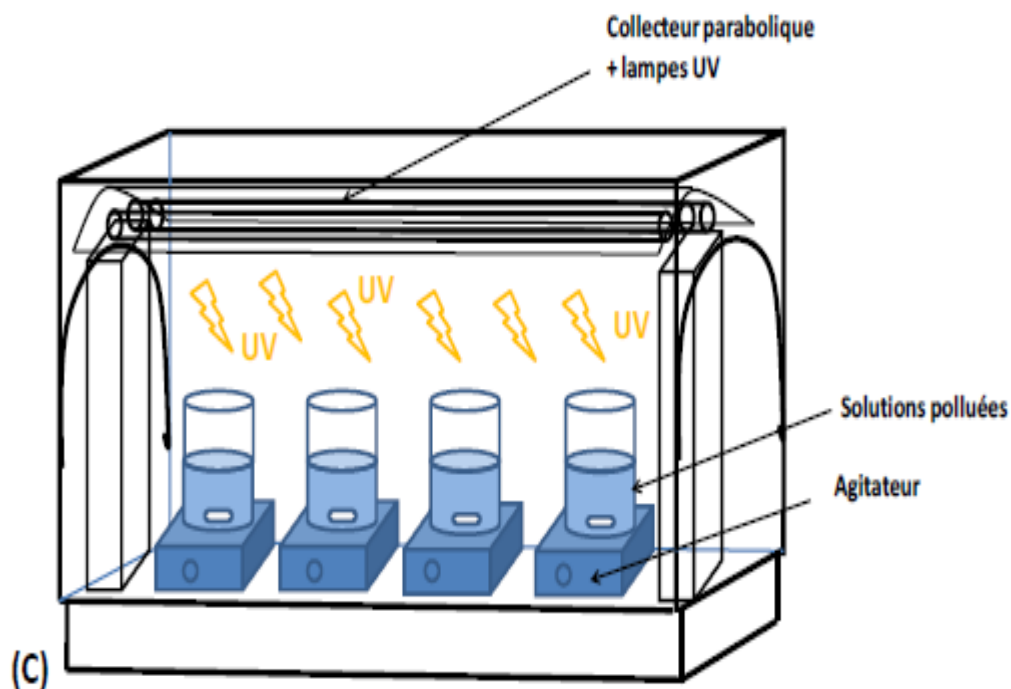
$Q_t$  : Quantité adsorbé à l'instant t (mg/g).

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

$V$  : Volume de solution (l).

$R$  : Le taux élimination (%).

## Chapitre II : Matériel et méthodes



**Figure II-18** : Banc d'adsorption et de photocatalyse

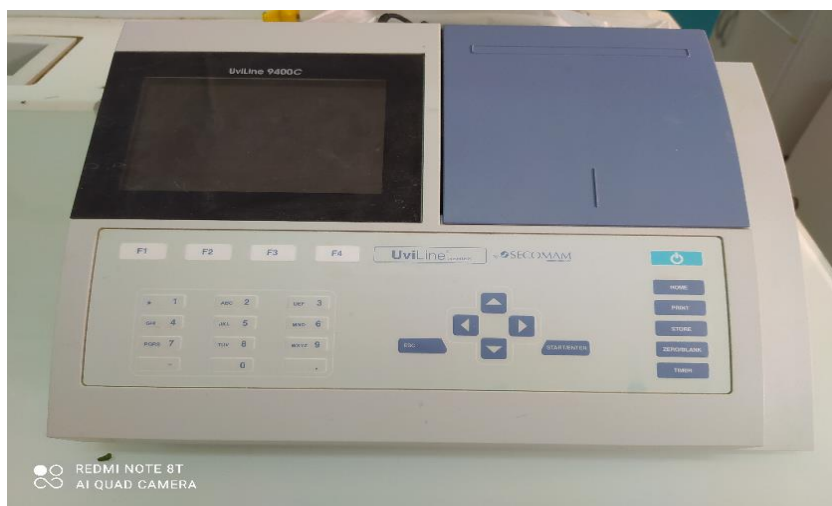
(a) vue extérieur de chambre UV (b) béchers sous irradiation UV (c) représentation schématique.

### II-9-3 Spectrophotomètre UV-Visible

Pour le dosage de nos différentes solutions nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de type Thermo Fisher Scientific, modèle: UviLine 9400C. La spectrophotométrie d'adsorption étant une méthode qui consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations de substances absorbant. La gamme spectrale UV-visible est largement utilisée dans l'analyse quantitatif [164], Cette technique est utilisée dans notre étude pour la quantification de solutions de phénol et des colorants (verte de malachite) benzène à différentes concentrations avant et après adsorption par le Spectrophotomètre UV-visible (**Figure II-19**) :



## Chapitre II : Matériel et méthodes



**Figure II-19** : Spectrophotomètre UV visible de type Thermo Fisher Scientific (UviLine 9400C).

### a) Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale ( $\lambda_{\max}$ )

La longueur d'onde maximale d'adsorption ( $\lambda_{\max}$ ), a été déterminée par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de  $4 \cdot 10^{-4}$  mol/l en colorant et  $10^{-3}$  mol/l en phénol.

### b) vérification de la loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance colorée ou bien organique, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent ( $I$ ) est plus faible Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

A: absorbance.

I: Intensité du faisceau émergent (A).

$I_0$ : Intensité du faisceau incident (A).

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant et de phénol avec différentes concentrations, préparées à partir de la solution mère.

## Chapitre II : Matériel et méthodes

### II-9-4 Cinétique d'adsorption de solution phénolique et solution de verte malachite par le charbon actif

#### II-9-4-1 Effet différentes diamètre de charbon actif et sciure de carapace de moringa

Pour connaître l'effet de la différence des diamètres de charbon actif et sciure de carapace de moringa, nous mettons la même quantité de cette dernière mais de différente diamètre (200 $\mu$ m, 500 $\mu$ m, 1000 $\mu$ m) dans des béchers de 50 ml contenant la solution de phénol avec un concentration  $2.10^{-2}$  mg/ml, sous une agitation constante, puis mettez-les dans la chambre Ultra-Violet pendant 2 heures à température ambiante. Des volumes de 2 mL de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés et la concentration résiduelle du polluant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre (Spectrophotomètre Thermo Fisher Scientific UviLine 9400 C), pour déterminé la longueur d'onde maximal et l'absorbance, puis on enregistrer les résultats dans un tableau.

#### II-9-4-2 Effet de température

L'influence de la température a été étudiée entre (T ambiante, 40°C et 60°C). Les tests ont été réalisés sur des mélanges de 50 ml de solutions phénolique à une concentration de  $2.10^{-2}$  mg/ml, avec 0,5 g des matériaux préparés dans des béchers de 50 mL. Ces mélanges sont maintenus sous agitation constante, pendant une durée de 1heure. La concentration résiduelle du polluant a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde appropriée, et enfin on enregistrer les résultats dans un tableau.

#### II-9-4-3 Effet de la masse de l'adsorbant de solution phénolique et verte de malachite

La dose de l'adsorbant est des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la masse de charbon sur l'adsorption, Les essais ont été réalisés par agitation de 50 mL de solutions de phénol à  $2.10^{-2}$  mg/ml et  $4.10^{-5}$  mol/l pour la solution de verte malachite, avec différentes masses de notre matériau (charbon actif et sciure de bois de carapace de moringa et bio composite), sous une agitation constante, puis mettez-les dans la chambre Ultra-Violet pendant 2 heures à température ambiante, Des volumes de 2 mL de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés et la concentration résiduelle du polluant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre (Spectrophotomètre Thermo Fisher Scientific

## Chapitre II : Matériel et méthodes

UviLine 9400 C), pour déterminé la longueur d'onde maximal et l'absorbance, puis on enregistrer les résultats dans un tableau.

### II-9-4-4 Effet du temps de contact et de la concentration de solution phénolique et verte malachite

Pour démontrer l'effet de la concentration de phénol ou bien vert malachite sur l'adsorption et estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le polluant et les adsorbants, différentes expériences ont été menées avec différentes concentrations initiales et différents temps de contact dans les conditions suivantes :

On ajoute 50 ml de solution polluant de phénol avec différent [  $2.10^{-2}$  ;  $4.10^{-2}$  et  $6.10^{-2}$  mg/ml], avec des masses de d'absorbant (charbon actif et sciure de bois de carapace de moringa et bio composite) 0,3 g. Ensuite, nous l'avons placé dans la chambre Ultra-Violet à température ambiante pendant 24 heures sous agitation constant. Après différents temps de contact (30 min ; 60 min ; 90 min ; 120 min et 150 min), Des volumes de 2 mL de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés et la concentration résiduelle du polluant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre (Spectrophotomètre Thermo Fisher Scientific UviLine 9400 C), et enfin on enregistrer les résultats dans un tableau.

Les même conditions a été suivie pour démontrer l'effet de la concentration de verte malachite et le temps de contact sur l'adsorption avec l'utilisation des différentes concentrations initiales de solution coloré [ $4.10^{-5}$  ;  $6.10^{-5}$  et  $8.10^{-5}$  mol/l].

### II-9-5 Détermination expérimentale des vitesses d'adsorption et des cinétiques

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide [165].

Après avoir décrit les procédures d'obtention des courbes de cinétiques, cette section présente la méthodologie mise en place pour obtenir les isothermes d'adsorption du phénol sur chaque matériau testé.

Les courbes d'isotherme sont déterminées expérimentalement sur une série d'expériences conduisant à des états d'équilibre entre la quantité de polluant adsorbée sur le matériau et la concentration restante en solution.

## Chapitre II : Matériel et méthodes

Les isothermes peuvent être obtenues avec une série d'expériences qui permettent soit de balayer une plage de concentration initiales en phénol ( $C_0$ ) tout en maintenant une teneur constante en adsorbant [47,99]; soit de varier la teneur en adsorbant avec une concentration en polluant gardée fixe [98,100,101]. La deuxième option a été retenue car elle permet d'avoir un maximum de points d'équilibre assez bien répartis dans la plage de concentration en polluant fixée (de 0 à 100 mg/L).

[ $2 \cdot 10^{-2}$  ;  $4 \cdot 10^{-2}$  et  $6 \cdot 10^{-2}$  mg/ml] pour phénol et [ $4 \cdot 10^{-5}$  ;  $6 \cdot 10^{-5}$  et  $8 \cdot 10^{-5}$  mol/l].

Pour obtenir l'isotherme d'un matériau donné, les expériences d'adsorption ont été réalisées avec des teneurs en matériau variant, et une concentration initiale en phénol de  $2 \cdot 10^{-2}$  mg/ml et  $4 \cdot 10^{-5}$  mol/l pour vert malachite gardée fixe pour toutes les expériences. Pour chaque expérience d'adsorption, la concentration du polluant diminue dans le temps jusqu'à se stabiliser pour atteindre une valeur d'équilibre notée ( $C_e$ ). A ce moment d'équilibre, la quantité de polluant adsorbée sur le matériau ( $q_e$ ) est calculée. L'ensemble des couples ( $q_e$ ,  $C_e$ ) obtenus sur les expériences d'adsorption représente les différents points constitutifs de la courbe d'isotherme d'adsorption.

Les données expérimentales d'isothermes ont été représentées avec les modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich, avec pour objectif d'obtenir des équations représentatives des propriétés d'adsorption.



**Chapitre III**  
**Résultats et discussions**

## Chapitre III: Résultats et discussions

### III-1 Introduction

Ce chapitre représentera essentiellement les résultats de l'adsorption des solutions de phénol et verte malachite sur la sciure et le charbon actif et biocomposite alginate/charbon actif de carapace des grains moringa.

### III-2 Etude de l'adsorption du Phénol et verte de malachite sur la sciure, charbon actif et les bulles alginate/charbon actif de carapace des grains moringa

#### III-2-1 PH de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)

Les figures (III-1 et III-2) montrent que le pH<sub>pzc</sub> correspond au point d'intersection de la courbe expérimentale (pH final en fonction pH initial) avec le tracé linéaire (pH<sub>f</sub> = pH<sub>i</sub>) et d'après cette valeur on peut dire que :

- ✓ Si le **pH<sub>f</sub> > pH<sub>i</sub>** (le milieu est acide) : les fonctions de surface de les adsorbants seront des protons par un excès de protons H<sup>+</sup>, donc la surface acquiert une charge positive.
- ✓ Si le **pH<sub>f</sub> = pH<sub>i</sub>** : les proportions de X-OH<sup>+2</sup> et X-O sont équivalentes. C'est le point de charge zéro (PZC), donc la surface est électriquement neutre.
- ✓ Si le **pH<sub>f</sub> < pH<sub>i</sub>** (le milieu est basique) : les fonctions de surface seront déprotonés par la présence d'ions OH dans la solution, de sorte que la surface a une charge négative.

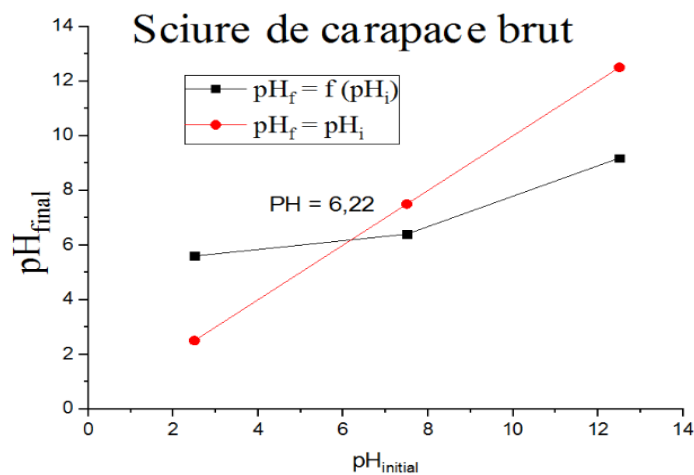


Figure III-1 : Détermination du pH<sub>pzc</sub> de la sciure de carapace brut.

### Chapitre III: Résultats et discussions

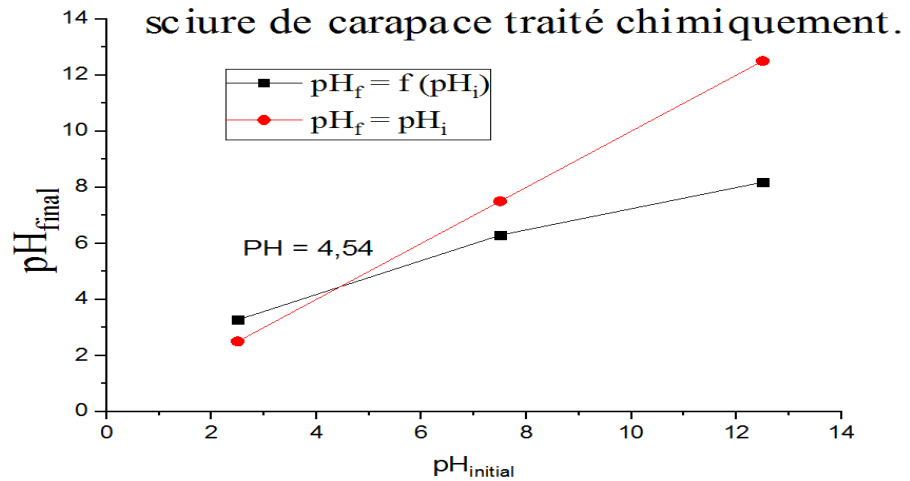


Figure III-2 : Détermination du pHPzc de la sciure de carapace traité chimiquement.

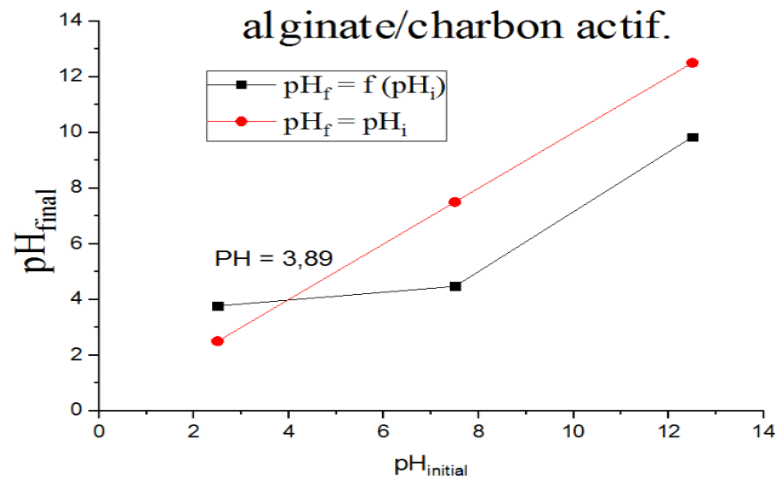


Figure III-3 : Détermination du pHPzc d'alginate/charbon actif.

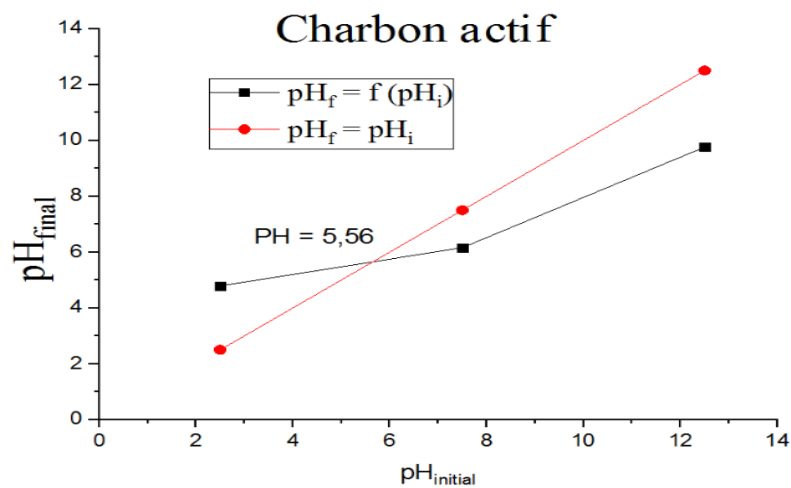


Figure III-4 : Détermination du pHPzc de charbon actif.

## Chapitre III: Résultats et discussions

D'après les graphes,  $pH_{pzc}$  est égal à 6.22, 4.54, 5.56 et 3.89 pour poudre de carapace brute, poudre traité avec  $H_2SO_4$ , charbon actif et biocomposite alginate/charbon actif, respectivement. Ce qui indique les milieux de nos produits est acide et légèrement acide dans le cas de la sciure brute et la charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au  $pH_{PZC}$ . Comme le polluant utilisé est acide (la verte malachite), sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cation) ou bien un polluant.

### III-2-2 Etude de l'adsorption du Phénol avec la sciure, le charbon actif de carapace de moringa et les bulles alginate/charbon actif.

#### a) La longueur d'onde d'adsorption maximale ( $\lambda_{max}$ )

La figure (III-5) représente le spectre d'adsorption du phénol en solution aqueuse. A partir de cette figure, on peut déterminer la longueur d'onde maximale pour effectuer le dosage, il s'agit généralement de la longueur d'onde pour laquelle le polluant représente une absorption maximale. On remarquera que le phénol représente un maximum d'absorption à  $\lambda_{max} = 293 \text{ nm}$ .

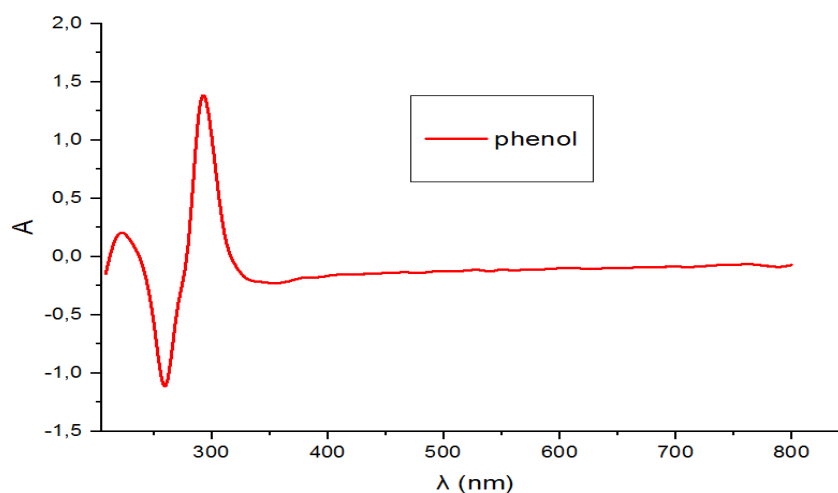


Figure III-5 : Spectre d'adsorption du phénol en solution aqueuse.

#### a) Courbe d'étalonnage

En adsorption il n'y a qu'un seul composé à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus simple. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [166].

Pour calculer la concentration de phénol restant après adsorption, on utilise la courbe



## Chapitre III: Résultats et discussions

d'étalonnage (Annexe 03), on commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance = f(C)) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser pour un pH normal. Après adsorption, l'absorbance de la solution est mesurée, et à partir de la courbe d'étalonnage, sa concentration est exploitée.

### III-2-2-1 Cinétique d'adsorption du phénol

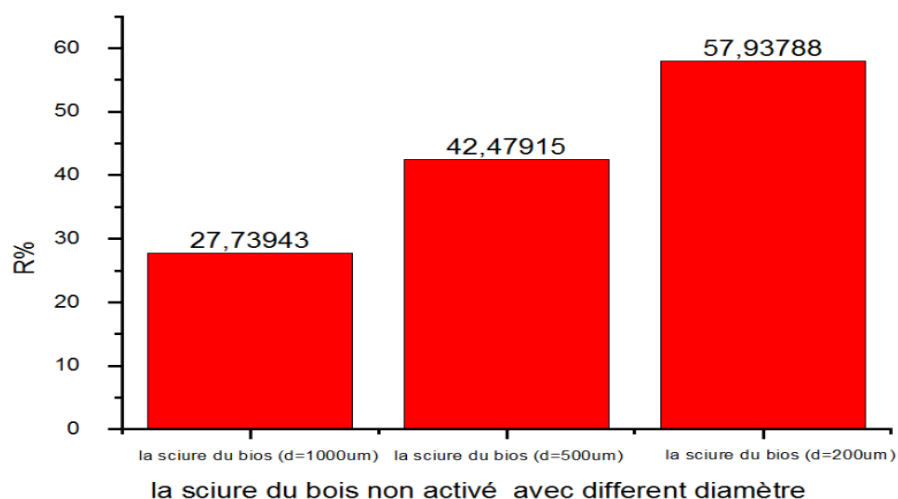
L'étude de l'adsorption du phénol sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur sa rétention.

### III-2-2-2 Effet de différents paramètres

#### III-2-2-2-1 Effet de la taille des particules de la sciure de carapace de moringa

Afin d'étudier l'effet des différentes granulométries sciure de carapace de moringa et leur charbon actif avec différent diamètre (200 $\mu$ m, 500 $\mu$ m, et 1000 $\mu$ m) pour assurer le maximum d'élimination de phénol et de verte malachite, nous avons effectué des expériences pour chaque adsorbant pour une concentration initiale constante de phénol (100 mg/100 ml),

Un temps d'équilibre égal à 2 heures, nous utilisons des quantités égales, Voici la figure (III-6) représentant ces résultats:



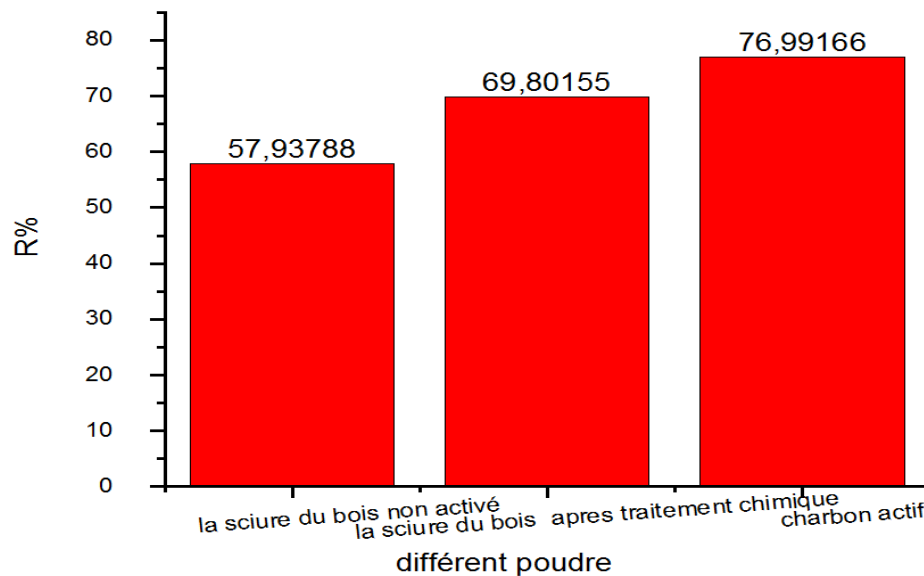
**Figure III-6 :** Effet de la taille des particules de la sciure de carapace brute sur la cinétique d'adsorption du phénol.

## Chapitre III: Résultats et discussions

La figure (III-6) montre que le taux d'adsorption de phénol augmente avec la diminution de la taille des particules avec un pourcentage maximal de 57.93 % pour la taille (200  $\mu\text{m}$ ), Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente [167]. Donc il est conseillé d'utiliser les particules de très petites tailles afin d'obtenir une bonne efficacité d'adsorption. Mais parfois, les particules très fines peuvent provoquer des problèmes de colmatage dans les systèmes de percolation, ou encore, peuvent être difficiles à récupérer [168] pour cette raison qu'on a choisi des particules de dimensions moyenne de 500  $\mu\text{m}$ .

### III-2-2-2-2 L'effet de choix de matériau

Nous avons testé le pouvoir d'élimination de phénol par adsorption sur trois types de matériau : la sciure de carapace brute, la sciure traitée avec l'acide sulfurique et le charbon actif pour choisir le bon matériau pour l'encapsulation et préparation de biocomposité avec une bonne capacité d'adsorption. Le matériau a été testé selon le même protocole expérimental décrit précédemment, Voici la figure (III-7) représentant ces résultats:



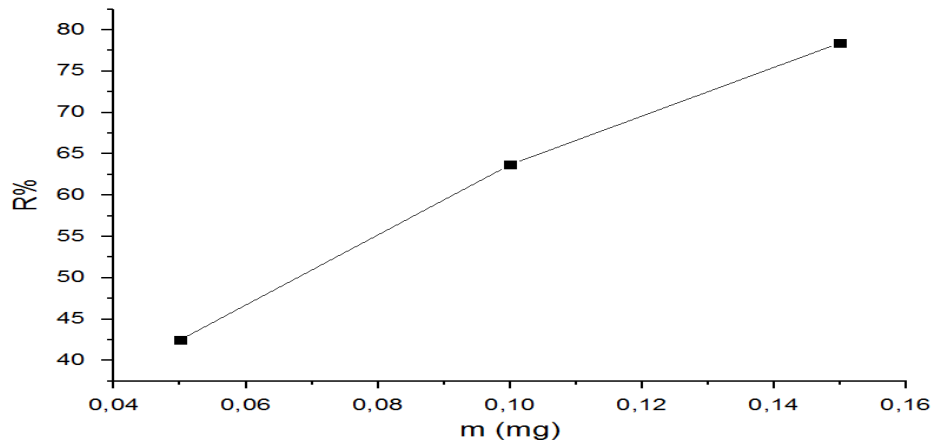
**Figure III-7 :** Effet de différent matériau sur la cinétique d'adsorption du phénol.

D'après la figure (III-7), nous avons remarqué que la capacité d'adsorption de phénol sur le différent support est selon l'ordre suivant: charbon actif > sciure traité > sciure brute, Nous avons donc choisi le charbon actif comme matériau adsorbant pour encapsuler dans les billes alginate.

## Chapitre III: Résultats et discussions

### III-2-2-2-3 Effet de la masse de charbon actif

Pour une concentration initiale constante de phénol égale à (100 mg/ml), et un temps de contact égale à 2 heures, nous utilisons des masses différent de charbon actif égale ( $m= 0.05, 0.10, 0.15$  mg) sous agitation constant, Voici la figure (III-8) représentant ces résultats:



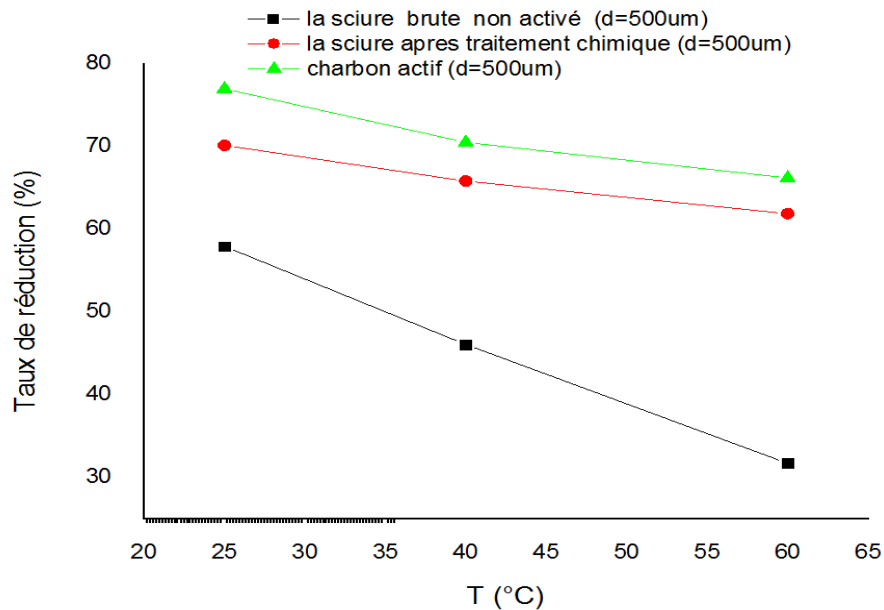
**Figure III-8** : L'effet de la masse de charbon actif sur un polluant phénolique.

D'après la figure (III-8), nous avons remarqué que le rendement de fixation croit significativement avec l'augmentation de la masse d'adsorbant jusqu'à une masse bien précise. Cela peut être expliqué par la croissance des sites actifs, et de la surface de contact. La quantité de carbone ne doit pas être trop pour éviter le problème de saturation de solution et provoque l'encombrement des sites actifs et créations des agglomérats de particules.

### III-2-2-2-4 Effet de température

Afin de comprendre le phénomène thermodynamique de l'adsorption du polluant sur les adsorbants, nous avons réalisé des expériences de dépollution en faisant varier la température des solutions polluées de T ambiant à 60°C. L'influence de la température sur l'adsorption du phénol est montrée dans la figure ci-dessous :

## Chapitre III: Résultats et discussions



**Figure III-9** : Effet de la température sur le taux d'adsorption du phénol.

D'après les résultats illustrés dans la figure (III-9), nous constatons que l'augmentation de la température des échantillons de 40 à 60°C, se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption du phénol sur les trois adsorbants. D'après ces résultats prouvent que ce paramètre affecte négativement ce processus.

Cet effet négatif de l'adsorption, La température supérieure à 25°C a pour incidence de déstabiliser les forces d'adsorption mises en jeu, alors elle constitue la valeur optimale pour favoriser l'adsorption du phénol et ce qui signifie que le processus d'adsorption pourrait être exothermique conduirait à une chimisorption.

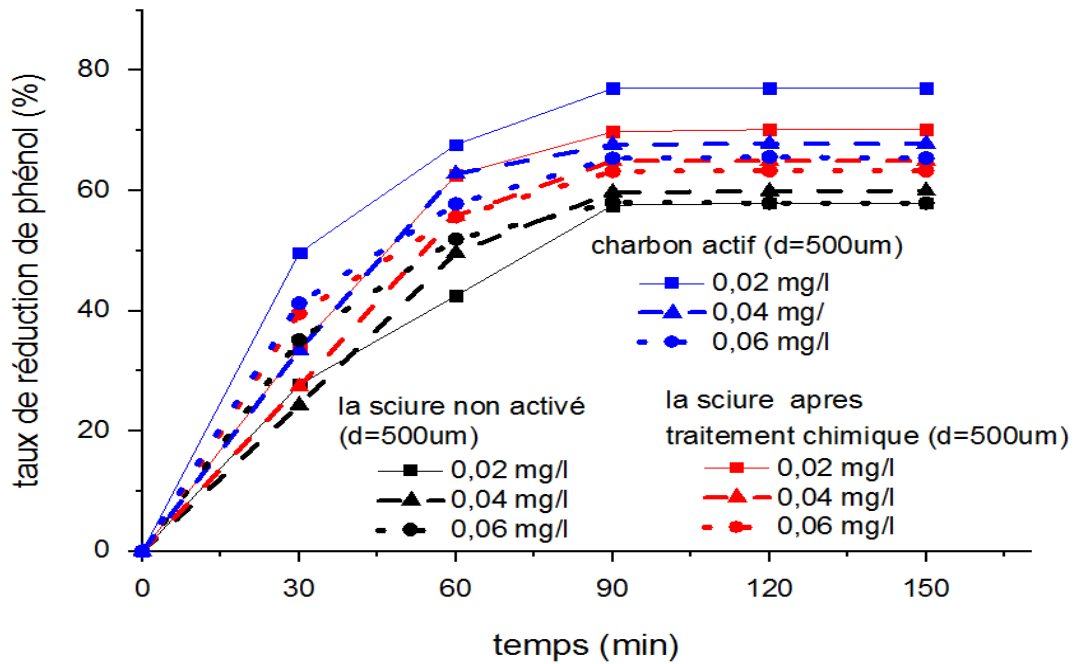
### III-2-2-2-5 Effet du temps de contact du phénol

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et pour déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée de phénol par les différents adsorbants suivant :

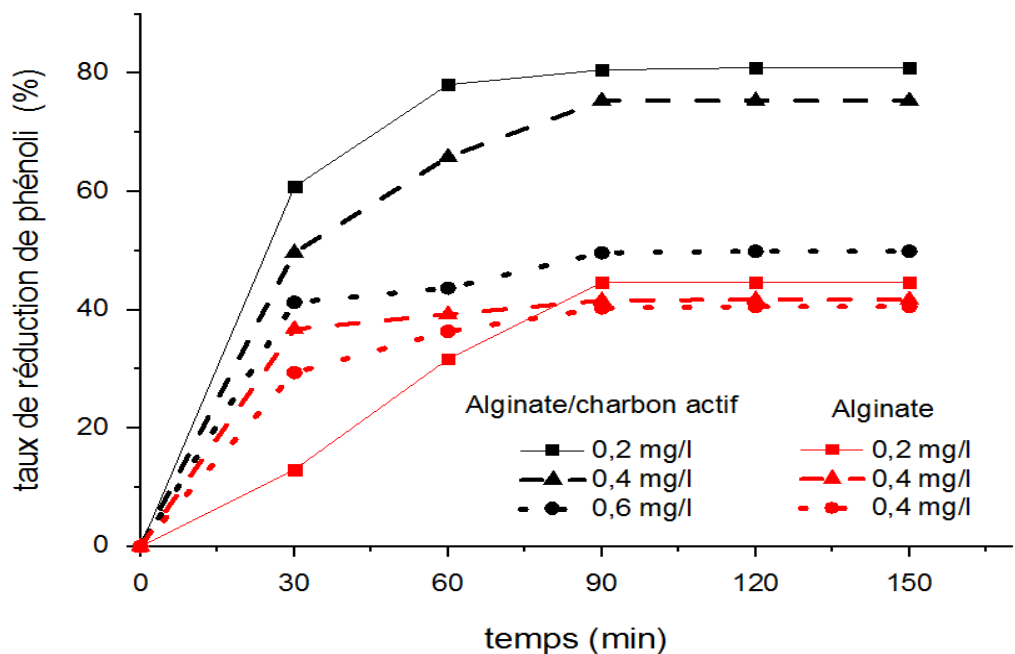
- la sciure du bois non activé,
- la sciure du bois après le traitement chimique,
- charbon actif,
- alginate,

## Chapitre III: Résultats et discussions

-alginate/charbon actif, Voici les figures représentant ces résultats:



**Figure III-10 :** Les courbes représentent l'effet du temps de contact avec différentes adsorbants sur la solution phénolique (Charbon actif).



**Figure III-11 :** Les courbes représentent l'effet du temps de contact avec différentes adsorbants sur la solution phénolique (Alginate/Charbon actif).

## Chapitre III: Résultats et discussions

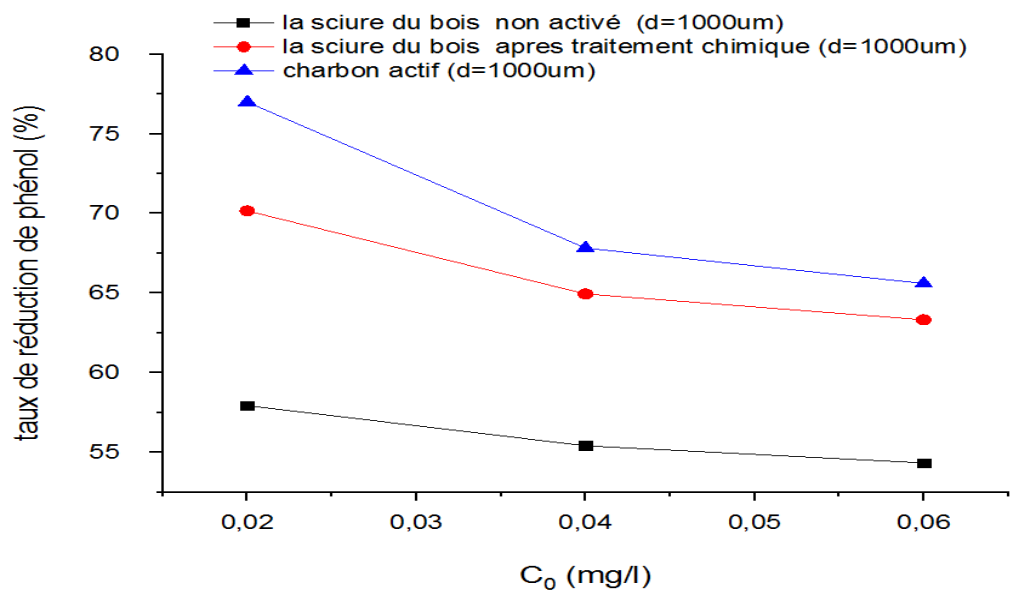
Les courbes représentées sur les figures (III-10 et III-11) ont la même allure et révèlent que la vitesse d'adsorption du phénol sur les différents adsorbants évolue rapidement pendant les premières minutes de contact puis se stabilise à l'approche de l'équilibre. Le temps d'équilibre, temps est atteint au bout de 90 min pour les différentes concentrations. La cinétique d'adsorption rapide constatée au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'à cet instant le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important.

Après ces 90 min d'adsorption, les sites vacants sont beaucoup moins nombreux et deviennent vraisemblablement difficilement moins accessibles du fait de leur localisation ou de la compétition entre les molécules et également à l'existence d'éventuelles forces de répulsion entre les molécules du polluant adsorbées par les adsorbants et celles qui se trouvent en solution. Donc le taux de réduction et la capacité d'adsorption du phénol sur la sciure, le charbon actif et le bio-composite (alginate/charbon actif) augmenté avec l'augmentation de temps du milieu à traiter.

Finalement, à partir la comparaison entre les résultats, nous concluons que le bio-composite (alginate/charbon actif) donne un meilleur rendement en décontamination de phénol rapport le charbon actif.

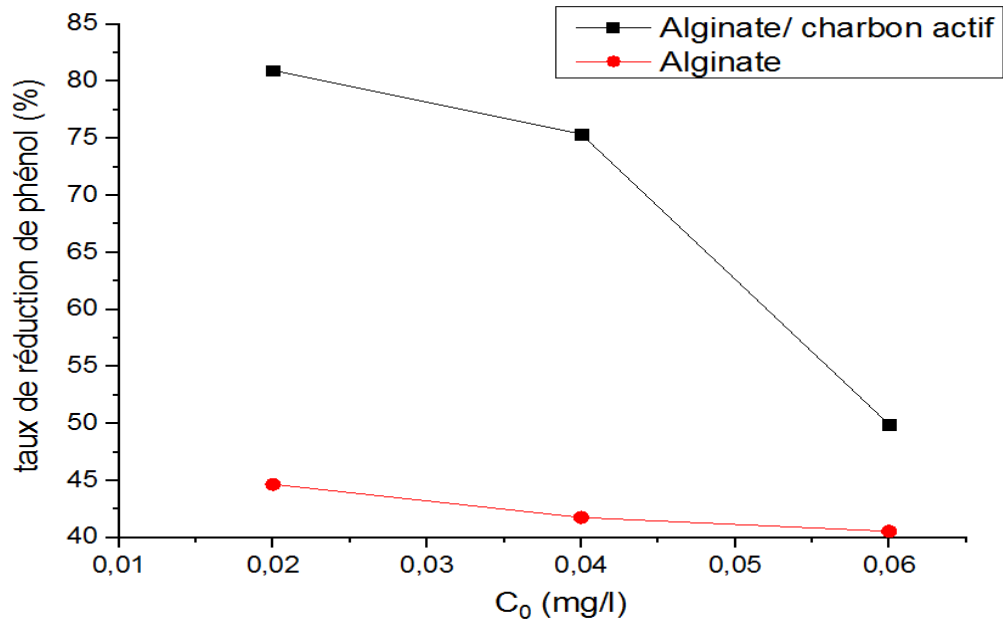
### III-2-2-2-6 Effet de la concentration initiale du phénol

Pour la détermination la concentration initiale du phénol, on détermine la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée de phénol par les différents adsorbants et les résultats représentés dans les figures (III-12 et III-13) :



**Figure III-12 :** Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol sur les différents adsorbants (charbon actif).

## Chapitre III: Résultats et discussions



**Figure III-13 :** Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol sur les différents adsorbants (alginate/charbon actif).

De manière logique et comme déjà rapporté par de très nombreux auteurs, on constate que les pourcentages d'adsorption augmentent avec la masse de matériau absorbant utilisé, peut être attribuée à la disponibilité des sites accessibles situés à l'interface solide-liquide.

Les résultats montrent que l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint pour les faibles concentrations. Nous remarquons que l'augmentation de la concentration initiale conduit à une augmentation de l'absorption du phénol

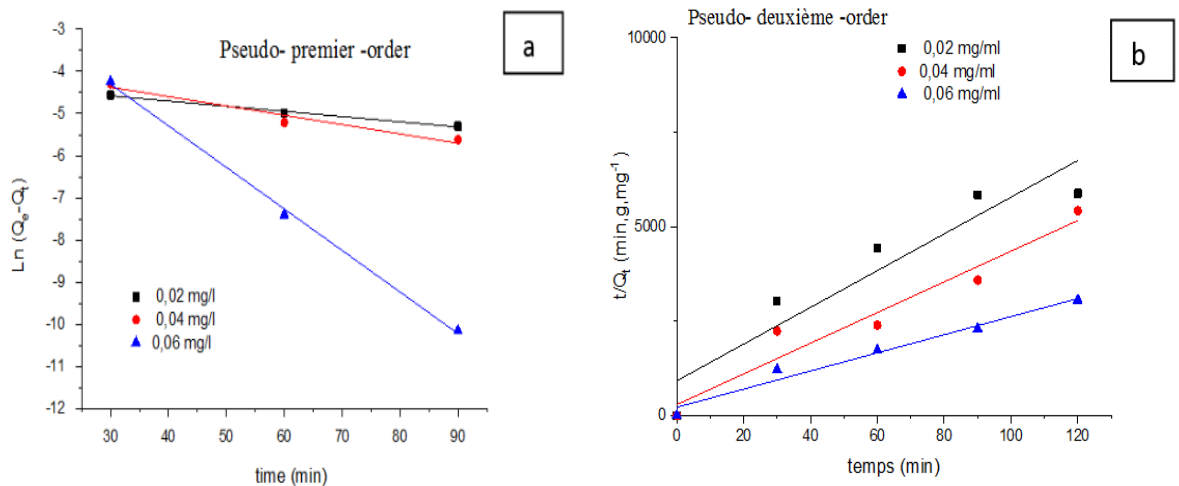
### III-2-2-3 Etude cinétique de l'adsorption du phénol charbon active et alginate / charbon active

**Tableau III-1:** Détermination des paramètres des modèles d'adsorption de phénol avec le charbon actif et le bio composite (alginate/charbon actif).

Modèles cinétiques et ses paramètres	La concentration initiale du phénol (C <sub>0</sub> mg/g)		
	0.02	0.04	0.06
<b>Charbon active</b>			
<b>Expérimental</b>			
Q <sub>e exp</sub> (mg/g)	0,020398332	0.0271	0.0 392
<b>Pseudo-premier-order</b>			

### Chapitre III: Résultats et discussions

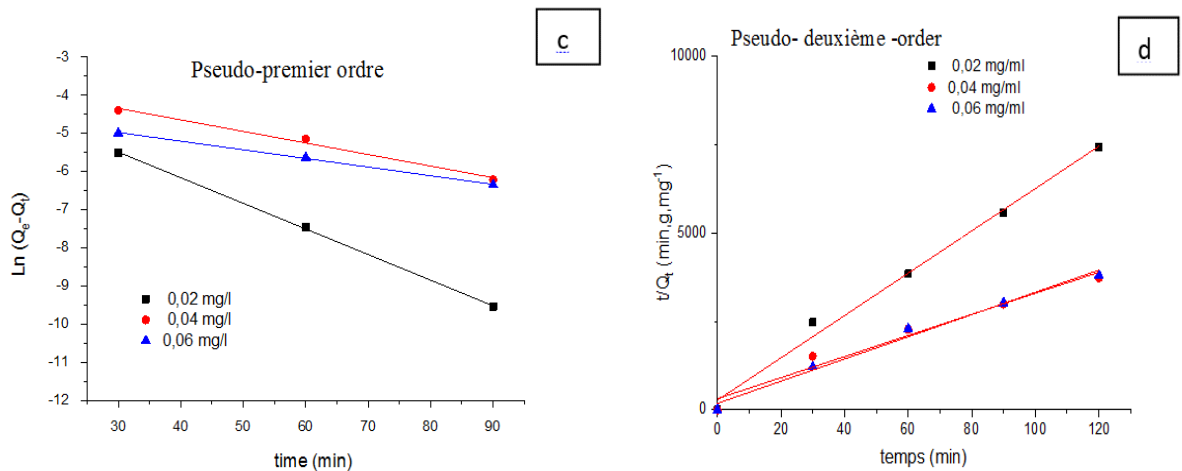
$Q_{e \text{ cal}} \text{ (mg/g)}$	0,0287765458	0,0378103291	0,0406141323
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	4,2077	3,70898	1,34609
$R^2$	0,98705	0,97577	0,99692
<b>Pseudo-deuxième-order</b>			
$Q_{e \text{ cal}} \text{ (mg/g)}$	0,01088834	0,03461595	0,04572466
$K_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	17343,16874	2053,750501	1992,775333
$h \text{ (mg . g}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	0,020561354	0,024609351	0,041663837
$R^2$	0,85111	0,92141	0,96597
<b>Alginate/Charbon active</b>			
<b>Expérimental</b>			
$Q_{e \text{ exp}} \text{ (mg/g)}$	0,016189244	0.0321	0,031545355
<b>Pseudo-premier-order</b>			
$Q_{e \text{ cal}} \text{ (mg/g)}$	0,015111038	0,0370202952	0,0277633914
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	3,47994	3,43912	4,30211
$R^2$	0,99927	0,97972	0,99766
<b>Pseudo-deuxième-order</b>			
$Q_{e \text{ cal}} \text{ (mg/g)}$	0,03667171	0,03194012	0,05507241
$K_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	1243,323126	3289,265653	1050,382017
$h \text{ (mg . g}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	0,016720389	0,033556135	0,031857777
$R^2$	0,9901	0,96024	0,98335



**Figure III-14** : Linéarisation des modèles cinétique d'adsorption du phénol (a, b : Charbon active).



## Chapitre III: Résultats et discussions



**Figure III-15 :** Linéarisation des modèles cinétique d'adsorption du phénol (c, d : Alginate/charbon active).

D'après les résultats illustrés dans les figures (III-14 et III-15), nous constatons que les équations de Pseudo-premier-ordre sont linières, et Pour les équations de Pseudo-deuxième-ordre pas linières.

Les résultats représentées sur le Tableau (III-1) déterminer les coefficients de corrélations ( $R^2$ ) des modèles de Pseudo-premier-ordre présentent des coefficients de corrélations ( $R^2$ ) à Haute valeur et plus stable a  $R^2 = 0.99$  pour les trois concentrations initiales du polluant (phénol) ont plus si on compare les valeurs théoriques et expérimentales des quantités adsorbées de Pseudo-deuxième-ordre et de pseudo-second-ordre, on peut donc conclure que l'équation de pseudo-second-ordre ne s'adaptent pas cinétiquement aux résultats expérimentaux d'adsorption par ce que présentent des coefficients de corrélations ( $R^2$ ) à faible valeur qui fluctuent entre 0.85 et 0.99 pour les trois concentrations initiales du polluant (phénol).

En se basant sur les résultats obtenus des deux modèles, on peut dire que la cinétique d'adsorption de deux matériaux (charbon actif et bille alginate charbon /actif) suit le modèle cinétique de Pseudo-premier-ordre.

### III-2-2-4 Etude des isothermes d'adsorption du phénol avec charbon active et alginate / charbon active

**Tableau III-2:** Les paramètres d'adsorption du polluant phénol sur le charbon active et alginate / charbon active selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

### Chapitre III: Résultats et discussions

Les valeurs des paramètres				
Charbon actif				
<u>Langmuir</u>	$q \text{ max (mg/g)}$	$K_L \text{ (g/mg)}$		$R^2$
	1,283268742	0,056799901		0,64828
<u>Frendlich</u>	$K_F \text{ (mg/g)}$	$1/n$	$n$	$R^2$
	3,88955574	0,69189	1,44531645	0,99241
Charbon actif/Alginate				
<u>Langmuir</u>	$q \text{ max (mg/g)}$	$K_L \text{ (L/mg)}$		$R^2$
	1,259604484	0,047636248		0,51979
<u>Frendlich</u>	$K_F \text{ (mg/g)}$	$1/n$	$n$	$R^2$
	10,53028196	0,5633	1,775252974	0,9987

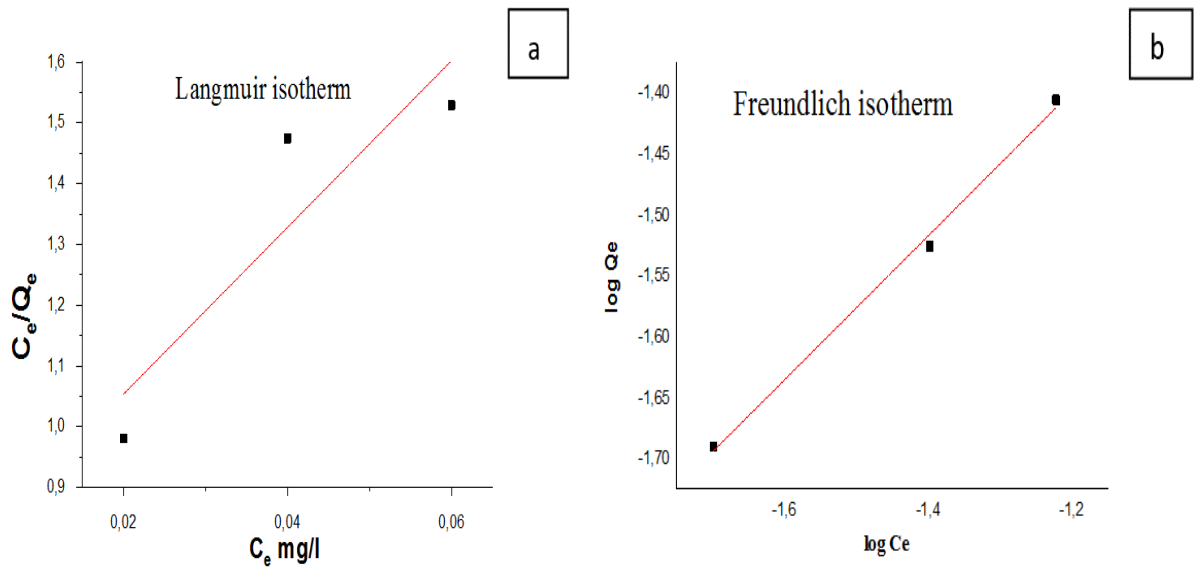
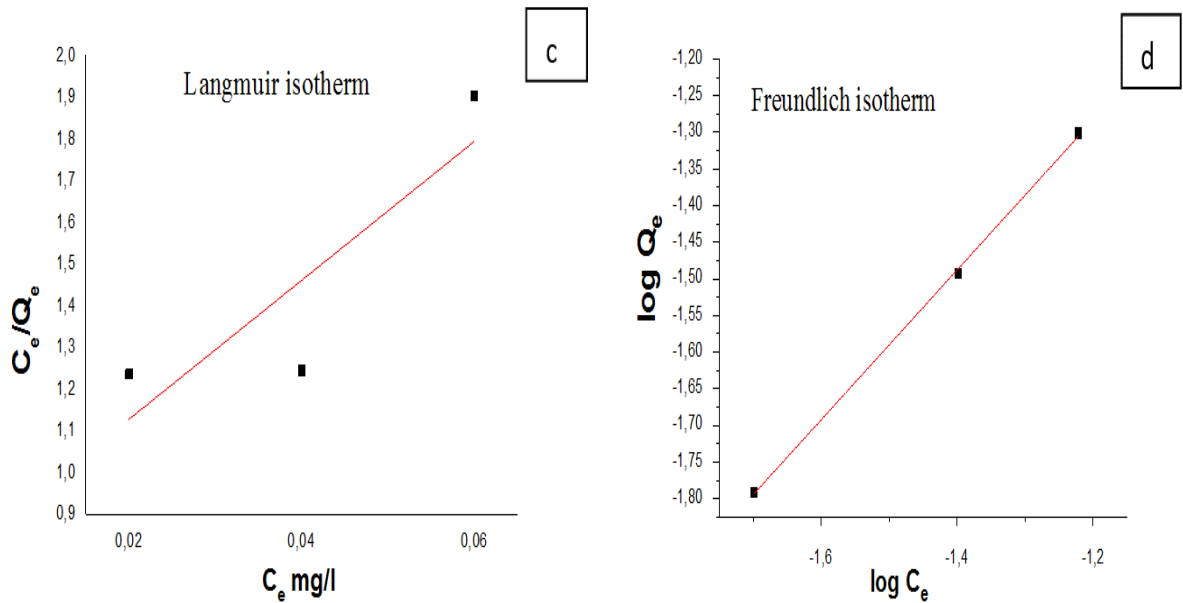


Figure III-16 : Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol (a, b : Charbon active).

### Chapitre III: Résultats et discussions



**Figure III-17 :** Modélisation des isothermes d’adsorption du phénol(c, d : Alginate/Charbon active).

D’après la représentation graphique de chaque isotherme (**Figure III-16 et III-17**) et les résultats obtenus d’après la modélisation de ces modèles sur les deux adsorbants le charbon actif et le bio composite (alginate/charbon actif) qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle (**Tableau III-2**), Montrent que Les paramètres et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont des formes linières pour le modèle de Freundlich et adaptées, mais pour le modèle de Langmuir ne sont pas adaptées par ce que Les paramètres et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont des formes non linières.il est évident que le mécanisme d’élimination des polluants phénolique est représenté par l’isotherme de Freundlich qui a le facteur de corrélation le plus élevé et qui sont proches de l’unité pour les deux adsorbats le charbon actif et alginate/charbon actif ( $R^2 = 0,99241$  et  $R^2 = 0,9987$ ) respectivement, par rapport le modèle de Langmuir par ce que ne décrivent pas les données expérimentales avec de faible coefficient de régression dans le cas de charbon actif et alginate/charbon actif ( $R^2 = 0,64828$  et  $R^2 = 0,51979$ ). Donc et d’après la théorie de Freundlich, le cas d’une formation de plus d’une monocouche d’adsorption sur la surface peut être possible et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

D’après les résultats illustrés dans le tableau précédent, nous avons observé que les facteurs d’hétérogénéité ( $1/n$ ) sont tous inférieurs à 1 (0,69189 pour le charbon actif et 0,5633 pour charbon actif/alginate).Ce qui signifie que l’adsorption est favorable. Et les valeurs de la constante de Freundlich n sont supérieures à l’unité et comprises entre 1 et 10 (**Tableau III-2**)

## Chapitre III: Résultats et discussions

pour les deux adsorbants le charbon actif et le bio composite (alginate/charbon actif), donc Il est bien admis (une bonne adsorption).

### III-2-3 Cinétique d'adsorption de verte malachite avec la sciure, le charbon actif de carapace de moringa et les bulles alginate/charbon actif

#### III-2-3-1 Etude de l'adsorption de solution de verte malachite

##### a) La longueur d'onde d'adsorption maximale ( $\lambda_{\max}$ )

La figure (III-18) représente le spectre d'adsorption de verte malachite en solution aqueuse. A partir de cette figure, on peut déterminer la longueur d'onde maximale pour effectuer le dosage, il s'agit généralement de la longueur d'onde pour laquelle le colorant représente une absorption maximale. On remarquera que le phénol représente un maximum d'absorption à  $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$ .

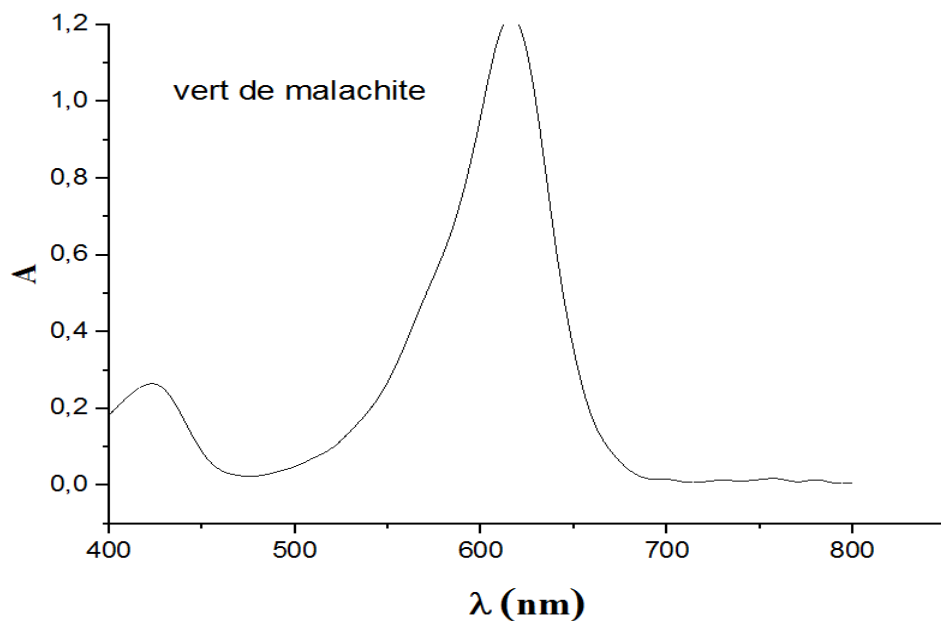


Figure III-18 : Spectre d'adsorption de verte malachite en solution aqueuse.

##### b) Courbe d'étalonnage

En adsorption il n'y a qu'un seul composé à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus simple. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [166].

## Chapitre III: Résultats et discussions

Pour calculer la concentration de verte malachite restant après adsorption, on utilise la courbe d'étalonnage (Annexe 04), on commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance = f (C)) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser pour un pH normal. Après adsorption, l'absorbance de la solution est mesurée, et à partir de la courbe d'étalonnage, sa concentration est exploitée. Lors de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée est en dehors de la plage de linéarité définie, les solutions seront diluées.

### III-2-3-2 Effet de différents paramètres influençant sur l'adsorption de verte malachite avec différents adsorbants

#### III-2-3-2-1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale de verte malachite

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et pour déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée de verte malachite sur les charbons actifs.

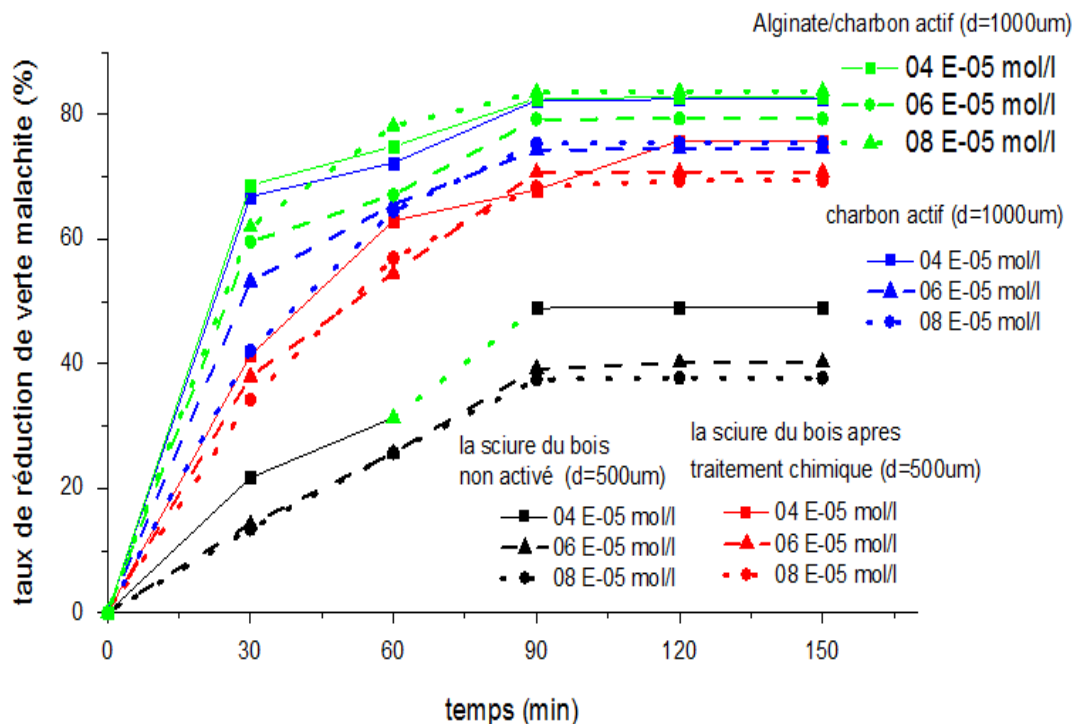


Figure III-19 : L'effet du temps de contact avec des différentes concentrations et différents adsorbants sur la solution de verte malachite.

### Chapitre III: Résultats et discussions

Les résultats présentés dans la figure ci-dessus montrent que l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint pour les faibles concentrations. Nous remarquons que l'augmentation de la concentration initiale conduit à une augmentation de l'absorption de verte malachite.

Nous remarquons le taux de réduction et la capacité d'adsorption de verte malachite sur le charbon actif et le bio-composite (alginate/charbon actif) augmenté avec l'augmentation de temps du milieu à traiter et nous avons remarqué trois zones, la première est plus rapide et la deuxième est plus lente jusqu'au temps d'équilibre qui est atteint pratiquement au bout de 90 minutes de contact. Ceci revient à la grande disponibilité des sites actifs libres au début de l'adsorption et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps. On troisième, on observe un palier qui est dû à la saturation des sites actifs entre 120 et 150.

#### III-2-3-3 Etude cinétique de l'adsorption de verte malachite charbon active et alginate /charbon active

**Tableau III-3:** Détermination des paramètres des modèles d'adsorption de verte malachite.

Modèles cinétiques et ses paramètres	La concentration initiale de verte malachite ( $C_0$ mol/l)		
	$4.10^{-5}$	$6.10^{-5}$	$8.10^{-5}$
<b>Charbon active</b>			
<b>Expérimental</b>			
$Q_e \text{ exp (Mol/L)}$	$3.2961 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	$6,04 \cdot 10^{-5}$
<b>Pseudo-premier-order</b>			
$Q_e \text{ cal (mol/L)}$	$9.25963928 \cdot 10^{-5}$	$9.2558436 \cdot 10^{-5}$	$9.14305974 \cdot 10^{-5}$
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	9,05023	8,46345	7,3192
$R^2$	0,637	0,76871	0,79456
<b>Pseudo-deuxième-order</b>			
$Q_e \text{ cal (mol/L)}$	3,33613E-05	5,93215E-05	6,09704E-05
$K_2 \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	626718,8255	967898,1256	521564,3616
$h \text{ (mol . L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	3,37293E-05	4,65121E-05	6,27702E-05
$R^2$	0,98967	0,98194	0,99587
<b>Alginate/Charbon active</b>			

### Chapitre III: Résultats et discussions

Expérimental			
$Q_e \text{ exp (mol/L)}$	$3,30847.10^{-5}$	$4,76.10^{-5}$	$6,70.10^{-5}$
Pseudo-premier-order			
$Q_e \text{ cal (mol/L)}$	$0,927576508.10^{-5}$	$0,916108932.10^{-5}$	$0,920829854.10^{-5}$
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	92751,9	79972,4	81142,7
$R^2$	0,68897	0,63525	0,87446
Pseudo- deuxième -ordre			
$Q_e \text{ cal (mol/L)}$	$8,90071.10^{-5}$	$7,71066.10^{-5}$	$6,32119.10^{-5}$
$K_2 \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	426094,5168	827571,1232	397414,4028
$h \text{ (mol. L}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	$3,37563.10^{-5}$	$4,92026.10^{-5}$	$6,93708.10^{-5}$
$R^2$	0,99353	0,98111	0,98838

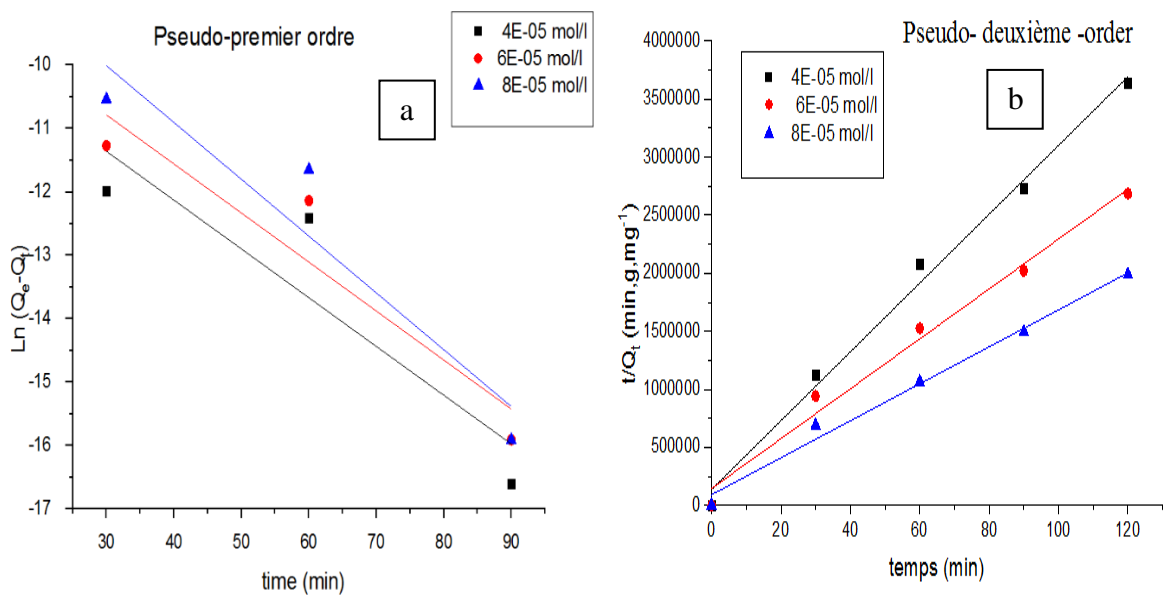
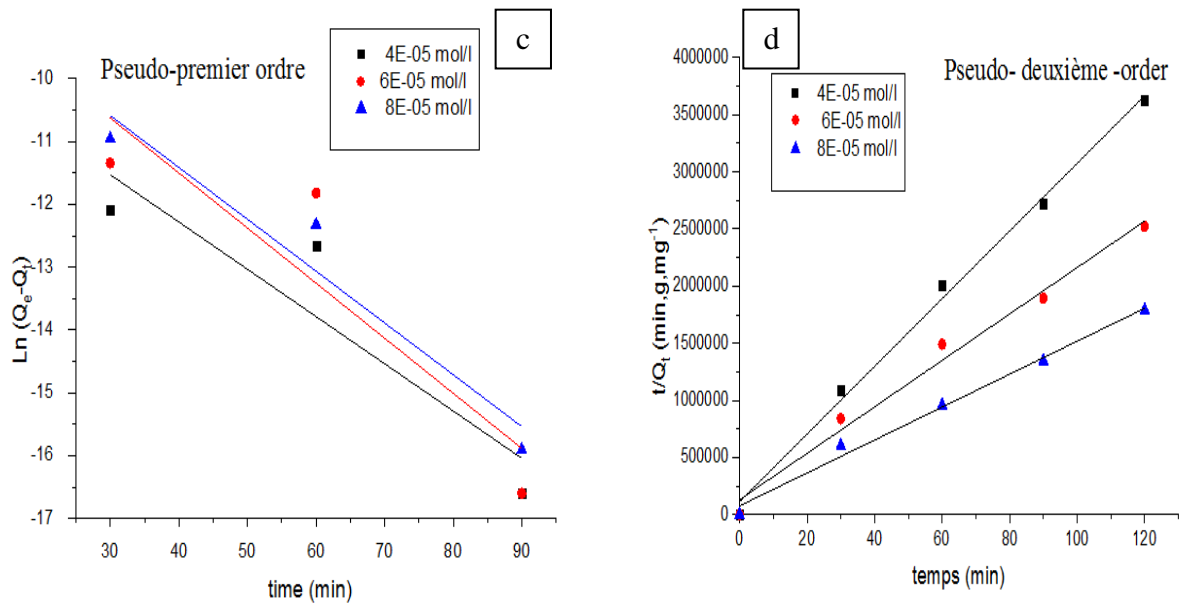


Figure III-20 : Etude cinétique d'adsorption de verte malachite (a, b : Charbon active).

## Chapitre III: Résultats et discussions



**Figure III-21 :** Etude cinétique d'adsorption de verte malachite (c, d : Alginate/Charbon active).

Le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren et celui de pseudo-second ordre de Blanchard ont été utilisés pour corrélation avec les données expérimentales et on se base sur les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ), d'où la valeur  $R^2$  la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption [169].

D'après les résultats illustrés dans la figure (III-20 et III-21) et le Tableau (III-3) montrent que le modèle pseudo-deuxième-ordre présente des coefficients de régression à Haute valeur et plus stable a  $R^2 = 0.99$  pour les trois concentrations initiales du colorant (verte malachite). Si on compare les valeurs théoriques et expérimentales des quantités adsorbées de Pseudo-premier-ordre, nous constatons que l'équation de Pseudo-premier-ordre ne s'adaptent pas cinétiquement aux résultats expérimentaux d'adsorption par ce que présentent des coefficients de régression à faible valeur qui fluctuent entre 0.63 et 0.87 pour les trois concentrations initiales du colorant (verte malachite).

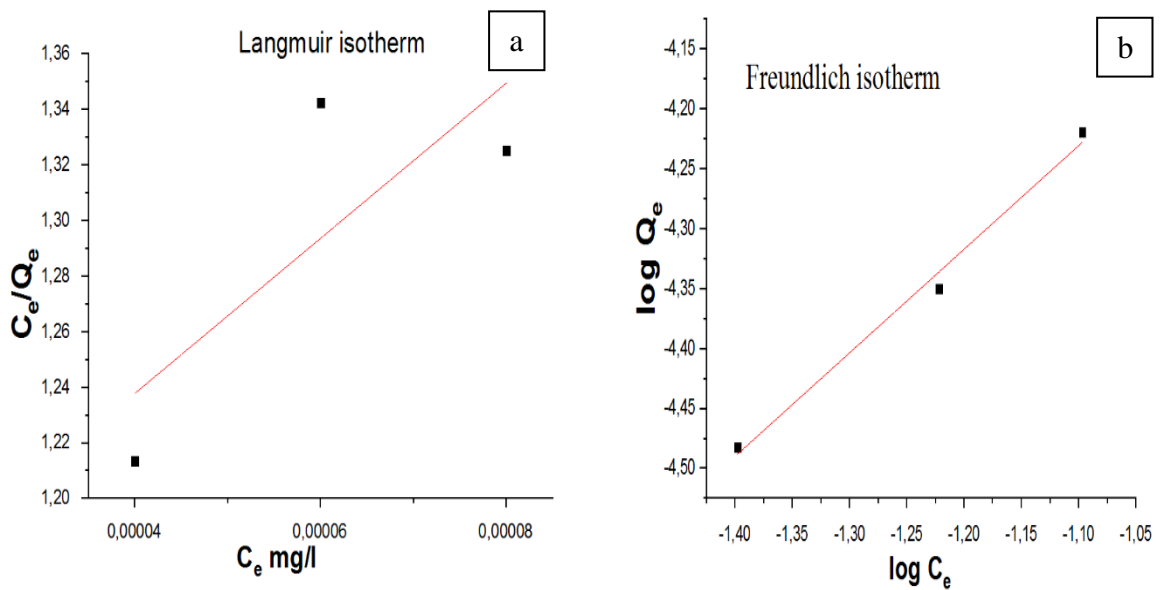
### III-2-3-4 Etude des isothermes d'adsorption de verte malachite charbon active et alginate / charbon active

**Tableau III-4 :** Les paramètres d'adsorption de la colorante verte malachite sur le charbon active et alginate / charbon active selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.



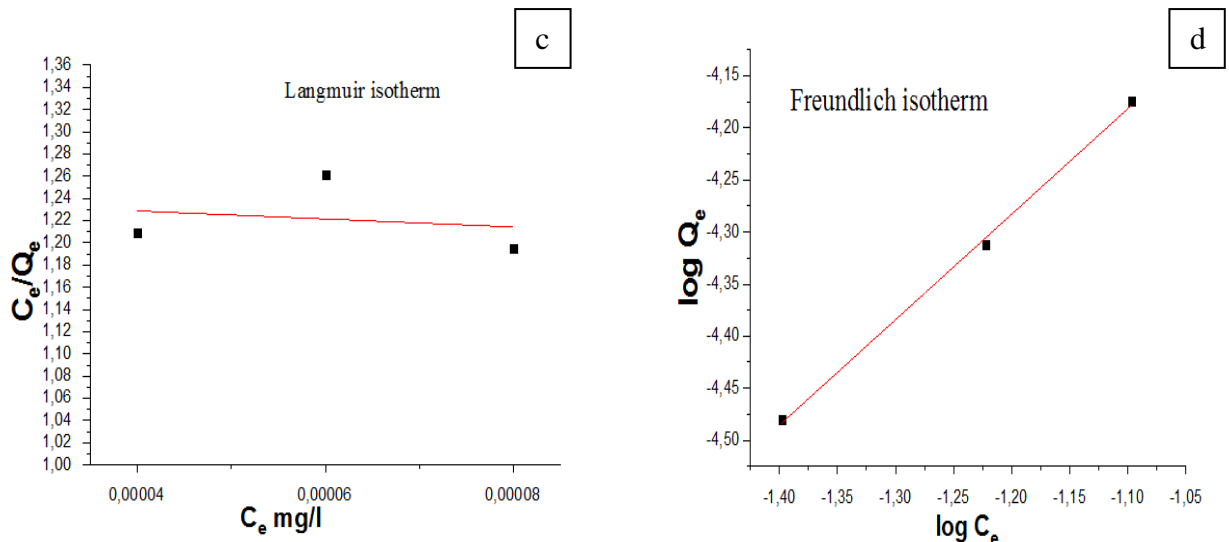
### Chapitre III: Résultats et discussions

Les valeurs des paramètres				
Charbon actif				
<u>Langmuir</u>	$q \text{ max (mg/g)}$	$K_L \text{ (g/mg)}$		$R^2$
	0,887902331	0,000403267		0,27123
<u>Frendlich</u>	$K_F \text{ (mg/g)}$	$1/n$	$n$	$R^2$
	7,327064253	3,27878	0,304991491	0,98226
Charbon actif/Alginate				
<u>Langmuir</u>	$q \text{ max (mg/g)}$	$K_L \text{ (L/mg)}$		$R^2$
	0,804388745	0,003431782		0,91346
<u>Frendlich</u>	$K_F \text{ (mg/g)}$	$1/n$	$n$	$R^2$
	10,30837004	3,06708	0,326043012	0,99643



**Figure III-22 :** Modélisation des isothermes d’adsorption de verte malachite (a, b : Charbon active).

## Chapitre III: Résultats et discussions



**Figure III-23 :** Modélisation des isothermes d'adsorption de verte malachite (c, d : Alginate/Charbon active).

D'après les représentations linéaires des deux modèle isotherme testés sur les résultats expérimentaux dans la figure (III-22 et III-23), la modélisation de ces modèles sur les deux adsorbants le charbon actif et le bio composite (alginate/charbon actif), Montrent que Les paramètres et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont des formes linières pour le modèle de Freundlich et adaptées, mais pour le modèle de Langmuir ne sont pas adaptées par ce que Les paramètres et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont des formes non linières.

Ainsi, les valeurs des facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle qui sont résumés dans le tableau ci-dessous (III-4), nous avons constaté que le mécanisme d'élimination des colorants verte malachite est représenté par l'isotherme de Freundlich qui a le facteur de corrélation le plus élevé dans le cas de charbon actif et alginate/charbon actif ( $R^2 = 0,98226$  et  $R^2 = 0,99643$ ) pour les deux adsorbats respectivement, par rapport le modèle de Langmuir par ce que ne décrivent pas les données expérimentales avec de faible coefficient de régression dans le cas de charbon actif et alginate/charbon actif ( $R^2 = 0,27123$  et  $R^2 = 0,91346$ ).

D'après les résultats illustrés dans le tableau précédent, nous avons observé que les facteurs d'hétérogénéité ( $1/n$ ) sont tous inférieurs à 1 (0,327878 pour le charbon actif et 0,306708 pour Charbon actif/alginate).Ce qui signifie que l'adsorption est favorable et les valeurs de la constante de Freundlich  $n$  sont supérieures à l'unité et comprises entre 1 et 10 (Tableau III-4) pour les deux adsorbants le charbon actif et le bio composite (alginate/charbon actif), donc Il est bien admis (une bonne adsorption).

## **Chapitre III: Résultats et discussions**

### **III-3 Discussion**

Dans le but d'examiner, d'étudier et comparer la capacité et l'affinité de nos supports, envers les polluants organique contenue dans l'eau, nous avons choisi le phénol et la colorante verte malachite comme des modèle de source de pollution et la sciure brute, le charbon actif de carapace des grains de moringa et le charbon actif encapsulée dans des billes d'alginate de sodium comme adsorbats.

D'après les résultats, Les billes résultant de cette combinaison présentent des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis les polluants ciblées dans la solution et nous avons conclu que L'encapsulation de charbon actif dans l'alginate a permis d'augmenter l'efficacité de ce matériau pour l'élimination de phénol et verte malachite, en plus donnée un Meilleur rendement par apport le sciure brute et le charbon actif seul.

## Conclusion générale



# Conclusion générale

## Conclusion générale

### Conclusion

Pour certains pays, la décontamination de l'eau reste un problème majeur qu'il est urgent de traiter écologiquement. De nombreuses recherches se concentrent sur la préparation de certains adsorbants à faible coût à partir de déchets naturels pour une utilisation dans le traitement de l'eau. A ce titre, l'objectif de ce travail était l'étude de l'élimination du phénol et de la malachite verte par adsorption sur charbon actif et le biocomposé (alginate / charbon actif) préparé à partir des carapaces des grains de la plante Moringa. Afin de démontrer leur potentiel en tant qu'adsorbant pour le traitement de l'eau. Il en ressort des résultats obtenus que le rendement augmenté qui le charbon a été activé et avec des petits diamètres (charbon en poudre), des petites concentrations et avec l'augmentation de la masse de matériau adsorbant.

Par ailleurs, le mécanisme d'adsorption prépondérant soit la diffusion qui n'est pas le seul mode de déplacement de l'adsorbat à la surface des adsorbants. La valeur du facteur de séparation de Freundlich affirme une adsorption favorable et bien admise (une bonne adsorption) d'élimination de polluant (phénol) et de colorant (verte malachite), Où le biocomposé alginate/charbon actif a donné un meilleur rendement d'adsorption que le charbon actif seul.

Sur la base des résultats obtenus par la présente étude, nous pouvons conclure que les carapaces de grains de la plante Moringa, un déchet agricole à faible coût, ont montré une capacité significative pour l'adsorption du phénol et de verte malachite en solution aqueuse, notamment sous leur forme de charbon actif et de biocomposé (alginate / charbon actif). Ceci suggère donc que la disponibilité de ces déchets dans les communautés environnantes peut être proposée comme une alternative économique afin de résoudre les problèmes de pollution des eaux, ce qui nécessite en perspective, une étude appliquée sur l'utilisation des carapaces de la plante de Moringa, pour fabriquer des membranes de traitement des eaux polluées, testent leur efficacité à réduire le taux de polluants et de colorants difficiles à biodégrader et persistants.

## Références bibliographique



# Références bibliographique

## Références bibliographique

### Références bibliographique

- [1] Abdellahi ELY, (2010), Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Limoges, 3 pp.
- [2] Guo, Y., Rockstraw, D.A., (2007), physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresour, Technol*, 98, 1513–1521.
- [3] Evans, M.J.B., Halliop, E., MacDonald, J.A.F., (1999), the production of chemically activated carbon, *Carbon*, 37, 269–274.
- [4] Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D, (2001), Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon*, 39, 1103–1116.
- [5] Girgis, B.S., El-Hendawy, A.-N.A, (2002), Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Micropor, Mesopor, Mater*, 52, 105–117.
- [6] Rodriguez, G., Lama, A., Rodriguez R., Jiménez, A., Guillén, R.L., Fernandez-Bolanos, J, (2008), Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, *Bioresour, Technol*, 99, 5261–5269.
- [7] Attia, A., Girgis, B.S., FathyRole, N.A, (2008), Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: batch and column studies, *Dyes Pigments*, 76,282 -289.142
- [8] El-Hendawy, A.-N.A, Samara, S.E, Girgis, B.S, (2001), Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf, A: Physicochem, Eng, Aspects*, 180, 209–221.
- [9] Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno, J.C., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascon,J.M.D, (2003), Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J, Anal, Appl, Pyrolysis*, 70, 779–784.
- [10] Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., Tanada, I, (2002), Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, *J, Colloid, Int, Sci*, 254, 17–22.
- [11] Tsunoda, R., Ozawa, T., J.-I, Ando, (1998), Ozone treatment of coal and coffee grounds based active carbons: water vapor adsorption and surface fractal micropores, *J, Colloid, Int, Sci*, 205, 265–270.

## Références bibliographique

- [12] Nakamura, T, Tokimoro, T, Kawasaki, N, Tanada, S, (2003), Decolorization of acidic dye by charcoal from coffee grounds, *J, Health, Sci*, 49, 520–523.
- [13] Namane, A, Mekarzia, A, Benrachedi, K, Belhaneche-Bensemra, N, Hellal, A, (2005), Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ , *J, Hazard, Mater*, B119, 189–194.
- [14] Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z, (2008), A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, 87, 3278–3285.
- [15] Valix, M., Cheung, W.H., McKay, G, (2004), Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, 56, 493–501.
- [16] Laine, J., Calafat, A., Labady, M, (1989), Preparation and characterization of activated
- [17] Aminata Kabore, Boubacar Savadago, Francis Rosillon, Alfred S. Straore et Dayéri Dianou, (2013), Optimisation de l'efficacité des graines de moringa oleifera dans le traitement des eaux de consommation en Afrique sub-saharienne : cas des eaux du Burkina-Faso, *revue des sciences de l'eau Journal of Water Science*, Volume 26, Numéro 3, p. 209–220.
- [18] Hanen Guedidi Ben Slama, (2015), Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse de Doctorat, Chimie, Université de Grenoble et l'Université de Tunis El Manar 1-2.
- [19] TCHUIFON TCHUIFON Donald Raoul, (2016), Adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs préparés par activation chimique des balles de riz et des marcs de café, Thèse de Doctorat, génie de l'environnement, Université de Mentouri Constantine, 3 pp.
- [20] Crini, G, (2005), Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog, Polym, Sci*, 30 (1), 38-70.
- [21] Guibal, E, (2004), Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents, *Sep, Purif, Technol*, 38 (1), 43-74.
- [22] Allen, S.J, (1996), Types of adsorbent materials in: Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, McKay G, ed. CRC Press 5, 59.
- [23] Freedman Bill (2003), *Environmental Encyclopedia*, Eds. Marci, Bortman. Peter, Brimblecombe. , mary Ann, Cunningham. , William P, Cunningham. , William, Freedman, 1:131-134.



## Références bibliographique

- [24] Cunningham William P. (2003), Environmental Encyclopedia. Eds. Marci Bortman, Peter Brimblecombe, Mary Ann Cunningham, William P. Cunningham, and William Freedman. Vol 2. 3rd ed Farmington Hills. MI: Gale. 2:1480-1482.
- [25] Goldstein Bernard D (2002), Encyclopedia of Public Health. Ed. Lester Breslow... New York, Macmillan Reference USA, 4:936 – 941.
- [26] Jeng H. (2007), Encyclopedia of Cancer and Society. Ed. Graham Colditz. , Los Angeles: Sage Publications Inc. 2: 695-697.
- [27] Nsikak Benson, (2008), Encyclopedia of Global Warming and Climate Change. Ed. S. Philander. Vol 3. Thousand Oaks. CA: Sage Publications Inc .3:813-817.
- [28] Md. Ahmaruzzaman (2008), Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 48–67.
- [29] K. Djamel Belaid, S. Kacha (2012), Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Revue des Sciences de l'Eau*, 24, 131-144.
- [30] Yang M, Sañudo-Wilhelmy (1998), SA. *Earth and Planetary Science Letters*, Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability. 160:403–418.
- [31] Loizeau J-L, Makri S, Arpagaus P, et al (2017 [cited 2018 Jan 30]), Micropolluants métalliques et organiques dans les sédiments superficiels du Léman.; Available from: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:100462>.
- [32] Radakovitch O, Roussiez V, Ollivier P, et al (2008), Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 77:285–295.
- [33] Wen L-S, Santschi P, Gill G, et al (1999). Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry*. 63:185–212.
- [34] Aguilera Angeles, Virginia Souza-Egipsy, Patxi, San Martín-Úriz et Ricardo Amils. (2007), Extraction of extracellular polymeric substances from extreme acidic microbial biofilms. *Application Microbiol Biotechnology* 78:1079–1088.

## Références bibliographique

- [35] Roberts Stephen M., Munson John W., Lowney Yvette W. et Ruby Michael V (2007), Relative oral bioavailability of arsenic from contaminated soils measured in the cynomolgus monkey. *Toxicological sciences*. **95(1)**: 281–288.
- [36] Fawell John et Nieuwenhuijsen Mark J. (2003), Impact of environmental pollution on health: balancing risk: Contaminants in drinking water, *British Medical Bulletin*. 68: 199–208.
- [37] R. Perrin, J. P. Scharff (1993), « chimie industrielle », Masson, Paris.
- [38] Fouad Guenfoud, Malika Mokhtari (2012), Dégradation photocatalytique du Vert Malachite, Conference: Journées Polluants Emergents : Quels défis pour une meilleure gestion de l'eau At: Nantes, France.
- [39] Centre international d'informations de sécurité et de santé au travail (CIS) - Bureau international du Travail, [http://www.ilocis.org/fr/documents/ILO104\\_34.htm](http://www.ilocis.org/fr/documents/ILO104_34.htm).
- [40] M. Ehtash (2011), Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen.
- [41] Mansour, H. B, Boughzala, O.Dridi , Barillier, D Chekir-Ghedira, L. & Mosrati, R. (2011), Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(3), 209–238.
- [42] SUHAS, P.J.M; CARROT, M.M.L; CARROTT, R 2007, Lignine frome Natural adsorbent to activâtes Carbone. *Bio. Technal.* 98, p. 2301-2312.
- [43] S. Ozcan, Y. Şahin Koparal A.S., M.A., Oturan “Degradation of picloram by the electro-Fenton process”. *J. Hazard. Mater.* 153 (1-2), 718-727.
- [44] T. Chua, A. Jumasiah Thomas S. Choong Y (2004), “Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview”, *Desalination*. vol. 175, pp. 305-316.
- [45] C.Lafleur, J.Fortier, L.Kharoune, M.Kharoune (Février 2008), « Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc).

## Références bibliographique

- [46] Debray B (1977). Système d'aide à la décision pour le traitement des déchets spéciaux. Thèse de doctorat, science et technique du déchet, Lyon, 313 p.
- [47] CriniG, Badot M (2007), Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Press universitaire de Franche-Comté, France.p 24.
- [48] Desjardins R (1997), Le traitement des eaux. 2 ème édition, Montréal, p 38-48.
- [49] Colin Lafleur, Julien Fortier, Lynda Kharoune, Mourad Kharoune Février (2008), « Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc).
- [50] Abdelhalim S. H., Shehata A. M. A., El-Shahat M. F (2003), "Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials", Water Research, vol. 37, pp. 1678-1683.
- [51] Jean-Marc Berland et Catherine Juery (2002), « Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Documentation Technique (FNDAE), N°14, Décembre.
- [52] Robinson T., McMullan G., Marchant R, Nigam P (2001), « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative », Bioresource Technology, vol. 77, pp. 247-255.
- [53] Chua T. G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S. Y (2005), "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview", Desalination, vol. 175, pp. 305-316.
- [54] Couillard D, Mercier G (1992), Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. Can. J. Chem. Eng. 70: 1021-1029.
- [55] Wingenfelder H.C., Furrer G., Schulin R. (2005). Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites. Environ. Sci. Technol. 39: 4606-4613.
- [56] Leinekugel-Le-Cocq D. (2004). Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.) ; Thèse de Doctorat. Université de Claude Bernard – Lyon 1.
- [57] Barakat M.A (2011), New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry 4: 361-377.
- [58] Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.H., Babel S (2006a), Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chem. Eng. J. 118: 83–98.

## Références bibliographique

- [59] Wang X, Liang X, Wang Y, Liu M., Yin D (2011), Adsorption of copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave induced phosphoric acid and zinc chloride activation. *Désaliénation* 278: 231-237.
- [60] Zamboulis D, Peleka E.N, Lazaridis N.K, Matis K.A (2011), Metal ion separation and recovery from environmental sources using various flotation and sorption techniques. *J. Chem. Tech. & Biotech.* 86: 335–44.
- [61] Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.
- [62] Sekirifa M.L (2013), Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes : Application au traitement d'effluent aqueux. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar - Annaba.
- [63] Sedira N. (2013), Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk- Ahras.
- [64] Huchon R. (2006), Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiats) application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard – Lyon.
- [65] Guechi E. (2013), Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [66] Hamouche A. (2013), Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université M'Hamed Bougara – Boumerdes.
- [67] Slasli M.A. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel.
- [68] Manceau, A, Marcus, M.A, Tamura, N (2002), « Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science ». *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428..
- [69] J.F.LEPAGE (1978), catalyse de contact –conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Edition technique.

## Références bibliographique

- [70] Cook D, Newcombe G, Sztajn bok P (2001), The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 35, p.1325-1333.
- [71] TRAGNEG.U.K, SUICLAN.M.T (1989), *Water Res.* 23, p 267-273.
- [72] BENHAMED, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." *École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse*, (2015), p. 12, 22, 23, 24.
- [73] Naib N. (2006). Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister. Université M'Hamed Bougara - Boumerdes.
- [74] Limousin G., gaudet J.P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M. (2007), Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry* 22: 294-275.
- [75] Yahiaoui N (2012), Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister. Université Mouloud Maamri – Tizi ouzou.
- [76] BOUCIF Assia Epouse Allam (2008 /2009), " Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre." thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 11, 12, 14.
- [77] BENAMROUI, Faouzia (2015), " Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture." thèse de magister en Génie Chimique Université Ferhat Abbas Setif-1Ufas (Algérie), p. 76.
- [78] SALAH, Nadjat Hadj. " Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe." thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes Français, (2012), p. 29, 31, 32.
- [79] Kumar, U, Bandyopadhyay, M (2006), "Sorptions of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk", *Bioresour. Technol.*, 97, 104–109.
- [80] Kumar. A, Kumar S, GUPTA D.V (2007), Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Hazardous Materials*, 147, 155-166.
- [81] M. Mekaoui (2001): Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo de gradation du (TBM) dans le sol et l'eau.

## Références bibliographique

- [82] Perrat C .Devenir (2001), des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA.
- [83] E. Fernandez Ibanez (2002), Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, p.12-16.
- [84] W. J. MESSCHELEIN (1996), Processus unitaires du traitement de l'eau potable. ED, CEBEDOC SPRL Liège.
- [85] LADJAL.N, Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques, Mémoire de Magister, Université de M'sila.
- [86] Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O (1991), Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, *Water Research*, 25, p. 929-937.
- [87] Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in *carbon adsorption*, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, 1978, p. 241-279.
- [88] Mme Nourdine N (2018), Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifier. Analyse cinétique et thermodynamique. Thèse de Doctorat, université de Sidi bel Abbés.
- [89] C.H. Giles, T.H.MacEwan, S.N. Nakhwa et D. Smith (1960), Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc. Londo*, p.3973-3993.
- [90] E. Demirbas, M. Kobya, E. Senturk et T. Ozkana (2004), Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*. Vol. 30(4), p. 533-539.
- [91] AFNOR (1996), La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tomme 1. Editor AFNOR, Paris, p 299-310.
- [92] A. B. Kozhevnikov. Stalin's great science: the times and adventures of Soviet physicists. Imperial College Press, 2004, p. 10–11.
- [93] O. Hamdaoui (2006), Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B135, p. 264–273.
- [94] D. Angelova, I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova et L. Minchev (2011), Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chemical Engineering Journal*, Vol.172, Issue 1, p. 306-311.

## Références bibliographique

- [95] A.S. Abdul, T.L. Gigson, D.N. Rai (1990), Selection of Surfactants for the Removal of Petroleum Products from Shallow Sandy Aquifers. *Ground Water*, Vol.28, N06, p.920- 926.
- [96] S. MOREAU (2003), "L'adsorption et l'environnement ."ENS.
- [97] A. NEFZAOU (1987), "Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation.
- [98] M. S.OULI (2008), cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux, office des publications universitaire.
- [99] S. E. CHITOUR (1981), chimie de surfaces, introduction à la catalyse, Edition OPU Alger.
- [100] G.D. Halsey (1952), the role of surface heterogeneity, *Advances Catalysis*. 4 259-269.
- [101] Fiani (2000), Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France.
- [102] Barrer (1978), Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press.
- [103] Industrial alumina chemicals, ACS Monograph. 184 (1986).
- [104] C. Moreno-castilla (2004), Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, 42, 83, 94. Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
- [105] N.Narimane (2018), Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, Thèse de doctorat. Université SIDI BEL ABBÈS.
- [106] M. Pellerano, P. Pré, M. Kacem et A. Delebarre (2009), CO<sub>2</sub> capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation. *Energy Procedia*, Vol. 1, p. 647-653.
- [107] M. Abd El-Latif, A. M. Ibrahim, M. S. Showman et R. R. Abdel Hamide (2013), Alumina/Iron Oxide Nano Composite for Cadmium Ions Removal from Aqueous Solutions. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, Vol. 2, 47-62.
- [108] V. E. Skazyvaev, S. S. Khvoshchev et S. P. Zhdanov (1976), Molecular-sieve properties of synthetic chabazites. *Physical Chemistry*. Vol. 25, Issue 1, p. 12–16.
- [109] J. F. Fiset, J. F. Blais, R. Ben Cheikh et R. D. Tyagi (2000), Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Journal of Water Science*, Vol. 13, p. 325-349.
- [110] M. Ajmal, R.A.K. Rao et B.A.Siddiqui (1996), Studies on removal et recovery of Cr (VI) from electroplating wastes, *Wat. Res.*, Vol. 30, p. 1478-1482.

## Références bibliographique

- [111] P.S. Bryant, J.N. Petersen, J.M. Lee et T.M. Brouns (1992), Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust. *Appl. Biochem. Biotechnol*, Vol. 34/35, p. 777-788.
- [112] M. C. Trouy–Triboulot et P. Triboulot (2001), Matériau bois-Structure et caractéristiques. Techniques de l'Ingénieur, C925, traité de construction.
- [113] A.C. Palmisano, M.A. Barlaz (1996), Introduction to solid waste decomposition. In A. C. Palmisano, & M. A. Barlaz (eds), *Microbiology of solid waste*, p.223.
- [114] O.Aguilar-Juarez, (2000), Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la phase d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de Doctorat, Spécialité Génie des Procédés : INSA de Toulouse.
- [115] Cédric ASTIER (2010), Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique. , Thèse de Doctorat Université de Limoges Faculté des Sciences et Techniques.
- [116] W.S. Peternele, A.A Winkler-Hechenleitner, E.A. GOMEZ PINEDA (1999), Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource. Technology*, Vol. 68, p. 95-100.
- [117] D. Mohan, Jr. C.U. Pittman, et P.H. Steele. Single (2006), Binary and Multi-component Adsorption of Copper and Cadmium from Aqueous Solutions on Kraft Lignin-a Biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 297, p. 489-504.
- [118] S.E. Bailey, T.J. Olin, M.R. Bricka et D.D. Adrian (1999), A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*,. Vol. 33, p. 2469-2479.
- [119] M. Jebrane (2009), Fonctionnalisation-Chimique du bois par transesterification des esters d'enol. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1.
- [120] De Laat J. (1988) Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers,.
- [121] R. Kumar, M.A. Barakat (2013), Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal* 226. 377–383.
- [122] O. Joseph (2009), Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon.



## Références bibliographique

- [123] Mme DJIDEL TADJIA (2011), étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, diplôme de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF d'Oran.
- [124] Hatem R (2007), Elimination de la matière organique par adsorption sur charbon magnétique. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [125] Yahaoui N (2012), Etude de l'adsorption des composés phénologiques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite, et charbon actif. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [126] Mouhamed L (2008), Adsorption de métaux lourds dans des eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasse locales. Mémoire pour l'obtention du diplôme d'ingénieur de l'équipement rural. Institut International D'ingénierie de L'eau et de L'environnement.
- [127] Cherraye R (2012), Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant). Mémoire de master académique. Université Kasdi Merbah Ourgla.
- [128] AlMardini F (2006), Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux, Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat. Université de Poitiers.
- [129] Creanga C M (2007), Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat. École doctorale : transferts, dynamique des fluides, énergétique et procédés.
- [130] Stanford, 1886 E.C.C. Stanford, Algin and other useful products. US Patent #US349, 760.
- [131] Nelson, 1930 W.L. Nelson, L.H. Cretcher (2000), "The isolation and identification of dmannuronic acid lactone from the *Macrocystis Pyrifera*". J. Am. Chem. Soc. 52 : 2130-2134.
- [132] J. P. Delpech, M. A. Figueres, N. Mari, Technique du moulage, "Alginates et Bandes Platrées", Editions Eyrolles, Paris Août.16, 23, 15,17.
- [133] Vicent Rocher (2008), "synthèse et caractérisation de billes d'alginates magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique", thèse de doctorat de l'université PIERRE et MARIE CURIE, Paris, France.
- [134] Diliana, D. S (2004), "Arsenic oxidation of *Cenibacterium arsenoxidans*: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I Et de l'Université de Sofia". St. Kliment Ohridsky."

## Références bibliographique

- [135] King, 1983 A.H. King, Brown Seaweed extracts (Alginates), Food hydrocolloids, 2: 115-188.
- [136] Rehm, 1977 B.H.A. Rehm, S. Valla, Bacterial alginates: biosynthesis and applications. Appl. Microbiol. Biotechnol., 48: 281-288.
- [137] X. Hou, X. Wang, B. Gao et J. Yang (2008), Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres. Carbohydrate Polymers, Vol. 72 (2), p. 248-254.
- [138] W.W. Yang, G.S. Luo et X.C. Gong (2005), Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336. Separation and Purification Technology, Vol. 43 (2), p. 175-182.
- [139] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres et M. Rinaudo (1999), Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. Biomaterials, Vol. 20 (15), p. 1427-1435.
- [140] G. Crini (2005), Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Progress in Polymer Science, Vol.30 (1), p. 38-70.
- [141] Y.A. Morch, I. Donati, B.L. Strand et G. Skjak-Brak (2006), Effect of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $\text{Sr}^{2+}$  on alginate microbeads. Biomacromolecules, Vol.7, p. 1471-1480.
- [142] Khaknagar, B. and Ettinger R. L (1977), "Removal time: a factor in the accuracy of irreversible hydrocolloid impressions." Journal of Oral Rehabilitation 4(4): 369-376.
- [143] Rocher, V., Siaugue J. M., Cabuil V. and Bee A (2008), «Removal of organic dyes by magnetic alginate beads." Water Research 42(4-5): 1290-1298.
- [144] Serp, D., Cantana E., Heinzen C., Von Stockar U. and Marison I. W. (2000). "Characterization of an Encapsulation Device for the Production of Monodisperse Alginate Beads for Cell Immobilization." Biotechnology and Bioengineering 70(1):41-53.
- [145] Zhao, Y., Carvajal M. T., Won Y. Y. and Harris M. T. (2007). "Preparation of calcium.
- [146] F. A. Abu Al-Rub, M.H. El-Naas, F. Benyahia et I. Ashour (2004), Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. Process Biochemistry, Vol. 39(11), p. 1767-1773.
- [147] Z. Aksu, G. Egretli et T. Kutsal (1998), A comparative study of copper (II) biosorption on Caalginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column. Process Biochemistry, Vol. 33 (4), p. 393-400.
- [148] N. Fiol, J. Poch et I. Villaescusa (2004), Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: Equilibrium and kinetics studies. Chemical Speciation and Bioavailability, Vol. 16, Issue (1-2), p. 25-33.

## Références bibliographique

- [149] F. Guzel, H. Yakut et G. Topal (2008), Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 153 (3), p. 1275-1287.
- [150] B. Singh, D.K. Sharma, R. Kumar et A. Gupta (2009), Controlled release of the fungicide thiram from starch-alginate-clay based formulation. *Applied Clay Science*, Vol. 45 (12), p. 76-82.
- [151] Meda N.B., (2011), Etude comparative des systèmes d'irrigation goutte à goutte et d'aspersion sur la production de *Moringa oleifera* dans la commune de Dano, Mémoire d'ingénieur, Université polytechnique de bobo-dioulasso, Burkina Faso, 46 p.
- [152] Amjad M.S., Qureshi H., Arshad M., Chaudhari S.K. et Masood M., (2015) , The incredible queen of green : Nutritive value and therapeutic potential of *Moringa oleifera* Lam, *Journal of Coastal Life Medicine*, 3(9): 744-751.
- [153] Louni S., (2009), Extraction et caractérisation physicochimique de l'huile de graines de *Moringa oleifera*, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Supérieure Agronomique El-Harrach, 90 p.
- [154] Bichi M.H., Agunwamba J.G., Muyibi S.H. et Abdulkarim M.I., (2013), Effect of Extraction Method on the Antimicrobial Activity of *Moringa Oleifera* Seeds Extract, *Journal of American Science*; 8(9): 450 -457.
- [155] Saini R.K., Sivanesan I., Keum Y., (2016), Phytochemicals of *Moringa oleifera* : a review of their nutritional, therapeutic and industrial significance, *REVIEW ARTICLE*, 3 *Biotech* 6:203, 14p.
- [156] R.C. Vaishya et S.C. Prasad, (1991), Adsorption of copper (II) on sawdust, *Indian J. Environ, Protection*, Vol. 11, p. 284-289.
- [157] R. Boussahel, S. A. Ouldramoul, D. Harik, M. Mammar et K. M. Moussaoui, (2009) Valorisation de la sciure de bois par modification chimique dans l'élimination du pesticide 4,4-DDT présent dans l'eau, *Eur. j. water qual*, Vol. 40, p. 75–93.
- [158] HILLEL, Maiza, (2009), " Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain," Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p. 4, 6, 17, 18.
- [159] NAMANE, A., et Al, (2005), "Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon Made from Coffee Grounds by Chemical Activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ ," *Journal of Hazardous Materials* 119.1: p. 189-194.

## Références bibliographique

- [160] PHAN, Ngoc Hoa, et Al, (2006), "Production of Fibrous Activated Carbons from Natural Cellulose (Jute, Coconut) Fibers for Water Treatment Applications," Carbon 44.12: p. 2569-2577.
- [161] J.F. Fiset, J-F. Blais, R. Ben cheick et R. D. Tyagi, (2001), Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois, Rev Sci Eau., Vol. 13(3), p.323–347.
- [162] H.M.H. Gad, H.A. Omar, M.H. Khalil et M. R. Hassan (2013), Factors affecting sorption of Pb(II) from aqueous solutions using sawdust based activated carbon, Journal of American Science, Vol. 9(10), p. 95–106.
- [163] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres et M. Rinaudo, (1999), Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods, Biomaterials, Vol. 20 (15), p. 1427-1435.
- [164] Sedira N, (2013), Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk- Ahras.
- [165] Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, PDF (2016) AZUR.
- [166] Roussas S, Perraud-Gaime I, Lakhtar H, Aouidi1 F, Labrousse Y, Belkacem N, Macarie H, Artaud J, (2009), Valorisation biotechnologique des sous-produits de l'olivier par fermentation en milieu solide, Route de l'aéroport- B.P. 1087-3000 Sfax (Tunisie).
- [167] Barka N, Ouzaouit K, Abdennouri M, Makhfouk M, (2013), J. Taiwan Inst, Chem Eng, (44) 52-60.
- [168] J-F. Fiset, J-F. Blais, R. Ben cheick, R. Dayal Tyagi, (2001), Revue des sciences de l'eau, 13 (3) 323-347.
- [169] E. Demirbas, M. Kobya, E. Senturk et T. Ozkana, (2004), Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. Water SA, Vol. 30(4), p. 533-539.



## Les Annexes

### Les Annexes

#### Annexe 01



**Figure 1** : La chambre noire(CN15.LL).

#### Annexe 02



**Figure 2** : Le centrifuge (ROTOFIX 32 A).

## Les Annexes

### Annexe 03

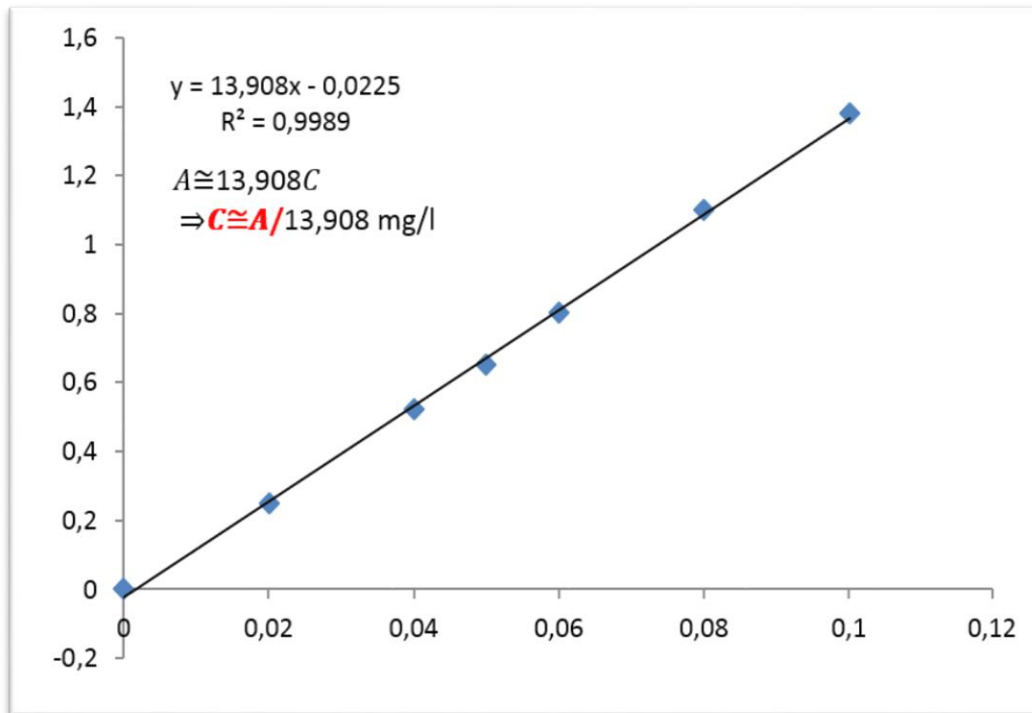


Figure 3 : La Courbe d'étalonnage du phénol.

### Annexe 04

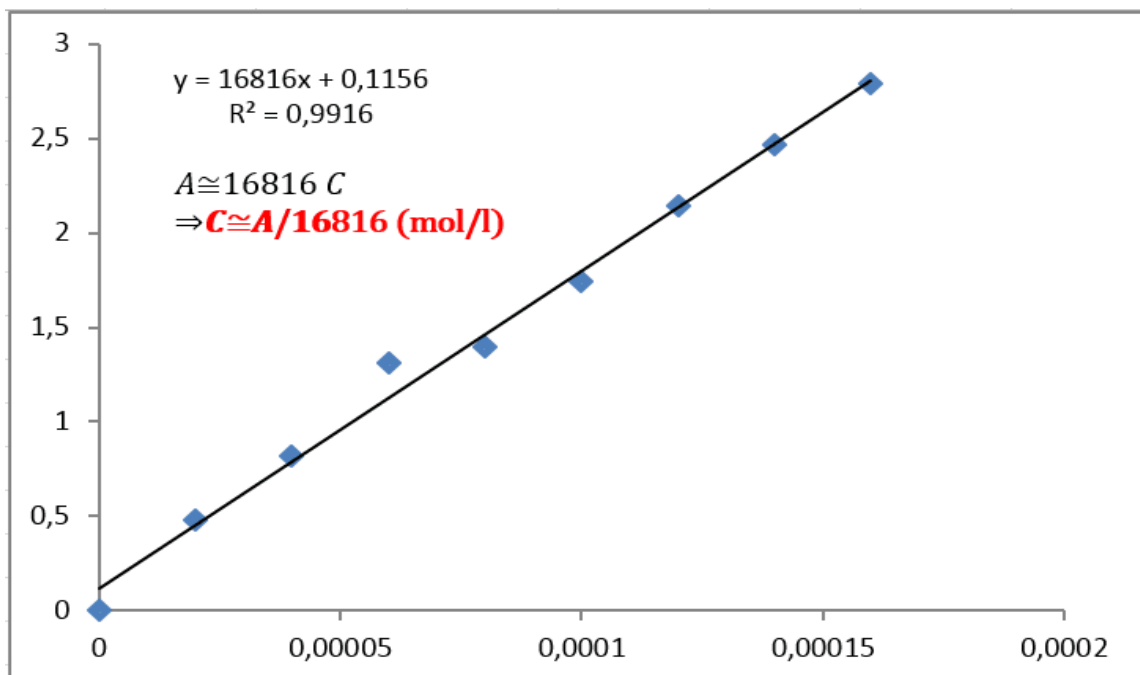


Figure 4 : La Courbe d'étalonnage de la verte malachite.