

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ SETIF1, FERHAT ABBAS

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Par

BENAMRAOUI Faouzia

THÈME

Synthèses et caractérisations de nouveaux matériaux composites

Soutenue le 26/10/2024 devant le Jury :

CHEBLI Deradji	Professeur	Univ. Sétif 1, Ferhat Abbas	Président
BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. Sétif 1, Ferhat Abbas	Directeur de thèse
BOUGUETTOUCHA Abdellah	Professeur	Univ. Sétif 1, Ferhat Abbas	Examineur
REFFAS Abdelbaki	Professeur	Univ. M'sila	Examineur
MERROUCHE Abdellah	Professeur	Univ. M'sila	Examineur

Remerciements

Tout d'abord, j'exprime mon sincère gratitude à ALLAH pour m'avoir accordé la détermination et l'endurance nécessaires à l'achèvement de ce travail.

Je remercie Mr BOUTAHALA Mokhtar professeur à l'université de Ferhat Abbas Sétif-1 d'avoir accepté de m'encadrer et d'orienter ces travaux et pour m'avoir toujours encouragé et aidé. Merci pour votre soutien

Je tiens à remercier Mr CHEBLI Deradji professeur à l'université de Ferhat Abbas Sétif-1 d'avoir accepté de présider ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier également Mr BOUGUETTOUCHA Abdellah professeur à l'université de Ferhat Abbas Sétif-1 d'avoir accepté à juger ce travail.

Je remercie aussi Mr REFFAS Abdelbaki professeur à l'université de M'sila et Mr MERROUCHE Abdellah professeur à l'université de de M'sila d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail

En outre, je remercie le professeur Guellal, directeur de laboratoire de génie des procédés chimiques, (LGPC) de l'université de Ferhat Abbas Sétif-1 dont j'ai réalisé mes études.

Je suis sincèrement reconnaissant à tous personnes qui ont joué un rôle dans mon parcours, directement ou indirectement, et qui ont contribué à la réussite de cette thèse. Je remercie particulièrement Dr MERIR Roufaïda.

Enfin, je tiens à remercier profondément mes deux familles qui m'ont soutenu pendant mes longues études.

Dédicaces

Merci à Dieu

Je dédie ce travail à :

** tous ceux qui me sont chers.*

**tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.*

Sommaire

« *Le monde ne sera pas détruit par ceux qui font le mal, mais par ceux qui le regardent sans rien faire* »

[Albert Einstein]

Sommaire

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale.....1

Chapitre I : Etude bibliographique

1. Introduction.....	6
2. Les effluents colorés.....	6
2.1. Les colorants.....	7
2.2. Effets de la toxicité des colorants.....	7
2.3. Méthodes de traitement des effluents colorés.....	8
3. Adsorption.....	10
3.1. Processus d'adsorption.....	10
3.2. Matériaux Adsorbants.....	10
3.2.1. Les déchets agricoles et agro-industriels.....	11
3.2.1.1. Les déchets agricoles.....	11
• L'Azérolier, <i>Crataegus azarolus</i> L. ou « Zaarour».....	12
3.2.1.2. Les déchets agro-industriels.....	13
• Les déchets de graines de cumin noir	13
3.2.2. Les déchets agricoles comme précurseurs de charbons actifs.....	14
3.2.3. L'alginate.....	15
3.2.4. Polyanilyne.....	17

Sommaire

3.2.5. Matériaux composites.....	19
----------------------------------	----

Chapitre II : Matériels et méthodes

1. Introduction.....	28
2. Matériels et méthodes.....	28
2.1. Préparation des adsorbants.....	28
2.1.1. Préparation du charbon actif à partir des grains d'Azérolier <i>Crataegus azarolus</i> L.....	28
2.2.2. Déchets des graines de cumin noires (BSW).....	29
2.2.3. Préparation de polyaniline (PANI).....	30
2.2.3. Préparation des billes d'alginate.....	31
2.2.4. Préparation des billes BSW/Alg.....	32
2.2.5. Préparation des billes CA/Alg.....	32
2.2.6. Préparation des billes composites BSW/PANI/Alg.....	33
2.2.7. Préparation des billes composites CA/PANI/Alg.....	34
2.2.8. Préparation des billes composites BSW/Alg/PANI.....	34
2.2.9. Préparation des billes composites CA/ Alg/PANI.....	35
3. Caractérisation des matériaux.....	35
4. Élimination du bleu de méthylène (BM) comme polluant modèle.....	36
5. Modèles théoriques.....	38
5.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	38
a- Modèle de pseudo-premier ordre.....	38
b- Modèle de pseudo-second-ordre.....	39
c- Modèle de diffusion intraparticulaire.....	39
d- Modèle de diffusion du film de Boyd.....	39
5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	40
e- Modèle de Langmuir.....	40
f- Modèle de Freundlich.....	41
g- Modèle de Sips.....	41

Sommaire

h- Modèle de Redlich-Peterson.....	41
i- Modèle de Dubinin-Raduchkevich (D-R).....	42
5.3. Thermodynamique d'adsorption.....	43
5.4. Analyse des erreurs.....	43
5.5. Simulation de la dynamique moléculaire (MDS).....	44

Chapitre III : caractérisation des adsorbants

1. Introduction.....	48
2. Analyse de la texture.....	48
3. Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	50
3.1. Déchets des graines de cumin noir (BSW) et leurs billes composites.....	50
3.2. Le charbon actif (CA) préparé par activation chimique des graines de crataegus azarolus L et leurs billes composites.....	53
4. Analyse Thermiques (ATG/DTA).....	56
5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	60

Chapitre IV : Etude de l'élimination du bleu de méthylène

1. Introduction.....	69
2. Etude de l'élimination du BM par le BSW et le CA.....	70
2.1. Effet du pH et le pH_{pzc}	70
2.2. Effet de masse.....	71
2.3. Effet de la force ionique.....	72
2.4. La cinétique d'adsorption / la modélisation.....	72
2.5. Isothermes d'adsorption / la modélisation.....	76
2.6. L'étude thermodynamique de l'adsorption du BM par le BSW et le CA.....	78
2.6. Mécanismes d'adsorption proposée.....	79
3. Etude de l'élimination du BM par les billes de composites.....	82

Sommaire

3.1. Effet de la quantité du matériau encapsulé dans l'alginate sur l'adsorption du BM.....	82
3.2. Effet du pH et le pH_{pzc} sur la capacité d'adsorption du BM par les matériaux composites...	84
3.6. L'effet de la force ionique.....	86
3.3. Cinétique d'adsorption / modélisation.....	87
3.4. Isothermes d'adsorption / modélisation.....	94
3.5. Étude de comparaison.....	98
3.6 : L'étude thermodynamique de l'adsorption du BM par les billes composites.....	100
3.7 : Étude de régénération et de réutilisation du BM sur les billes composites.....	101
3.8. Mécanismes possibles d'adsorption par les billes composites.....	102
3.9. Simulation de la dynamique moléculaire (MDS).....	104
Conclusion générale.....	111

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Le nombre des articles cités sur l'élimination des colorants durant la période 1948-2020.....	6
Figure I.2: Les termes fondamentaux de l'adsorption.....	10
Figure I.3: (a) fruit-azerolier / Crataegus-azarolus, (b) fruits exportés.....	12
Figure I.4.a: la structure chimique de l'alginate.....	16
Figure I.4.b: Mécanisme d'interactions ioniques entre l'alginate et les cations divalent Ca^{2+}	17
Figure I.5: Structure générale de la polyaniline.....	18
Figure I.6: Différentes formes de la polyaniline.....	18
Figure I.7 : Le nombre des articles cités sur les applications adsorptives de PANI et de ses dérivés 1980-2020.....	19

Chapitre II

Figure II.1 : (a) Les noyaux de l'Azérolier Crataegus azarolus L, (b) la poudre des noyaux de l'Azérolier Crataegus azarolus L, (c) le Charbon actif préparé.....	29
Figure II.2 : Les photos de, (a) les graines noires, (b) déchets des graines noires (c) la poudre des déchets des graines de cumin noires (adsorbant).....	30
Figure II.3 : La photo de polyanilyne (PANI) préparé.....	30
Figure II.4 : Les étapes de la polymérisation de l'aniline par oxydation chimique pour obtenir PANI.....	31
Figure II.5 : Photos des billes d'alginate de calcium, (a) humides, (b) sèches.....	32
Figure II.6 : Protocole de préparation des billes composites. (a) BSW/Alg et (b) CA/Alg...33	33
Figure II.7 : Les photos des billes composites. (c) BSW/Alg, humides, (d) CA/Alg, humides et (e) les billes sèches.....	33
Figure II.8 : (a) Poudre de composite échantillon/ PANI, (b) les billes échantillon/PANI/Alg.....	34
Figure II.9: Photos des billes composites échantillon/Alg recouvert de polyaniline.....	35
Figure II.10: Structure chimique du bleu de méthylène.....	37

Chapitre III

Figure III.1 : Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ pour BSW, CA, les billes CA/Alg et CA/PANI/Alg.....	49
Figure III.2-a : FTIR des billes d'alginate, des déchets des graines de cumin noir BSW et des billes BSW/Alg.....	51
Figure III.2-b : FTIR de PANI, des des billes BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg et PANI.....	53
Figure III.3-a : FTIR des billes d'alginate, CA et des billes CA/Alg.....	54
Figure III.3-b : FTIR de PANI, des des billes CA/Alg, CA/PANI/Alg et CA/Alg et PANI.....	55
Figure III.4-a : Thermogrammes ATG/ DTA du BSW et leurs billes composites.....	57
Figure III.4-b : Thermogrammes ATG/ DTA du CA et leurs billes composites.....	59
Figure III.5 : Images MEB des échantillons BSW, Alg, BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI, respectivement, avant et après l'adsorption du BM.....	62
Figure III.6 : Images MEB du CA et de leurs billes composites, CA/Alg, CA/PANI/Alg et CA/Alg/PANI avant et après l'adsorption du BM.....	64

Chapitre IV

Figure IV.1 : Effet du pH et le p <i>H</i> _{pzc} sur la quantité du BM adsorbée par le BSW et le C.....	70
Figure IV. 2 : Effet de la masse du BSW et du CA sur la quantité adsorbée et le pourcentage d'élimination du colorant (BM).....	71
Figure IV.3 : L'effet de la force ionique (NaCl) sur l'efficacité de l'élimination du BM par le BSW et le CA.....	72
Figure IV.4 : Fit non linéaires de PPO et PSO pour la cinétique d'adsorption du BM par BSW et CA.....	74
Figure IV.5 : Modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris pour l'élimination du BM par le BSW et le CA.....	75

Figure IV.6 : fit non linéaires des isothermes d'adsorption du BM par BSW et CA.....	76
Figure IV.7 : Fit linéaire de l'isotherme du D-R pour l'adsorption du BM sur le BSW et le CA.....	77
Figure IV.8 : Mécanisme d'adsorption suggéré pour le BSW.....	81
Figure IV.9 : Mécanisme d'adsorption suggéré pour le CA.....	82
Figure IV.10 : Les isothermes d'adsorption du BM sur les adsorbants BSW, CA et leur composite.....	83
Figure IV.11: courbes $q_e = f(\text{pH}_i)$ et $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ des adsorbants étudiés.....	85
Figure IV.12 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du MB par les billes composites....	86
Figure IV.13 : fit non linéaires de PPO et PSO pour la cinétique d'adsorption du BM par les billes composites.....	89
Figure IV.14 : Modèles linéaires de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du MB par les billes composites.....	90
Figure IV.15: Modèles linéaires du film Boyd pour l'adsorption du MB sur les billes composites.....	92
Figure IV.16 : Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption du BM par CA/Alg CA/PANI/Alg et CA/Alg/PANI.....	95
Figure IV.17 : Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption du BM par BSW/Alg BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI.....	97
Figure IV.18 : Régénération des billes composites.....	102
Figure IV.19 : Mécanisme d'adsorption suggéré pour les billes composites.....	103
Figure IV.20 : Configurations d'adsorption à l'équilibre les plus stables de la molécule du BM sur divers substrats proposés : (a) BM/BSW, (b) BM/PANI, (c) BM/Alg, (d) BSW/Alg/PANI 1:1:1, (e) BM/CA, (f) : BM/CA/Alg/PANI.....	105

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients de diverses technologies de traitement des eaux colorées.....9

Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques du bleu de méthylène.....35

Chapitre III

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimique et texturales des échantillons.....50

Tableau III.2 : Les différentes pertes de masse et la température de stabilité des différents adsorbants.....60

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Les paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du BM sur le BSW et le CA.....75

Tableau IV.2 : Les paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur le BSW et le CA.....78

Tableau IV.3 : Les Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM par BSW et CA.....79

Tableau IV.4 : La composition des billes synthétisées.....86

Tableau IV.5 : Les valeurs du pH_{pzc}(s) des matériaux composites.....84

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques d'adsorption des modèles non linéaires PPO et PSO pour l'adsorption du MB par les billes composites.....91

Tableau IV.7 : Paramètres cinétiques d'adsorption des modèles linéaires de diffusion intraparticulaire et du film Boyd pour l'adsorption du MB sur les matériaux composites.....93

Tableau IV.8 : Les paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich-Peterson pour l'adsorption du BM par CA/Alg et CA/PANI/Alg.....96

Tableau IV.9 : Les paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich-Peterson pour l'adsorption du BM par BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI.....	98
Tableau IV.10 : Les paramètres d'isotherme d'adsorption de Dubinin-Raduchkevich (D-R) pour l'adsorption du BM par les billes composites.....	98
Tableau IV.11: Comparaison entre les différents adsorbants utilisés pour l'élimination de la MB.....	99
Tableau IV.12 : Les Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM par les billes composites.....	100
Tableau IV.13 : Énergies d'adsorption de la molécule du BM sur les différents substrats.....	104

Nomenclature

Liste des Symboles

BSW	Les déchets des graines de cumin noir (<i>black cumin seed waste (BSW)</i>),
CA	Le charbon actif qui a été préparé par activation chimique avec H_3PO_4 ; en utilisant des pépins (graines) de <i>Crataegus azarolus L.</i>
Alg	L'alginate de calcium
BSW/Alg	BSW encapsulé dans l'alginate de calcium,
CA/Alg	CA encapsulé dans l'alginate de calcium
BSW/PANI/Alg	Le composite du BSW recouvert de polyaniline puis encapsulé dans l'alginate de calcium
CA/PANI/Alg	Le composite du CA recouvert du polyaniline puis encapsulé dans l'alginate de calcium
BSW/Alg/PANI	Le composite du BSW encapsulé dans l'alginate de calcium puis recouvertes par le polyaniline
CA/Alg/PANI	Le CA encapsulé dans l'alginate de calcium puis recouverte par le polyaniline.
qe	Quantité adsorbée à l'équilibre, (mg/g)
qt	Quantité adsorbée à l'instant t, (mg/g)
qm	Quantité adsorbée maximale, (mg/g)
R%	Le pourcentage d'élimination du BM
k ₁	Constante de vitesse de réaction de pseudo-premier-ordre (PPO), (min^{-1})
k ₂	Constante de vitesse de réaction de pseudo-second-ordre (PSO), (g/mg .min)
K ₃	Constante de vitesse de diffusion intraparticule (DIP), ($\text{mg/g min}^{0.5}$)
K ₄	Constante de vitesse de diffusion de Boyd (DF), (min^{-1}).
K _L	Constante du Langmuir (L/mg)

k_f	Constante du Freundlich
$1/n$	Constante du Freundlich représente l'intensité de l'adsorption
k_s	Constante d'adsorption du Sips (L/mg)
n_s	Constante empirique du Sips décrit la forme de l'isotherme d'adsorption
A_{RP} (L/g) et B_{RP} (Lg.mg-g)	Les constantes de Redlich-Peterson
β	L'énergie libre moyenne du coefficient d'adsorption (mol^2/J^2) du modèle du Dubinin Radushkevich
ε	Le potentiel de Polanyi (KJ/mol)
E	Valeur moyenne de l'énergie d'adsorption (Kj/mol)
T	Température (K)
t	Temps [min]
C_0	Concentration initiale de la solution du BM (mg/L)
C_e	Concentration résiduelle de la solution du BM à l'équilibre (mg/L)
V	Volume de la solution du BM (L)
m	Masse de l'adsorbant (g)
UV-Vis	Spectrophotomètre UV-Visible
PSA	Persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
AlgS	Alginate de sodium
CaCl_2	Chlorure de calcium
AgNO_3	Nitrate d'argent
NaOH	Hydroxyde de sodium
H_3PO_4	Acide phosphorique
HCl	Acide chlorhydrique
BM	Bleu de méthylène
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
BET	Analyse textural du calcul de la surface spécifique par la méthode de Brunauer-Emmet et Teller

ATG	L'analyse thermogravimétrique
MEB	Microscopie électronique à balayage
R ²	Coefficient de corrélation
AIC	Critère d'information d'Akaike

Introduction générale

Introduction générale

Les êtres humains et les colorants ont une longue histoire qui a traversé les âges jusqu'à aujourd'hui [1]. Comme nous le savons tous, la couleur est essentielle à la vie moderne. De nombreuses industries utilisent des colorants pour ajouter de la couleur à leurs produits, notamment les teintures, les textiles, le papier, l'impression, les plastiques, l'alimentation, les produits pharmaceutiques et les cosmétiques [2]. Ces colorants nous donnent des couleurs vives, mais ils sont régulièrement inclus dans les déchets industriels, puis déversés dans les masses d'eau en général, ce qui menace sérieusement la sécurité de la vie. La présence de colorants résiduels dans les effluents, même à faible concentration, produit non seulement des couleurs visibles et indésirables [3], mais affecte également la santé des organismes aquatiques et des êtres humains. Les colorants synthétiques ont une structure moléculaire stable, aromatique et non biodégradable [4], ce qui constitue une menace importante pour l'environnement et la santé humaine. Par conséquent, les effluents industriels contenant des colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans l'environnement [5].

Le bleu de méthylène (BM), est un colorant cationique basique, est l'un des colorants synthétiques les plus utilisés non seulement dans l'industrie de la teinture, mais aussi dans les sciences chimiques, biologiques et médicales [6]. Parmi les problèmes de la santé causés par une exposition prolongée au BM, citons les allergies, les nausées, les problèmes respiratoires et les yeux brûlants, les vertiges, la jaunisse et même le dysfonctionnement du système nerveux central, du foie et du cerveau [7]. C'est pourquoi l'élimination des colorants des eaux usées est devenue une préoccupation environnementale majeure [8]. Afin de traiter les eaux usées polluées par les colorants, les processus de coagulation-floculation, d'oxydation, de filtration sur membrane et d'adsorption ont été largement proposés [9-11]. L'élimination des colorants par adsorption est devenue populaire car elle est simple à utiliser, peu coûteuse et capable d'éliminer de faibles concentrations de colorants dans l'eau [12]. C'est une méthode efficace, économique et qui ne laisse aucune ou d'effets indésirables dans l'eau. L'un des adsorbants les plus courants est le charbon actif commercial (CA) qui possède d'excellentes caractéristiques pour l'élimination des substances organiques et inorganiques dans le processus d'adsorption [13]. Cependant, les charbons actifs commerciaux sont considérés comme des adsorbants coûteux car ils sont fabriqués à partir de précurseurs relativement chers et non renouvelables comme le charbon [14]. Le prix élevé du CA entraîne des difficultés économiques et limite l'application de cet adsorbant. Ces dernières années, la recherche sur les adsorbants alternatifs,

Introduction générale

écologiques, disponibles, efficaces et peu coûteux, reçoit une attention croissante de la part des chercheurs.

Dans cette étude, nous examinons l'utilisation des adsorbants suivants : (1) les déchets des graines de cumin noir (black cumin seed waste (BSW)), c'est un déchet récupéré après le bioraffinage de la matière première des graines de nigelle. (2) Le charbon actif (CA) qui a été préparé par activation chimique avec H_3PO_4 ; en utilisant des pépins (graines) de *Crataegus azarolus* L. (3) le BSW encapsulé dans l'alginate de calcium (BSW/Alg), (4) le CA encapsulé dans l'alginate de calcium (CA/Alg), (5) le composite du BSW recouvert de polyaniline puis encapsulé dans l'alginate de calcium (BSW/PANI/Alg) ; (6) le composite du CA recouvert de polyaniline puis encapsulé dans l'alginate de calcium (CA/PANI/Alg). Enfin (7) le composite du BSW encapsulé dans l'alginate de calcium puis recouvert par le polyaniline (BSW/Alg/PANI) et (8) le CA encapsulé dans l'alginate de calcium puis recouvert par le polyaniline (CA/Alg/PANI).

Les graines et l'huile de cumin noir ont une longue histoire d'utilisation dans divers systèmes de médecine traditionnelle et d'alimentation. Ces graines sont très abondantes, peu coûteuses, favorables et possèdent un certain nombre de groupes oxygénés tel que les carboxyles et les hydroxyles à la surface, ce qui peut être avantageux pour la technologie d'adsorption. Le charbon actif (CA) dérivé des graines de déchets agricoles, en particulier le fruit de *Crataegus azarolus* L, communément appelé aubépine, qui représente une espèce végétale très répandue avec une riche histoire d'utilisation dans la médecine traditionnelle [14]. L'utilisation de ces déchets permet non seulement d'obtenir des adsorbants rentables et durables, mais aussi de résoudre le problème de l'élimination des déchets agricoles et agroindustriels.

Les polymères constituent une classe de nouveaux matériaux pour l'adsorption en raison de leur grande surface, leur chimie de surface ajustable, leur excellente mécanique, de la distribution souhaitable de taille des pores et de la régénération économique dans des conditions douces [15]. La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur qui appartient à la famille des polymères organiques. Il est composé d'unités répétitives de monomères d'aniline, qui subissent une oxydation chimique pour former une chaîne polymère conductrice (PANI), a été largement étudié en tant qu'adsorbant prometteur pour l'élimination des polluants aqueux en raison de ses caractéristiques électriques et physicochimiques uniques, de sa synthèse facile, du faible coût, et de son excellente stabilité environnementale, ce qui en fait un matériau intéressant pour l'élimination des polluants de l'eau [16].

Introduction générale

La récupération de l'adsorbant solide après le processus d'élimination du polluant est l'un des principaux défis de l'application des adsorbants, et comme les adsorbants poudres rencontrent certaines limites, telles que les difficultés de régénération et de réutilisation, qui peuvent entraver leur application pratique dans le traitement des eaux usées [17]. Pour cela nous avons également utilisé l'alginate du sodium (AlgS), l'alginate est un biopolymère naturel, biodégradable, et non toxique dérivé d'algues brunes, est un adsorbant peu coûteux et respectueux de l'environnement, présente d'excellentes propriétés d'adsorption, possède des groupes fonctionnels carboxyle et hydroxyle. Plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate est intéressant en raison de sa capacité à former des gels en présence de cations divalents, en particulier d'ions calcium. Les propriétés de gélification de l'alginate du sodium permettent l'encapsulation de divers adsorbants pour créer des matériaux composites qui peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants dans les eaux usées [18]. Elle est facilement régénérée et réutilisée, ce qui en fait un candidat intéressant pour l'élimination des colorants [19].

Le travail de la thèse a été réalisé au laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) Sétif-1, a pour objectif de valoriser les déchets agricoles et agroindustrielles et de synthétiser de nouveaux matériaux composites incorporent les adsorbants mentionnés, dans le but d'éliminer efficacement le colorant organique « bleu de méthylène » des eaux usées.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres.

Dans le chapitre I, nous présentons l'étude bibliographique sur les effluents colorés, les méthodes de traitement de ces effluents en mettant l'accent sur l'adsorption. Ainsi, les propriétés des adsorbants utilisés dans ce travail seront également décrites.

Dans le chapitre II, la préparation des différents matériaux précurseurs employés sont décrites, les protocoles de synthèses des billes composites sont détaillés. Ainsi que les techniques de caractérisation utilisées sont définies, de même que les différents modèles mathématiques employés pour l'analyse des résultats obtenus sont présentés.

Dans le chapitre III, nous décrivons les caractérisations des différents adsorbants.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) par les différents adsorbants préparés.

Enfin, la conclusion générale qui résumé les principaux résultats de ce travail.

References

- [1] J. Mittal, Permissible Synthetic Food Dyes in India, *Reson*, 25 (2020) 567-577, doi: 10.1007/s12045-020-0970-6.
- [2] C. Arora, P. Kumar, S. Soni, J. Mittal, A. Mittal, et B. Singh, Efficient removal of malachite green dye from aqueous solution using Curcuma caesia based activated carbon , *DWT*, 195 (2020) 341-352, doi: 10.5004/dwt.2020.25897.
- [3] J. Mittal, A. Mariyam, F. Sakina, R. T. Baker, A. K. Sharma, et A. Mittal, Batch and bulk adsorptive removal of anionic dye using metal/halide-free ordered mesoporous carbon as adsorbent, *J. of Cleaner Production*, 321(2021) 129060.
- [4] A. Mariyam, J. Mittal, F. Sakina, R. T. Baker, A. K. Sharma, et A. Mittal, Efficient batch and Fixed-Bed sequestration of a basic dye using a novel variant of ordered mesoporous carbon as adsorbent, *Arabian J. of Chemistry*, 14 (2021) 103186, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103186.
- [5] A. H. Jawad, R. A. Rashid, R. M. Mahmud, M. A. M. Ishak, N. N. Kasim, et K. Ismail, Adsorption of methylene blue onto coconut (*Cocos nucifera*) leaf: optimization, isotherm and kinetic studies, *DWT*, 57 (2016) 8839-8853, 2016.
- [6] H. Daraei et A. Mittal, Investigation of adsorption performance of activated carbon prepared from waste tire for the removal of methylene blue dye from wastewater, *DWT*, 90 (2017) 294-298.
- [7] A. H. Jawad, A. Kadhum, et Y. Ngoh, Applicability of dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peels as low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *DWT*, 109 (2018), doi: 10.5004/dwt.2018.21976.
- [8] S. Rahmani, B. Zeynizadeh, et S. Karami, Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Applied Clay Science*, 184 (2020) 105391, doi: 10.1016/j.clay.2019.105391.
- [9] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, et Y. Liu, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review, *Environmental Pollution*, 252 (2019) 352-365, doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.
- [10] M. Kadhom, N. Albayati, H. Alalwan, et M. Al-Furaiji, Removal of dyes by agricultural waste », *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16 (2020) 100259, doi: 10.1016/j.scp.2020.100259.

- [11] L. Zafar, A. Khan, U. Kamran, S.-J. Park, et H. N. Bhatti, Eucalyptus (camaldulensis) bark-based composites for efficient Basic Blue 41 dye biosorption from aqueous stream: Kinetics, isothermal, and thermodynamic studies, *Surfaces and Interfaces*, 31 (2022) 101897, doi: 10.1016/j.surfin.2022.101897.
- [12] J. Mittal, R. Ahmad, et A. Mittal, Kahwa tea (*Camellia sinensis*) carbon — a novel and green low-cost adsorbent for the sequestration of titan yellow dye from its aqueous solutions, *DWT*, 227 (2021) 404-411, doi: 10.5004/dwt.2021.27284.
- [13] A. Mittal, R. Jain, J. Mittal, S. Varshney, et S. Sikarwar, Removal of Yellow ME 7 GL from industrial effluent using electrochemical and adsorption techniques, *Int. J. of Envir. and Pollution*, 43 (2010) 308-323, 2010.
- [14] R. Subramaniam et S. Kumar Ponnusamy, Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology, *Water Resources and Industry*, 11 (2015) 64-70, doi: 10.1016/j.wri.2015.07.002.
- [15] E. N. Zare, A. Motahari, et M. Sillanpää, Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review, *Environmental Research*, 162, (2018) 173-195, doi: 10.1016/j.envres.2017.12.025.
- [16] A. Samadi, M. Xie, J. Li, H. Shon, C. Zheng, et S. Zhao, Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review, *Chem. Eng. J.*, 418 (2021) 129425, doi: 10.1016/j.cej.2021.129425.
- [17] X. Gao, C. Guo, J. Hao, Z. Zhao, H. Long, et M. Li, Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 164 (2020) 4423-4434, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046.
- [18] A. Ely, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, These de doctorat, Limoges, 2010. Consulté le: 4 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2010LIMO4023>
- [19] K. I. Draget, G. Skjåk-Bræk, et O. Smidsrød, Alginate based new materials, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 21, (1997) 47-55, doi: 10.1016/S0141-8130(97)00040-8.

Chapitre I
Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

1.Introduction

Le problème de la pollution des eaux, représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétants de la crise globale de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Les diverses activités industrielles sont aujourd'hui à l'origine d'innombrables sources de pollution tels que, les effluents colorés.

Le traitement des eaux colorées est devenu une nécessité urgente. Dans ce chapitre nous présentons, quelques données sur les colorants et quelques opérations unitaires de traitement des effluents colorés, précisément l'adsorption. Après, nous allons présenter également les différents adsorbants utilisés dans ce travail.

2.Les effluents colorés

Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs domaines, la production annuelle de colorants augmente d'année en année, mais des quantités de colorants sont rejetées dans les eaux en raison d'une utilisation inadéquate. Certains types de colorants sont difficiles à dégrader et peuvent subsister longtemps dans l'environnement, et certains produits de dégradation sont potentiellement cancérigène [1]. Pour cette raison, il y a une forte augmentation de recherche sur le traitement des effluents colorés, par exemple **la figure I.1** montre le nombre d'articles de recherche publiés sur l'élimination des colorants entre 1948 et 2020, et la recherche dans ce domaine est toujours en cours.

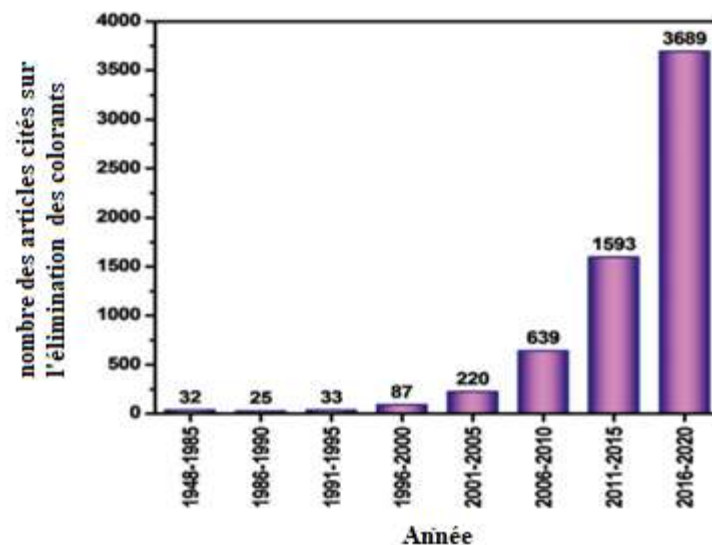


Figure I.1 : Le nombre des articles cités sur l'élimination des colorants durant la période 1948-2020 [2]

2.1. Les colorants

Un colorant peut généralement être décrit comme une substance colorée qui a une affinité avec le substrat sur lequel elle est appliquée [3]. Les colorants ont une structure moléculaire aromatique, qui provient probablement des hydrocarbures, tels que le toluène, le benzène, l'anthracène, le naphthalène, le xylène, etc [4]. Ils possèdent deux composants importants : les chromophores, qui sont responsables de la production de la couleur, et les auxochromes, qui peuvent non seulement compléter le chromophore, mais aussi rendre la molécule soluble dans l'eau et renforcer son affinité avec les fibres [5]. Il existe deux grands types de colorants, à savoir les colorants naturels et les colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits de substances naturelles, telles que les plantes, les animaux ou les minéraux ; ils peuvent être classés de plusieurs façons : classification basée sur la couleur, la constitution chimique, l'application ou l'origine. Les colorants synthétiques sont fabriqués en laboratoire et utilisés dans l'industrie textile [6]. Ces colorants peuvent être classés en fonction de leur nature chimique comme suit : basiques, directs, de cuve, réactifs, azoïques, soufrés, mordants, acides, dispersés et vat [7]. Ils sont également classés selon la charge de leurs particules lors de leur dissolution en milieu aqueux comme suit : cationiques (tous les colorants basiques), anioniques (colorants directs, acides et réactifs) et non ioniques (colorants dispersés) [8].

2.2. Effets de la toxicité des colorants

La présence de colorants résiduels dans les effluents, même à faible concentrations, ne produit pas seulement des couleurs visibles et indésirables, mais peut également affecter la santé des organismes aquatiques et des êtres humains, lorsqu'ils sont déversés dans l'eau et ne sont pas correctement traités.

Les colorants peuvent affecter l'activité photosynthétique des organismes aquatiques en raison d'une diminution de la pénétration de la lumière et peuvent également être toxiques pour certains organismes aquatiques en raison de la présence d'aromate,... etc [3]. En outre, les colorants sont également cancérigènes, mutagènes ou tératogènes chez diverses espèces microbiologiques et de poissons. De plus, ils peuvent également causer de graves dommages aux êtres humains, tels que le dysfonctionnement des reins, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central [9]. Les colorants azoïques sont de nature complexe et sont des substances potentiellement cancérigènes, leurs produits de dégradation sont également toxiques [10]. De plus, la plupart des colorants sont chimiquement stables et

résistants à la dégradation [3], donc ils restent une longue période dans les effluents. En raison de leurs effets négatifs et de leur long séjour dans l'eau, la législation gouvernementale concernant les concentrations de colorants autorisés dans les effluents sont très strictes dans presque tous les pays [11]. Donc il est nécessaire de se concentrer sur des méthodes et de techniques efficaces pour éliminer les colorants de divers types des effluents colorés.

2.3. Méthodes de traitement des effluents colorés.

Pour améliorer la santé publique et protéger l'environnement, les utilisateurs de colorants, les organisations industrielles et le gouvernement doivent tous prendre les mesures appropriées pour le traitement des effluents colorés. Plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques sont appliquées dans le traitement des eaux usées [12], dont la coagulation, l'échange d'ions, l'adsorption, l'oxydation avancée, le traitement membranaire, etc., ont été utilisées pour la purification des eaux usées. Cependant, chaque méthode de traitement présente des limites en termes de commercialisation. Le **tableau I.1** présente les différentes méthodes de traitement de l'eau ainsi que leurs avantages et inconvénients. Globalement, l'adsorption a été suggérée comme une méthode pratique et économique pour l'élimination des colorants en raison de sa facilité d'utilisation, de son efficacité d'élimination élevée et de la disponibilité d'une large gamme d'adsorbants à faible coût [14].

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients de diverses technologies de traitement des eaux colorées [13].

Technologies	Avantages	Inconvénients
Oxydation avancée	Les colorants sont dégradés efficacement à pression et à température normale, les contaminants organiques sont transformés en CO ₂ .	Coûts élevés d'exploitation et de maintenance ; rigidité
Précipitation Chimique	Est un processus physico-chimique intégré, il est simple, d'un prix raisonnable, capable de traiter des degrés élevés de pollution, facile à utiliser.	Contient une grande quantité de produits chimiques et génère beaucoup de boues.
Echange d'ions	Absence de boue, temps de traitement plus court, production d'eau avec des degrés de pureté plus élevés, méthode de décoloration efficace, pas de perte d'adsorbant pendant la régénération.	Le pH a un effet significatif sur le rendement ; ne convient pas à toutes les couleurs ; coûteux en termes de recharge et de la formation de boue.
Électrochimique	Les produits chimiques sont inutiles ou limités ; le processus est rapide ; convient à la fois aux colorants insolubles et solubles.	Coûts de fonctionnement élevés, coûts d'électricité croissants, formation de boues, pollution par les composés organiques chlorés et contamination par les métaux lourds due à l'oxydation indirecte.
Oxydation	La dégradation du colorant est complète, et le temps de la réaction est court.	Maintien du pH ; catalyseur requis pour un traitement optimal ; coût élevé
Ozonation	L'équipement et la désinfection sont efficaces et rapides. Installation simple ; pas d'expansion du volume de la phase gazeuse	Processus coûteux ; sous-produits et intermédiaires de fabrication, dangereux ; demi-vie très courte ; contrôle rigoureux du pH des effluents.
Coagulation– Flocculation	De nombreuses méthodes physico-chimiques sont utilisées pour l'élimination des couleurs ; l'agent coagulant élimine totalement les colorants des eaux usées ayant fait l'objet d'une dépollution ; efficace et facile à appliquer, la décoloration est complète.	Formation d'un grand volume de boues, coûts d'exploitation plus élevés et n'est pas écologique.
Ultrafiltration et Nanofiltration	Efficace avec tous les types de colorants.	Coûteux, formation de boues, courte durée de vie.
Osmose inverse	Élimination maximale des sels, technologie de décoloration et de dessalement la plus efficace, et eau de haute qualité	L'obstruction de la membrane, les coûts de fonctionnement élevés.
Techniques biologiques (aérobie et anaérobie)	Non-dangereux ; faible coût ; écologique	La biodégradabilité des colorants plus faible, nécessite une grande superficie de terrain et plus de temps pour éliminer la couleur.
Adsorption	Efficacité élevée ; facile ; simple et adaptable à une grande variété de polluants ; excellente capacité pour éliminer une grande variété d'impuretés ; économique ; les adsorbants peuvent être fabriqués à partir de déchets ; régénération potentielle des adsorbants.	

3. Adsorption

3.1. Processus d'adsorption

L'adsorption est le processus par lequel un soluté gazeux ou liquide forme un film atomique ou moléculaire (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). C'est une méthode largement utilisée dans le traitement de l'eau et des eaux usées pour éliminer les contaminants tels que les composés organiques, les métaux lourds et les micro-organismes. Le principe de fonctionnement de l'adsorption repose sur la sélectivité du matériau adsorbant pour les contaminants. Les termes fondamentaux de l'adsorption peuvent être illustrés par la **figure I.2** [15]. Selon le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ils existent deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique, également appelées physisorption et chimisorption.

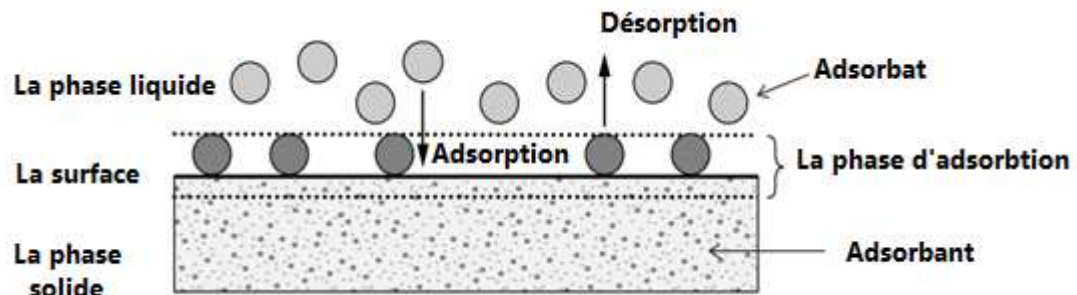


Figure I.2 : Les termes fondamentaux de l'adsorption.

Dans l'adsorption physique, les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des interactions électrostatiques, liaison d'hydrogène ou Van der Waals, la diffusion et des interactions hydrophobes (interactions π - π), elle est faible et réversible. Dans le cas d'adsorption chimique, les molécules adsorbées sont fixées sur la surface de l'adsorbant par des liaisons chimiques, ce processus est irréversible [16]. Car la formation de nouvelles liaisons chimiques dans ce dernier processus, y compris des liaisons covalentes et ioniques, crée une forte interaction entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat [17].

3.2. Matériaux Adsorbants

Le charbon actif est un adsorbant largement utilisé pour éliminer des polluants organiques et inorganiques dans l'eau contaminée. Toutefois, ce matériau peut être coûteux, ce qui limite son application dans les systèmes de traitement à grande échelle. Par conséquent, divers adsorbants

alternatifs écologiques, peu coûteux, disponibles dans la nature, efficaces et faciles à régénérer font l'objet d'une attention accrue de la part des chercheurs.

Les biomasses telles que les déchets agricoles ou agro-industriels, les polymères telles que l'alginate ou la polyaniline ont attirés une attention croissante ces dernières années de la recherche pour l'élimination des polluants aqueux et constituent une classe de nouveaux matériaux pour l'adsorption. La création de matériaux composites qui combinent les caractéristiques chimiques et physiques des composants individuels est un autre domaine de recherche.

3.2.1. Les déchets agricoles et agro-industriels

Le coût, les propriétés d'adsorbants et leur disponibilité sont des critères de choix d'un adsorbant approprié pour éliminer les polluants.

De grandes quantités de déchets solides produites chaque année comme sous-produits agricoles et agro-industriels dans le monde entier en raison de l'augmentation d'explosion démographique et de l'urbanisation. La question de la gestion de ces déchets reste un des principaux problèmes qui se pose. Parmi les voies de l'élimination des déchets est la mise en décharge. Mais la bonne résolution de ce problème passe par la recherche des voies de valorisation de ces déchets. Des études récentes ont démontré que les déchets solides agricoles et agro-industriels peuvent agir comme des adsorbants à faible coût pour éliminer une variété de contaminants, y compris les colorants et peuvent être utilisés tels quels ou après un traitement minimal.

3.2.1.1. Les déchets agricoles

Au cours des dernières décennies, l'utilisation de déchets comme adsorbants, en particulier déchets agricoles, de sorte qu'ils sont parfois aussi appelés résidus lignocellulosiques ou biomasses, ont fait l'objet d'une attention particulière dans le domaine de purification des eaux polluées, en spécifique de l'élimination des colorants. Cette ressource peut être utiliser directement dans le processus d'adsorption ou après son développement comme adsorbants [18].

Les déchets agricoles sont largement disponibles et peu coûteux. Ces déchets sont constitués de diverses parties de plantes telles que des tiges, des feuilles, des racines, des écorces de fruits et de la sciure. La majorité des déchets agricoles ont une teneur élevée en cellulose, en

hémicellulose et en lignine. Leur surface comporte un grand nombre de groupes actifs (groupements fonctionnels) tels que l'hydroxyle, carbonyle, amino, carboxyle, méthyle, etc. [19]. Ces groupes fonctionnels peuvent lier les colorants de diverses manières, notamment par échange d'ions, complexation et liaisons hydrogène. En raison de leur grande richesse en groupements fonctionnels sont considérés comme matériaux très prometteurs pour l'élimination des colorants en milieu aqueux. La faisabilité de l'utilisation de ces déchets a été largement étudiée. Récemment, différents types de déchets agricoles, notamment : les déchets de graines d'Aleurites Moluccana, écorces de fruit du dragon et Coques de graines de Moringa oleifera [20-22] ont été examinés expérimentalement pour l'adsorption de différents types de colorants.

- **L'Azérolier, Crataegus azarolus L. ou « Zaarour»**

L'Azérolier, Azérolier est un arbre fruitier du genre Crataegus (aubépine) **figure I.3.a**, appartenant à la famille des rosaceae, est un genre d'arbres ou d'arbustes épineux. Très commun en Afrique et surtout en Algérie, ce sont généralement des arbustes multibranchés qui peuvent atteindre une hauteur de quelques mètres. La couleur du fruit mûr d'azérolier va du jaune au jaune foncé. Leurs fruits mûrissent du début au milieu de l'automne [23]. L'Azérolier produit des fruits nommés « azerole », ils contiennent de 1 à 5 pépins .C'est une espèce médicinale utilisée pour des soins divers, ses fruits sont également consommés frais et sont même utilisés pour faire des jus, des gelées et des confitures [24].



Figure I.3: (a) Fruit-azérolier / Crataegus-azarolus, (b) Fruits exportés.

L'azérolier est un arbuste qui fait partie des ressources végétales de l'Algérie. Ils sont actuellement exportés vers certains pays comme le Canada **figure 3.b**. Mais il est inconnu du grand public et n'est pas fortement exploité ou utilisé. Les recherches menées à ce jour n'ont porté que sur leur identification, leur caractérisation et leur conservation à des fins écologiques et pharmaceutiques, ils ont confirmé les effets positifs de leurs fruits et leurs extraits. Par conséquent, il est nécessaire d'exploiter leurs pépins, nous avons donc mené une étude sur la possibilité de transformer leurs pépins (graines) en charbon actif pour contribuer à la purification des eaux colorés, et cela semble intéressant car il s'agit d'un matériau disponible et renouvelable.

3.2.1.2. Les déchets agro-industriels

De grandes quantités de déchets agro-industrielles provenant des transformations industrielles sont rejetées. Ces déchets constituent des ressources récupérables qui peuvent, par exemple, aider à la protection de l'environnement, à l'agriculture biologique ou encore à la création de nouveaux produits de consommation.

- **Les déchets de graines de cumin noir**

La *Nigella Sativa*, parfois appelée cumin noir, est une plante à fleur annuelle utilisée traditionnellement depuis des millénaires. Est un arbuste à graines noires, mince appartenant à la famille des Ranunculaceae, est une plante largement cultivée, originaire d'Asie du Sud-Ouest, d'Europe du Sud et d'Afrique du Nord. C'est une plante médicinale abondamment utilisée dans le monde entier [25].

Les graines noires occupent une place spéciale pour son grand spectre d'application médicale dans la civilisation islamique dû au proverbe du Prophète Mohamed (salut et miséricorde soit sur lui) : « El habbah sauda est un médicament pour toutes les maladies sauf la mort ». Ces paroles sont restées pour longtemps un mystère pour la science jusqu'à l'arrivée des techniques modernes qui ont réussies à prouver les vertus thérapeutiques de ces graines.

Pendant des milliers d'années, jusqu'à présent, des millions de personnes dans la région méditerranéenne et les pays d'Extrême-Orient utilisent quotidiennement l'huile de graines noires [25]. L'huile de ces grains a été traditionnellement employée pour plusieurs traitements tels que l'infertilité, la fièvre, la toux, et le mal de tête chronique [26]. Il a également été utilisé en phytothérapie et en médecine alternative [27]. L'extraction de l'huile des grains noirs génère des centaines de tonnes de déchets qui sont généralement utilisés dans l'agriculture comme

engrais ou comme complément alimentaire pour l'élevage. La conversion de ces déchets en biosorbant comme ressource (adsorbant dérivé de DAI) pour traiter les solutions d'eau contaminées par des colorants semble être une application intéressante

Les déchets de graines de cumin noir (BSW) ont été choisies comme adsorbant potentiel dans cette étude en raison de leur disponibilité, leur caractère écologique, leur abondance, leur faible coût, leur facilité de production et de la présence de nombreux groupes fonctionnels à leur surface, tels que des groupes hydroxyle (-OH), carbonyle (-C=O), carboxyle (-COOH) ainsi que des groupes amine (-NH₂). Ces groupes fonctionnels constituent des sites attractifs pour les molécules et/ou les ions polaires. Ainsi, il existe de nombreux articles sur l'application des graines de cumin noir pour l'élimination efficace des polluants organiques ou inorganiques de l'eau [28-31]. Ces caractéristiques placent les graines de cumin noir dans une position avantageuse pour le processus d'adsorption. Cependant, peu d'études sur le potentiel adsorbant des graines de cumin noir existent dans la littérature.

3.2.2. Les déchets agricoles comme précurseurs de charbons actifs

L'un des adsorbants les plus courants est le charbon actif (CA), qui est largement utilisé et présente d'excellentes caractéristiques dans le processus d'adsorption. Le CA est techniquement plus simple à utiliser et il est également économiquement favorable. Le CA est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur, C'est devenu un adsorbant couramment utilisé. La demande de CA augmente de jour en jour en raison de son utilisation dans divers secteurs, tels que la purification et la séparation dans de nombreux processus industriels, y compris dans la médecine, les produits pharmaceutiques, la catalyse, le stockage des gaz, l'élimination des polluants et des odeurs, la séparation des gaz, comme matériau d'électrode dans les dispositifs électrochimiques et dans le traitement des eaux usées [32]. Toutefois, les charbons actifs commerciaux sont considérés comme adsorbants coûteux car ils sont fabriqués à partir de précurseurs relativement chers et non renouvelables comme le charbon [33]. Le prix élevé du CA commercial entraîne des difficultés économiques pour les pays en développement, et limite l'application de cet adsorbant. Donc il est nécessaire de produire un adsorbant alternatif à faible coût ayant une capacité d'adsorption équivalente à celle du CA commercial. Ces dernières années, la recherche sur la production de CAs à l'aide de précurseurs renouvelables et moins

chers a suscité un intérêt croissant. Dans ce but, les déchets agricoles constituent d'excellentes matières premières pour la synthèse de CA, et les rendre comme adsorbants plus efficaces.

Le charbon actif préparé à base de déchets agricoles offre des perspectives très prometteuses en tant qu'adsorbant pour la lutte contre la pollution en raison de leur abondance naturelle, de leur caractère renouvelable, de leur rentabilité et de leur caractère écologique [34], leur grande capacité d'adsorption, leur résistance mécanique considérable et leur faible teneur en cendres. de nombreuses tentatives pour obtenir du charbon actif à partir de déchets agricoles sont répertoriées dans la littérature, tels que la paille de maïs [35], résidus d'eucalyptus [36], la bagasse de canne à sucre [37], pelures de citrouille [38], pelures de banane [39].

Il existe deux méthodes de base pour créer du charbon actif : (i) la carbonisation du précurseur à haute température, et (ii) la modification de la surface du charbon par activation physique ou chimique [38]. L'activation chimique est une méthode importante et simple pour obtenir des CAs à haute surface spécifique et à haute teneur en groupements fonctionnels oxygénés. Divers agents ont été utilisés pour activer les biomasses afin d'augmenter leurs sites actifs, leurs surfaces spécifiques et leurs porosités. L'acide phosphorique (H_3PO_4) est un activateur efficace pour la préparation de CAs, il augmente le processus de rupture des liaisons dans la biomasse des déchets agricoles, ce qui accroît sa production de carbone [40]. L'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'hydroxyde de potassium (KOH)...ect sont souvent utilisés comme agent chimique dans la fabrication du CA à base de déchets agricoles. Le charbon actif obtenu dépend du type de la biomasse ou matière première et de la méthode et les conditions de préparation.

3.2.3. L'alginat

L'alginat est un polysaccharide anionique d'origine naturelle, de type hétéropolysaccharide. Elle est présente dans un large éventail d'espèces, dont les bactéries et les parois cellulaires externes des algues. L'alginat est composé de deux résidus isomères l'acide β -D-mannuronique (M) et l'acide α -L-gulonique (G). Ces deux résidus sont liés par des liaisons glycosidiques $1 \rightarrow 4$ de façon homogène ou hétérogène, ce qui contribue à la formation de trois blocs différents dans l'alginat, les blocs M, les blocs G et les blocs MG [41]. La structure de l'alginat est présentée à **la figure I.4.a**. Le polymère avec plus de blocs M donnerait des gels avec une bonne élasticité, tandis que plus de blocs G conduirait des gels avec une dureté et une fragilité élevées [42].

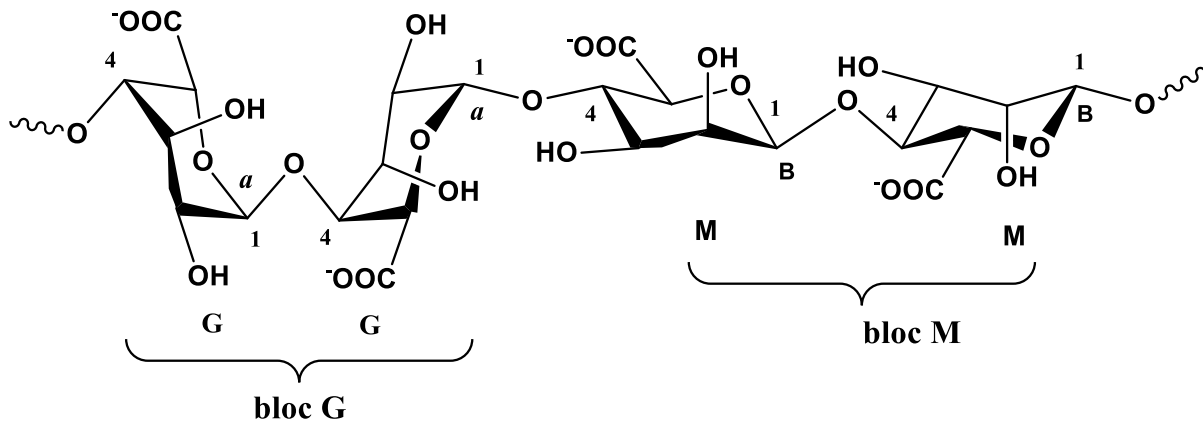


Figure I.4.a. : La structure chimique de l'alginate.

Le principal composant de l'alginate est l'acide alginique, tandis que l'alginate de sodium (AlgS) est un biopolymère du sel de sodium de l'acide alginique. Il est non toxique et possède une viscosité élevée [43]. L'alginate de sodium possède de fortes capacités de gélification, de formation de films et de complexation [44]. AlgS est un polymère hydrophobe qui présente des propriétés gélatineuses remarquables en présence d'ions divalents. La capacité d'alginate à former des gels poreux en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium, a suscité un grand intérêt pour son application dans le domaine d'adsorption [45], lorsque Ca^{2+} est ajoutée à la solution de AlgS, Ca^{2+} déplace Na^+ pour former un gel d'alginate de calcium (AlgCa), le mécanisme d'interactions ioniques entre l'alginate et les cations divalents Ca^{2+} est présenté à la **figure I.4.b**. En raison de sa non-toxicité, de sa biocompatibilité et de sa capacité à former des liaisons croisées avec des cations, l'alginate a été utilisé pour l'encapsulation de plusieurs composés. En outre, l'alginate de sodium contient plusieurs groupes carbonyle, hydroxyle et carboxyle sur sa surface et ses bords [46]. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate $-\text{COO}^-$. Donc la combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables dans le traitement des eaux polluées. De plus, l'emploi de biosorbant se forme poudre comme adsorbant de molécules polluantes se heurte encore au problème de sa régénération donc le piégeage de biosorbant poudre dans un gel d'alginate a été l'objectif de nombreux chercheurs pour préparer des billes composites efficaces à base d'alginate dans le traitement des eaux polluées. Elle a été utilisée comme matrice pour l'immobilisation et la modification du biosorbant [47].

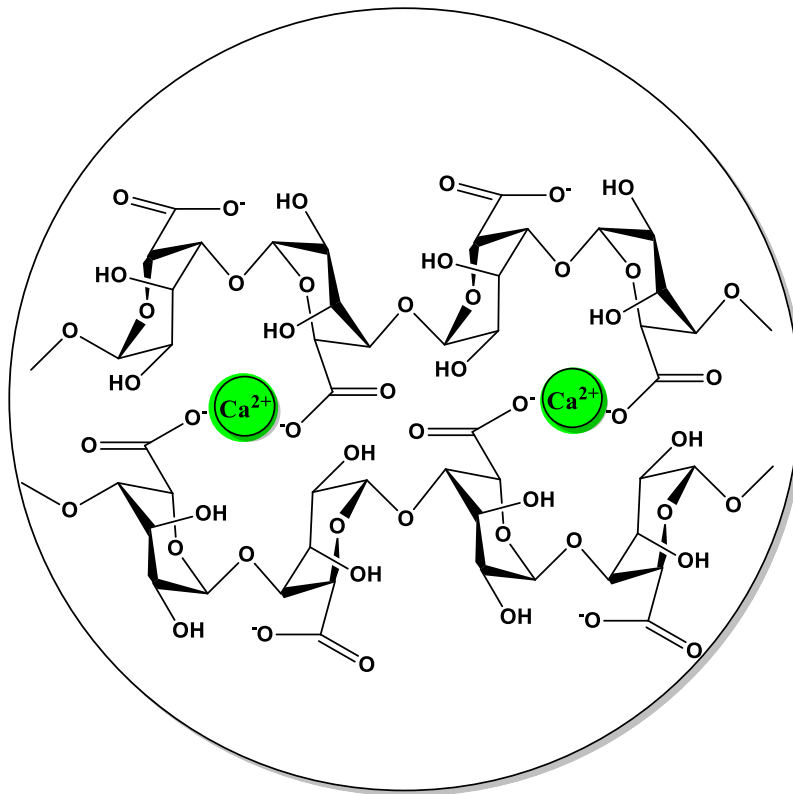


Figure I.4.b : Mécanisme d'interactions ioniques entre l'alginate et les cations divalent Ca^{2+} .

3.2.4. La polyaniline

La polyaniline (PANI) est l'un des premiers polymères synthétiques connus, dont l'origine remonte à 1835 sous le nom de "noir d'aniline" ; ce terme est généralement appliqué à tout produit formé par l'oxydation de l'aniline [48]. Il est connu pour sa haute conductivité, sa préparation simple, sa biocompatibilité et sa stabilité raisonnable. La PANI est constituée d'unités monomères construites à partir de blocs réduits (y) et oxydés ($1-y$) [49], la structure de PANI décrite par la formule représentée dans **la figure I.5**. Cette formule est le résultat direct de l'oxydation, dans certaines conditions, du monomère d'aniline. Il peut être produit par voie chimique ou électrochimique. Pour la synthèse chimique, La méthode la plus connue est la polymérisation par oxydation chimique. Elle peut se faire en milieu aqueux ou organique avec des oxydants inorganiques, différents agents oxydants tels que le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [47], le peroxyde d'hydrogène, le chlorure ferrique (FeCl_3) [50] sont utilisés. En outre, PANI possède également trois états d'oxydation distincts avec des couleurs différentes, A chaque degré d'oxydation y correspond une forme bien particulière de polyaniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres. nommés leucoemeraldine ($y=1$; état totalement réduite), emeraldine ($y = 0.5$; état semi-oxydé) et pernigraniline ($y=0$; état totalement oxydé),

la pernigraniline et l'émeraldine peuvent se présenter sous forme de sels ou de bases, les différentes formes de la polyaniline sont décrites dans **la figure I.6** [49].

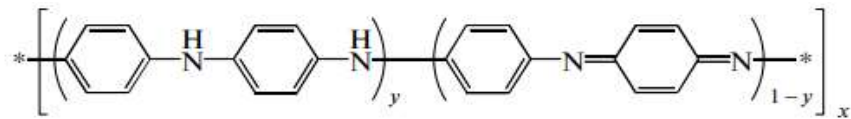


Figure I.5 : Structure générale de la polyaniline.

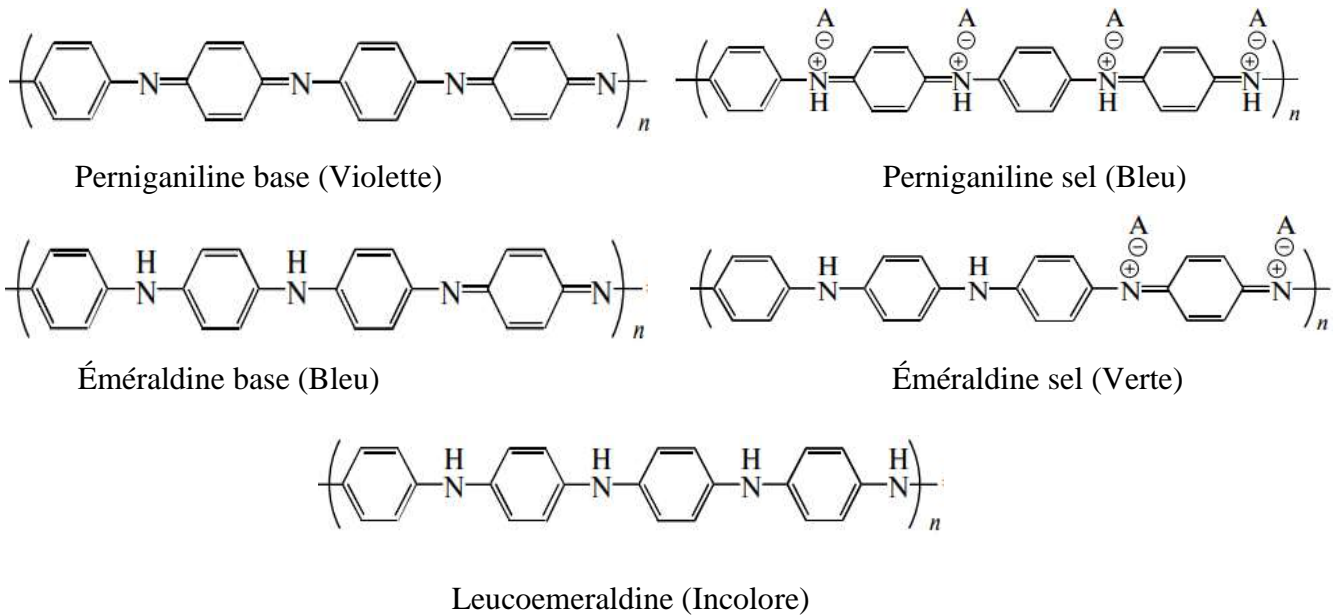


Figure I.6 : Différentes formes de la polyaniline.

L'émeraldine est la forme la plus stable de PANI, contenant un nombre égal d'unités oxydées et réduites [10,12,14,34].

La PANI est utilisée dans de nombreux processus, notamment pour l'adsorption, la catalyse, les capteurs du gaz, la fabrication de composites, etc. Le sujet des applications de PANI dans l'adsorption est connu un essor exceptionnel au cours des 40 dernières années, les publications rapportées en 2018 sont 100 fois plus nombreuses que celles rapportées en 1980, il ressort de **la figure I.7** [48]. La PANI peut adsorber les métaux lourds, les colorants organiques, les produits pharmaceutiques et d'autres composés toxiques. L'utilisation de PANI comme adsorbant pour l'élimination des colorants est due à deux raisons : (1) sa grande quantité de groupes fonctionnels amine et imine devrait interagir avec des composés organiques [51]; et (2) le transfert de charge induit par le dopage permet au PANI d'interagir avec des espèces ioniques par interaction électrostatique [52].

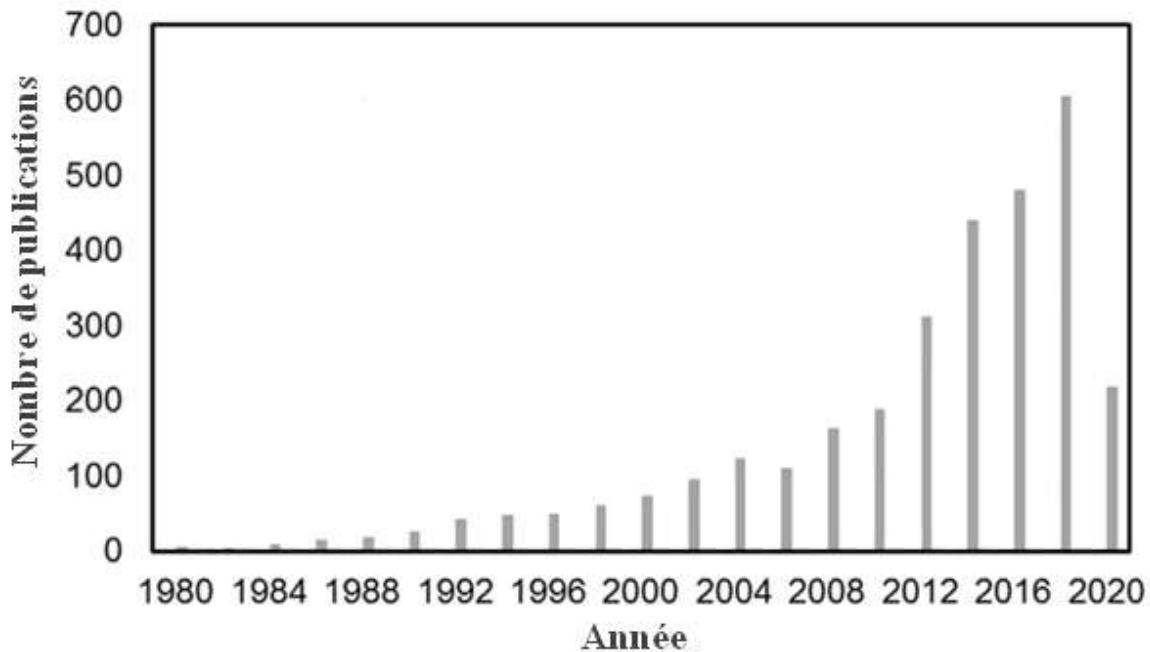


Figure I.7 : Le nombre des articles cités sur les applications adsorptives de PANI et de ses dérivés 1980-2020[48].

3.2.5. Matériaux composites

Les matériaux composites ont été considérés comme l'une des meilleures alternatives pour augmenter le potentiel d'adsorption de divers adsorbants par rapport à leur forme native. De plus, les composites sont stables et présentent des propriétés physico-chimiques améliorées [53]. Les composites biopolymériques sont synthétisés par imprégnation de la biomasse renouvelable avec des polymères conducteurs ou naturels tels que la polyaniline, et l'alginate.

La polyaniline (PANI) suscite une attention croissante pour l'élimination des contaminants de l'eau, en raison de leurs procédés de synthèse simples, de morphologies accordables et de groupes fonctionnels variables [54]. Ces dernières années, les matériaux à base de polyaniline ont connu une utilisation croissante dans le domaine d'adsorption. En termes d'adsorption, de nouveaux composites à base de PANI ont été développés pour répondre au problème de la contamination croissante de l'eau par différents polluants. En raison de ses caractéristiques, la PANI peut être combiné avec une variété d'autres matériaux naturels ou synthétiques, pour obtenir de nouveaux adsorbants présentant une efficacité d'élimination plus élevée et des propriétés de sorption améliorées pour l'élimination des polluants de milieux aqueux.

Déférentes composites à base de PANI ont été utilisés comme adsorbants pour éliminer les colorants des milieux aqueux. Tel que, Janaki et al. [55] ont éliminé du Rouge Congo, Bleu Brillant de Coomassie, Bleu Brillant R. Remazol et bleu de méthylène d'une solution aqueuse en utilisant des composites polyaniline/chitosane. Sultana et al.[56] ont synthétisé des nanoparticules de ferrite de cuivre dopées à la polyaniline (PANI/CuFe₂O₄) pour éliminer le jaune direct-27 d'une solution aqueuse. E. EL-Sharkaway et al. [57] ont éliminé du bleu de méthylène de solutions aqueuses à l'aide de composites polyaniline/oxyde de graphène ou polyaniline/oxyde de graphène réduit. Munazza Maqbool et al.[58] ont synthétisé de biocomposite de polyaniline et d'alginate de sodium avec la biomasse d'Oscillatoria pour éliminer le bleu basique 41.

Parmi les polymères naturels les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve l'alginate, parce qu'elle est hydrophile et forme un gel visqueux lorsqu'il est hydraté. Plusieurs types de complexes d'alginate avec nombreux types d'adsorbants ont été rapportés et estimées leurs caractéristiques d'adsorption. Les matériaux composites à base d'alginate ont été largement étudiés pour l'élimination des colorants. B. Wang et al. [59] ont été étudiés l'adsorption du bleu de méthylène en milieu aqueux par l'alginate de calcium, du biochar broyé et de leurs composites. X. Zhao et al.[60] ont été préparés de composites fibreuses de chitosane /alginate de sodium pour l'adsorption de colorants cationiques et anioniques. E. Alver et al [61]. Ont été étudiés l'adsorption du bleu de méthylène sur un bio-composite alginate magnétique/écorce de riz.

La dispersion des adsorbants utilisé sous forme poudre rend difficile la gestion des installations de traitement de la pollution. L'encapsulation des adsorbants poudre biomasses, ou composites dans des billes polymériques à base d'alginate s'est fortement étendue dans le domaine de l'adsorption. Elle permet de faciliter son séparation et régénération après traitement, d'augmenter leurs durées de vie après leurs utilisations. Parmi les adsorbants encapsulés dans l'alginate on cite la bentonite et le charbon actif [62], argile acidifiée [53].

Références

- [1] D. F. Katowah, S. M. Saleh, S. A. Alqarni, R. Ali, G. I. Mohammed, et M. A. Hussein, Network structure-based decorated CPA@ CuO hybrid nanocomposite for methyl orange environmental remediation, *Scientific reports*, 11 (2021) 5056.
- [2] S. Dutta, B. Gupta, S. K. Srivastava, et A. K. Gupta, Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review, *Mater. Adv.*, 2 (2021) 4497-4531, doi: 10.1039/D1MA00354B.
- [3] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, et H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209 (2014) 172-184, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [4] V. K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T. A. Saleh, et M. A. Barakat, Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review, *Adv.in Colloid and Interface Science*, 193-194 (2013) 24-34, doi: 10.1016/j.cis.2013.03.003.
- [5] V. K. Gupta et Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *J. of Envir. Management*, 90 (2009) 2313-2342, doi: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- [6] E. N. Zare, A. Motahari, et M. Sillanpää, Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review, *Envir. Res.*, 162 (2018) 173-195, doi: 10.1016/j.envres.2017.12.025.
- [7] A. Demirbas, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, *J. of Hazar. Mater.*, 167 (2009) 1-9, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.114.
- [8] B. H. Hameed, A. A. Ahmad, et N. Aziz, Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, *Chem. Eng. J.*, 133 (2007) 1-3. 195-203, doi: 10.1016/j.cej.2007.01.032.
- [9] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, et S. Pattabhi, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresource Tech.*, 87 (2003) 129-132, doi: 10.1016/S0960-8524(02)00201-8.
- [10] M. Solís, A. Solís, H. I. Pérez, N. Manjarrez, et M. Flores, Microbial decolouration of azo dyes: A review, *Process Biochemistry*, 47 (2012) 1723-1748, doi: 10.1016/j.procbio.2012.08.014.

- [11] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, et D. Samuel Suman Raj, Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Tech. – A Review, *Rev Environ Sci Biotechnol.*, 4 (2005) 245-273, doi: 10.1007/s11157-005-1246-z.
- [12] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S. K. Jeong, A. N. Grace, et A. Bhatnagar, Role of nanomaterials in water treatment applications: A review, *Chem. Eng. J.*, 306 (2016) 1116-1137, doi: 10.1016/j.cej.2016.08.053.
- [13] H. N. Hamad et S. Idrus, Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review, *Polymers*, 14 (2022) 4, doi: 10.3390/polym14040783.
- [14] Md. T. Uddin, Md. A. Rahman, Md. Rukanuzzaman, et Md. A. Islam, A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions, *Appl W. Sci*, 7 (2017) 2831-2842, doi: 10.1007/s13201-017-0542-4.
- [15] N. B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, et Rachna, Water purification by using Adsorbents: A Review, *Envir.Tech. & Innovation*, 11 (2018) 187-240, doi: 10.1016/j.eti.2018.05.006.
- [16] R. Gusain, N. Kumar, et S. S. Ray, Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification, *Coordination Chemistry Reviews*, 405 (2020) 213111, doi: 10.1016/j.ccr.2019.213111.
- [17] Tripathi, Rawat Ranjan, Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost.pdf - 2015. Consulté le: 12 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://ro-blog.com/wp-content/uploads/2022/01/heavy-metal-removal-from-wastewater-using-low-cost-adsorbents-2155-6199-1000315.pdf>
- [18] H. A. Alalwan, M. N. Abbas, et A. H. Alminshid, Uptake of cyanide compounds from aqueous solutions by lemon peel with utilising the residue absorbent as rodenticide, *Indian Chem. Eng.*, 62 (2020) 40-51, doi: 10.1080/00194506.2019.1623091.
- [19] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, et Y. Liu, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review, *Envir. Pollution*, 252 (2019) 352-365, doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.
- [20] D. L. Postai, C. A. Demarchi, F. Zanatta, D. C. C. Melo, et C. A. Rodrigues, Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Eng. J.*, 55 (2016) 1713-1723, doi: 10.1016/j.aej.2016.03.017.
- [21] A. H. Jawad, A. Kadhum, et Y. Ngoh, Applicability of dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peels as low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue from aqueous

- solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *DWT*, 109 (2018), doi: 10.5004/dwt.2018.21976.
- [22] C. A. Lopes, C. Roledo, et A. G. dos Reis, Moringa oleifera seed husks for methylene blue dye adsorption: kinetic, equilibrium, and thermodynamic analyses, *Rev. ambiente água*, 17 (2022) 1-16, doi: 10.4136/ambi-agua.2812.
- [23] F. Mraïhi, M. Hidalgo, S. de Pascual-Teresa, M. Trabelsi-Ayadi, et J.-K. Chérif, Wild grown red and yellow hawthorn fruits from Tunisia as source of antioxidants, *Arabian J. of Chemistry*, 8 (2015) 570-578, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.11.045.
- [24] S. Boudraa, L. Hambaba, S. Zidani, et H. Boudraa, Composition minérale et vitaminique des fruits de cinq espèces sous exploitées en Algérie : *Celtis australis* L., *Crataegus azarolus* L., *Crataegus monogyna* Jacq., *Elaeagnus angustifolia* L. et *Zizyphus lotus* L., *Fruits*, 65 (2010) 75-84, doi: 10.1051/fruits/20010003.
- [25] K. Zafar *et al.*, Pharmacological activity of *Nigella sativa*: A review, *World J. Pharm. Sci*, 45 (2016) 234-241.
- [26] A. Nasir, M. Siddiqui, et M. Mohsin, Therapeutic uses of Shoneez (*Nigella sativa* Linn.) mentioned in Unani system of medicine-a review, *Int J Pharm Phytopharmaco Res*, 4(2014) 47-49.
- [27] M. Mahboubi, Natural therapeutic approach of *Nigella sativa* (Black seed) fixed oil in management of Sinusitis, *Integrative Medicine Research*, 7 (2018) 27-32, doi: 10.1016/j.imr.2018.01.005.
- [28] P. M. Thabede, N. D. Shooto, T. Xaba, et E. B. Naidoo, Adsorption studies of toxic cadmium (II) and chromium (VI) ions from aqueous solution by activated black cumin (*Nigella sativa*) seeds, *J. of Envir. Chem. Eng.*, 8 (2020) 104045, doi: 10.1016/j.jece.2020.104045.
- [29] N. D. Shooto, P. M. Thabede, et E. B. Naidoo, Simultaneous adsorptive study of toxic metal ions in quaternary system from aqueous solution using low cost black cumin seeds (*Nigella sativa*) adsorbents, *South African J. of Chem. Eng.*, 30 (2019) 15-27, doi: 10.1016/j.sajce.2019.07.002.
- [30] S. I. Siddiqui, G. Rathi, et S. A. Chaudhry, Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: Thermodynamic, kinetic and isotherm studies, *J. of Molecular Liquids*, 264 (2018) 275-284, doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.065.

- [31] P. M. Thabede et N. D. Shooto, Application of black cumin (*Nigella sativa* L.) seeds for the removal of metal ions and methylene blue from aqueous solutions, *Cogent Eng.*, 9 (2022) 2013419, doi: 10.1080/23311916.2021.2013419.
- [32] A. A. Ceyhan, Ö. Şahin, O. Baytar, et C. Saka, Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104 (2013) 378-383, doi: 10.1016/j.jaap.2013.06.009.
- [33] R. Subramaniam et S. Kumar Ponnusamy, Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology, *J. Resources and Ind.*, 11 (2015) 64-70, doi: 10.1016/j.wri.2015.07.002.
- [34] M. Auta et B. H. Hameed, Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye, *Chem. Eng. J.*, 171 (2011) 502-509, doi: 10.1016/j.cej.2011.04.017.
- [35] M. Usha Rani, K. Nanaji, T. N. Rao, et A. S. Deshpande, Corn husk derived activated carbon with enhanced electrochemical performance for high-voltage supercapacitors, *J. of Power Sources*, 471 (2020) 228387, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228387.
- [36] Q. Han, J. Wang, B. A. Goodman, J. Xie, et Z. Liu, High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue, *Powder Tech.*, 366 (2020) 239-248, doi: 10.1016/j.powtec.2020.02.013.
- [37] G. Gonçalves, N. Pereira, et M. Veit, Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses, *Biomass and Bioenergy*, 85 (2016) 178-186, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.12.013.
- [38] J. Rashid, F. Tehreem, A. Rehman, et R. Kumar, Synthesis using natural functionalization of activated carbon from pumpkin peels for decolourization of aqueous methylene blue, *Sci. of The Total Env.*, 671, (2019) 369-376, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.363.
- [39] Y. Lu et S. Li, Preparation of Hierarchically Interconnected Porous Banana Peel Activated Carbon for Methylene Blue Adsorption, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*, 34 (2019) 472-480, doi: 10.1007/s11595-019-2076-0.
- [40] B. Khaled, N. Zabat, et I. Hocini, Study of the chemical pretreatment of a nonconventional low-cost biosorbent (*Callitriche obtusangula*) for removing an anionic dye from aqueous solution, *Euro-Mediterranean J. for Envir. Integration*, 6 (2021) , doi: 10.1007/s41207-021-00265-4.

- [41] D. Cheng, C. Jiang, J. Xu, Z. Liu, et X. Mao, Characteristics and applications of alginate lyases: A review, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 164 (2020) 1304-1320, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.199.
- [42] X. Gao, C. Guo, J. Hao, Z. Zhao, H. Long, et M. Li, Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 164 (2020) 4423-4434, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046.
- [43] Y.-B. Lin, B. Fugetsu, N. Terui, et S. Tanaka, Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon, *J. of Hazar. Mater.*, 120, (2005) 237-241, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.01.010.
- [44] B. Wang et al., Alginate-based composites for environmental applications: a critical review, *Critical Reviews in Envir. Sci. and Tech.*, 49 (2019) 318-356, doi: 10.1080/10643389.2018.1547621.
- [45] V. G. Rocher, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, <https://theses.hal.science/tel-00346240v1> Submitted on 2008.
- [46] P. Karthikeyan et S. Meenakshi, Development of sodium alginate@ZnFe-LDHs functionalized beads: Adsorption properties and mechanistic behaviour of phosphate and nitrate ions from the aqueous environment, *Envir. Chemistry and Ecotoxicology*, 3 (2021) 42-50, doi: 10.1016/j.eneco.2020.11.003.
- [47] F. Ishtiaq, H. N. Bhatti, A. Khan, M. Iqbal, et A. Kausar, Polypyrrole, polyaniline and sodium alginate biocomposites and adsorption-desorption efficiency for imidacloprid insecticide, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 147 (2020) 217-232, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.022.
- [48] E. Eskandari *et al.*, A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes, *Separation and Purification Technology*, 231 (2020) 115901, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115901.
- [49] Zh. A. Boeva et V. G. Sergeyev, Polyaniline: Synthesis, properties, and application, *Polym. Sci. Ser. C*, 56 (2014) 144-153, doi: 10.1134/S1811238214010032.
- [50] A. Yasuda et T. Shimidzu, Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with FeCl₃, *Synthetic Metals*, 61 (1993) 239-245, doi: 10.1016/0379-6779(93)91268-7.
- [51] Y. Huang, J. Li, X. Chen, et X. Wang, Applications of conjugated polymer based composites in wastewater purification, *RSC Adv.*, 4 (2014) 62160-62178, doi: 10.1039/C4RA11496E.

- [52] A.-N. Chowdhury, S. R. Jesmeen, et M. M. Hossain, Removal of dyes from water by conducting polymeric adsorbent, *Polym. Adv. Tech.*, 15 (2004) 633-638, doi: 10.1002/pat.521.
- [53] A. Kausar, F. Sher, A. Hazafa, A. Javed, M. Sillanpää, et M. Iqbal, Biocomposite of sodium-alginate with acidified clay for wastewater treatment: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 161 (2020) 1272-1285, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.05.266.
- [54] A. Samadi, M. Xie, J. Li, H. Shon, C. Zheng, et S. Zhao, Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review, *Chem. Eng. J.*, 418 (2021) 129425, doi: 10.1016/j.cej.2021.129425.
- [55] V. Janaki, B.-T. Oh, K. Shanthi, K.-J. Lee, A. K. Ramasamy, et S. Kamalakannan, Polyaniline/chitosan composite: An eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution, *Synthetic Metals*, 162 (2012) 974-980, doi: 10.1016/j.synthmet.2012.04.015.
- [56] S. Sultana, Rafiuddin, M. Zain Khan, et K. Umar, Synthesis and characterization of copper ferrite nanoparticles doped polyaniline, *J. of Alloys and Compounds*, 535 (2012) 44-49, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.04.081.
- [57] E. EL-Sharkaway, R. Kamel, I. EL-Sherbiny, et S. Gharib, Removal of methylene blue from aqueous solutions using polyaniline/graphene oxide or polyaniline/reduced graphene oxide composites, *Envi. Tech.*, 41 (2019) 1-35, doi: 10.1080/09593330.2019.1585481.
- [58] M. Maqbool, H. N. Bhatti, S. Sadaf, M. Mana AL-Anazy, et M. Iqbal, Biocomposite of polyaniline and sodium alginate with *Oscillatoria* biomass: a potential adsorbent for the removal of basic blue 41, *J. of Materials Research and Tech.*, 9 (2020) 14729-14741, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.10.017.
- [59] B. Wang, B. Gao, et Y. Wan, Comparative study of calcium alginate, ball-milled biochar, and their composites on aqueous methylene blue adsorption, *Envir. Sci Pollut Res*, 26 (2019) 11535-11541, doi: 10.1007/s11356-018-1497-1.
- [60] X. Zhao, X. Wang, et T. Lou, Preparation of fibrous chitosan/sodium alginate composite foams for the adsorption of cationic and anionic dyes, *J. of Hazar. Mater.*, 403 (2021) 124054, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124054.
- [61] E. Alver, A. Ü. Metin, et F. Brouers, Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 154 (2020) 104-113, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.330.

- [62] A. Benhouria, Md. A. Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, et B. H. Hameed, Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, *Chem. Eng. J.*, 270 (2015) 621-630, doi: 10.1016/j.cej.2015.02.030.

Chapitre II
Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériel et méthode

1.Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différents protocoles de préparation des matériaux étudiés et testés dans l'adsorption du BM. Ensuite, nous décrivons les techniques analytiques utilisées pour identifier et connaître les matériaux adsorbants, telles que la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermique (ATG/DTA), la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET), la microscopie électronique à balayage (MEB), et les points isoélectriques. Puis, on présentera les caractéristiques du polluant choisi et l'outil d'analyse (la spectroscopie UV visible). Enfin, on présentera les modèles utilisés pour analyser les résultats d'adsorption du BM par les matériaux adsorbants.

2. Matériels et méthodes

Eau distillée. Acide phosphorique (H_3PO_4 , 98%), acide Chlorhydrique (HCl, 36%), l'éthanol (96%), hydroxyde de sodium (NaOH), chlorure de sodium (NaCl) ont été obtenus auprès de la société Scharlau. Aniline, persulfate d'ammonium (PSA, $(NH_4)_2S_2O_8$), alginate de sodium (AlgS), chlorure de calcium ($CaCl_2$) et la poudre de bleu de méthylène (MB, $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$, $\lambda_{max} = 664 \text{ nm}$, et $P\% \geq 95$) ont été fournis par Sigma-Aldrich Chemicals, Allemagne.

Les biomasses utilisées sont : (1) les déchets des graines de cumin noires (BSW) obtenus sur un marché local à Sétif, Algérie. (2) les noyaux de l'Azérolier *Crataegus azarolus*, d'origine local.

2.1. Préparation des adsorbants

2.1.1. Préparation du charbon actif à partir des grains d'Azérolier *Crataegus azarolus* L.

Une quantité de graines de l'Azérolier *Crataegus azarolus* L. ou « Zaaroura » a été collectée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage claire, Les graines ont été séchées à l'air pendant 24 heures, puis broyées, et tamisées pour obtenir une distribution uniforme en taille des particules.

Afin d'améliorer ces propriétés texturales et d'augmenter ces sites actifs, la poudre a été activée par l'acide phosphorique (H_3PO_4).

Pour l'activation avec H_3PO_4 , 10 g de la poudre brute a été mélangée avec 20 g de la solution de H_3PO_4 (40 % en poids) à température ambiante est le maintenue sous agitation pendant 10 h. Puis le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Le produit est ensuite mis dans un four à calcination, avec une vitesse de la chauffe de 10°C/min et maintenu à température 450 °C pendant une heure (1 h), sous azote. Le produit obtenu est lavé avec l'eau distillée (lavage/centrifugation) plusieurs fois (pour éliminer l'excès du H_3PO_4) jusqu'à le pH de surnageant devient ≈ 6 . Le produit est ensuite séché à 110 °C pendant 24 h, selon la méthode décrite en littérature [1]. Les particules du charbon actif obtenues ont une taille de 0.25mm et il a été nommé CA. Sur la **Figure II.1** est présentée des images des noyaux de l'Azérolier *Crataegus azarolus* L, la poudre des noyaux et le Charbon actif préparé.

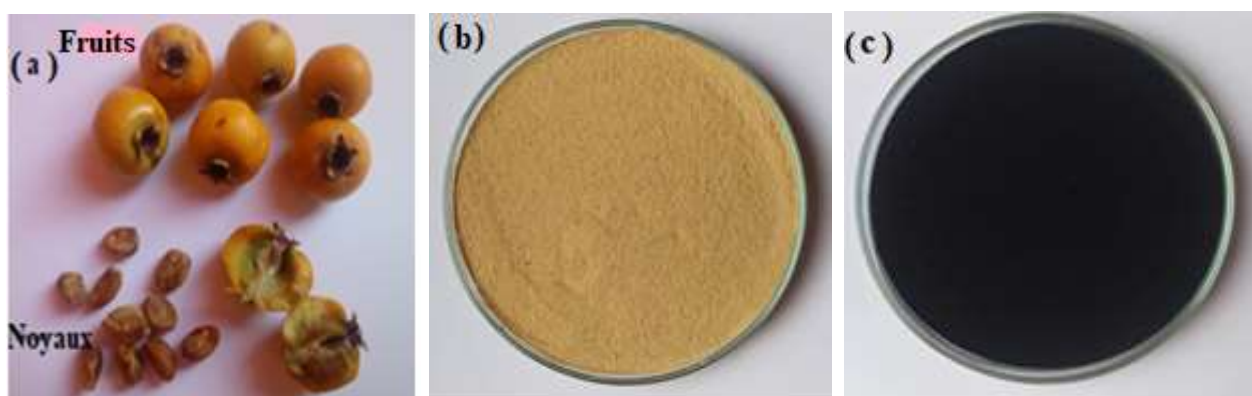


Figure II.1 : (a) Les noyaux de l'Azérolier *Crataegus azarolus* L, (b) la poudre des noyaux, (c) le Charbon actif préparé.

2.2.2. Déchets des graines de cumin noires (BSW)

Les déchets des graines de cumin noires ont été récupérés après le bioraffinage de la matière première des graines noires **Figure II.2-b**. Ils ont été broyés, lavés plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage claire. Puis séchés dans une étuve pendant 24 heures à une température de 80°C, Ensuite, les déchets séchés ont été broyés, tamisés à l'aide d'un tamis dont les pores ont une taille de 0,5 mm, et stockés dans un récipient en plastique hermétique. Ce déchet n'a pas été activé appelé **BSW**.



Figure II.2 : Les photos de, (a) les graines noires, (b) déchets des graines de cumin noires récupérés, (c) la poudre des déchets des graines de cumin noires (adsorbant).

2.2.3. Préparation de polyaniline (PANI)

Une solution de 50 ml de HCl/aniline composée de 48,15 ml de HCl et de 1,85 ml d'aniline a été préparée. Les deux composants ont été mélangés et agités à l'aide d'une barre magnétique jusqu'à ce que l'aniline soit complètement dissoute. Pendant ce temps, 2 g de persulfate d'ammonium (PSA) ont été dissous dans 50 ml d'eau distillée. La solution du persulfate d'ammonium a ensuite été introduite progressivement dans le mélange d'aniline sous agitation continue à température ambiante. Le changement d'aspect visuel du mélange, qui passé d'une couleur claire à un vert profond, indique la synthèse de la polyaniline [2]. L'addition du PSA a été poursuivie jusqu'à ce que l'addition complète soit obtenue, et la solution a été laissée sous agitation pendant 2 heures supplémentaires. Le polyaniline synthétisé a ensuite été soumis à un lavage à l'éthanol afin d'éliminer toute coloration excessive. Ensuite, a été soigneusement rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer tout résidu d'acide chlorhydrique (HCl), il a ensuite été récupérée par précipitation dans de l'eau distillée et laissée à sécher dans un four à 32°C.



Figure II.3 : La photo de polyaniline (PANI) préparé.

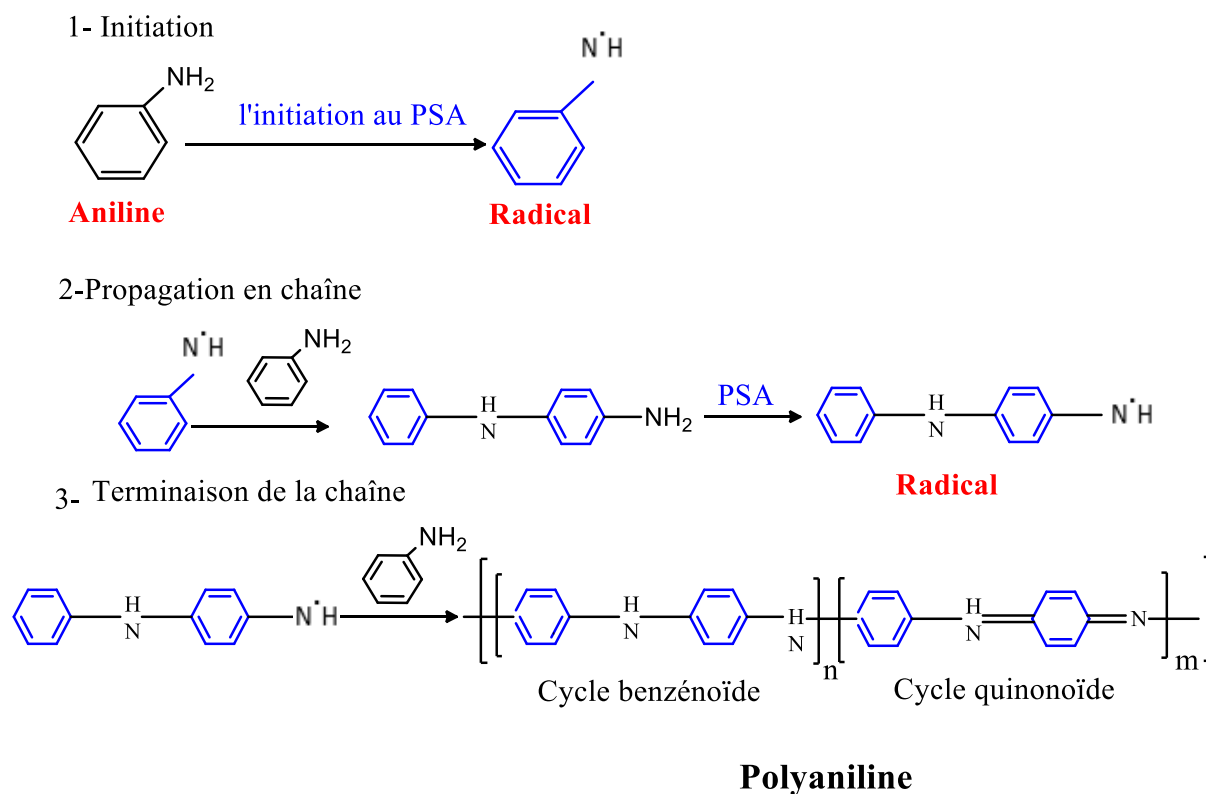


Figure II.4 : Les étapes de la polymérisation de l'aniline par oxydation chimique pour obtenir de PANI.

2.2.3. Préparation des billes d'alginate

La synthèse des billes d'alginate est réalisée selon le procédé de Oh-Hun Kwon et al.[3] modifié, Une masse de 2 g d'alginate de sodium est ajoutée à 100 ml d'eau distillée, sous agitation jusqu'à sa solubilité. Pour la formulation des billes d'alginate, la suspension homogène est ensuite introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans 200 mL d'une solution à 4% de chlorure de calcium, sous agitation pendant une nuit, une durée suffisante pour une gélification complète. Les billes obtenues ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès d'ions calcium, suivies d'un séchage à température ambiante pendant 24 h. Les billes obtenues sont nommées (**Alg**).

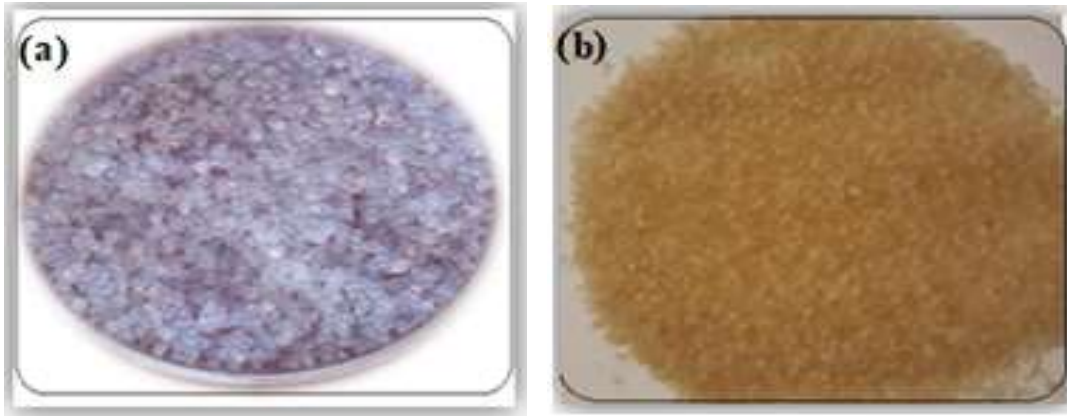


Figure II. 5 : Photos des billes d'alginate de calcium, (a) humides, (b) sèches.

2.2.4. Préparation des billes BSW/Alg

Une masse de 2 g d'alginate de sodium a été dissoute dans 100 mL d'eau distillée sous agitation magnétique continue jusqu'à sa solubilité. Puis 2 et/ou 4 g de poudre de déchets des graines noires (BSW) sont ajoutés lentement dans la solution d'alginate et maintenue sous agitation jusqu'à ce qu'elle soit homogène. Ensuite, pour former les billes, le mélange BSW/Alg est introduit goutte à goutte à l'aide d'une seringue de façon régulière dans 200 mL d'une solution de 4% de chlorure de calcium, les billes formées sont laissées dans le bain de CaCl_2 sous agitation pendant une nuit pour assurer leur gélification. Après, les billes ont été lavées plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer l'excès d'ions calcium, suivies d'un séchage à température ambiante pendant 24 h. Les billes obtenues avec des rapports en masse 1:1 et 2:1 de BSW/Alg sont nommées BSW/Alg /1:1 et BSW/ Alg /2:1(**Figure II.6-a**).

2.2.5. Préparation des billes CA/Alg

Le protocole de la préparation des billes composites CA/ Alg, est le même que celui décrit précédemment pour la préparation des billes BSW/Alg, sauf qu'on remplace BSW par le charbon actif (CA). Les billes obtenues avec des rapports en masse charbon actif /alginate de calcium 1 :1 et 1 :2 sont nommées CA/Alg /1:1 et CA/AG/2:1(**Figure II.6-b**).

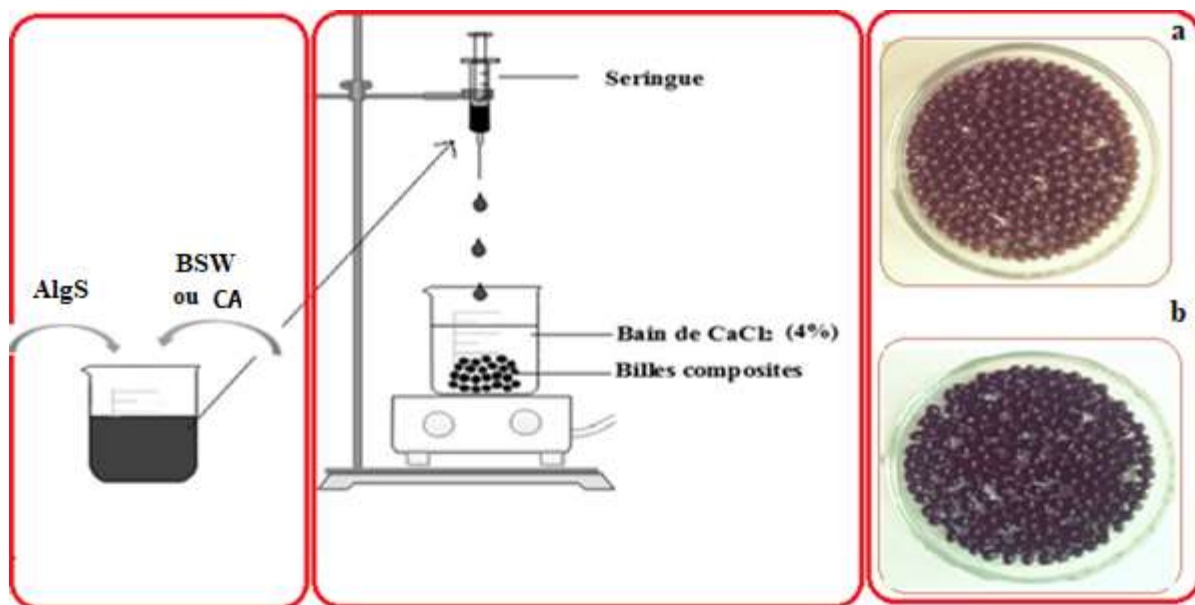


Figure II.6 : Protocole de préparation des billes composites. (a) BSW/Alg, (b) CA/Alg,

Les billes humides obtenues sont sphériques, de tailles millimétriques ($\approx 2\text{mm}$) et de couleur gris foncé pour les billes de BSW/Alg et noir pour les billes de CA/Alg. La taille des billes est réduite presque de moitié après leur séchage.



Figure II.7 : Les photos des billes composites. (c) BSW/Alg, humides, (d) CA/Alg, humides et (e) les billes sèches.

2.2.6. Préparation des billes composites BSW/PANI/Alg

Pour la préparation des billes composites BSW/PANI/Alg, tout d'abord on prépare le composite BSW/PANI par polymérisation oxydative de l'aniline avec du persulfate d'ammonium (PSA) sur le matériau BSW [4], en utilisant le rapport massique 1/1, BSW/PANI, une masse de 1.86 g du BSW a été mélangé avec 1.86 g d'aniline (1.85mL) dans un 48.15 mL

de solution de HCl de 1M et laissent sous agitation pendant 10 min. Ensuite, 50 mL d'une solution aqueuse contenant 5.7 g de PSA de 0,05 M a été ajoutée goutte à goutte au mélange sous agitation continue. Le mélange résultant a été laissé réagir 2 h sous agitation à la température ambiante. Enfin, le contenu a été centrifugé et lavé avec du méthanol et de l'eau distillée jusqu'à ce que le fluide du lavage devienne incolore, ainsi la masse obtenue soit séchée à 60°C pendant 24h, broyée et conservée pour la préparation des billes composites. Pour la préparation des billes composites du BSW/PANI/Alg du rapport massique 1/1/1, on a suivi le même protocole décrit ci-dessus pour la préparation des billes BSW/Alg (**Section 2.2.4**), sauf qu'on remplace la poudre du BSW par le composite BSW/PANI.

2.2.7. Préparation des billes composites CA/PANI/Alg

Le protocole de la préparation des billes composites CA/PANI/Alg, il est le même que celui décrit précédemment pour la préparation des billes BSW/ PANI/Alg, sauf qu'on remplace BSW par le charbon actif (CA).

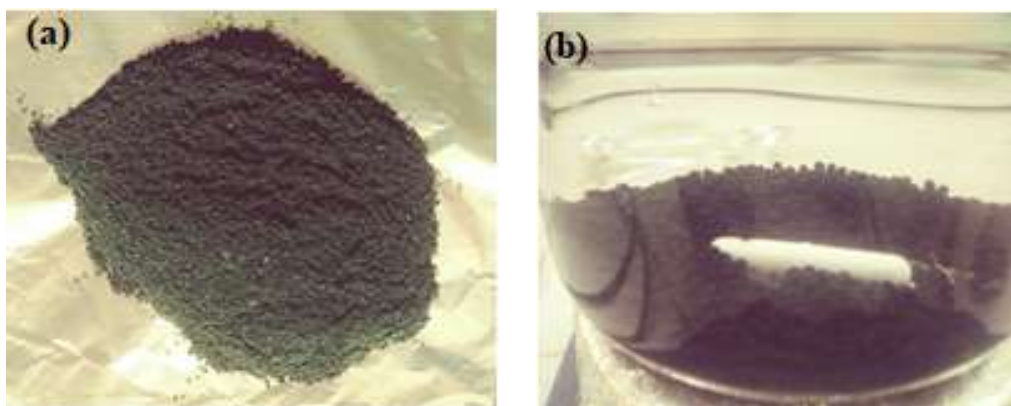


Figure II.8 : (a) Poudre de composite échantillon/PANI, (b) les billes composites échantillon/ PANI/Alg.

2.2.8. Préparation des billes composites BSW/Alg/PANI

Une solution de 50 mL de HCl/aniline composée de 48,15 mL de HCl (1M) et de 1,85 mL d'aniline a été préparée. Les deux composants ont été mélangés et agités à l'aide d'une barre magnétique jusqu'à ce que l'aniline soit complètement dissoute. Pendant ce temps, 2 g de persulfate d'ammonium (PSA) ont été dissous dans 50 ml d'eau distillée sous agitation continue. Ensuite, 1.86g de billes BSW/Alg du rapport massique 1/1 préparées précédemment ont été ajoutées à la solution d'aniline, et l'PSA a été ajouté goutte à goutte dans la solution avec une agitation continue, provoquant la polymérisation à la surface des billes. Une fois l'ajout d'PSA

terminé, les billes ont été laissées sous agitation dans la solution pendant 2 heures afin de garantir une polymérisation complète.

Les billes modifiées par le polymère qui en résultent ont été récupérées et lavées à l'éthanol pour éliminer tout excès de PANI non dopé et de couleur. Elles ont ensuite été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer tout résidu de HCl. L'absence de résidus de HCl a été confirmée à l'aide d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3). Enfin, les billes ont été retirées de l'eau distillée et laissées à sécher dans un récipient propre à température ambiante. Les observations ont révélé que les billes avaient une couleur vert foncé, ce qui indique que la polymérisation et la modification du matériau ont réussi.

2.2.9. Préparation des billes composites CA/ Alg/PANI

Le protocole de la préparation des billes composites CA/Alg/PANI, est le même que celui décrit précédemment pour la préparation des billes BSW/Alg/PANI, sauf qu'on remplace les billes de BSW/Alg par les billes de CA/Alg.

Cependant, à notre connaissance, il n'y a pas d'étude sur un matériau piégé dans des billes d'alginate de calcium et recouvert de polyaniline, comme adsorbant pour l'élimination des colorants.

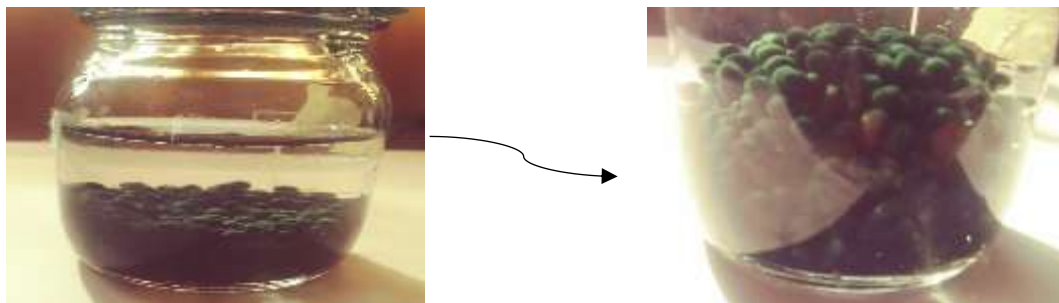


Figure II.9 : Photos des billes composites échantillon/Alg recouvert de polyaniline.

3. Caractérisation des matériaux

Dans ce travail, Les isothermes d'adsorption-désorption du gaz N_2 ont été réalisées à l'aide de l'instrument Micromeritics TriStar 3000 à 77 K. Le dégazage sous vide des matériaux a été effectué à $100^\circ\text{C}/3\text{h}$. La surface spécifique des matériaux a été déterminée à l'aide de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) à une pression relative comprise entre 0,05 et 0,35. Le volume total des pores, V_{pore} , a été directement déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à $P/P_0 = 0,98$. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des différents matériaux ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRAffinity-1S ; Shimadzu) dans la gamme des

nombres d'ondes de 4 000 à 400 cm^{-1} afin de déterminer les groupements fonctionnels existant à la surface des matériaux responsables du phénomène d'adsorption. L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTA) a été réalisée à l'aide d'une thermobalance SDT Q600 V20.9 Build 20. L'évolution thermique s'effectue de la température ambiante à 700°C, sous azote (débit de 100mL/min) à une vitesse de chauffage de 10°C/min. Les images MEB (microscopie électronique à balayage) de la morphologie de la surface des matériaux ont été enregistrées avec l'instrument NEOSCOPE JEOL JCM-5000. En outre, le point de zéro charge (pH_{pzc}) est une caractéristique importante qui est utilisé pour estimer le comportement de la charge de surface des matériaux. Ce facteur est important pour comprendre le mécanisme d'adsorption et sa favorabilité [5]. D'une façon simple pour déterminer le pH_{pzc} on place 20 ml de la solution du BM en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de la solution du NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 20 mg d'échantillon du matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation à température ambiante pendant 48h, pour déterminer le pH final (pH_f) des solutions, on trace le pH_f en fonction du pH_i , l'intersection de la courbe avec l'axe $x=y$ donne le point isoélectrique.

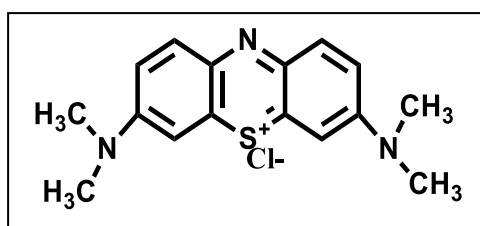
4. Élimination du bleu de méthylène (BM) comme polluant modèle.

Dans ce travail, le polluant modèle utilisé pour tester la capacité d'adsorption des matériaux préparés le BM.

Le bleu de méthylène (BM), est un colorant basique cationique représente l'un des colorants synthétiques les plus utilisés non seulement dans les industries de teinture mais aussi dans le domaine de la chimie, de la biologie et des sciences médicales. Certains des problèmes de la santé causée par une exposition prolongée au BM comprennent l'allergie, les nausées, les problèmes respiratoires et les brûlures aux yeux, vertiges, jaunisse et même dysfonctionnement du système nerveux central, du foie et du cerveau. [6]. Aussi, il peut nuire l'environnement s'il n'est pas bien traité avant d'être rejeté. Parce que, le BM possède une structure moléculaire stable, n'est pas facilement biodégradable qui peut persister longtemps dans l'environnement. Donc son élimination nécessite d'une grande importance. Les caractéristiques et la structure de BM sont représentées ci-dessous.

Tableau II.1 : Caractéristiques du bleu de méthylène.

Nom Usuel	Bleu de méthylène (colorant cationique à structure thiazine.)
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire	319.85 g/mol
Solubilité dans l'eau	Elevée
pK _a	3.8
Numéro Couleur Index (I.C.)	52015
La couleur	Incolore sous sa forme réduite / bleu sous sa forme oxydée

**Figure II.10** : Structure chimique du bleu de méthylène.

L'analyse des différentes concentrations initiales ou résiduelles des solutions utilisées de bleu de méthylène, ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-Visible (Shimadzu Spectrophotometer UV-Vis 1700) à la longueur d'onde maximum égale 664 nm à pH naturel. Celle-ci permet de mesurer directement la densité optique (ou absorbance) de chaque solution qui permet l'accès aux différentes concentrations grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de la solution analysée.

La quantité adsorbée du colorant par les différents adsorbants et le pourcentage d'élimination du BM ont été calculés comme suit :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad \text{Eq.II.1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad \text{Eq.II.2}$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq.II.3}$$

Où q_t , q_e correspondent à la quantité adsorbée de BM au temps t et à l'équilibre respectivement en (mg/g) ; C_0 , C_t , C_e correspondent à la concentration de la solution du BM initiale ($t=0$), au

temps t et à l'équilibre en (mg/L), respectivement ; m est la masse d'adsorbant en (mg) : V est le volume de la solution d'adsorbant en (mL) et $R\%$ le pourcentage d'élimination du BM.

5. Modèles théoriques

L'analyse quantitative des données expérimentales est réalisée en ajustant les données expérimentales par des modèles, c'est à dire des équations mathématiques établies à partir de mécanismes théoriques. Une forte corrélation entre les prédictions d'un modèle et les données expérimentales suggère que le phénomène observé suit le processus proposé par le modèle. De plus, La quantification des caractéristiques distinctives de ce processus est également rendue possible par le meilleur ajustement des données expérimentales. Plusieurs modèles ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales.

5.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales et d'identifier le mécanisme d'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant en fonction du temps. Trois étapes limitantes généralement contrôlées le processus d'adsorption : le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant (diffusion externe), la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs (diffusion interne) et la réaction d'adsorption elle-même. Le mécanisme de contrôle soit unique ou combiné de ces étapes de l'ensemble du processus [7]. Donc le mécanisme d'adsorption peut être conçu à partir du calcul des paramètres cinétiques. Nous avons adopté quatre modèles de cinétique, ces modèles sont : modèles de pseudo-premier ordre (PPO), de pseudo-second ordre (PSO), modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle de diffusion du film de Boyd.

a- Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre suppose que la vitesse d'adsorption dépend du nombre de sites inoccupés dans le système liquide-solide [8], Dans ce modèle, l'adsorption est présentée comme réversible et étant limitée dans le temps du fait de la formation de liaison entre site actif et soluté, il est défini par l'équation non linéaire [9].

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq.II.4}$$

Où

$q(t)$ est la quantité de soluté adsorbée à l'instant t en (mg/g), q_e la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_1 : constante de vitesse de réaction de PPO en (min^{-1}).

b- Modèle de pseudo-second-ordre

Ce modèle suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par les molécules adsorbées. Il suggère par ailleurs : une hétérogénéité des sites d'adsorption, aucune interaction entre les molécules d'adsorbant et une énergie d'adsorption constante, le modèle est exprimé par l'expression suivante [10].

$$q_t = \left(\frac{k_2 q_e^2 t}{k_2 q_e t + 1} \right) \quad \text{Eq.II.5}$$

Où : k_2 est la constante de vitesse de la réaction de PSO en (g/mg.min).

Les paramètres des deux modèles peuvent être obtenus par l'utilisation de la technique de régression non linéaire pour les équations précédentes à l'aide du logiciel Origin Pro (2018).

Les constantes de modèle PSO sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min) selon l'équation suivante :

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Eq.II.6.}$$

c- Modèle de diffusion intraparticulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre le soluté et le site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur des pores du matériau adsorbant, Allen et al.[11] ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t .

$$q_t = k_3 t^{0.5} + c \quad \text{Eq. II.7}$$

Où : K_3 est la constante de vitesse de diffusion intraparticule (mg/g min^{0.5}), qui est liée à la diffusivité effective du soluté à l'intérieur des pores de l'adsorbant. c (mg/g) la constante de diffusion intraparticulaire, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important.

d- Modèle de diffusion du film de Boyd

Le modèle de diffusion du film de Boyd (DFB) est un modèle empirique utilisé pour décrire le mécanisme de transfert de masse dans l'adsorption de solutés d'une phase liquide sur une phase solide. Le modèle suppose que le taux d'adsorption est contrôlé par la diffusion des molécules de soluté à travers un film liquide stagnant entourant les particules d'adsorbant. Il peut être exprimé comme suit [12] :

$$-\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = k_4 * t \quad \text{Eq. II.8}$$

Où : K_4 est la constante de vitesse de diffusion de Boyd (min^{-1}).

5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour comprendre le mécanisme d'adsorption. En général, fournit des informations sur les propriétés de surface et affinités de l'adsorbant, l'énergie de liaison, le type d'interaction entre l'adsorbant – adsorbat, la distribution de l'énergie de la phase solide et la capacité d'adsorption. Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption. L'utilisation de la modélisation isotherme non linéaire a été largement utilisée. Dans cette étude, les données d'isothermes d'adsorption ont été ajustées par analyse de régression non linéaire à l'aide de cinq modèles. La régression non linéaire est plus complexe, mais, Elle peut être la méthode la plus fiable pour estimer les paramètres d'équilibre.

a- Modèle de Langmuir

Ce modèle simple et largement utilisé. L'applicabilité de ce modèle indique que : Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche). L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée). L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées). Le nombre total de sites d'adsorption est constant indépendant de la température et du taux de recouvrement de la surface. On peut utiliser cette théorie à la physisorption. Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante [13].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. II.9}$$

Où : q_e est la quantité du polluant adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g) à l'équilibre, q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

C_e : la Concentration de polluant dans le milieu aqueux à l'équilibre (mg/L), K_L : constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/mg).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation R_L [14].

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad \text{Eq.II.10}$$

Les valeurs de R_L indiquent que l'adsorption est défavorable lorsque $R_L > 1$, linéaire lorsque $R_L = 1$, favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et irréversible lorsque $R_L = 0$.

b- Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle mathématique qui décrit l'adsorption d'un soluté sur une surface présentant une distribution hétérogène de sites d'adsorption. Le modèle suppose que le processus d'adsorption se produise par le biais d'un mécanisme physique et que l'adsorbant présente une distribution non uniforme de sites d'adsorption avec des énergies d'adsorption variables, il est défini par l'équation suivante [15] :

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{Eq.II.11}$$

Où k_f est la constante de Freundlich (mg/g), et n est une constante empirique liée à l'intensité de l'adsorption peut déterminer si le processus est chimique ou physique : $1/n < 1$ signifie un processus chimique, $1/n = 1$ suggère une linéarité, et $1/n > 1$ indique un processus physique.

c- Modèle de Sips

L'isotherme de Sips est une forme combinée d'expressions de Langmuir et de Freundlich. Dédite pour prédire les systèmes d'adsorption hétérogènes, ainsi contourner la limitation d'augmentation continue de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration initiale dans l'équation de Freundlich. À faibles concentrations d'adsorbant, il se réduit à l'isotherme de Freundlich, tandis qu'à des concentrations élevées, il prédit une capacité d'adsorption monocouche caractéristique de l'isotherme de Langmuir [16]. Le modèle isotherme de Sips peut être présenté comme suit [17].

$$q_e = \frac{q_m \times K_s \times C_e^{n_s}}{1 + K_s \times C_e^{n_s}} \quad \text{Eq.II.12}$$

Où : k_s est la constante d'adsorption qui est liée à l'énergie d'adsorption (L/mg) et n_s est une constante empirique qui décrit la forme de l'isotherme d'adsorption.

d- Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson est une isotherme empirique, combine les éléments des deux équations (Langmuir et Freundlich), peut être appliqué aux systèmes hétérogènes et

homogènes. Il est considéré comme un compromis entre ces deux modèles (Jossens et al., 1978). L'isotherme s'exprime par l'équation suivante [15]:

$$q_e = \frac{A_{RP} \times C_e}{1 + B_{RP} \times C_e^g} \quad \text{Eq.II.13}$$

Où : A_{RP} (L/g) et B_{RP} (Lg.mg-g) sont les constantes de Redlich-Peterson, g est l'exposant ($0 = g \leq 1$),

e- Modèle de Dubinin-Raduchkevich (D-R)

Le modèle est basé sur l'hypothèse que le processus d'adsorption se produit via un mécanisme physique, et que l'adsorbant a une distribution non uniforme des énergies d'adsorption. L'isotherme D-R est largement utilisée pour caractériser le comportement d'adsorption des matériaux et pour déterminer leurs propriétés de surface, telles que la distribution de la taille des pores et l'énergie de surface. Son équation est la suivante [18] :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{Eq.II.14}$$

Où : β est l'énergie libre moyenne du coefficient d'adsorption (mol^2/J^2) et ε est le potentiel de Polanyi (KJ/mol), il est donné comme suit :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Eq.II.15}$$

La forme linéaire de l'équation de l'isotherme D-R est donnée par :

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad \text{Eq.II.16}$$

Valeur moyenne de l'énergie d'adsorption E (kJ/mol) peut être calculée avec l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{Eq.II.17}$$

pour les valeurs énergétiques inférieures à 8 KJ/mol, par un mécanisme chimique d'échange d'ions pour celles comprises entre 8 et 16 kJ/mol et par la diffusion chimique des particules pour celles supérieures à 16 kJ/mol [19].

5.3. Thermodynamique d'adsorption

Divers paramètres thermodynamiques ils ont été déterminés pour vérifier la faisabilité et la spontanéité du procédé d'adsorption. Ainsi permet de savoir si le phénomène est exothermique ou endothermique. Les tests d'adsorption du BM ont été étudiés à 20°C, 30°C et 40 °C à gamme de concentration définie pour chaque matériau avec une dose de 1 g/L. Les paramètres thermodynamiques, y compris le changement d'énergie libre de Gibbs de Gibbs (ΔG° , kJ/mol), le changement d'entropie (ΔS° J/mol. K) et l'enthalpie (ΔH° kJ/mol) ont été calculées à l'aide des équations suivantes [20]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad \text{Eq.II.18}$$

$$\text{Log} \left(\frac{1000 \times q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad \text{Eq.II.19}$$

Où : K est la constante de meilleur modèle d'isotherme, T (K) est la température absolue d'adsorption, R (8,314 J/mol. K) est la constante universelle des gaz parfaits.

5.4. Analyse des erreurs

Une analyse de régression non linéaire a été utilisée pour déterminer les paramètres des modèles d'isothermes et cinétiques. Afin de choisir la meilleure corrélation des données expérimentales, il a été effectué en utilisant une méthode d'essai et d'erreur à l'aide du logiciel Origin Pro (2018). Les paramètres ont été calculés en maximisant les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) (Eq.II.20) et en minimisant la valeur du critère d'information d'Akaike (AIC) (Eq.II.21).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{N=1}^N (q_{e,t,\text{exp}.N} - q_{e,t,\text{cal}.N})^2}{\sum_{N=1}^N (q_{e,t,\text{exp}.N} - \overline{q_{e,t,\text{exp}.N}})^2} \quad \text{Eq.II.20}$$

$$AIC = N \ln \left(\frac{SSE}{N} \right) + 2K \quad \text{Eq.II.21}$$

Où : SSE et le carré de la somme des erreurs (Sum Square of Errors) = $\sum (q_e - q_e^{cal})^2$

Si le nombre d'ensemble des points des données est inférieur à 40, nous devons utiliser $AIC_{corrected}$. Il est défini comme suit :

$$AIC_{corrected} = AIC + \frac{2K(K+1)}{N-K-1} \quad \text{Eq.II.22}$$

Où : $q_{e,t,exp}$ et $q_{e,t,cal}$ sont la capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre (q_e, exp) ou à tout moment, (q_t, exp) et la capacité d'adsorption calculée à l'équilibre $q_{e,cal}$ ou à tout moment $q_{t,cal}$ à partir des modèles, respectivement. N est le nombre de points de données et K est le nombre des paramètres.

5.5. Simulation de la dynamique moléculaire (MDS)

Pour clarifier les interactions interfaciales entre la molécule du bleu de méthylène (BM) et les substrats composites, le module de localisateur d'adsorption basé sur la théorie de Monte-Carlo a été utilisé pour simuler les adsorptions de recuit [21]. Pour cela, différents modèles de substrats ont été utilisés : surface de cellulose (BSW), surface de la cellulose modifiée par H_3PO_4 , (CA), chaîne de polyaniline (PANI), chaîne d'alginate et structure composite de forme sphérique ayant la composition 1:1:1 des matériaux vierges (surface de cellulose, chaînes de PANI et d'alginate). Le modèle de la surface de la cellulose et de la surface de la cellulose modifiée par H_3PO_4 a été généré à partir de la structure de la cellulose (code 4114994 de la base de données COD, Crystallography Open Database) [22], en coupant la structure cristalline le long de la direction (100), en sélectionnant une surface 3x3 ($16,40 \times 20,76 \text{ \AA}^2$), une épaisseur de trois couches moléculaires, et une plaque de vide de 12 \AA , ces dimensions étant suffisantes pour adsorber une molécule du MB [23]. Les chaînes de PANI et d'alginate ont été choisies comme dix monomères, et ont été optimisées en utilisant le module de Forcite basé sur la théorie classique, dans laquelle des critères fins ont été imposés. Pour le composite, le modèle de substrat était des structures de forme sphérique de 30 \AA de diamètre, ayant la composition de 1:1:1 des matériaux vierges, de la surface de cellulose et de la cellulose modifiée, des chaînes de PANI et d'alginate, pour ce dernier modèle, dix molécules de MB ont été utilisées comme adsorbat.

Références

- [1] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, L. Huang, X. Xu, et Q. Li, Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor, *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 790-797, doi: 10.1016/j.cej.2011.11.098.
- [2] C. S. Kushwaha, N. S. Abbas, et S. K. Shukla, Chemically functionalized CuO/Sodium alginate grafted polyaniline for nonenzymatic potentiometric detection of chlorpyrifos, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 217 (2022) 902-909, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.07.113.
- [3] O.-H. Kwon *et al.*, Adsorption of As (III), As(V) and Cu(II) on zirconium oxide immobilized alginate beads in aqueous phase, *Chemosphere* 160 (2016) 126-133, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.06.074.
- [4] M. Milojević-Rakić, A. Janošević, J. Krstić, B. Nedić Vasiljević, V. Dondur, et G. Ćirić-Marjanović, Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 180 (2013) 141-155, doi: 10.1016/j.micromeso.2013.06.025.
- [5] H. N. Hamad et S. Idrus, Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review, *Polymers*, 14 (2022) 4, doi: 10.3390/polym14040783.
- [6] A. H. Jawad, A. Kadhum, et Y. Ngoh, Applicability of dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peels as low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *DWT*, 109 (2018), doi: 10.5004/dwt.2018.21976.
- [7] S. A. Chaudhry, M. Ahmed, S. I. Siddiqui, et S. Ahmed, Fe(III)–Sn(IV) mixed binary oxide-coated sand preparation and its use for the removal of As(III) and As(V) from water: Application of isotherm, kinetic and thermodynamics, *J. of Molecular Liquids*, 224 (2016) 431-441, doi: 10.1016/j.molliq.2016.08.116.
- [8] S. I. Siddiqui et S. A. Chaudhry, *Nigella sativa* plant based nanocomposite-MnFe₂O₄/BC: An antibacterial material for water purification, *J. of Cleaner Production*, 200, (2018) 996-1008, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.300.

- [9] L. S. K, About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances, *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [10] Y. S. Ho et G. McKay, Two-Stage Batch Sorption and Optimized Design for Dye Removal, *Trans Institution of Chemical Engineers*, 76 (1998) 183-191, 1998.
- [11] S. J. Allen, G. McKay, et K. Y. H. Khader, Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *Envir. Pollution*, 56 (1989) 39-50, doi: 10.1016/0269-7491(89)90120-6.
- [12] A. Benhouria, Md. A. Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, et B. H. Hameed, Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, *Chem. Eng. J.*, 270 (2015) 621-630, doi: 10.1016/j.cej.2015.02.030.
- [13] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part I. solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221-2295, doi: 10.1021/ja02268a002.
- [14] Y. Wan, X. Liu, P. Liu, L. Zhao, et W. Zou, Optimization adsorption of norfloxacin onto polydopamine microspheres from aqueous solution: kinetic, equilibrium and adsorption mechanism studies, *Science of the Total Environment*, 639 (2018) 428-437.
- [15] M. Wakkal, B. Khiari, et F. Zagrouba, Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent, *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96 (2019) 439-452, doi: 10.1016/j.jtice.2018.12.014.
- [16] T. J. Behbahani et Z. J. Behbahani, A new study on asphaltene adsorption in porous media. Available online at www.vurup.sk/petroleum-coal *Petroleum & Coal* 56(5) (2014) 459-466.
- [17] R. Sips, On the Structure of a Catalyst Surface, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 490-495, doi: 10.1063/1.1746922.
- [18] S. Djellali, A. Touati, A. Semmeq, M. Kebaili, M. Badawi, et A. Bonilla-Petriciolet, Unravelling the Methylene Blue Adsorption Mechanism on Doped and Nondoped Polyaniline: A Combined Molecular Modeling and Experimental Investigation, *Inter. J. of Chem. Eng.*
- [19] T. Benzaoui, A. Selatnia, et D. Djabali, Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration, *Ads. Science & Tech.*, 36 (2018) 114-129, doi: 10.1177/0263617416685099.

- [20] N. Boukhalfa, M. Boutahala, N. Djebri, et A. Idris, Kinetics, thermodynamics, equilibrium isotherms, and reusability studies of cationic dye adsorption by magnetic alginate/oxidized multiwalled carbon nanotubes composites, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 123 (2019) 539-548, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.102.
- [21] J. Cortes et P. Araya, Monte Carlo simulations of adsorption on heterogeneous surfaces with a random topography of surfaces sites, *The J. of Chem. Phy.*, 95 (1991) 7741-7744, doi: 10.1063/1.461347.
- [22] Y. Nishiyama, P. Langan, et H. Chanzy, Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 9074-9082, doi: 10.1021/ja0257319.
- [23] M. Kebir et al., Pharmaceutical pollutants adsorption onto activated carbon: isotherm, kinetic investigations and DFT modeling approaches.25 (2022) 9-25, doi: 10.5802/crchim.161.

Chapitre III
Caractérisation des
adsorbants

Chapitre III : caractérisation des adsorbants

1.Introduction

Ce chapitre concerne à la caractérisation des échantillons préparés. Nous avons utilisé les techniques suivantes : la technique de mesure de la surface spécifique (BET), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), l'analyse Thermiques (ATG/DTA), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

2. Analyse de la texture

Pour la caractérisation des solides poreux, l'adsorption du gaz sur le solide est un outil clé. Les courbes de la **figure III.1** montrent les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ sur le BSW, CA, les billes de CA/Alg et CA/PANI/Alg à 77 K. Les valeurs des différentes caractéristiques texturales de ces adsorbants sont indiquées dans le **tableau III.1**. L'isotherme observée pour le BSW est de type II avec une boucle d'hystérésis de type H3, selon les recommandations de l'IUPAC. La boucle d'hystérésis H3 observée dans ce cas où l'adsorbant forme des agrégats peut être attribuée à la condensation capillaire qui a lieu dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie [1].

Les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ sur le CA et les billes CA/Alg, CA/PANI/Alg représentent des courbes de type IV avec une boucle d'hystérésis H4 selon la classification de l'IUPAC [2], ce qui suggère que le CA, CA/Alg et AC/PANI/Alg sont des matériaux mésoporeux [3].

Les résultats du **Tableau III.1** montrent que les surfaces BET des adsorbants sont dépendantes des précurseurs, de l'activation chimique et de l'encapsulation. La surface BET (S_{BET}) des déchets des graines de cumin noir (BSW) est de 2.4985 m²/g. La S_{BET} de la poudre des graines de l'Azérolier *Crataegus azarolus* L (AZ) est la plus faible, elle est de 0.39 m² /g. Après l'activation chimique par l'acides phosphorique (H₃PO₄), la surface spécifique du CA préparé à partir de la poudre des graines de l'Azérolier *Crataegus azarolus* L devient 1409 m²/g et l'indice d'iode est passé de 304,6 mg/g à 723,3 mg/L, ce qui suggère un nombre important de pores capables d'adsorber une quantité significative de contaminants[4]. En outre, la faible teneur en cendres signifie que le charbon actif est d'une grande pureté, ce qui implique que la présence de matériaux inorganiques est limitée. De même, l'acidité du charbon actif est de 2,37 mmol/g, ce qui indique une large gamme pour l'élimination des polluants cationiques

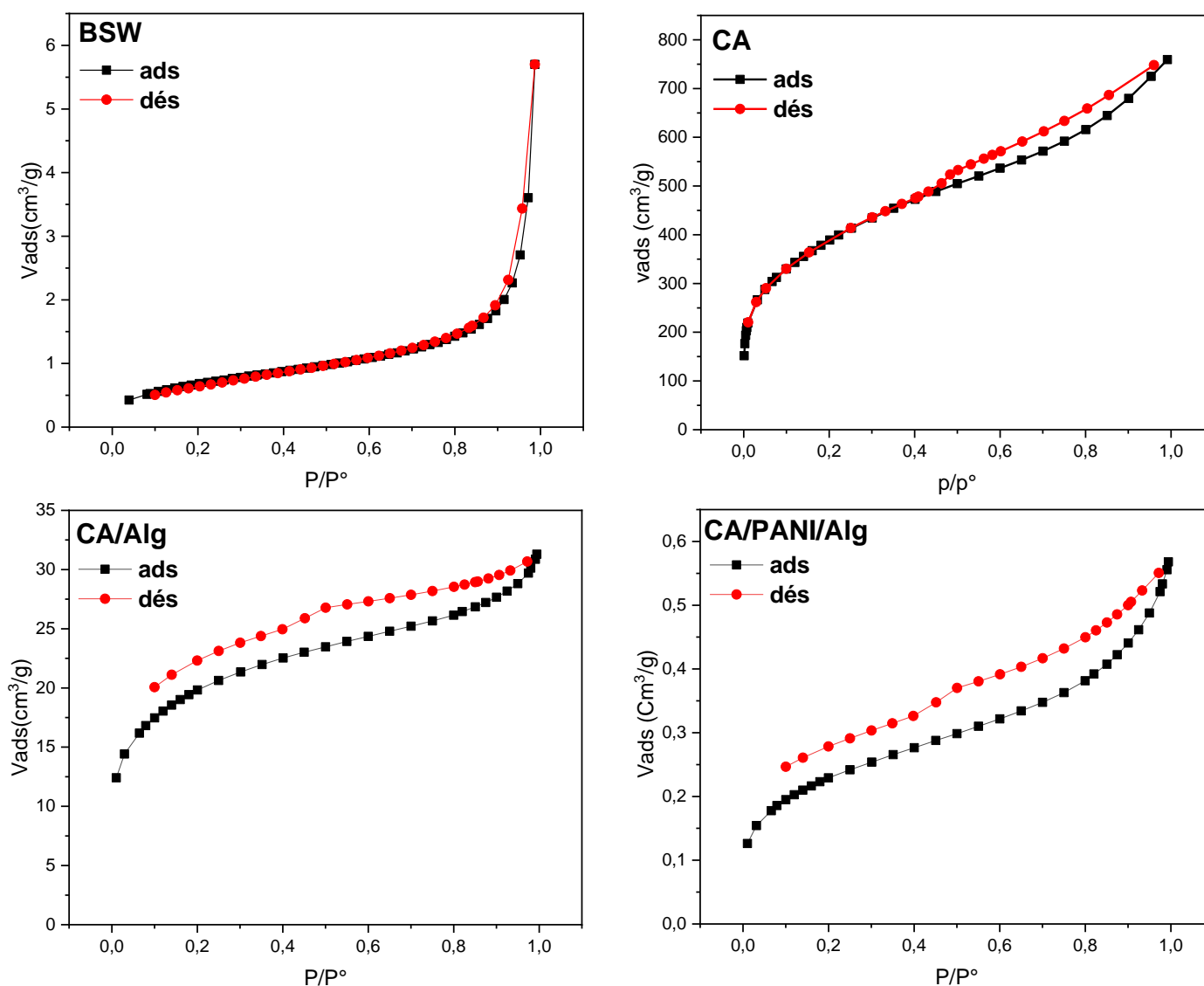


Figure III.1 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 pour BSW, CA, les billes CA/Alg et CA/PANI/Alg.

Après l'encapsulation du CA dans l'alginate de calcium, les billes CA/Alg ont une surface BET inférieure à celle du CA, diminué à $62,99 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci est dû à la présence d'alginate de calcium dans les billes de CA/Alg, qui est un polymère moins poreux et amorphe qui bloque le passage de l'azote lorsqu'il est adsorbé sur le composite. Il convient d'observer que la surface BET de CA/PANI/Alg (CA recouvert de polyaniline et encapsulées dans l'alginate de calcium) est nettement inférieure à celle du CA/Alg. La diminution des propriétés texturales des billes est probablement due à l'augmentation de la densité de réticulation dans les billes de CA/Alg et CA/PANI/Alg par rapport au CA [5]. Il convient de noter que la surface BET des poudres et des billes composites est suffisamment grande pour adsorber la molécule du BM.

Selon la classification de l'IUPAC, la taille des pores est divisée en 3 groupes : les micropores d'un diamètre inférieur à 20 Å ; les mésopores d'un diamètre compris entre 20 et 500 Å ; les macropores d'un diamètre supérieur à 500 Å. Ainsi, les diamètres des pores illustrés dans le **Tableau III.1** sont 141.13Å, 33.32Å, 30.163Å et 44.425Å pour BSW, CA, CA/Alg et CA/PANI/Alg, respectivement, révèlent un caractère mésoporeux.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimique et texturales des échantillons

Adsorbants	AZ	CA	CA/Alg	CA/PANI/Alg	BSW
Humidité (%)	6.4	1.8	-	-	-
Teneur en cendres (%)	0.64	2.3	-	-	-
Indice d'iode (mg/g)	304.6	723.3	-	-	-
Acidité (mmol/g)	-	2.19	-	-	-
Basicité (mmol/g)	-	0.20	-	-	-
S _{BET} (m ² /g)	0.39	1409	63	17.2	2.50
S _{mic} (m ² /g)	-	1205	12.3	0.56	0.31
S _{ext} (m ² /g)	-	204	50.7	16.7	2.20
V _{pT} (cm ³ /g)	-	1.17	0.05	0.02	0.0002
V _{mic} (cm ³ /g)	-	0.79	0.008	0.0006	0.0001
V _{més} (cm ³ /g)	-	0.39	0.039	0.018	0.009
Dp (Å)	-	33.32	30.16	44.43	141.13

3. Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

3.1. Déchets des graines de cumin noir (BSW) et leurs billes composites

Les Spectres infrarouges des billes l'alginate (Alg), des déchets des graines de cumin noir (BSW) et des billes BSW/Alg sont présentés dans la **figure III.2-a**.

Pour l'alginate le spectre infrarouge montre une large bande apparue à 3452 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de valence des groupes (-OH), un pic à 2931 cm⁻¹ correspond à une vibration de valence antisymétrique des groupes C-H. Deux petites bandes à 1647 cm⁻¹ et 1531cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux bandes asymétriques et symétriques des groupes -COO. La bande à 1015 cm⁻¹ est assignée aux vibrations du C-O du polysaccharide [6].

pour les déchets des graines de cumin noir (BSW), la large bande obtenue à 3 431cm⁻¹ est due aux vibrations de valence des groupes hydroxyles (O-H), des acides carboxyliques, du phénol et des alcools, ce qui indique la présence des groupes O-H à la surface de l'adsorbant [7]. Cette bande caractérise également les vibrations O-H de la cellulose, de la pectine, de l'eau

adsorbée et de la lignine [8]. Les pics observés à 2 925, 2 855 et 1 710 cm^{-1} correspondent à une vibration d'élongation CH des groupes $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ [9] et à une vibration d'élongation $-\text{C}=\text{O}$ du groupe carboxyle [10], respectivement. Les bandes observées à (1 640-1 551 cm^{-1}) ont été engendrées par les groupes $\text{C}=\text{O}$ et NH [9]. Le pic 1044 cm^{-1} est lié aux vibrations de d'élongation $\text{C}-\text{O}$ des groupes carboxyliques, phénoliques et alcooliques [11]; cette bande confirme également la structure de lignine du BSW [12]. Le pic à 665 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation $\text{C}-\text{N}$ [13].

Le spectre du BSW/Alg montre que la large bande obtenue à 3443 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles ($\text{O}-\text{H}$) [14], le pic à 2930-2858 cm^{-1} correspond à la vibration CH des groupes $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ [15], la bande à 1656 cm^{-1} indique la présence de groupe $\text{C}=\text{O}$ de l'acide carboxylique ou des esters [33], tandis que le pic observé à 1037 cm^{-1} indique les groupes $\text{C}-\text{O}$ [34]. Les bandes à 883-650 cm^{-1} sont associées aux vibrations de flexion et d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{H}$ aromatiques.

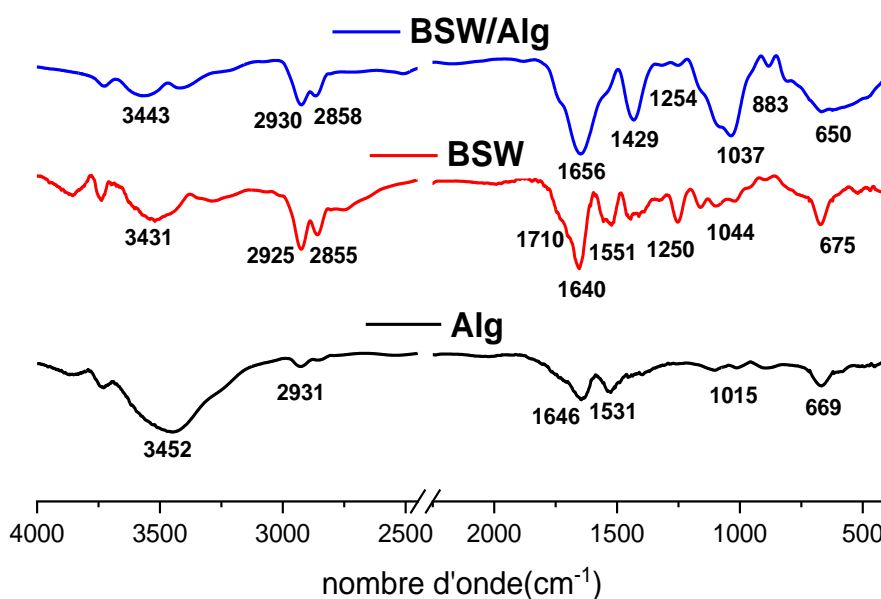


Figure III.2-a : FTIR des billes d'alginate, déchets des graines de cumin noir (BSW) et des billes BSW/Alg.

Les spectres de polyaniline (PANI), et des billes composites BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI sont donnés dans la **figure III.2-b**.

Le spectre de polyaniline (PANI) montre des bandes obtenues à 3732 cm^{-1} , 2925 et 2850 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupes amines N-H [16]. Tandis que les vibrations à $1572\text{-}1454$ représentent les vibrations d'élongation C=C et C=N des cycles benzoinoïdes et quinoïdes, respectivement. A. Muhammad et al. [17] ont signalé les vibrations d'élongation C=C et C=N de PANI à 1572 et 1497 cm^{-1} , respectivement et le pic à 1301 pourrait correspondre à la structure quinoïde présente dans PANI [18], les pics autour de $1121\text{-}1008$ correspondent aux vibrations des liaisons C-N, et les pics à $803\text{-}679$ présentent les vibrations d'élongation et de flexion des cycles aromatiques présents dans les chaînes de PANI [19].

Pour les billes composites du BSW/PANI/Alg, la bande à 3473 cm^{-1} est attribuée aux liaisons -OH, ce qui suggère la présence de groupes hydroxyles. Les bandes observées à ($1594\text{-}1511\text{ cm}^{-1}$) ont été engendrées par les groupes C=O, ce qui indique la présence de groupes carbonyles. La bande à 1405 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons C-H dans les aromatiques ou C=N des cycles quinoïdes. Une bande à 1022 cm^{-1} liée à des liaisons C-O ou C-N qui indique la présence de l'Alg et de PANI dans les billes. La bande à 871 dû aux cycles aromatiques para-disubstitués indiquant la formation de PANI, la bande à 653 cm^{-1} est associée aux vibrations de flexion hors plan des liaisons C-H aromatiques [20].

Le spectre du BSW/Alg/PANI montre une large bande obtenue à 3487 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation des groupes hydroxyle et amine [7], les bandes à 1599 et 1487 cm^{-1} indiquent la présence de groupes C = O [14]. Les bandes de vibration d'élongation de C-O sont observées à 1398 et 1344 cm^{-1} , tandis que les pics à $878\text{-}669\text{ cm}^{-1}$ indiquent la présence de liaisons C-H ou C-N et le pic observé à 440 cm^{-1} indique la vibration d'élongation des liaisons C-O [21].

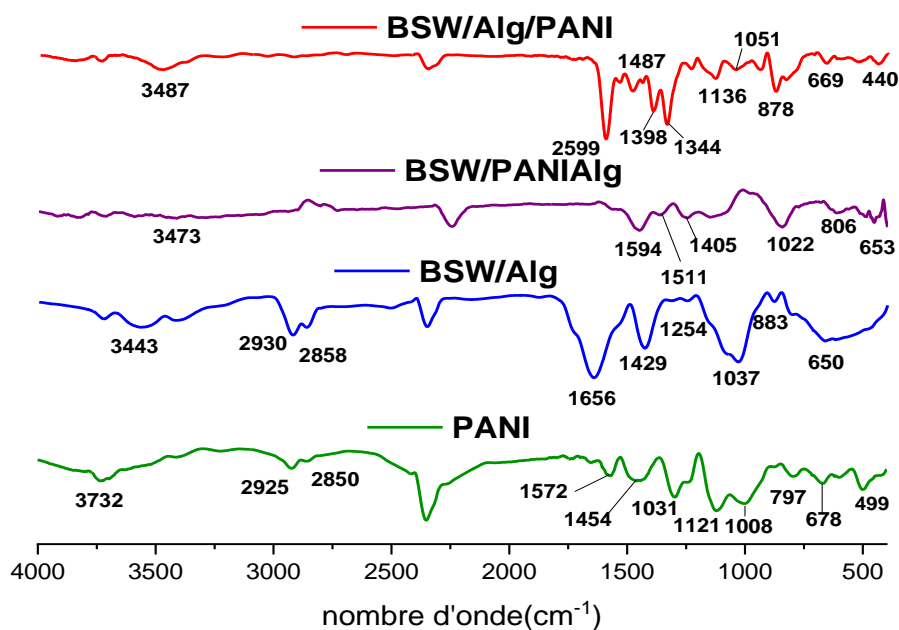


Figure III.2-b : FTIR de PANI, des billes BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg /PANI.

3.2. Le charbon actif (CA) préparé par activation chimique des graines de crataegus azarolus L et leurs billes composites

Les Spectres infrarouges des billes l'alginate (Alg), le charbon actif (CA) préparé par activation chimique avec H_3PO_4 des graines de Crataegus azarolus L et des billes CA/Alg sont présentés dans la **figure III.3-a**.

Pour le CA, les bandes apparaissant entre $3855-3380\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la vibration de valence des groupes d'eau adsorbés (-OH) ou des groupes hydroxyles présents dans le CA. Les deux bandes à 2927 et 2856 cm^{-1} résultent principalement de vibrations d'élongation des C-H. Les deux bandes à $1774-1685\text{ cm}^{-1}$ indiquent la présence de liaisons C=O associées à des groupes carboxyles dans le CA [22]. Les pics à $1618-1554\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C=C [14]. Les pics à $881-669\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations d'élongation et de flexion C-H dans la structure de cycle aromatique.

Dans le cas des billes du CA/Alg, la bande de 3520 cm^{-1} est associée à des vibrations d'élongation des liaisons -OH indiquant la présence de groupes hydroxyles. Deux pics observés à 2922 cm^{-1} et 2855 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons C-H, respectivement. La bande à 1841 cm^{-1} peut être attribuée aux

vibrations d'élongation des liaisons C=O indiquant la présence de groupes carbonyles[23]. La bande à 1612 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons aromatiques C=C. La bande à 1420 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons C-H dans les aromatiques. La bande à 1032 cm^{-1} est associée aux vibrations d'élongation des liaisons C-O du polysaccharide. La bande à 875 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation hors du plan de C-H pour différents cycles benzéniques substitués[24].

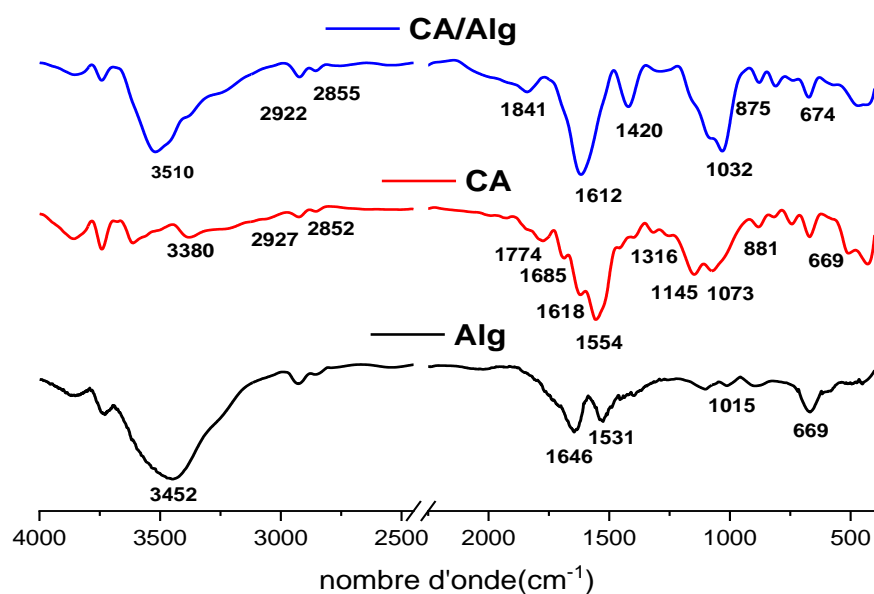


Figure III.3-a : FTIR des billes d'alginate, CA et des billes CA/Alg.

Les spectres de polyaniline (PANI), et des billes composites CA/PANI/Alg et CA/Alg/PANI sont donnés dans la **figure III.3-b**.

Pour les billes composites du CA/PANI/Alg, la bande à 3450 cm^{-1} est attribuée aux liaisons -OH, ce qui suggère la présence de groupes hydroxyles. La bande à 1724 cm^{-1} est liée aux vibrations d'élongation des liaisons C=O, ce qui indique la présence de groupes carbonyles. La bande à 1587 cm^{-1} peut indiquer des liaisons C=C associées à des structures aromatiques. Une bande à 1039 cm^{-1} liée à des liaisons C-H ou C-N indique la présence du PANI dans les billes. Les bandes à $889\text{-}654\text{ cm}^{-1}$ sont associées aux vibrations de flexion et d'élongation des liaisons C-H aromatiques.

Pour les billes du CA/Alg/PANI, Le pic détecté à 3463 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupe hydroxyle (-OH) indiquant la présence de groupes fonctionnels hydroxyle associés à l'alginate dans l'échantillon [14]. Les pics observés à 2997 cm^{-1} et 2885 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons C-H, respectivement [25], indiquant la présence de groupements hydrocarbonés. Les pics observés à 1729 cm^{-1} et 1621 cm^{-1} peuvent être attribués aux vibrations d'élongation des fonctions carbonyles (C=O). Le pic relativement court détecté à 1729 cm^{-1} implique potentiellement l'existence d'un groupement ester, tandis que le pic relativement plus long observé à 1621 cm^{-1} peut servir d'indicateur pour la présence d'un composé carbonyle insaturé ou d'un dérivé de cétone [26]. Le pic observé à 1410 cm^{-1} indique la présence de la structure quinoïde dans le polyaniline [18], tandis que le pic observé à 1310 cm^{-1} indique la présence d'un groupe amide (-NH) associé au PANI, le pic à 1242 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation caractéristique d'un groupe hydroxyle (-OH). En outre, le pic observé à 1028 cm^{-1} est associé à la vibration d'élongation des liaisons aromatiques (C-H) ou (C-N) [23] et les pics dans la gamme de 941 à 606 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de flexion des liaisons carbone-hydrogène (C-H).

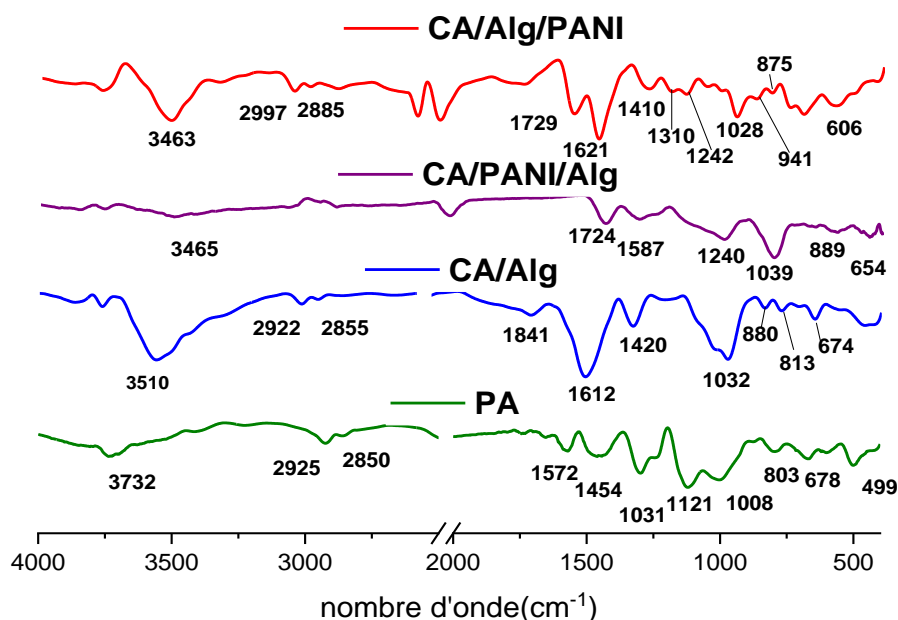


Figure III.3-b : FTIR de PANI, des billes CA/Alg, CA/PANI/Alg et CA/Alg/PANI.

Les bandes proéminentes de l'Alg, de poudre (BSW, CA) et de PANI observées dans les spectres des composites suggèrent une bonne interaction entre la poudre (BSW, CA) et Alg, De même, entre la poudre, l'Alg et la PANI. Cependant, on peut remarquer les déplacements des bandes d'absorption de PANI et de poudre (BSW, CA) dans les spectres des composites, ce qui pourrait être une indication des changements dans les propriétés physiques des adsorbants.

4. Analyse Thermiques (ATG/DTA)

Les **Figures III.4-a, III.4-b** montrent l'étude thermique ATG/DTA des échantillons BSW et leurs billes composites (BSW/Alg, BSW/PANI/Alg, BSW/Alg/PANI) et le CA et leurs billes composites (CA/Alg, CA/PANI/Alg et CA/Alg/PANI), respectivement.

La courbe de décomposition thermique du BSW montre une première perte de masse de 9,56% autour de 51,5°C, qui correspond à la perte de l'eau physiosorbée. Ensuite, deux autres pics endothermiques à 223°C et 318°C correspondant à une perte de masse de 19,84% et 54,25%, respectivement, due à une décomposition importante du carbone contenu dans la structure du BSW [11]. Le thermogramme montre que le BSW reste stable au-dessus de 550°C et que la perte de masse totale est proche de 84 % en poids.

La courbe ATG/DTA des billes BSW/Alg présente deux pertes de masse. La perte de masse initiale (11.63%) correspond à l'élimination des molécules d'eau physiosorbée sur les billes, avec une augmentation de perte de 2.07% par rapport au BSW. La deuxième perte de masse intense (61.07%) attribuée à la décomposition de BSW/Alg en deux étapes entre 197 °C et 408°C, elle correspond à dégradation de la matière organique présente dans les billes. La deuxième, qui s'est produite dans la plage de 408°C et 642°C est due à la et la rupture de la structure de l'alginate, la destruction des chaînes en monomères et en fragments [27], avec une perte de masse totale égale à 72.7%. Ces pertes de masse correspondent à des pics endothermiques à 208°C, 273°C et 455°C.

Dans le cas des billes BSW/PANI/Alg, la courbe présente deux pertes de masse (10,72% et 57,13 %). La première perte entre 43°C et 190°C correspond à l'élimination de l'eau adsorbé sur les billes. La deuxième perte de masse attribuée à la décomposition de BSW/PANI/Alg en deux étapes, entre 190°C et 485°C est due à la dégradation de la matière organique présente dans les billes (BSW immobilisé et les chaînes polymères). La seconde, de 485°C à 642°C, a été attribuée à la rupture des liaisons glycosidiques du Alg. Avec une perte de masse totale égale à 67,85%. Ces pertes de masse correspondent à des pics endothermiques 208°C, 279°C

et 462°C. Les résultats montrent que les billes du BSW/PANI/Alg restent stable à des températures au-delà de 642°C.

La courbe thermique correspondant au composite BSW/Alg/PANI montre deux pertes de masse. La première de 7,55 % entre 41°C et 160°C correspond à la libération de l'eau absorbée. Ensuite, deux étapes de la réponse de décomposition avec des taux de perte de masse maximaux de 32,23% à 197°C et de 33,33% à 337°C, dus à la destruction du polymère PANI et des parois d'alginate respectivement [11]. Les résultats montrent que les billes du BSW/Alg/PANI restent stable à des températures au-delà de 592°C.

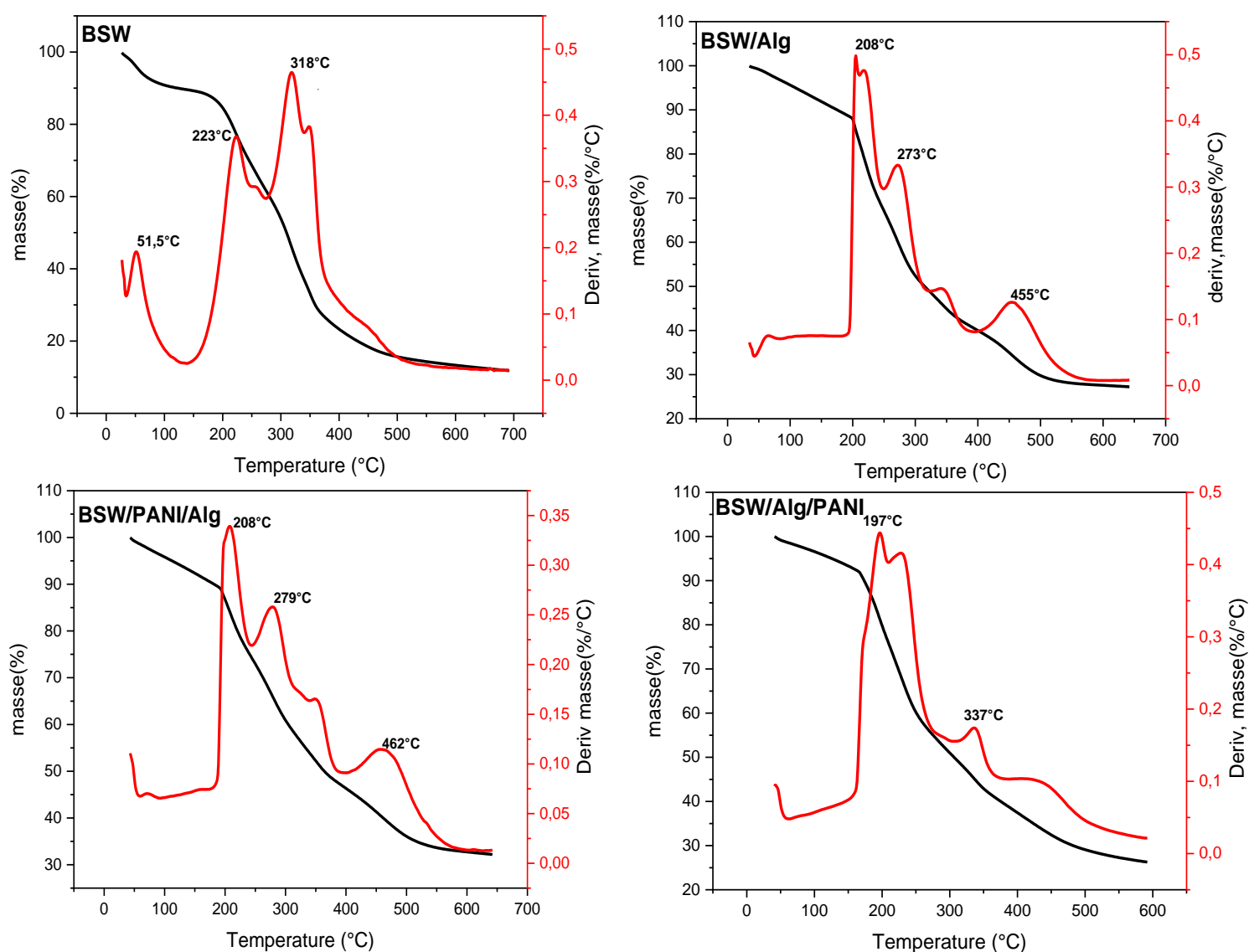


Figure III.4-a : Thermogrammes ATG/ DTA du BSW et leurs billes composites.

Dans le cas du CA il existe deux pics à 47°C et 237°C correspondants à deux pertes de poids de 8,07% et de 12,57% respectivement. La première perte de masse est liée à l'eau physisorbée et la seconde est constituée de substances volatiles légères (certains hydrocarbures, CO₂, CO) résultant de la dégradation catalytique de la biomasse par H₃PO₄.

L'analyse thermique des billes de CA/Alg montre 02 pertes de masse. La première perte de masse (17,29%) correspond à un pic endothermique à 76°C lié à l'élimination de l'eau adsorbée sur les billes, avec une augmentation de la perte de 9,3% par rapport au CA, car les billes sont connues par l'absorption de grandes quantités d'eau [28]. La deuxième perte de masse à partir de 220°C a montré une perte de poids plus importante (33.13%) qui attribué à la dégradation thermique du composant principal (CA), PANI et de l'alginate. Cette perte de masse correspond à deux pics endothermiques principaux à 224°C et 259°C avec une perte de masse totale égale à 50,42%. Cependant, les billes du CA/Alg sont moins stables que le CA dans la gamme de températures étudiée. Il semble que le mélange CA et Alg ait entraîné une diminution de la stabilité thermique. Nasrullah et al. et N. U. Alamin et al. ont également observé une tendance similaire de dégradation thermique pour CA encapsulé dans des billes d'alginate [29,30].

Dans le cas du composite CA/PANI/Alg, il y a aussi deux pertes de masse (14,01% et 33.13%). La première perte entre 37°C et 205°C correspond à première dégradation de la matière organique et de d'hydratation des billes. La deuxième perte entre 205°C et 523°C est due à la deuxième dégradation de la matière organique présente dans les billes (chaines polymères) , à partir 205°C. Avec une perte de masse totale égale à 47,14%. Ces pertes de masse correspondent à des pics endothermiques (230°C et 502°C). Les résultats montrent que les billes du CA/PANI/Alg restent stable à des températures au-delà de 647°C.

Pour le composite CA/Alg/PANI l'analyse a révélé une perte de masse graduelle, caractérisée par deux étapes distinctes. Au cours de la première étape, qui s'étend d'environ 40°C à 210°C, une perte de masse de 13% a été observée. La perte de masse observée à attribuée à la volatilisation de l'eau et des constituants volatils présents dans les billes [26]. Cette étape est principalement associée à l'élimination de l'humidité et d'autres substances facilement volatiles. La deuxième étape, à partir de 210°C, a montré une perte de poids plus importante qui attribué à la dégradation thermique ou à la décomposition du matériau adsorbant lui-même, elle est due à la dissociation des parois d'Alg et à la dégradation du charbon actif immobilisé. La courbe présente trois pics endothermiques positifs. Le premier pic observé à 76°C correspond au

processus de déshydratation du composite, qui implique l'élimination de l'humidité et des composants volatils présents dans le matériau [31]. Le deuxième pic, observé à 219°C, indique la dissociation et la dégradation du PANI [32]. Enfin, le troisième pic, observé à 252°C, est lié à la dégradation des parois des billes d'alginate [33]. Ces résultats démontrent la stabilité et la résistance thermique du composite CA/Alg/PANI. Les résultats montrent que les billes du CA/Alg/PANI restent stable à des températures au-delà de 786°C.

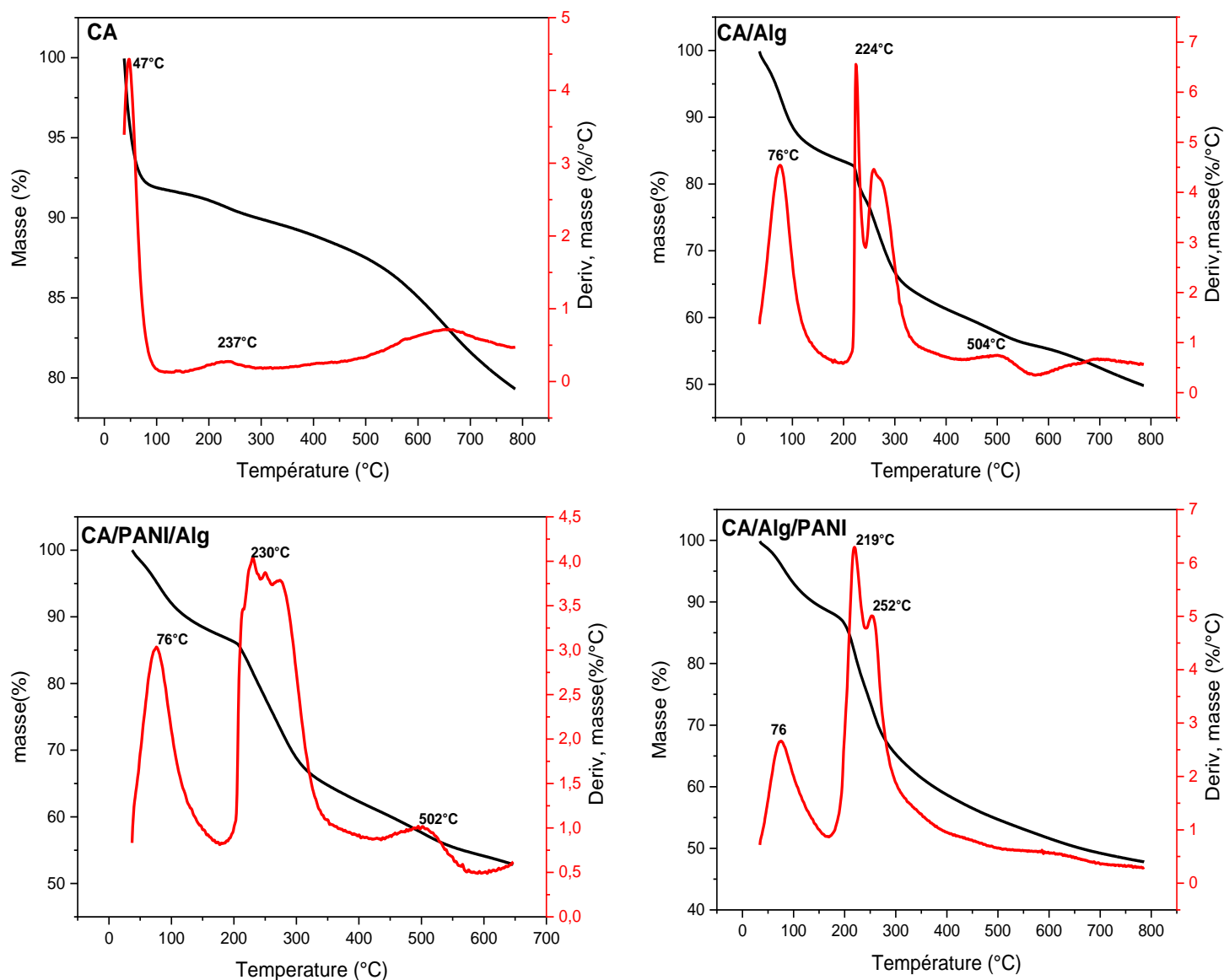


Figure III.4 : Thermogrammes ATG/ DTA du CA et leur billes composites.

Tableau III.2 : Les différentes pertes de masse et la température de stabilité des différents adsorbants.

Adsorbants	1 ^{re} perte de masse (%)	2 ^{ème} perte de masse (%)	Perte de masse totale (%)	T de stabilité (°C)
BSW	9.56	74.09	84	550
BSW/Alg	11.30	61.07	72.7	642
BSW/PANI/Alg	10.72	5.13	67.76	642
BSW/Alg/PANI	7.55	65.56	73.11	592
CA	8.07	12.57	20.64	786
CA/Alg	17.29	33.13	50.42	786
CA/PANI/Alg	14.01	33.13	47.14	647
CA/Alg/PANI	13	39.04	52.04	786

D'après les résultats du **tableau III.2** on peut dire que le BSW/PANI/Alg et CA/PANI/Alg sont plus stables thermiquement par rapport le reste des adsorbants. Les températures élevées nécessaires à la dégradation mettent en évidence la capacité des adsorbants à résister aux contraintes thermiques.

5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la surface est essentielle dans les études d'adsorption. La **figure III.5** présente les images de microscopie électronique à balayage (MEB) de Alg (avant adsorption du BM), la poudre du BSW et leur billes composites BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI ; respectivement avant et après l'adsorption du BM. Ces images MEB ont été prises pour examiner la morphologie de la surface et observer toute altération perceptible résultant de la modification et de l'utilisation de l'adsorbant.

Pour le BSW (black cumin seed waste), (**figure III.5 (1)**) l'image MEB indique clairement la rugosité de la surface avec morphologie hétérogène, en présence d'une diversité de cavités. Ces cavités peuvent être décrites comme des canaux sur la surface du BSW, plutôt que comme des pores. Après l'adsorption du BM (**figure III.5 (2)**) une surface lisse est observée, indiquant l'existence d'interactions entre le BM et le BSW.

L'image MEB de la surface de l'alginate (**figure III.5 (3)**) montre la rugosité et l'homogénéité de la surface des billes d'alginate.

Pour les billes BSW/Alg et BSW/PANI/Alg les images MEB avant l'adsorption du BM montrent une surface très rugueuse et poreuse. L'utilisation du BSW et le couplage du BSW avec le PANI dans la matrice de l'alginate conduit à améliorer les propriétés texturales des billes composites (**figures III.5 (4) et (6)**), où la rugosité et la porosité donnent une grande surface spécifique aux billes composites. En revanche, les pores ne sont plus visibles à la surface des billes après l'adsorption du BM. l'accumulation du BM sur les billes serait à l'origine de la disparition des pores [34].

Dans le cas des billes BSW/Alg/PANI, la surface est très rugueuse et hétérogène (**figure III.5 (8)**). Avec une dispersion uniforme du PANI sur la surface du composite BSW/Alg.

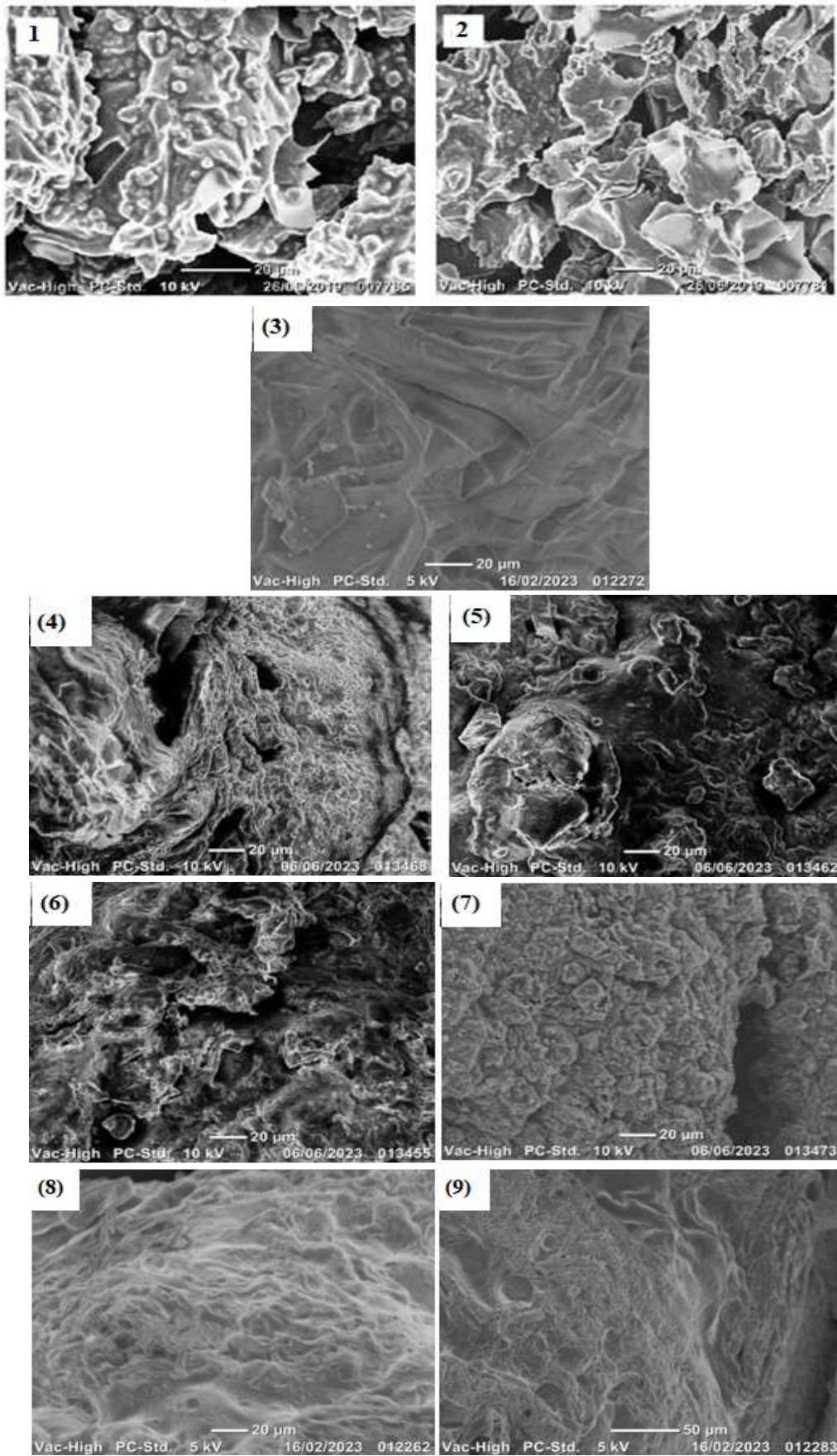


Figure III.5 : Images MEB des échantillons BSW, Alg, BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI ; respectivement, avant et après l'adsorption du BM.

La **figure III.6** illustre les images de microscopie électronique à balayage (MEB) du CA, et leurs billes composites, CA/Alg, CA/PANI/Alg et CA/Alg/PANI ; respectivement, avant et après l'adsorption du MB.

Les images MEB avant et après l'adsorption des molécules du BM sur la surface du CA sont présentées dans la **figure III.6(1) et (2)**, respectivement. L'image MEB présentée dans la **Figure III.6 (1)** montre une structure poreuse et rugueuse, qui offre suffisamment de sites pour l'adsorption des molécules du BM. L'aspect nuageux de la surface de l'image MEB (**Figure III.6 (2)**) confirme l'adsorption réussie des molécules du colorant sur la surface du CA [35].

La surface des billes du CA/Alg et du CA/PANI/Alg présente une structure très rugueuse et poreuse et très brillante (**Figure III.6 (3) et (6, 7)**), respectivement. Après l'adsorption les billes composites chargées du BM (**Figure III.6 (4, 5) et (8)**) apparaît très sombre et lisse et les pores de la surface sont couverts en raison de l'occupation du BM. Ces différentes images morphologiques sont évidentes pour la molécule de colorant qui a été fortement adsorbée sur la surface du polymère. Une étude précédente a également montré que les billes d'alginate encapsulées avec le CA ont plus de pores qui sont responsables de l'élimination efficace du BM [30].

L'examen des images MEB des billes CA/Alg/PANI avant l'adsorption du BM montre des surfaces très rugueuses avec une porosité élevée fournissant des sites pour l'adsorption des molécules du BM (**Figure III.6 (9-10)**). Après l'adsorption du BM (**Figure III.6 (11-12)**), la surface des billes du CA/Alg/PANI devient plus lisse et plus sombre qui confirme l'adsorption réussie des molécules du BM sur la surface de l'adsorbant.

Ainsi, la combinaison des trois substances, poudres (BSW ou CA), polyaniline (PANI) et alginate (Alg) conduit à des propriétés améliorées, telles qu'une meilleure capacité d'absorption.

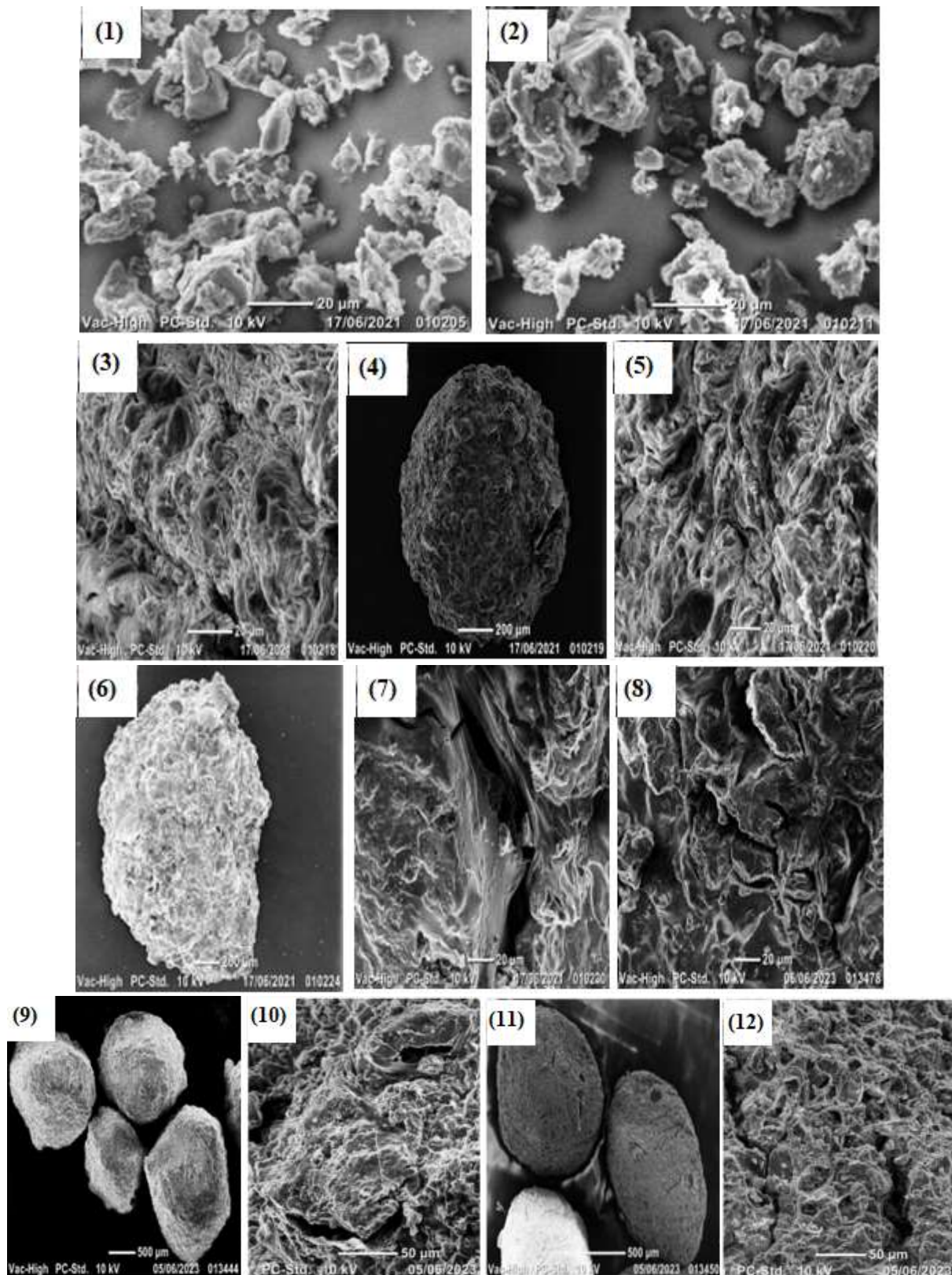


Figure III.6 : Images MEB du CA et de leurs billes composites, CA/Alg, CA/PANI/Alg et CA/Alg/PANI avant et après l'adsorption du BM.

Références

- [1] L. E. Torres-Sánchez, G. Berkowitz, L. López-Carrillo, L. Torres-Arreola, C. Ríos, et M. López-Cervantes, Intrauterine Lead Exposure and Preterm Birth, *Envir. Research*, 81 (1999) 297-301, doi: 10.1006/enrs.1999.3984.
- [2] M. Thommes, K. Kaneko, AV. Neimark, JP. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [3] K. S. W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional), *Pure and Applied Chemistry*, 54 (1982) 2201-2218, doi: 10.1351/pac198254112201.
- [4] A. Ould-Idriss *et al.*, Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H₃PO₄, *Fuel Processing Tech.*, 92 (2011) 261-265, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.05.011.
- [5] J. Estella, J. C. Echeverría, M. Laguna, et J. J. Garrido, Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels, *Microporous and Mesoporous Materials*, 102 (2007) 274-282, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.01.007.
- [6] M. G. Sujana, A. Mishra, et B. C. Acharya, Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies, *Applied Surface Science*, 270 (2013) 767-776, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.157.
- [7] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, D. Faycal, et A. Lallam, Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste, *Chem. Eng. J.*, 189-190 (2012) 203-212, doi: 10.1016/j.cej.2012.02.059.
- [8] A. H. Jawad, A. Kadhum, et Y. Ngoh, Applicability of dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peels as low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *DWT*, 109 (2018) 231-240, doi: 10.5004/dwt.2018.21976.
- [9] S. I. Siddiqui, G. Rathi, et S. A. Chaudhry, Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: Thermodynamic, kinetic and isotherm studies, *J. of Molecular Liq.*, 264 (2018) 275-284, doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.065.

- [10] M. D. G. de Luna, E. D. Flores, D. A. D. Genuino, C. M. Futralan, et M.-W. Wan, Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies, *J. of the Taiwan Institute of Chem. Eng.*, 44 (2013) 646-653, doi: 10.1016/j.jtice.2013.01.010.
- [11] S. I. Siddiqui et S. A. Chaudhry, Nigella sativa plant based nanocomposite-MnFe₂O₄/BC: An antibacterial material for water purification, *J. of Cleaner Production*, 200 (2018) 996-1008, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.300.
- [12] A. K. Kushwaha, N. Gupta, et M. C. Chattopadhyaya, Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota, *J. of Saudi Chem. Society*, 18 (2014) 200-207, doi: 10.1016/j.jscs.2011.06.011.
- [13] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soyylak, M.K. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *DWT*, 281 (2011) 226-233, doi: 10.1016/j.desal.2011.07.068.
- [14] A. Benhouria, Md. A. Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, et B. H. Hameed, Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, *Chem. Eng. J.*, 270 (2015) 621-630, doi: 10.1016/j.cej.2015.02.030.
- [15] X. Han, W. Wang, et X. Ma, Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, *Chem. Eng. J.*, 171, (2011) 1-8, doi: 10.1016/j.cej.2011.02.067.
- [16] K. A. Ibrahim, Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy, *Arabian J. of Chemistry*, 10 (2017) 2668-S2674, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.10.010.
- [17] A. Muhammad, A.-H. A. Shah, S. Bilal, et G. Rahman, Basic Blue Dye Adsorption from Water Using Polyaniline/Magnetite (Fe₃O₄) Composites: Kinetic and Thermodynamic Aspects, *Materials*, 12 (2019) 1764, doi: 10.3390/ma12111764.
- [18] M. Trchová, I. Šeděnková, E. Tobolková, et J. Stejskal, FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films, *Polymer Degradation and Stability*, 86 (2004)179-185, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.011.
- [19] K.-H. Toumi, Y. Benguerba, A. Erto, G.L. Dotto, M. Khlfaoui, CH. Tiar, S. Nacef, A. Amrane, Molecular modeling of cationic dyes adsorption on agricultural Algerian olive cake waste, *J. of Molecular Liq.*, 264 (2018) 127-133, doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.045.

- [20] Y. Ravikiran, D. Savanur, S. Kumari, K. Sajjan, B. Khened, et S. Thomas, AC conductivity studies of p-toluenesulfonic acid doped polyaniline-sodium alginate composites, *cellulose chemistry and technology*, 49 (2015) 21-28.
- [21] T. Liu *et al.*, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90 (2012) 197-203, doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.10.019.
- [22] X. Zhu, S. Yu, K. Xu, Y. Zhang, L. Zhang, G. Lou, Y. Wu, E. Zhu, H. Chen, Z. Shen, B. Bao, S. Fu, Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for supercapacitor electrode active materials, *Chem. Eng. Science*, 181 (2018) 36-45, doi: 10.1016/j.ces.2018.02.004.
- [23] N. Boukhalifa, M. Boutahala, N. Djebri, et A. Idris, Kinetics, thermodynamics, equilibrium isotherms, and reusability studies of cationic dye adsorption by magnetic alginate/oxidized multiwalled carbon nanotubes composites, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 123 (2019) 539-548, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.102.
- [24] N. Djebri, K. Noufel, N. Boukhalifa, D. Sid, et M. Boutahala, Single and binary component adsorption of endocrine disrupting chemicals from aqueous solutions using calcium alginate/apricot stone-activated carbon composite bead, *DWT*, 197 (2020) 170-181, doi: 10.5004/dwt.2020.25911.
- [25] A. Nasrullah, A. H. Bhat, A. Naeem, M. H. Isa, et M. Danish, High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 107 (2018) 1792-1799, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.045.
- [26] D. Sid, Y. Salem, M. Baitiche, F. Djerboua, N. Boukhalifa, et M. Boutahala, Removal of methylene blue dye from water with low cost *Nigella sativa* seeds waste: kinetic, isotherm, and statistical modeling, *DWT* (2020)1-10, doi: 10.5004/dwt.2020.26006.
- [27] N. Marzban, A. Moheb, S. Filonenko, S. H. Hosseini, M. J. Nouri, J. A. Libra, G. Farru, Intelligent modeling and experimental study on methylene blue adsorption by sodium alginate-kaolin beads, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 186 (2021) 79-91, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.006.
- [28] P. S. Remya Devi, Synthesis and characterization of polyaniline composites with silica gel, styrene-divinyl benzene resin beads, calcium alginate and tetraethoxy silane substrates, *Synthetic Metals*, 276 (2021) 116760, doi: 10.1016/j.synthmet.2021.116760.
- [29] A. Nasrullah, A. H. Bhat, A. Naeem, M. H. Isa, et M. Danish, High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue, *Inter.*

- J. of Biological Macromolecules, 107 (2018) 1792-1799, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.045.
- [30] N.U. Alamin, A. Sada Khan, A. Nasrullah, Iqbal, Z. Ullah, I.d Din, N. Muhammad, Sh. Zeb Khan, Activated carbon-alginate beads impregnated with surfactant as sustainable adsorbent for efficient removal of methylene blue, Inter. J. of Biological Macromolecules, 176 (2021) 233-243, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.017.
- [31] P. M. K. Reddy, P. Verma, et C. Subrahmanyam, Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption, J. of the Taiwan Institute of Chem. Eng., 58 (2016) 500-508, doi: 10.1016/j.jtice.2015.07.006.
- [32] A. Kumar, A. Kumar, et H. Mudila, Synthesis and thermal analysis of polyaniline (PANI), Journal of Physics: Conference Series, 1531 (2020) 012108, doi:10.1088/1742-6596/1531/1/012108
- [33] C. Larosa, M. Salerno, J. S. de Lima, R. M. Meri, M. F. da Silva, L. B. de Carvalho, A. Converti, Characterisation of bare and tannase-loaded calcium alginate beads by microscopic, thermogravimetric, FTIR and XRD analyses, Inter. J. of Biological Macromolecules, 115 (2018) 900-906, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.138.
- [34] K. Gobi, M. D. Mashitah, et V. M. Vadivelu, Adsorptive removal of Methylene Blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies, Chem. Eng. J., 171 (2011) 1246-1252, doi: 10.1016/j.cej.2011.05.036.
- [35] J. Mittal, R. Ahmad, et A. Mittal, Kahwa tea (*Camellia sinensis*) carbon — a novel and green low-cost adsorbent for the sequestration of titan yellow dye from its aqueous solutions, DWT, 227 (2021) 404-411, doi: 10.5004/dwt.2021.27284.

Chapitre IV

Etude de l'élimination du bleu de méthylène

Chapitre IV : Etude de l'élimination du bleu de méthylène par les différents matériaux préparés.

1.Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude en système batch de l'adsorption du BM sur les matériaux suivants : (8 échantillons)

- (1) Les déchets des graines de cumin noir (BSW)
- (2) Le charbon actif (CA) préparé par activation chimique des graines de crataegus azarolus L
- (3) BSW/Alginate
- (4) CA/Alginate
- (5) BSW/PANI/Alg
- (6) CA/PANI/Alg
- (7) BSW/Alg/PANI
- (8) CA/Alg/PANI

Nous commencerons par l'étude de l'effet du pH et le pH_{pzc} sur la capacité d'adsorption du BM, puis nous avons tenté d'appliquer différents modèles cinétiques telles que les modèles de pseudo premier-ordre (PPO), pseudo second-ordre (PSO), diffusion intraparticulaire (DIP) et le modèle de diffusion du film de Boyd (DF), pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption du BM. Après, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment, les propriétés de la surface et l'affinité de l'adsorbant. Enfin, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du BM par les différents échantillons et aussi la régénération des matériaux encapsulés et le mécanisme d'adsorption proposé pour chaque système.

2. Etude de l'élimination du BM par le BSW et le CA

2.1. Effet du pH et le pH_{pzc}

La **figure IV.1** reporte la variation de la quantité adsorbée en BM (q_e) en fonction du pH initial de la solution du BM (pH_i) et de pH de la solution à l'équilibre (pH_f) en fonction du pH initial de la solution du BM (pH_i) sur le BSW et le CA.

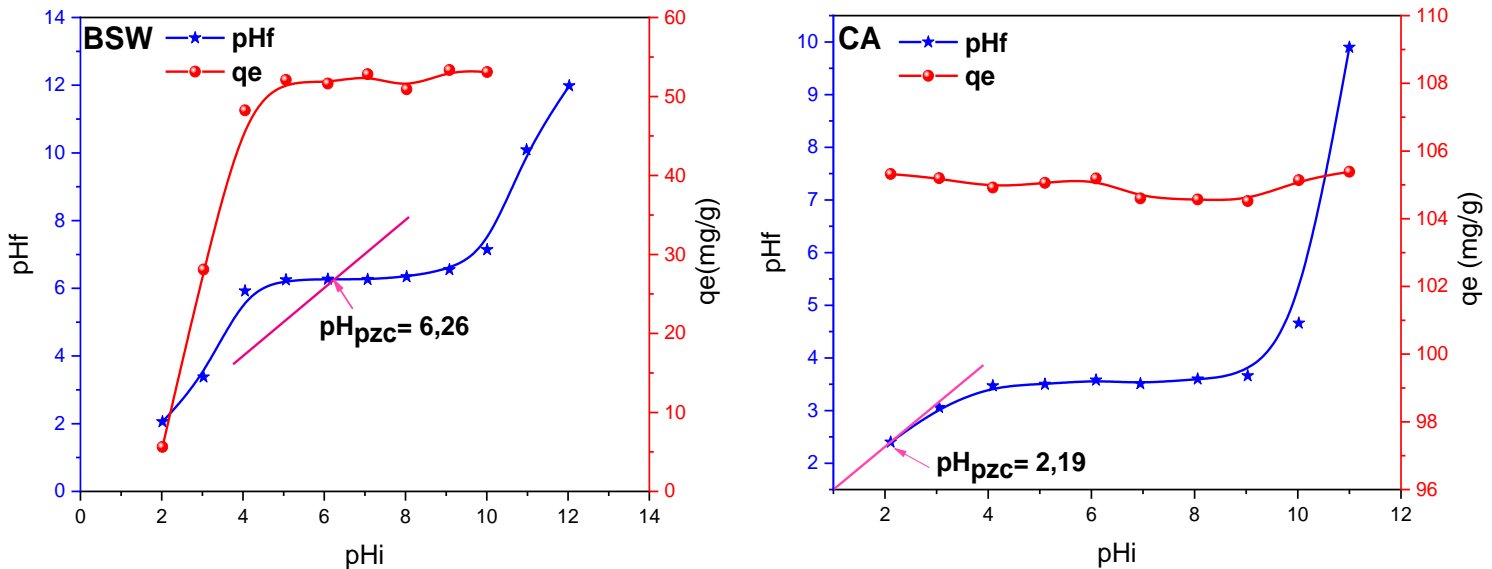


Figure IV.1 : Effet du pH et le pH_{pzc} sur la quantité du BM adsorbée par le BSW et le CA.

($m=20\text{mg}$, $V=20\text{ml}$, $T=24^\circ\text{C}$, $C_0=50\text{mg/l}$ pour BSW, 110mg/L pour CA et $\text{vit}=200\text{ tr/min}$)

La courbe de l'échantillon du BSW montre que le pH_{PZC} est proche de 6,26. quand pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} (6.26), l'adsorption des cations du BM^+ est défavorisée car la surface de BSW est chargée positivement (+), tandis qu'à un pH supérieur au pH_{PZC} , l'adsorption des cations du BM^+ est favorisée car la surface du BSW est chargée négativement (-) en raison de l'attraction électrostatique [1]. Lorsque le pH de la solution est réduit de 5,06 à 2,02, le pourcentage d'élimination du BM diminue de 92,8 % ($q_e= 52,1\text{ mg/g}$) à 11,01 % ($q_e=5,64\text{ mg/g}$). Cette diminution peut être expliquée par deux facteurs : i) un excès de protons H^+ qui en compétition avec les cations MB^+ pour les sites acides d'adsorption, et ii) l'augmentation de la densité des charges positives sur la surface du BSW augmente les répulsions avec les cations BM^+ [2,3].

Pour le CA sa surface est généralement chargée négativement sur l'ensemble du domaine du pHs étudiés avec un $pH_{pzc} = 2.19$, ce matériau a été obtenu après activation par

H_3PO_4 . Alors, l'adsorption s'explique par le fait que lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} (2.19) les groupes fonctionnels de la surface de CA seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution ($Ad \xrightarrow{pH > pH_{pzc}} Ad^-$), pour cela le BM chargé positivement va s'adsorbé par des interactions électrostatiques. Le pourcentage d'élimination du BM presque constant $\geq 98\%$ dans tout le domaine du pHs.

Au vu de ces résultats, les expériences d'adsorption du MB dans la suite des expériences seront effectuées au pH de la solution du BM qui est égale à 6.4

2.2. Effet de masse

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination des ions du BM a été étudié. Dans cette étude, les doses du BSW allant de 3 à 30 mg et de 5 à 300mg pour le CA ont été utilisées. La **figure IV.2** montre les résultats de l'effet de la masse de BSW et CA en termes de quantité adsorbée (q_e) et de pourcentage d'élimination (R%) du BM. Cette figure montre que l'efficacité d'adsorption augmente de 83,83 % à 94,53 % lorsque la dose de BSW passe de 3 à 30 mg et de 49,93% à 99,32% lorsque la dose du CA passe de 5 à 300 mg, en raison de l'augmentation du S_{BET} et donc du nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface de l'adsorbant [1]. De même, la quantité q_e du colorant BM adsorbée diminue de 160,74 à 18,09 mg/g pour le BSW avec l'augmentation de la dose d'adsorbant et de 478,7 à 95,22mg/g pour le CA.

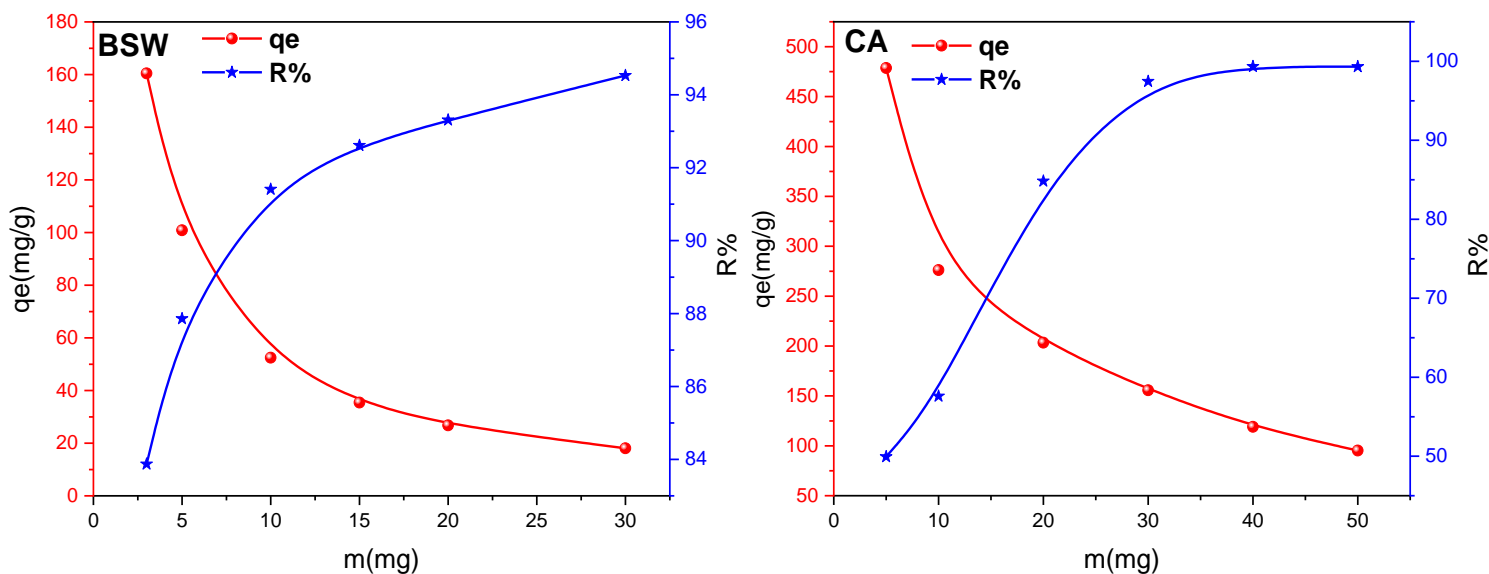


Figure IV. 2 : Effet de la masse du BSW et du CA sur la quantité adsorbée et le pourcentage d'élimination du colorant (BM). $pH=6.4$, $V=20mL$, $t=2h$ et $vit=200tr/min$; $m(BSW, C_0=50mg/L) = 3$ à 30 mg et $m(CA, C_0=100mg/L) = 5$ à 300mg

2.3. Effet de la force ionique

Le but de l'étude d'effet de la force ionique est de tester l'efficacité de l'adsorption de BM sur le BSW et le CA, en présence des ions concurrents dans la solution. Les expériences ont été réalisées avec des concentrations de NaCl allant de 0 à 10^{-1} mol/L, $\text{pH}=6,4 > \text{pH}_{\text{PZC}}$, une dose d'adsorbant de 20 mg, un temps de contact de 2 h et une concentration du colorant BM de 57,4 mg/L pour le BSW et 110mg pour le CA (**figure IV.3**). On observe que la quantité adsorbée (q_e) du BM diminue de 52,36 à 35,6 mg/g pour le BSW et de 105.4 à 105.02 mg/g pour le CA lorsque la force ionique augmente de 0 à 10^{-1} mol/L. Ces résultats sont attribués à l'effet de compétition entre les ions MB^+ et Na^+ pour les sites chargés négativement situés sur la surface de l'adsorbant [4].

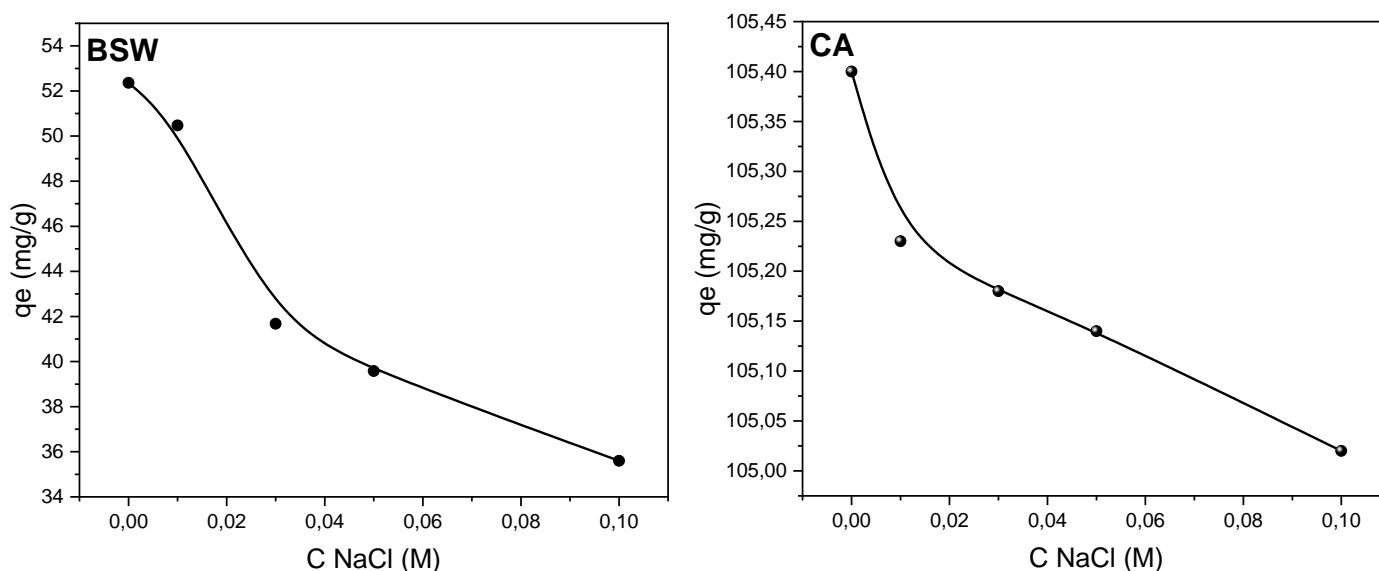


Figure IV.3 : L'effet de la force ionique (NaCl) sur l'efficacité de l'élimination du BM par le BSW et le CA. $\text{pH}=6,4$, $m=20\text{mg}$, $V=20\text{mL}$, $t=2\text{h}$ et $\text{vit}=200\text{tr}/\text{min}$.

2.4. La cinétique d'adsorption / la modélisation

La **figure IV.4** présente la cinétique d'adsorption du BM sur le BSW et le CA. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour trois concentrations initiales en BM, 7,8, 32,9 et 56,5 mg/L pour le BSW et 47,62, 103,62 et 190,66 mg/L pour le CA à pH de la solution (6,4). D'après les courbes de la **figure IV.4**, on note que la quantité du BM adsorbée à l'équilibre (q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant pour les deux échantillons, en raison de la probabilité accrue de contact entre les sites actifs du BSW ou CA

et le colorant (BM), une résistance réduite au transfert de masse entre la phase liquide et l'adsorbant [5]. Où ces quantités 7.17, 30.95 et 52.7 mg/g pour les BSW et 47,53, 99,04 et 175,73 mg/g pour le CA sont éliminés. Le pourcentage d'élimination du BM est élevé aux faibles concentrations initiales, mais il diminue de 91,88 % à 53,40 % pour le BSW et de 99,81 % à 92,17 % pour le CA avec l'augmentation de la concentration initiale. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à une concentration du colorant plus élevée il y a plus de molécules du BM, de sorte que les sites actifs à la surface de l'adsorbant saturent rapidement et en raison du nombre limité de sites d'adsorption, le pourcentage d'élimination diminue [6].

On observe aussi, que l'adsorption augmente progressivement jusqu'à atteindre un plateau correspond l'équilibre du processus, avec un temps d'équilibre de 10 min à 20min pour le BSW et de 5 min à 40 min pour le CA, selon la concentration. On constate que l'adsorption est rapide pendant les premières minutes du processus. Ceci peut être interprété par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants après un certain temps. En effet, après saturation des sites situés à la surface de l'adsorbant, la molécule de colorant a besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de la surface de l'adsorbant.

Les deux modèles cinétiques pseudo-premier ordre (PPO) et du pseudo-second ordre (PSO) décrites dans les équations (4) et (5) **chap. II** ont été utilisés pour interpréter les données expérimentales (**figure IV.4**). Les paramètres de la cinétique calculés par ces modèles sont regroupés dans le **tableau IV.1**.

D'après les valeurs de R^2 et AIC, le modèle PSO a montré un coefficient de corrélation le plus élevé (R^2) et AIC le plus faible. En outre, les quantités du BM adsorbées à l'équilibre calculées avec le modèle PSO (q_e) sont proches des valeurs expérimentales ($q_{e,exp}$). Cela indique que le modèle PSO est celui qui décrit mieux les données expérimentales. Plusieurs études ont rapporté que le modèle PSO a été utilisé avec succès pour représenter les données cinétiques expérimentales de l'adsorption du BM sur divers adsorbants [2, 6, 7].

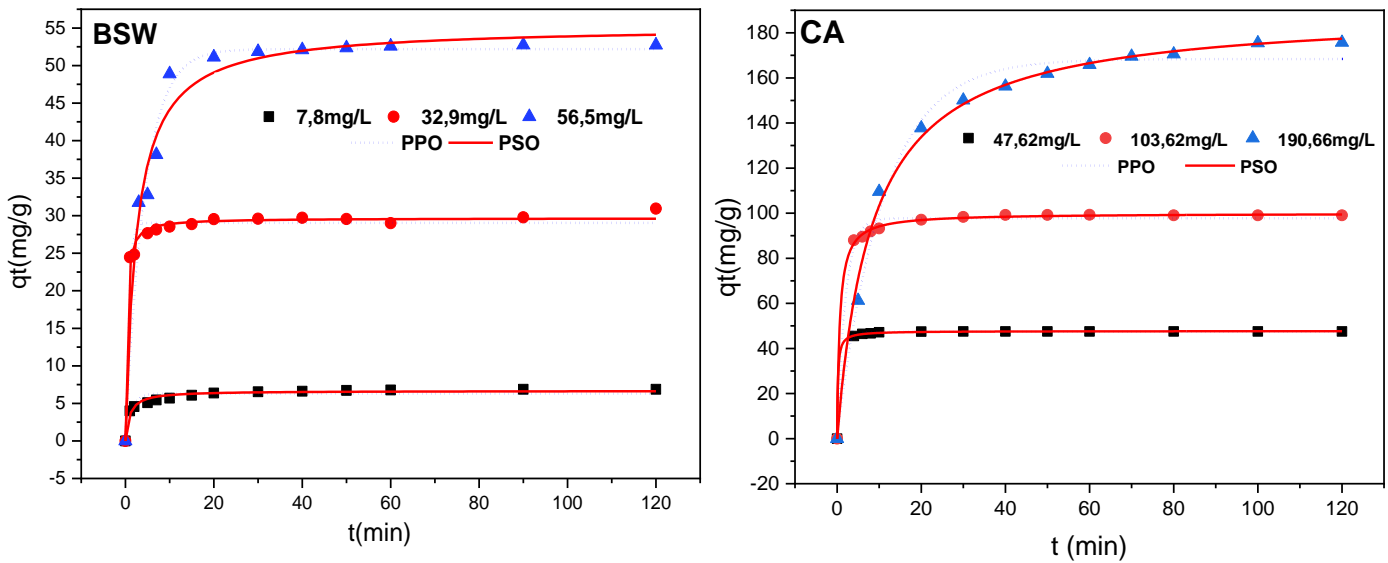


Figure IV.4 : Fit non linéaires de PPO et PSO pour la cinétique d'adsorption du BM par BSW et CA. $m=20$ mg, $V=20$ mL, $pH=6.4$, $vit=200$ tr/min.

En outre, les modèles de la diffusion intraparticulaire et de diffusion du film de Boyd (Eqs. (7) et (8) Chap. II) également ont été étudiés pour comprendre le mécanisme d'adsorption. D'après les courbes de la **Figure IV.5**, il y a deux lignes droites, indiquant que deux étapes se produisent dans l'adsorption du BM sur le BSW et le CA. La première étape est l'adsorption à la surface externe et la deuxième étape est l'adsorption progressive du BM jusqu'à atteindre l'équilibre du processus. En outre, les lignes q_t versus $t^{0.5}$ sont linéaires mais ne passent pas par l'origine, autrement dit C (mg/g), l'épaisseur de la couche limite n'est égale pas zéro, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'était pas simplement un processus déterminant le taux d'adsorption, ce qui décrit que le taux d'adsorption est influencé par le mécanisme de diffusion du film. De même, lorsque les données du **tableau IV.1** ont été comparées, le modèle de diffusion intraparticulaire présente un R^2 plus faible que le modèle de diffusion à travers le film. Par conséquent, l'adsorption du BM à la surface du BSW et du CA a été contrôlée par l'étape de diffusion à travers film.

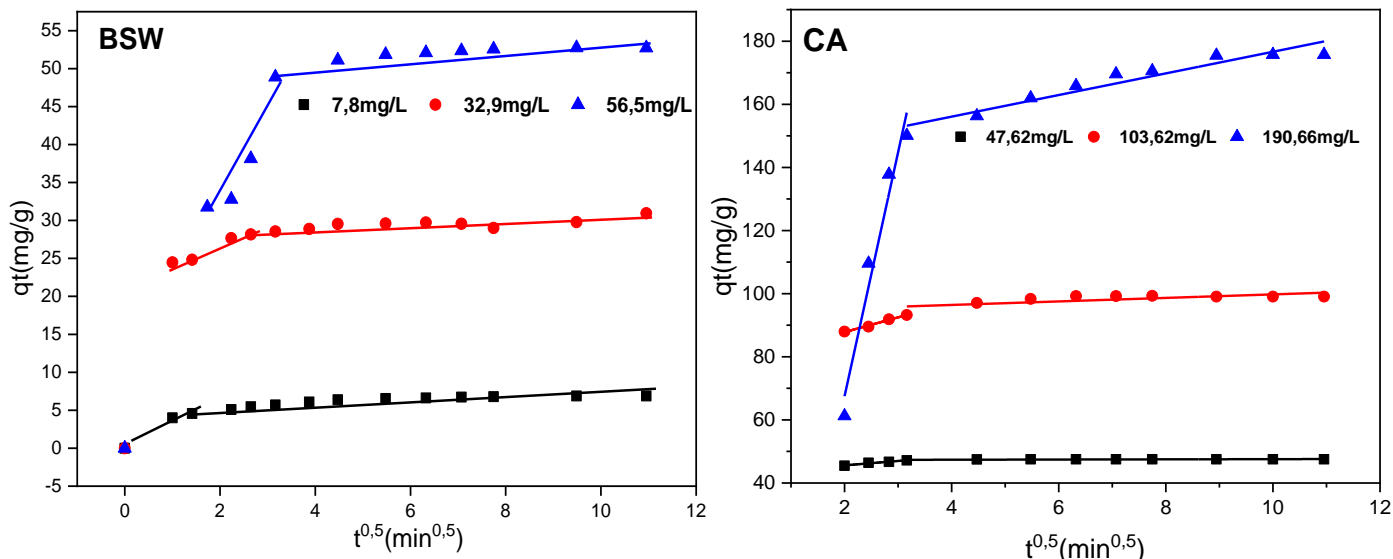


Figure IV.5 : Modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris pour l'élimination du BM par le BSW et le CA.

Tableau IV.1 : Les paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du BM sur le BSW et le CA.

	BSW			CA		
C_0 (mg/L)	7.8	32.19	56.5	47.62	103.62	190.66
$q_{e,exp}$ (mg/g)	6.7	31.0	52.7	47.53	99.04	175.73
Pseudo premier order						
q_e (mg/g)	6.31	29.04	52.2	47.38	97.77	168.40
K_1 (min^{-1})	0.754	1.61	0.23	0.78	0.50	0.09
R^2	0.901	0.938	0.976	0.999	0.992	0.989
$AIC_{corrected}$	-9.2	12.9	28.1	-27.28	29.99	49.16
Pseudo second order						
q_e (mg/g)	6.7	29.7	55.2	47.72	99.95	189.80
K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0.16	0.125	0.007	0.12	0.56	15.84
R^2	0.970	0.992	0.977	0.999	0.999	0.995
$AIC_{corrected}$	-26.0	-3.8	27.4	-45.17	-1.00	39.96
Diffusion intraparticulaire						
K_3 ($\text{mg/g min}^{0.5}$)	0.42	1.4	3.6	1.40	4.68	77.3
C	3.6	20.0	24.6	42.80	78.46	-87.09
R^2	0.534	0.272	0.539	0.960	0.986	0.961
Diffusion du film						
K_4 (min^{-1})	0.109	0.004	0.130	0.136	0.107	0.039
R^2	0.985	0.967	0.852	0.918	0.999	0.975

2.5. Isothermes d'adsorption / la modélisation

La **figure IV.6** représente les isothermes d'adsorption du BM par le BSW et le CA qui reporte la quantité du BM adsorbé (q_e) en fonction de la concentration du BM en solution à l'équilibre (C_e) à 03 températures 20, 30 et 40°C. Nous remarquons que la forme des isothermes est de type L selon la classification de Gilles [9]. Cette isotherme indique que le BM a une grande affinité avec les surfaces des BSW et CA, en particulier à de faibles concentrations. Ces isothermes indiquent aussi que l'adsorption du BM devient plus difficile lorsque le degré de couverture de la surface augmente. Ce comportement est observé dans le cas où l'adsorption du solvant est faible.

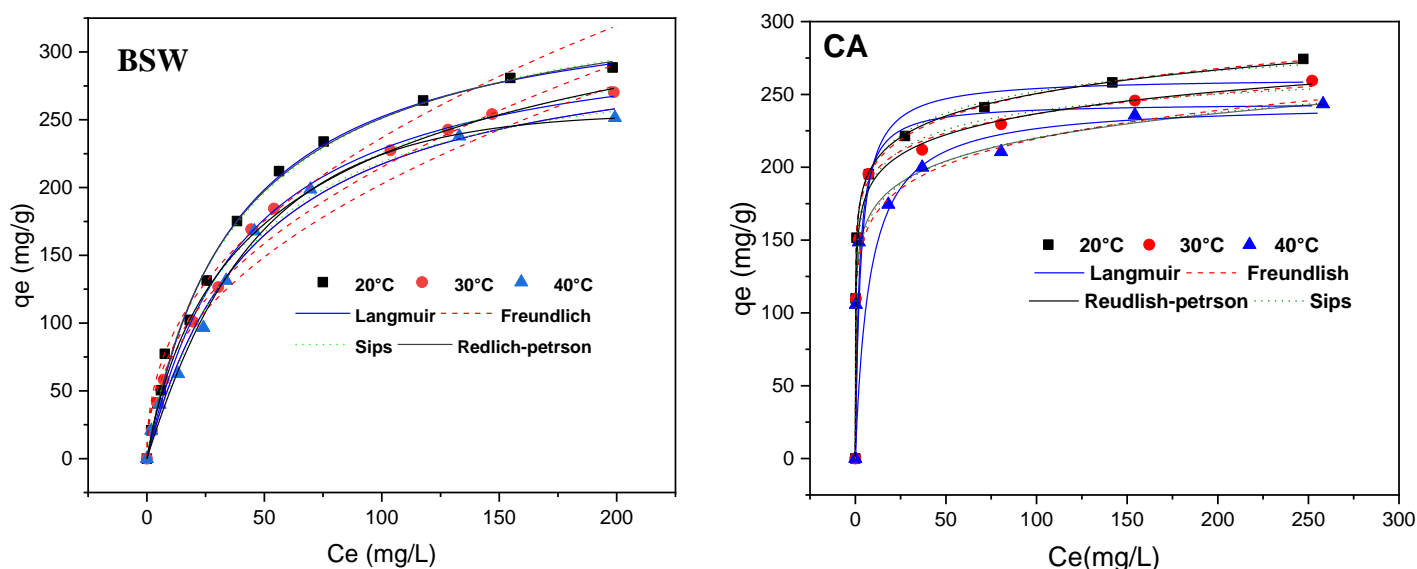


Figure IV.6 : Fit non linéaires des isothermes d'adsorption du BM par BSW et CA.

$m= 20 \text{ mg}$, $V=20\text{mL}$, $\text{pH}=6.4$, $t=24\text{h}$. $\text{vit}=200\text{tr/min}$.

La modélisation des isothermes d'adsorption du BM par le BSW et le CA (**figure IV.6**), a été ajustée par les équations mentionnées dans le **chap. II** par une analyse non linéaire, en utilisant logiciel d'origine (2018). Les valeurs des quantités maximales adsorbées du colorant, AIC, R^2 et tous les paramètres des modèles isothermes utilisés (Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich-Peterson) sont enregistrées dans le **tableau IV.2**. En outre, le modèle linéaire de Dubinin-Raduchkevich (D-R) a été utilisé aussi pour ajuster les données expérimentales (**figure IV.7**), les paramètres obtenus par ce modèle est présenté également dans le **tableau IV.2**.

Lorsqu'on compare les valeurs de R^2 et AIC de ces modèles (**tableau IV.2**), on observe que le modèle de Freundlich présente des valeurs plus élevées de R^2 (0,999, 0,998 et 0,998) pour 20, 30 et 40° ; respectivement, et des valeurs plus faibles de AIC, par rapport aux autres isothermes dans le cas du CA. Cela indique que ce modèle est plus adéquat pour représenter les données d'équilibre dans ce cas. Ce qui suppose que le mécanisme est physique et que l'adsorbant présente une surface hétérogène conduit à la formation d'une couverture multicouche de molécules du BM sur sa surface.

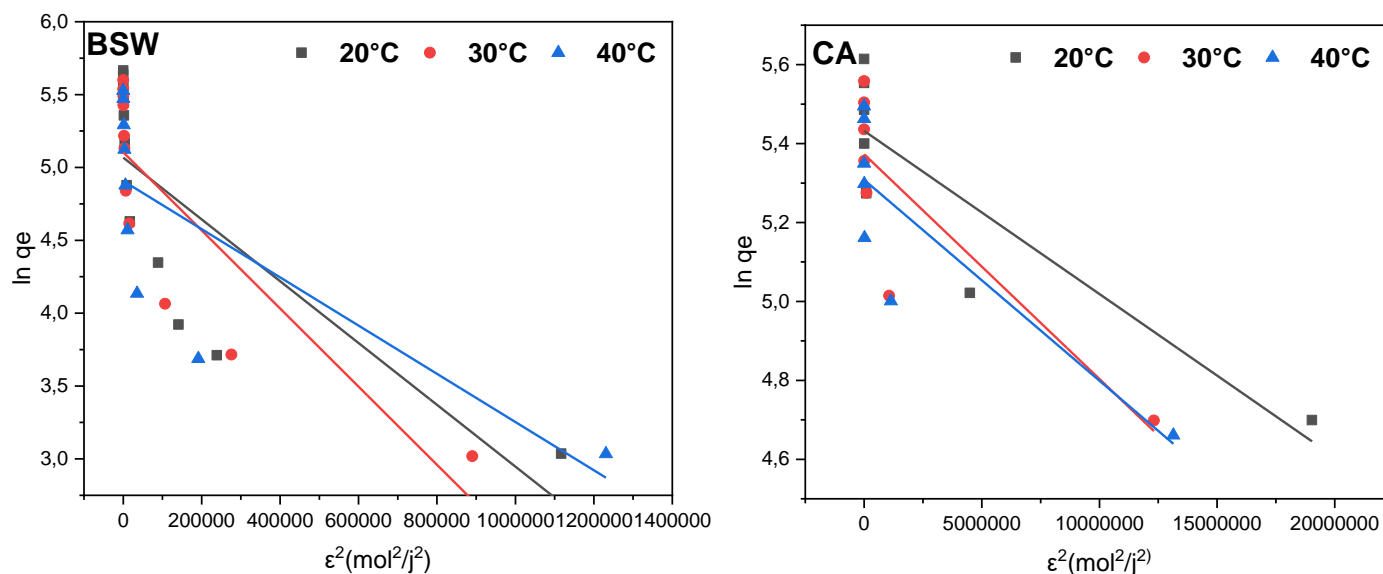


Fig. IV.7 : Fit linéaire de l'isotherme du D-R pour l'adsorption du BM sur le BSW et le CA.

Les données d'adsorption du BSW conviennent bien au modèle de Langmuir. Ce qui suppose que la surface d'adsorbant est homogène conduit à une adsorption monocouche. En outre, les valeurs des constantes n_S et g , respectivement pour Sips, et Redlich-Peterson sont très proches de 1, ce qui confirme que le processus d'adsorption du BM par le BSW se produit dans un système homogène et qu'il est susceptible de suivre le modèle de Langmuir [10].

Les valeurs du facteur de séparation R_L du modèle de Langmuir (les valeurs non représentées) sont entre 0 et 1 dans tous les cas et le paramètre $1/n$ du modèle de Freundlich ($1/n > 1$), connu sous le nom d'intensité d'adsorption (**tableau IV.2**), indiquent que le processus d'adsorption du BM sur les deux adsorbants est favorable et physique [11]. Les valeurs des capacités maximales d'adsorption du BM par BSW obtenues avec le modèle de Langmuir et S sont respectivement de 346.1 mg/g (20°C), 323.16 mg/g (30°C) et 318.35 mg/g (40°C) (**tableau IV.2**) et de 261.47 mg/g (20°C), 244.14 mg/g (30°C) et 244.48 mg/g (40°C) pour le CA, ces capacités élevées montrent que ces matériaux peuvent être utilisés pour l'élimination des colorants cationiques.

L'énergie libre moyenne d'adsorption (E) estimée par le modèle D-R ($\ln(q_e)$ versus ε^2) pour le BSW et le CA est inférieure du seuil de 8 kJ/mol, ($0.43 < E < 3.48$ kJ/mol) (**tableau IV.2**). Ces résultats apportent que le processus d'adsorption du BM par ces adsorbants serait dominé par la physisorption.

Tableau IV.2 : Les paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur le BSW et le CA.

Modele	parameter	BSW			CA		
Langmuir	T (°C)	20	30	40	20	30	40
	qm(mg/g)	288,54	270,36	251,54	274.38	259.44	243.44
	qm(mg/g)	346.1	323.16	318.35	261.47	244.14	244.48
	KL(L/mg)	0.027	0.024	0.021	3.341	0.479	0.126
	R ²	0.994	0.996	0.993	0.988	0.983	0.995
	AIC _{corrigé}	62.1	50.59	49.85	60.76	59.72	60.82
Freundlich	Kf(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	32.39	28.65	25.99	160.37	161.69	124.86
	n	2.31	2.28	2.24	10.38	12.08	8.16
	R ²	0.968	0.981	0.960	0.999	0.998	0.998
	AIC _{corrigé}	86.9	69.98	66.78	42.81	46.58	38.99
Sips	qm(mg/g)	366.3	368.1	302.62	394.79	314.83	895.39
	Ks (L/g) ^{ns}	0.032	0.033	0.017	0.609	0.768	0.166
	ns	0.92	0.84	1.08	0.23	0.31	0.14
	R ²	0.994	0.998	0.993	0.997	0.995	0.996
	AIC _{corrigé}	67.7	47.6	55.25	45.65	49.07	48.00
Redlich-peterson	ARP(L/g)	9.77	10.04	5.47	2525.6	1355.0	317.96
	BRP (L ^g .mg ^{-g})	0.033	0.064	0.005	15.25	8.58	23.58
	G	0.969	0.869	1.222	0.909	0.912	0.893
	R ²	0.994	0.997	0.995	0.999	0.996	0.996
	AIC _{corrigé}	69.1	50.73	52.09	31.94	47.05	46.26
D-R (Fit lineaire)	qm (mg/g)	158.82	164.74	135.32	228.66	215.53	201.98
	B*10 ⁻⁶ (mol ² /J ²)	2.12	2.68	1.65	0.04	0.06	0.05
	E (Kj/mol)	0.48	0.43	0.55	3.48	2.96	3.13
	R ²	0.609	0.718	0.604	0.800	0.728	0.722

2.6. L'étude thermodynamique de l'adsorption du BM par le BSW et le CA

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour évaluer la viabilité et le caractère du processus d'adsorption. Les variations de l'énergie libre de Gibb (ΔG° , kJ.mol⁻¹), de l'enthalpie (ΔH° , kJ.mol⁻¹) et de l'entropie (ΔS° , J.mol⁻¹) ont été calculées et estimées à l'aide des **Eqs (chap. II)**, pour les températures (293 K, 303 K et 313 K). Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau IV.3**, ces résultats montrent que la variation de l'énergie libre de Gibbs est négative dans tous les cas. Cela indique que l'adsorption du BM sur le BSW et le CA a été spontanée et favorable. Les valeurs de ΔH° sont négatives, ce qui implique que le processus d'adsorption du BM sur les deux échantillons est exothermique, préférant les basses températures. Le processus d'adsorption du BM est de nature physique,

puisque les valeurs de $\Delta H^\circ < 40$ KJ/mol [12]. Alors que la valeur de ΔS° elle est positive pour le CA, cela suggère que l'augmentation de la température a augmenté le caractère aléatoire de l'arrangement des molécules du BM à l'interface solide-solution pendant l'adsorption. Mais elle est négative dans le cas d'adsorption du BM par le BSW, qui suggère que le désordre à l'interface solide-solution diminue.

Tableau IV.3 : Les Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM par BSW et CA.

adsorbants	T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)
BSW	293			-14.50
	303	-18.13	-12.45	-14.35
	313			-14.23
CA	293			-16.98
	303	-6.56	35.58	-17.34
	313			-17.70

2.6. Mécanismes d'adsorption proposée

Le mécanisme d'adsorption est la conséquence de l'interaction entre la surface du solide et la structure de la molécule du BM. La largeur, la profondeur et l'épaisseur de la molécule du BM ont été précédemment déterminées comme étant respectivement de 1,43, 0,61 et 0,4 nm [13]. Ces dimensions permettent à cette molécule de pénétrer facilement dans les pores dont les diamètres sont 14,1 nm et 3.33 nm, respectivement des matériaux BSW et CA. En outre, La présence de groupes fonctionnels en surface jouent un rôle important dans la capacité d'adsorption et le mécanisme d'élimination des adsorbats [14]. Les groupes fonctionnels sur la surface du BSW tels que les groupes hydroxyle (-OH), carbonyle (-C=O), carboxyle (-COOH) et amine (-NH₂), pour l'CA les fonctions à prendre en compte sont l'acide carboxylique, les phénols, les pyrones et la structure aromatique de la couche de graphène. D'autre part, en raison des propriétés cationiques du MB, sa charge est délocalisée dans tout le système chromophore, bien qu'elle soit probablement plus localisée sur les atomes d'azote, affectent de manière significative le processus d'adsorption. Les spectres FTIR après l'adsorption du BM par le BSW ou CA indiquent l'apparition de nouveaux pics d'absorption attribués aux molécules du BM. En outre, le processus d'adsorption a été réalisé à un $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, dans lequel les interactions électrostatiques entre la charge négative de la surface

des matériaux et le cation BM^+ prédominant. Les différents mécanismes proposés sont illustrés dans les **figures IV.8- IV.9** et énumérés ci-dessous.

BSW : I) Interactions électrostatiques : (1) entre les anions carboxylates déprotonés du BSW, chargés négativement, et les charges positives situées sur les atomes d'azote du BM, et (2) entre la densité d'électrons délocalisés des anneaux aromatiques du BM et les atomes d'hydrogène, II) Liaisons hydrogène : (1) entre l'hydrogène de $(-\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ du BM et les atomes d'oxygène de la surface du BSW.

CA : interactions électrostatiques (mécanisme I) entre l'anion carboxylate (COO^-) du CA et la charge positive de l'azote présent dans le BM. Formation de liaisons hydrogène (mécanisme II) qui sont généralement présentes dans la plupart des systèmes d'adsorption et sont connues comme étant non électrostatiques, donneur-accepteur d'électrons (mécanisme III) montre que l'oxygène carbonique présent dans le CA peut agir comme donneur d'électrons et le cycle aromatique du MB comme accepteur d'électrons, et mécanisme IV) qui montre l'interaction de dispersion π - π entre l'anneau aromatique du BM et la structure aromatique des couches de graphène [15].

Étant donné que la plupart des colorants utilisés dans l'industrie ont des cycles aromatiques dans leur structure, ce mécanisme devrait également être pris en compte dans l'étude des processus d'adsorption.

Les mécanismes mentionnés précédemment peuvent présenter la séquence d'importance suivante : IV, I, III et II. La plus grande occurrence du mécanisme IV est due au fait que le plan de base du CA est constitué principalement de couches de graphène. Les mécanismes I, III et II sont liés à la concentration des groupes fonctionnels carboxylique, pyrone et phénolique, respectivement, qui sont présents à la surface du CA [16].

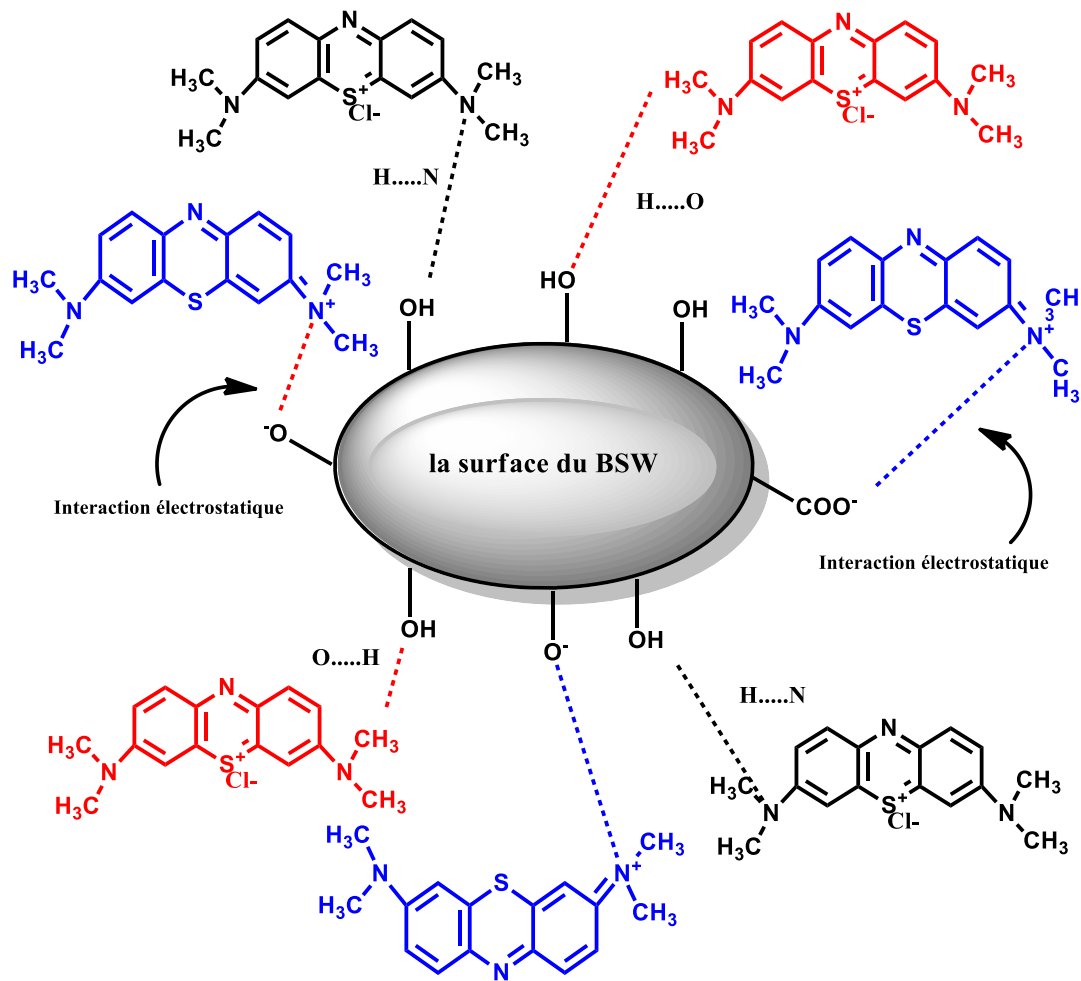


Figure IV.8 : Mécanisme d'adsorption suggéré pour le BSW.

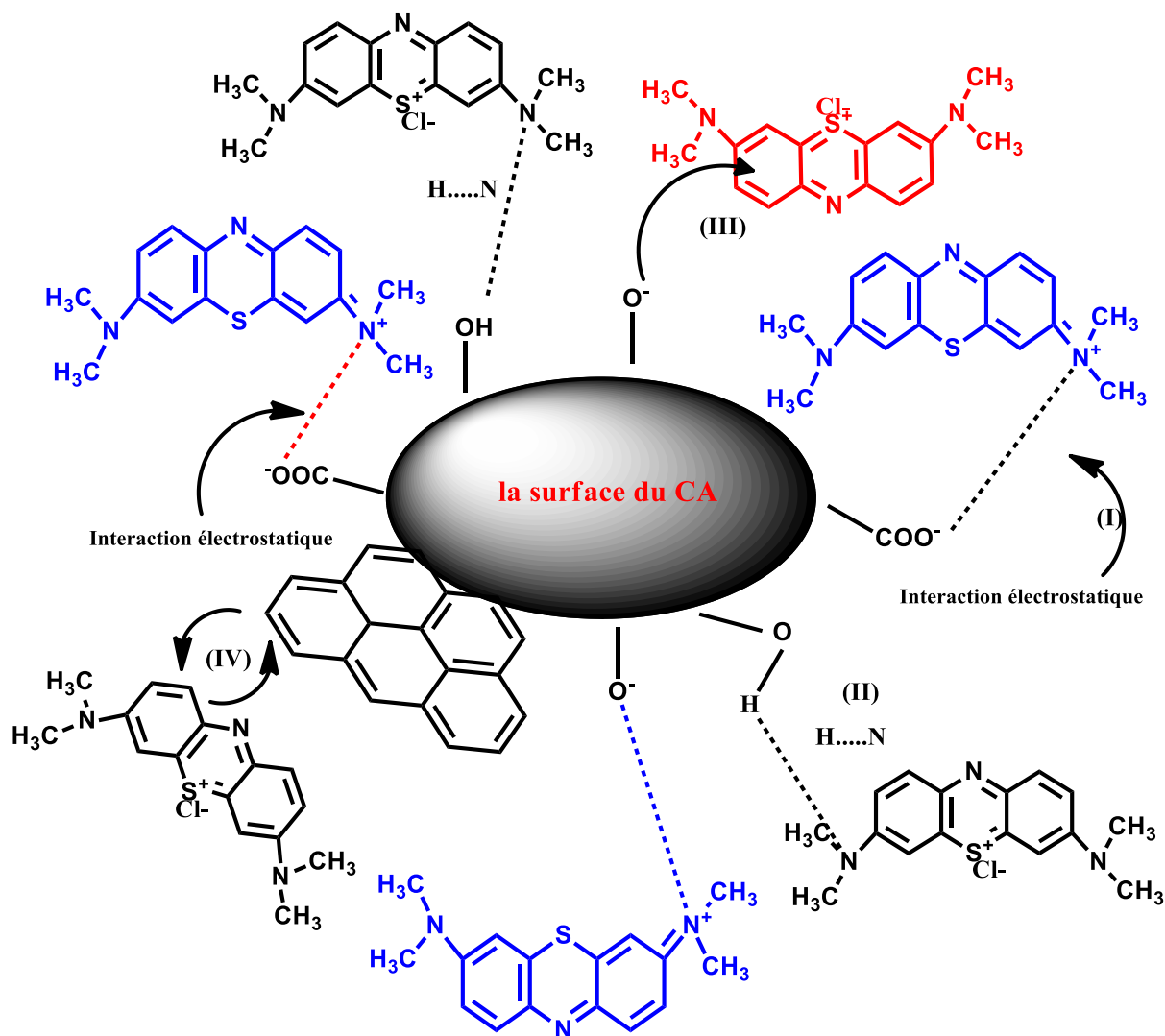


Figure IV.9 : Mécanisme d'adsorption suggéré pour le CA.

3. Etude de l'élimination du BM par les billes de composites

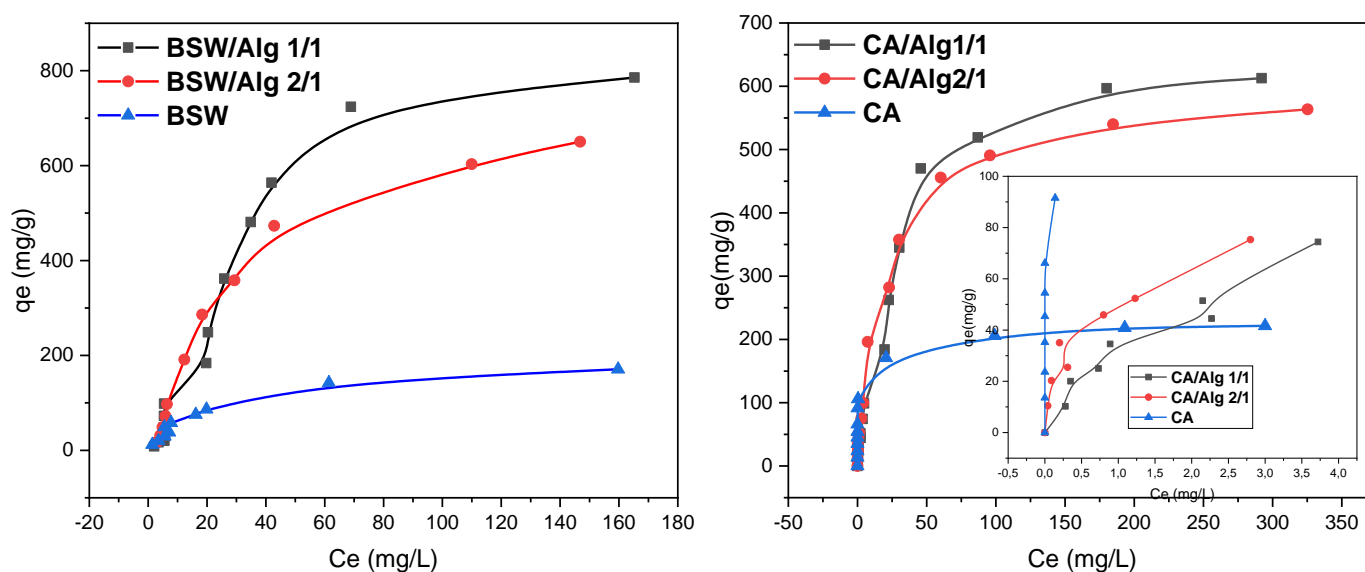
3.1. Effet de la quantité du matériau encapsulé dans l'alginate sur l'adsorption du BM.

Dans cette étude, nous avons varié la quantité du matériau et gardé la même proportion d'alginate selon les deux rapports ; R (1/1) et R (2/1) pour synthétiser des billes (matériau/alginate). A but d'observer l'influence de la quantité du matériau encapsulé au sein d'alginate sur l'adsorption du BM. Le **tableau IV.4** résume la composition des billes synthétisées.

Tableau IV.4 : La composition des billes synthétisées.

Référence (matériau/ Alginate)	CA/Alg	BSW/Alg
2% / 2%	R (1/1)	R (1/1)
4% / 2%	R (2/1)	R (2/1)

Les courbes de la **figure IV.10** montrent les isothermes d'adsorption du BM sur les poudres BSW, CA et leur composite sous forme de billes. L'examen de ces isothermes montre que l'allure des courbes est pratiquement identique pour les deux matériaux, BSW et leur bille et le CA et leur bille. Pour les faibles concentrations la quantité adsorbée à l'équilibre est presque la même pour le BSW et leur bille. Mais on note que le CA poudre présente des valeurs d'élimination du BM supérieur que celle des billes lorsque la concentration du BM $< 100\text{mg/L}$, élimination totale du colorant par le CA. Cela peut s'expliquer par l'existence des sites actifs facilement accessibles localisés sur la surface externe du CA part apport leur billes. D'après ces résultats le CA poudre est très efficace dans l'élimination du BM pour les faibles concentrations. Pour les fortes concentrations la quantité adsorbée à l'équilibre est supérieure pour les matériaux encapsulés et elle diminué avec l'augmentation de la proportion du matériau encapsulé dans les deux cas. La participation de l'alginate dans l'adsorption du BM est évidente particulièrement pour les concentrations élevées, par l'échange ionique avec Ca^{2+} associés aux sites carboxylate ($-\text{COO}^-$).

**Figure IV.10** : Les isothermes d'adsorption du BM sur les adsorbants BSW, CA et leur composite.

3.2. Effet du pH et le pH_{pzc} sur la capacité d'adsorption du BM par les matériaux composites.

L'effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM par les billes CA/Alg, CA/PANI/Alg, CA/Alg/PANI, BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI a été étudié en raison de son rôle crucial dans l'élimination du colorant, car ce paramètre peut avoir un effet sur la charge de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbat. Sur les courbes de la **Figure IV.10** nous avons représenté sur le même graphe les fonctions $q_e=f(pH_i)$ et $pH_f=f(pH_i)$. La détermination du point de charge zéro (pH_{pzc}) est cruciale pour comprendre la charge de surface et l'attraction du matériau adsorbant en vers l'adsorbat à différents valeurs du pH [17]. Les valeurs des $pH_{pzc}(s)$ des adsorbants ont été déterminées et résumés dans le **tableau IV.5**.

Tableau IV.5 : Les valeurs du $pH_{pzc}(s)$ des matériaux composites.

Matériau	CA/Alg	CA/PANI/Alg	CA/Alg/PANI	BSW/Alg	BSW/PANI/Alg	BSW/Alg/PANI
pH_{pzc}	5.98	4.2	2.9	6.47	4.3	5.55

D'après les courbes de la **figure IV. 11** on observe que la quantité du BM adsorbée augmente avec l'augmentation du pH de la solution, où le pourcentage d'élimination du BM varié de 61.23%, 25.46%, 68.78% à ($pH \sim 2$) à 94.97%, 93.13%, 91.19% à ($pH \sim 11$) pour CA/Alg, CA/PANI/Alg, CA/Alg/PANI ; respectivement. et de 92.04%, 7.08%, 36.89 % à ($pH \sim 2$) à 95.08%, 98.06%, 98.88% à ($pH \sim 11$) pour BSW/AG, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI ; respectivement. Puisqu'aux faibles pH, il y'aura une compétition entre les ions BM^+ et H^+ présents dans la solution sur les sites actifs d'adsorption. D'autre part, lorsque le pH est inférieur à pH_{pzc} , les billes des matériaux composites se chargent positivement, ce qui entraîne des forces répulsives entre l'adsorbant et l'adsorbat en raison des similitudes de charge. Mais une adsorption considérable du BM a été observée aux pH inférieurs aux pH_{pzc} des billes où ses surfaces sont supposées chargées positivement, ceci peut-être dû à d'autres interactions impliquées dans le processus d'adsorption du BM par les billes composites [18], ou dû à la déprotonation de l'alginate à des $pH > 3$ [19]. De plus, l'augmentation supplémentaire du pH de la solution ($pH > pH_{pzc}$) entraîne une charge négative à la surface d'adsorbants, favorisant ainsi les interactions électrostatiques attractives avec la molécule de colorant cationique (BM^+), donc l'adsorption du BM continue à augmenter. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Djellali et al. [20] and Wang et al. [18].

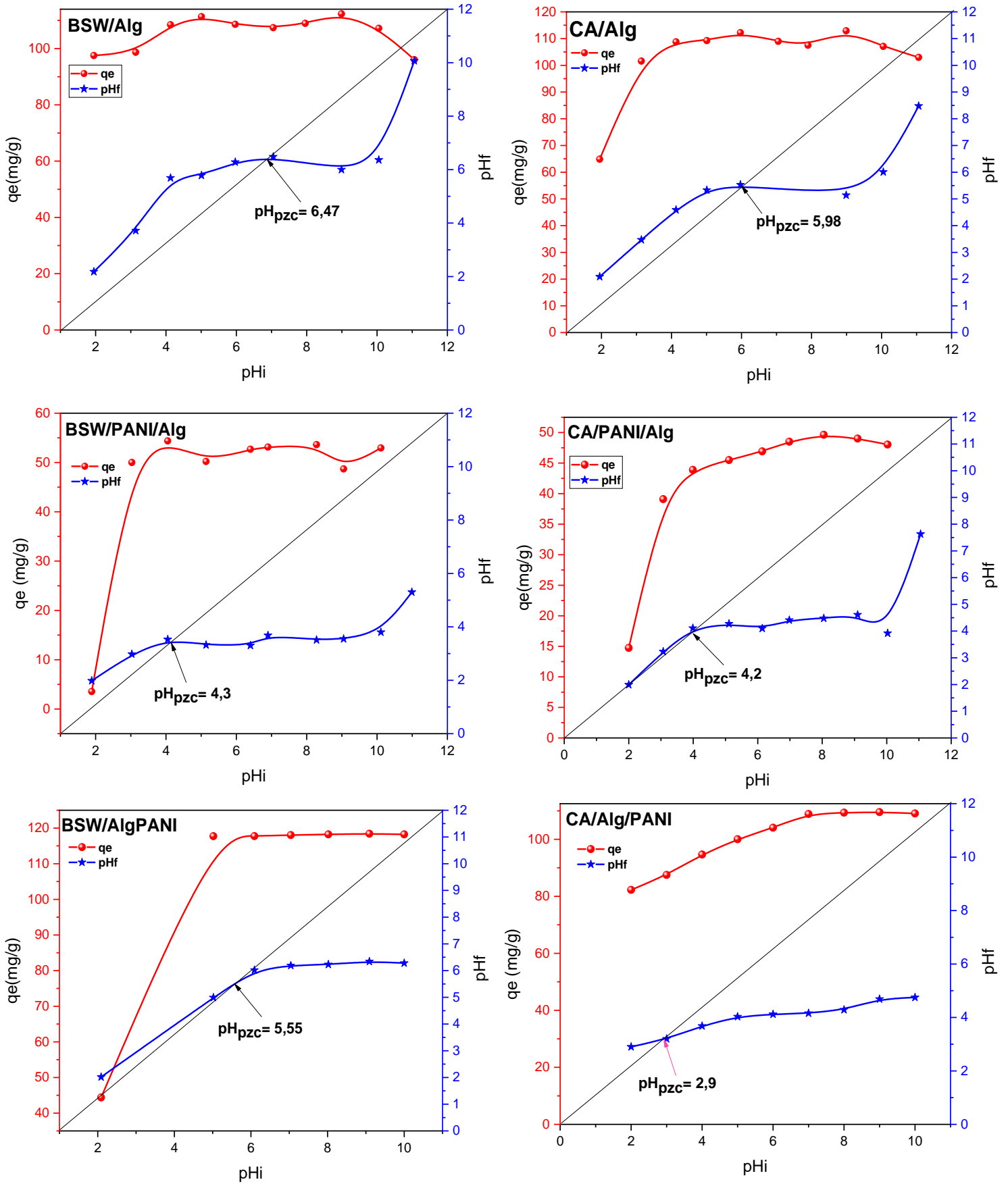
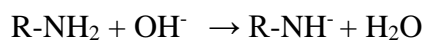


Figure IV.11: Courbes $q_e = f(pH_i)$ et $pH_f = f(pH_i)$ des adsorbants étudiés.

De plus le pH basique de la solution déprotone les groupes amine (-NH) présents sur la surface des composites (BSW/Alg/PANI), (CA/Alg/PANI) en raison de la présence de PA selon la réaction suivante :



Cette déprotonation est attribuée au fait que le pKa du PANI (4 - 4,5) est inférieur au pH de la solution [21], ce qui entraîne une augmentation de la charge négative de l'adsorbant. Cela renforce les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et BM^+ .

A des valeurs du pH plus élevées ($\text{pH} \geq 11$), les billes des matériaux composite se dégradent, ce qui conduit à la désorption.

3.6. L'effet de la force ionique

Dans les eaux usées contenant du colorant, il est courant de trouver des concentrations en sel, la concentration du sel joue un rôle important dans l'analyse de l'adsorption du colorant sur les adsorbants. Les résultats de la présence du NaCl dans la solution du BM, (0-1M) pour CA/Alg/PANI, BSW/Alg/PANI et (0.01-0.05M) pour le reste des billes sont présentés dans la **figure IV.12**. Elle représente la variation de la quantité adsorbée du BM (q_e) par les billes composites en fonction de la concentration du NaCl.

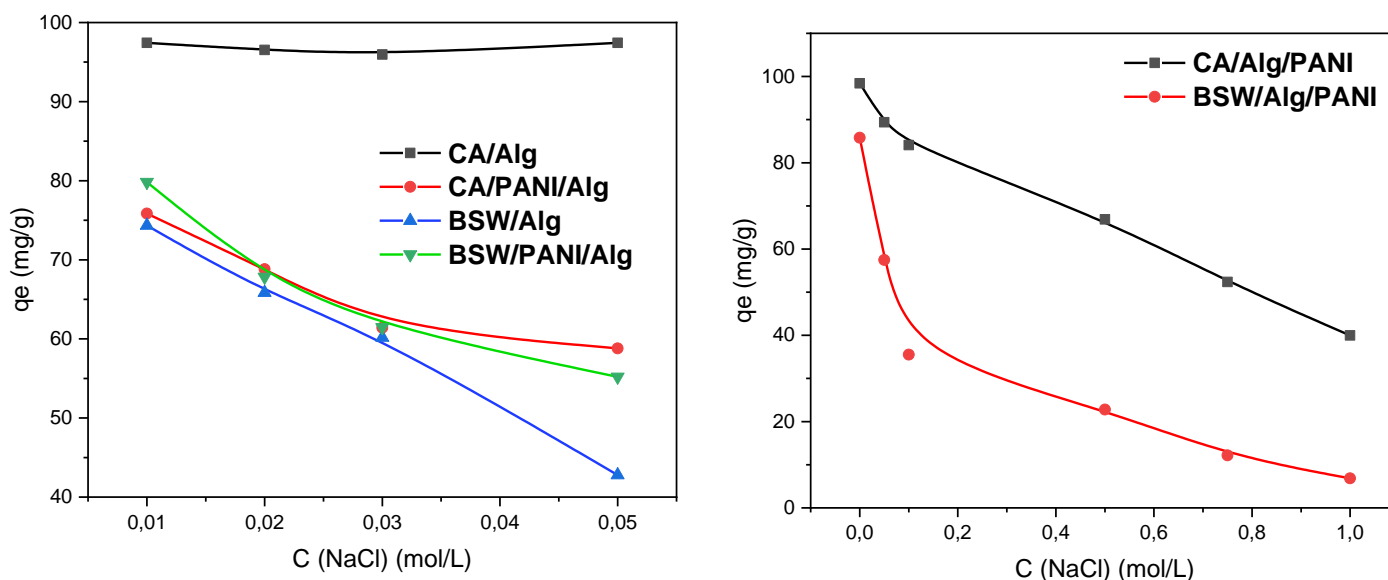


Figure IV.12 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du MB par les billes composites.

Nous pouvons remarquer que l'adsorption du BM diminue avec l'augmentation de la force ionique et que les billes CA/Alg, CA/PANI/Alg, CA/Alg/PANI moins sensibles à la présence d'ions Na^+ par rapport aux billes BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI. La quantité du BM adsorbé par CA/Alg, CA/PANI/Alg, BSW/Alg et BSW/PANI/Alg diminue de 97,43mg/g à 97,43mg/g, de 75,85mg/g à 58,8mg/g, de 74,34mg/g à 42,78mg/g et de 79,82mg/g à 55,2mg/g, respectivement, lorsque la force ionique augmente de 0.01 à 0.05M. La quantité du BM adsorbé par CA/Alg/ PANI et BSW/Alg/PANI diminue de 98.41mg/g à 39.99mg/g et de 85,82mg/g à 6,84mg/g, respectivement. Cette diminution est attribuée à la compétition entre le Na^+ et le MB^+ sur les sites d'adsorption disponibles sur la surface de l'adsorbant au cours du processus d'adsorption. Plus précisément, les ions sodium interagissent avec les groupes fonctionnels chargés négativement, tels que les groupes hydroxyle et carboxylate. Par conséquent, cet effet compétiteur d'ions sur la surface de l'adsorbant réduit les forces d'attraction entre l'adsorbat (BM) et l'adsorbant, ce qui entraîne une réduction de la capacité d'adsorption [22]. Ces résultats ont confirmé l'existence d'interactions électrostatiques entre le BM et les billes composites.

3.3. Cinétique d'adsorption / modélisation

Cette étude porte sur l'influence du temps du contact et de la concentration de la solution du BM sur la cinétique d'adsorption sur les billes composites. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour trois concentrations initiales différentes du BM au pH de la solution (pH=6.4) pour les billes de BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et CA/Alg, CA/PANI/Alg, et à pH=7 pour les billes composites BSW/Alg/PANI et CA/Alg/PANI. La quantité adsorbée (qt) du BM en fonction du temps (0-48h) est représenté sur la **figure IV.13** pour les trois concentrations.

La capacité d'adsorption du BM sur les différents adsorbants augmente rapidement pendant la période initiale, au cours des premières heures, puis à un rythme lent jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, ce qui est bien visible pour la concentration élevée comme le montre les courbes de la **figure IV.13**. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y a beaucoup plus de sites actifs accessibles sur la surface de l'adsorbant au stade initial de l'adsorption ce qui favorise un taux d'adsorption plus élevé [23]. Mais, il faut plus de temps pour remplir les sites vides restants en raison des forces de répulsion entre les molécules de soluté sur la surface du solide, où l'adsorption augmente progressivement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre du processus.

L'état d'équilibre, où le taux d'adsorption et de désorption deviennent égaux, a été atteint après quatre heures pour la concentration du BM la plus faible. Par contre, pour la concentration du colorant la plus élevée, le temps d'équilibre est significativement plus long, nécessitant 24 heures pour atteindre l'équilibre. Ceci pourrait s'expliquer par l'accessibilité des sites d'adsorption pour les premières molécules du colorant puis l'accès aux sites actifs d'adsorption devient plus difficile lorsque la concentration initiale en BM augmente, ce qui est dû à l'encombrement stérique des premières molécules adsorbées. Le temps d'équilibre prolongé observé pour la concentration du BM la plus élevée reflète la capacité d'adsorption élevée de ces matériaux et son efficacité dans l'élimination du BM, qui souligne le potentiel d'utiliser ces billes en tant qu'adsorbants efficace pour les processus d'élimination du BM.

Les courbes de la **figure IV.13** montrent que la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale pour tous les échantillons. Où les pourcentages d'élimination du BM correspondant ont été estimés 97,34%, 96,19% et 95,10% pour les billes de CA/Alg et 93,66% 87,18% et 85,84% pour CA/PANI/Alg et 99,74 %, 98,55 % et 88,88% pour CA/Alg/PANI, 99,60%, 97,40% et 94,40% pour BSW/Alg et 91,86%, 84,78% et 82,21 pour BSW/PANI/Alg et 97%, 95%, 86% pour les billes de BSW/Alg/PANI.

D'après ces résultats, les composites du charbon actif recouverts du polyaniline encapsulé dans des billes d'alginate de calcium, des déchets des grains de cumin noir recouvert de polyaniline puis encapsulé dans l'alginate de calcium (CA/PANI/Alg); (BSW/PANI/Alg) et les composites de CA ou BSW encapsulées dans l'alginate de calcium puis recouvertes par la polyaniline (CA/Alg/PANI) ; (BSW/Alg/PANI) ont montré des valeurs importantes d'élimination du BM.

Pour modéliser nos données et comprendre le mécanisme sous-jacent de l'adsorption les formes non linéaires des modèles pseudo-premier-ordre (PPO) et pseudo-second-ordre (PSO) sont utilisés. Pour étudier l'étape qui contrôle la vitesse de sorption du BM les modèles de la diffusion intraparticulaire (DIP) et diffusion de film du Boyd (DF) ont été ajustés aux données expérimentales de la cinétique d'adsorption du BM aux trois différentes concentrations. Les résultats des modèles ajustés sont présentés dans les courbes des **figures IV.13, IV.14 et IV.15** tandis que les paramètres cinétiques calculés par ces modèles sont listés dans les tableaux **IV.6 et IV.7**.

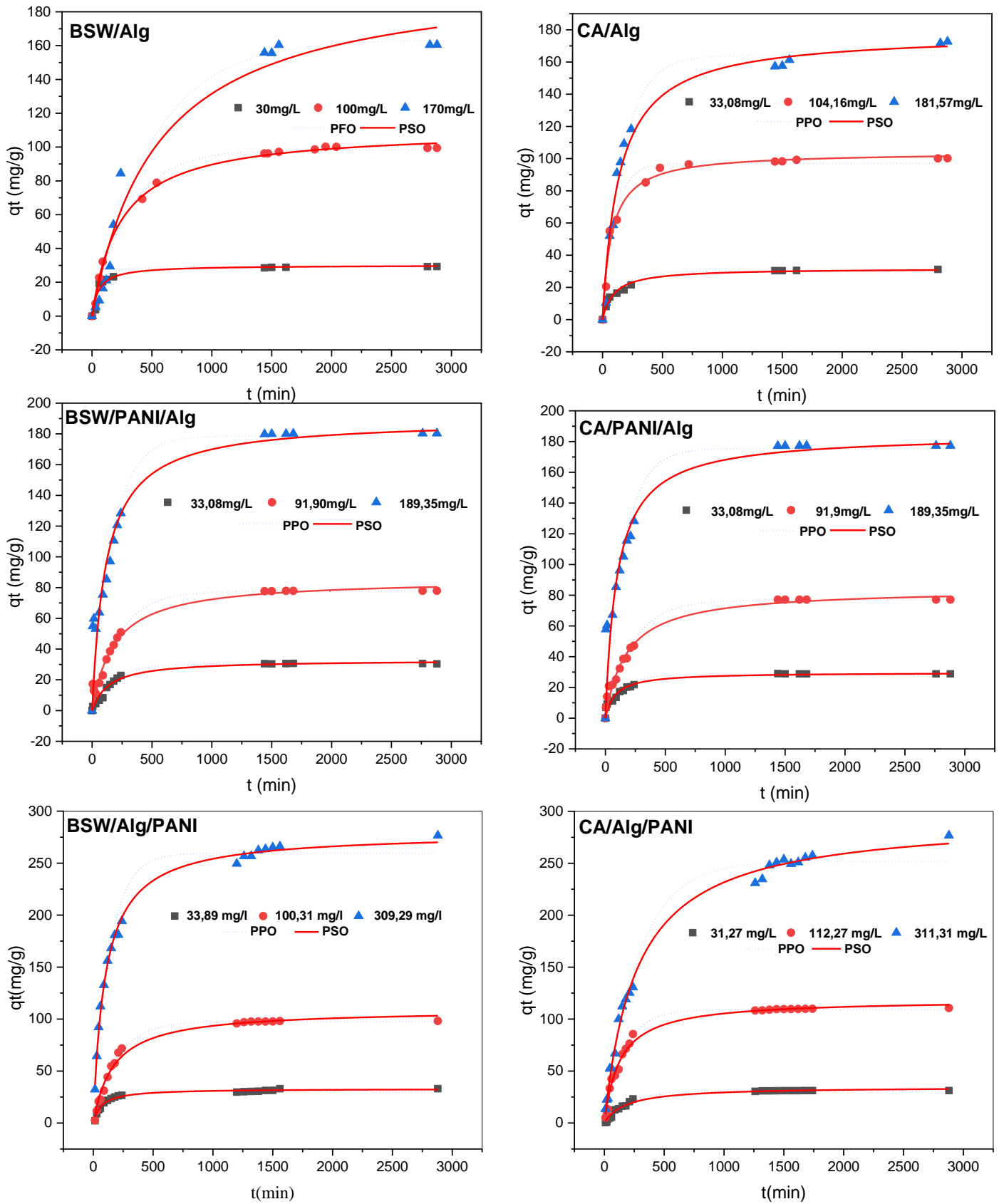


Figure IV.13 : Fit non linéaires de PPO et PSO pour la cinétique d'adsorption du BM par les billes composites.

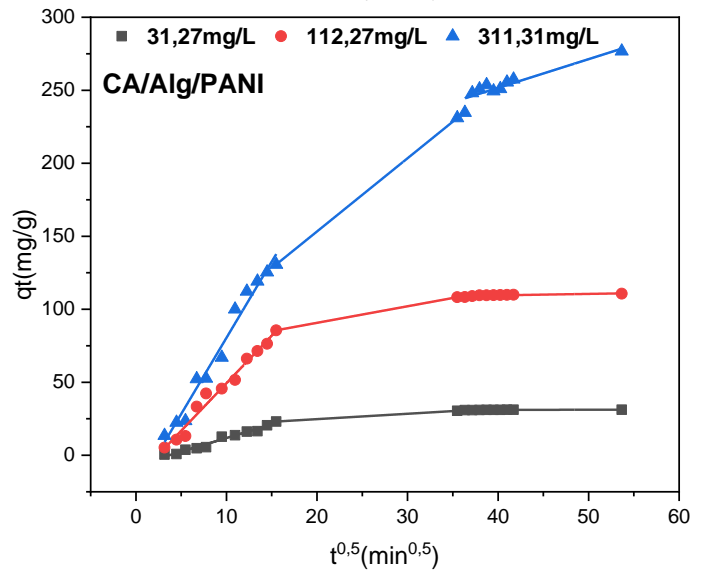
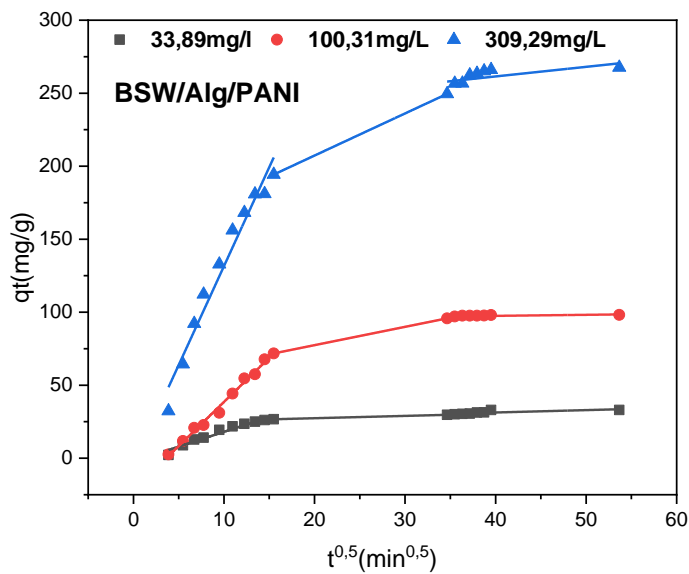
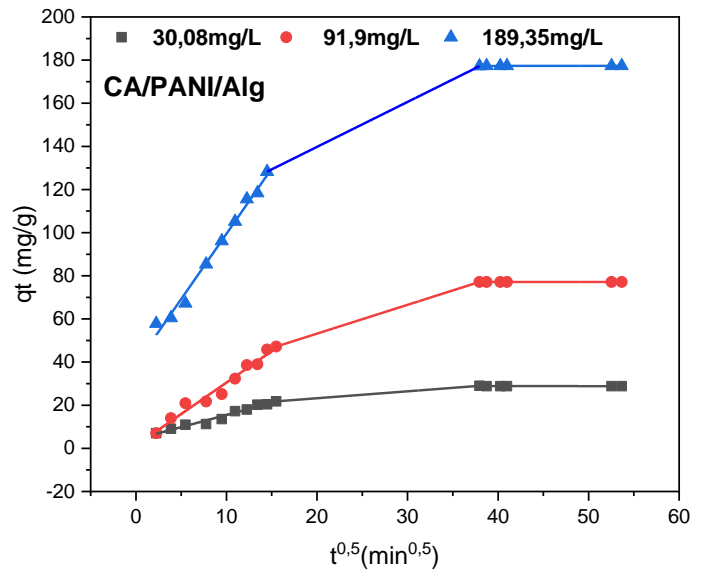
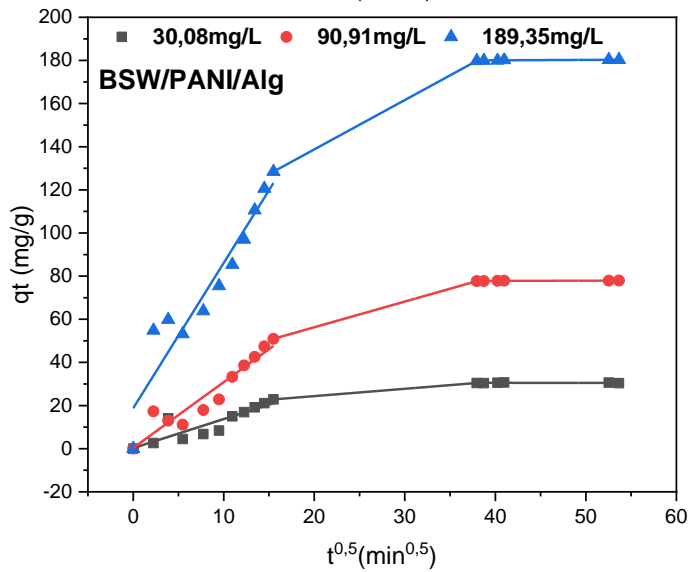
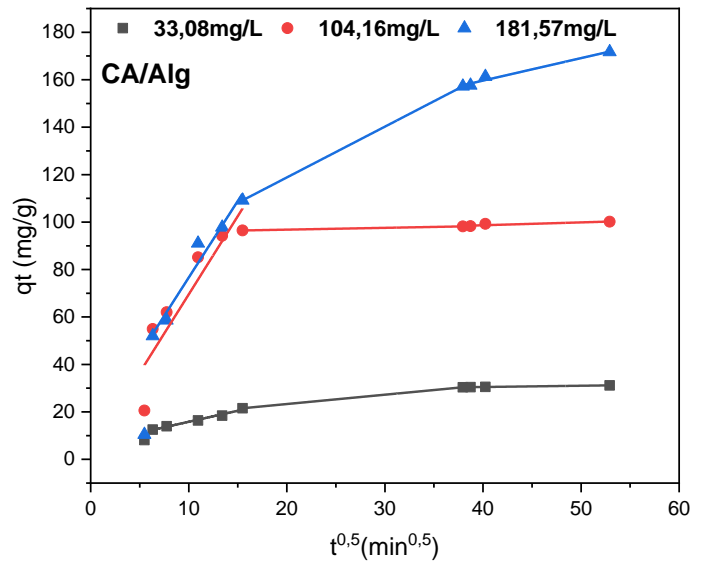
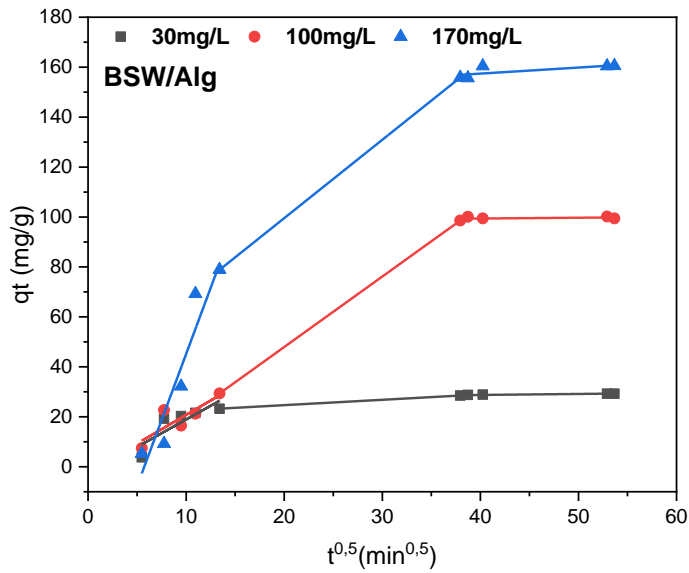


Figure IV.14 : Modèles linéaires de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du MB par les billes composites.

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques d'adsorption des modèles non linéaires PPO et PSO pour l'adsorption du MB par les billes composites.

	PPO					PSO				
	C ₀	q _{e exp}	q _{e cal}	K ₁	R ²	AIC	q _{e cal}	K ₂ *10 ⁻⁴	R ²	AIC
CA/Alg	33.08	31.2	29.98	0.007	0.939	29.20	31.81	3.34	0.979	17.39
	104.16	100.2	97.06	0.009	0.977	47.44	104.08	1.29	0.985	42.26
	181.57	172.68	164.18	0.006	0.984	63.15	177.92	0.04	0.980	59.92
CA/PANI/Alg	33.08	28.84	28.45	7.50	0.911	40.03	29.76	0.41	0.947	31.34
	91.09	77.66	76.93	4.49	0.976	55.25	84.17	6.69	0.983	49.71
	189.35	177.35	175.54	6.50	0.880	100.46	184.74	5.48	0.910	59.97
CA/Alg/PANI	31.27	31.19	31.10	0.005	0.991	8.22	34.78	1.58	0.983	22.8
	112.27	110.64	109.40	0.006	0.992	55.04	118.90	0.65	0.989	62.66
	311.31	276.72	253.3	0.004	0.988	92.62	295.22	0.12	0.995	71.47
BSW/Alg	30	29.28	28.78	0.012	0.951	26.46	30.12	5.95	0.933	28.75
	100	99.45	98.47	0.003	0.994	38.38	110.55	0.39	0.997	27.73
	170	160.52	163.72	0.002	0.981	66.47	202.99	0.09	0.971	71.81
BSW/PANI/Alg	33.08	30.38	30.42	0.006	0.993	1.56	32.76	2.38	0.993	1.6
	91.90	77.92	77.82	0.004	0.996	28.46	86.07	0.62	0.993	36.65
	189.35	179.02	179.02	0.006	0.950	94.34	191.22	0.44	0.967	87.28
BSW/Alg/PANI	33.89	33.08	31.1	0.005	0.992	8.23	34.78	1.58	0.984	22.79
	100.31	98.15	109.4	0.006	0.993	55.05	118.88	0.66	0.989	62.66
	309.29	267.59	252.09	0.004	0.989	103.10	294.2	0.12	0.996	82.12

q_{e exp}(mg/g), q_{e cal}(mg/g), K₁(min⁻¹) et K₂(g mg⁻¹ min⁻¹).

Le meilleur ajustement des données expérimentales a été établi sur la base d'un coefficient de corrélation (R²) élevé et d'un critère d'information d'Akaike (AIC) faible. D'après l'ajustement non linéaire des courbes de la **figure IV.13** et les résultats du **tableau IV.6**, la cinétique d'adsorption du BM sur les composites CA/Alg et CA/PANI/Alg est bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre, pour le reste des composites la cinétique d'adsorption du BM bien décrite par le modèle du pseudo-premier ordre en raison du coefficient R² élevé et l'AIC faible. Les valeurs de la constante de vitesse k₂ du modèle PSO diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution du BM dans tous les cas. Cela indique une compétition étendue sur les sites actifs d'adsorption entre les molécules du BM à une concentration initiale plus élevée du BM.

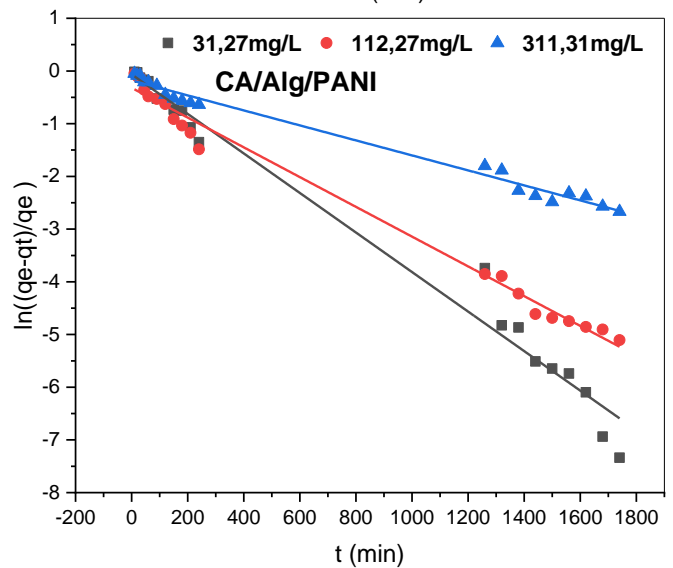
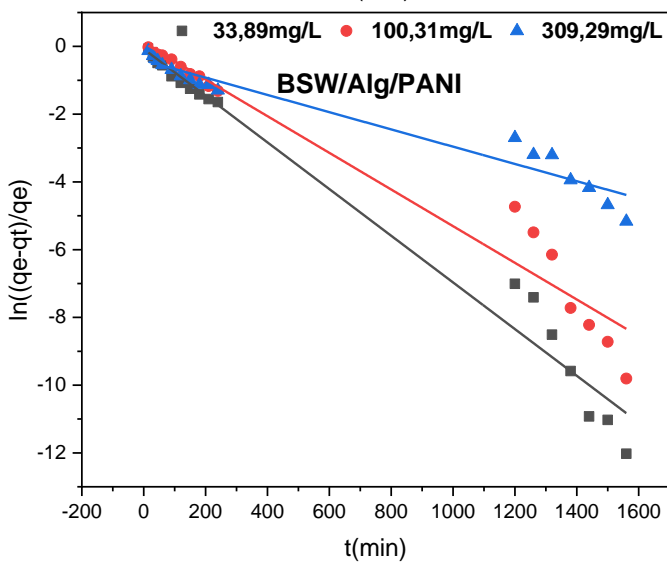
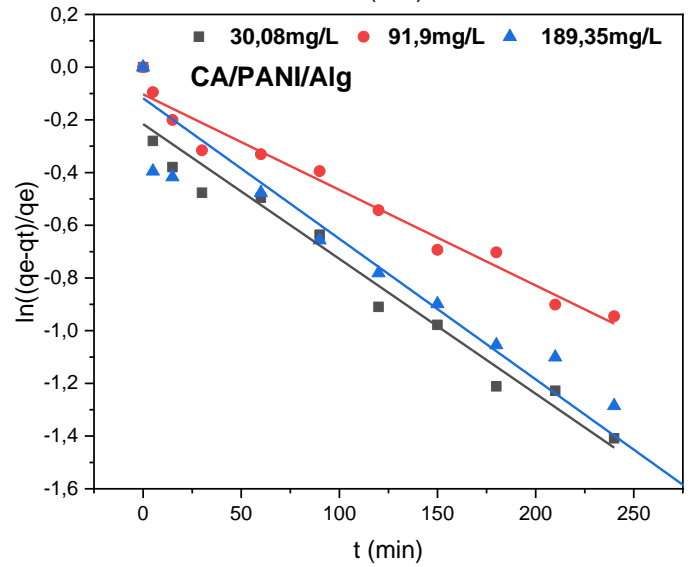
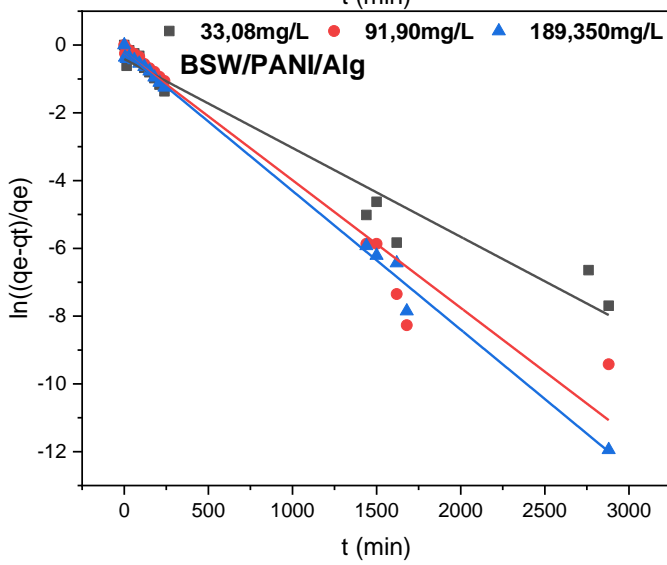
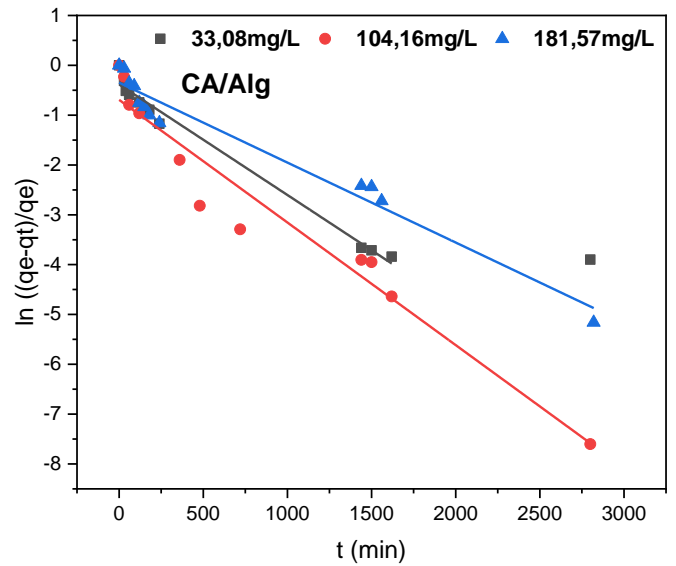
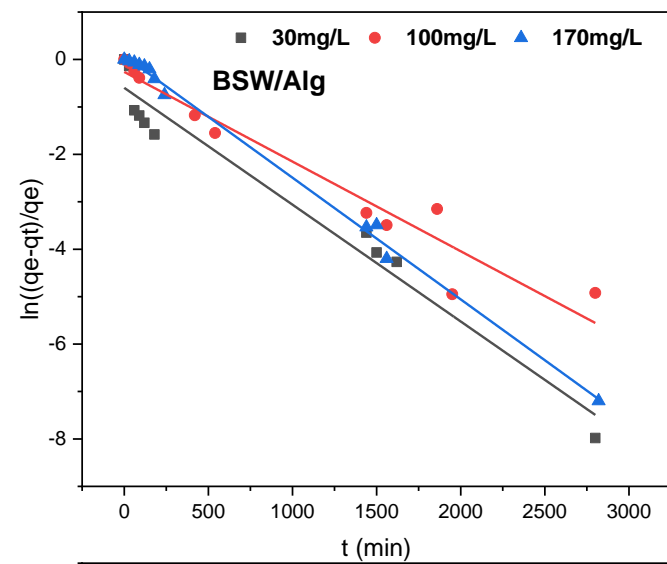


Figure IV.15: Modèles linéaires du film Boyd pour l'adsorption du MB sur les billes composites

Tableau IV.7 : Paramètres cinétiques d'adsorption des modèles linéaires de diffusion intra- particulaire et du film Boyd pour l'adsorption du MB sur les matériaux composites

	DIP				DFB	
	C ₀	K ₃	c	R ²	K ₄ .10 ⁻³	R ²
CA/Alg	33.08	0.93	6.53	0.983	2.22	0.986
	104.16	6.60	3.59	0.837	2.46	0.947
	181.57	6.45	12.10	0.964	1.60	0.963
CA/PANI/Alg	33.08	1.13	4.20	0.973	5.12	0.957
	91.09	2.92	1.35	0.972	3.63	0.968
	189.35	6.05	38.95	0.988	5.33	0.978
CA/Alg/PANI	31.27	1.87	-6.87	0.976	3.75	0.982
	112.27	6.51	-15.77	0.978	2.82	0.990
	311.31	10.44	-23.90	0.977	1.42	0.986
BSW/Alg	30	1.34	0.284	0.796	2.46	0.963
	100	3.05	0.338	0.914	1.89	0.941
	170	6.74	18.76	0.908	2.57	0.996
BSW/PANI/Alg	33.08	2.20	-3.08	0.712	2.62	0.963
	91.90	2.30	-2.18	0.726	3.77	0.960
	189.35	10.58	-60.65	0.864	4.10	0.995
BSW/Alg/PANI	33.89	2.03	-2.17	0.948	6.89	0.979
	100.31	6.04	-21.88	0.992	5.41	0.960
	309.29	13.54	-3.80	0.991	2.55	0.950

K₃(m/g.min^{0.5}), c (mg/L) et K₄(m/min²)

Dans les courbes de la **figure IV-14**, trois étapes distinctes ont été observées pour les différentes concentrations étudiées. L'étape initiale correspond au transport du BM de la solution vers les billes composites. La deuxième étape correspond à la diffusion du colorant dans les pores internes de l'adsorbant, La dernière étape représente l'étape d'équilibre, où la diffusion intraparticulaire commence à décélérer en raison de la concentration considérablement faible de l'adsorbat dans la solution aqueuse. De plus, Les lignes droites des courbes de la **figure IV.14** ne passent pas par l'origine, pour toutes les concentrations, ce qui suggère que la diffusion intraparticulaire ne constitue pas l'étape limitant de la vitesse d'adsorption, mais qu'il existe d'autres étapes qui contrôlent la vitesse. Des résultats comparables ont été décrits par Sharma et al [24] pour l'élimination du bleu de méthylène d'une solution aqueuse par la biomasse d'Agrobacterium fabrum immobilisée avec des nanoparticules d'oxyde de fer comme biosorbant. D'autre part, le modèle de diffusion du film a montré des valeurs R² élevées, comme l'indique le **tableau IV.7**. Cela indique que le taux d'adsorption du BM sur les billes est aussi contrôlée par la diffusion du film.

3.4. Isothermes d'adsorption / modélisation

Afin de déterminer les quantités maximales adsorbées du BM par nos adsorbants, les isothermes d'adsorption du BM mesurées à des températures 20, 30 et 40°C sont présentées dans les **figures IV.16-IV.17** qui reportent la quantité du BM adsorbé (q_e) en fonction de la concentration du BM en solution à l'équilibre (C_e).

Les isothermes d'adsorption de tous les adsorbants présentent un comportement de type L, ce qui indique une affinité relativement élevée entre le BM et les adsorbants, particulièrement à faibles concentrations. Les courbes révèlent une augmentation monotone de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre.

Les valeurs maximales expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre sont respectivement de 652,4 mg/g, 598,14 mg/g et 550,39 mg/g pour CA/Alg. 616,15 mg/g, 589,07 mg/g et 566 mg/g pour CA/PANI/Alg, pour les températures 20, 30 et 40°C et 653,85 mg/g pour CA/Alg/PANI à 20°C. Pour BSW/Alg sont respectivement de 749.35 mg/g, 688.89 mg/g et 679.35 mg/g. et 720.05 mg/g, 675.18 mg/g et 651.74 mg/g, respectivement pour BSW/PANI/Alg aux températures 20, 30 et 40°C et 550.62 mg/g pour BSW/Alg/PANI à 20°C.

L'adsorption du BM par les billes composites est plus élevée que par les poudres CA (274,38 mg/g, 259,44 mg/g et 243,44 mg/g, (**section.2.5**)) et BSW (346.1mg/g, 323.16mg/g et 318.35mg/g, (**section.2.5**)). L'amélioration de l'adsorption du BM est de plus de 50 % pour le composite par rapport au BSW et le CA, dans le cas de BSW/Alg/PANI L'amélioration est 37%.

CA et BSW ont présenté une capacité d'adsorption inférieure à celle des composites pour les concentrations élevées du BM en raison de la surface limitée des poudres (CA, BSW) et de la présence d'un biopolymère polysaccharide et du polyaniline à la surface des composites (la présence de multifonctions). Donc on peut conclure que l'adsorption dépend principalement de la chimie de surface de l'adsorbant.

L'analyse de régression non linéaire a été utilisée pour ajuster les modèles d'isothermes à deux paramètres (Langmuir et Freundlich) et à trois paramètres (Sips et Redlich-personne) à l'aide du logiciel Origin Pro (2018). Afin de sélectionner la meilleure corrélation des données expérimentales. Le modèle d'isotherme approprié pour l'adsorption du BM a été choisi sur la base des valeurs les plus élevées de (R^2) et des valeurs les plus faibles de AIC. Les valeurs des paramètres d'isothermes, ainsi R^2 , et AIC ont été présentées dans les **tableaux IV.8-IV.9**. En outre, le modèle linéaire de Dubinin-Raduchkevich (D-R), (Figure non illustrée), a été utilisé aussi pour analyser nos données expérimentales, les paramètres obtenus par ce modèle sont présentés dans le **tableau IV.10**.

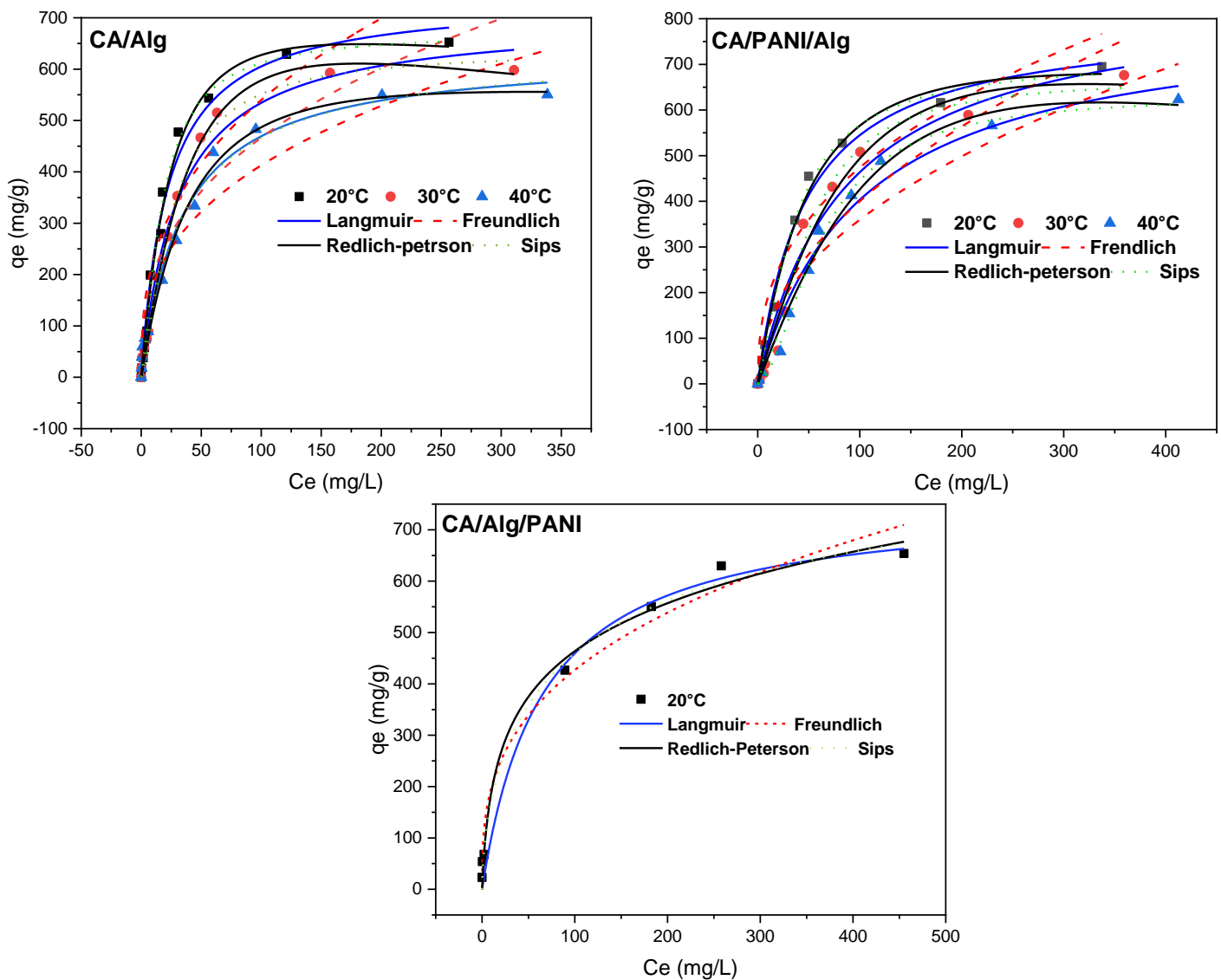


Figure IV.16 : Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption du BM par CA/Alg CA/PANI/Alg et CA/Alg/PANI.

Le modèle Sips était le plus approprié pour l'interprétation des données d'équilibre des billes composites CA/Alg, CA/PANI/Alg, BSW/Alg et BSW/PANI/Alg, aux températures 20, 30 et 40°C, à base des valeurs plus élevées de R^2 et des valeurs plus faibles de AIC (**tableau IV.8**), avec des capacités d'adsorption maximales théoriques proches de valeurs expérimentales (q_{exp}), ce qui traduit par la superposition des isothermes théoriques de Sips (point vert) aux courbes expérimentales (**figures IV.16 et IV.17**), permettant de conclure que l'adsorption du MB par ces billes (CA/Alg, CA/PANI/Alg, BSW/Alg et BSW/PANI/Alg) se produit dans un système hétérogène. Les isothermes d'adsorption du BM sur CA/Alg/PANI et BSW/Alg/PANI sont mieux adaptées à l'équation de Langmuir (faibles valeurs en AIC). Ce modèle prend en compte le mécanisme de physisorption et l'adsorption monocouche du BM sur la surface de ces billes. Ce modèle suggère que le recouvrement des billes composites par la PANI donne une surface homogène aux billes.

Tableau IV.8 : Les paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich-Peterson pour l'adsorption du BM par CA/Alg et CA/PANI/Alg

Modele	parametres	CA/Alg			CA/PANI/Alg			CA/Alg/PANI
		20	30	40	20	30	40	20
	T (°C)							
	q_{exp}	652,4	598,14	550,39	616,15	589,07	566	653,85
Langmuir	q_m	740.04	701.67	633.00	820.69	914.89	927.69	757.75
	KL	0.045	0.032	0.029	0.020	0.011	0.009	0.015
	R^2	0.986	0.985	0.985	0.986	0.962	0.976	0.998
	AIC	94.68	94.15	90.74	69.83	84.74	78.78	60.93
Freundlich	Kf	97.18	86.12	79.99	49.30	27.55	24.11	91.28
	1/nf	2.685	2.725	2.807	1.97	1.67	1.66	2.98
	R^2	0.886	0.898	0.939	0.925	0.915	0.943	0.981
	AIC	122.24	119.06	110.27	84.89	92.92	87.28	64.42
Sips	q_m	673.06	637.75	644.22	668.98	601.78	606.04	956.52
	K_s	0.023	0.012	0.032	0.007	$4.35 \cdot 10^{-4}$	$4.84 \cdot 10^{-4}$	0.052
	ns	1.318	1.361	0.956	1.443	2.064	1.82	0.62
	R^2	0.994	0.992	0.987	0.998	0.992	0.996	0.993
	AIC	88.34	90.60	94.98	60.45	75.46	66.82	70.69
Redlich-peterson	ARP	26.79	17.76	14.25	11.98	6.86	5.25	44.73
	BRP	0.016	0.005	0.010	0.001	$2.06 \cdot 10^{-5}$	$8.23 \cdot 10^{-6}$	0.22
	G	1.152	1.271	1.133	1.464	2.064	2.177	0.80
	R^2	0.992	0.996	0.988	0.996	0.982	0.991	0.991
	AIC	92.02	81.99	93.16	65.84	83.46	74.88	73.39

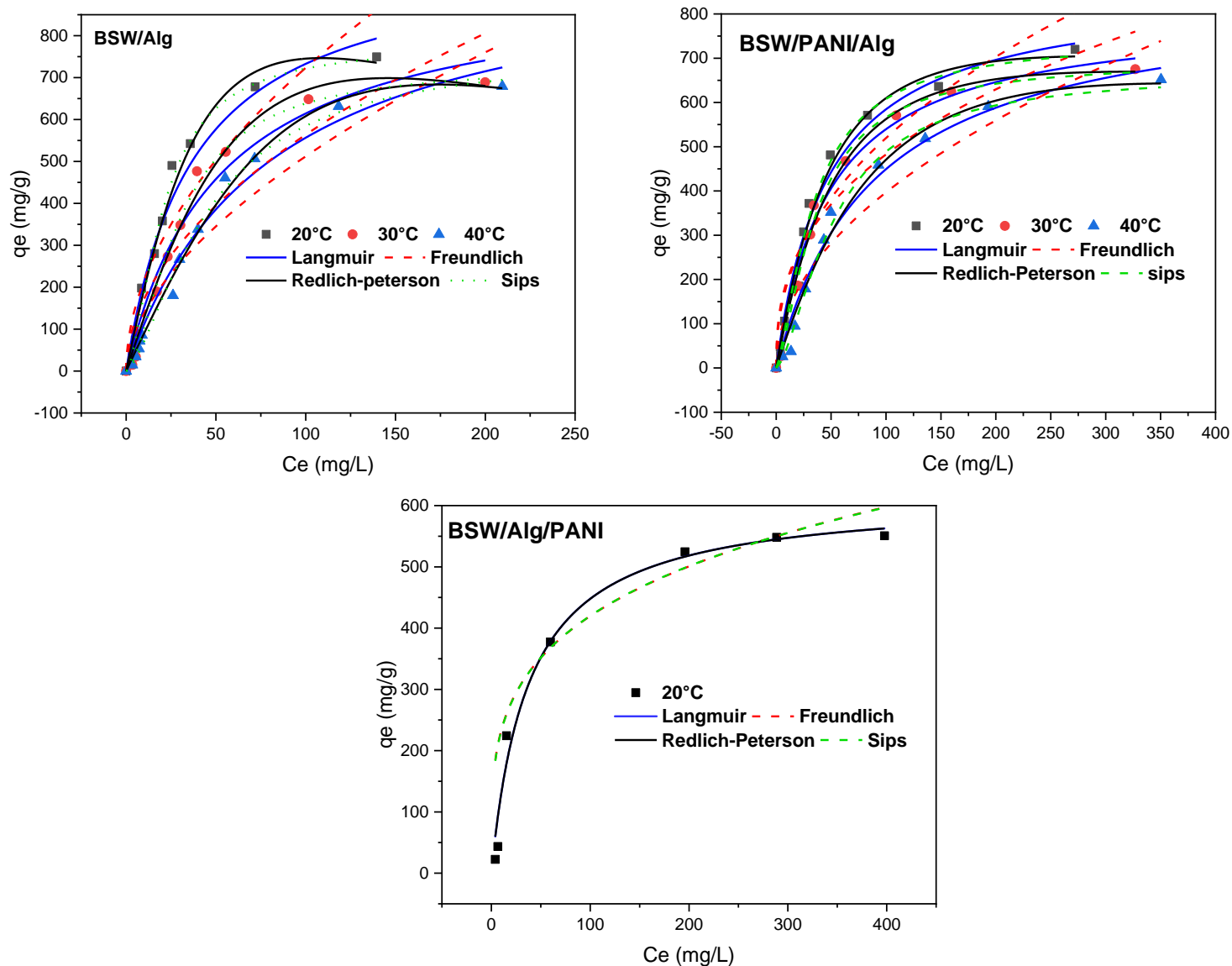


Figure IV.17 : Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption du BM par BSW/Alg BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI.

L'adsorption du BM est favorable et physique puisque toutes les valeurs $1/n_f$ du modèle de Freundlich sont supérieures à 1 (**tableaux IV.8-IV.9**), et toutes les valeurs du facteur de séparation RL de Langmuir sont confinées entre 0 et 1 (valeurs non montrées) dans tous les cas. En outre, L'énergie libre moyenne d'adsorption (E) estimée par le modèle D-R pour tous les échantillants est inférieure du seuil de 8 kJ/mol, ($0.17 < E < 1.64$ kJ/mol) (**tableau IV.10**). Ces résultats apportent que le processus d'adsorption serait dominé par la physisorption.

Tableau IV.9 : Les paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich-Peterson pour l'adsorption du BM par BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI.

Modele	parametres	BSW/Alg			BSW/PANI/Alg			BSW/Alg/PANI
		20	30	40	20	30	40	20
	T (°C) q _{exp}	749.35	688.89	679.35	720.05	675.18	651.74	550.62
Langmuir	T (°C)	20	30	40	20	30	40	20
	q _m	1003.57	933.25	999.55	860.69	812.06	850.81	615.74
	KL	0.027	0.019	0.012	0.021	0.020	0.011	0.027
	R ²	0.969	0.972	0.980	0.982	0.988	0.979	0.981
	AIC	107.46	104.46	99.65	86.76	81.50	86.29	61.28
Freundlich	K _f	64.67	52.49	37.16	69.63	66.44	40.44	129.46
	1/n _f	1.91	1.94	1.76	2.29	2.35	2.02	3.91
	R ²	0.892	0.894	0.929	0.917	0.912	0.919	0.922
	AIC	123.69	122.04	116.19	103.89	103.30	101.31	72.52
Sips	q _m	779.65	730.36	765.04	744.61	694.98	667.23	573.07
	K _s	0.008	0.004	0.003	0.008	0.005	0.002	0.015
	n _s	1.606	1.625	1.504	1.384	1.467	1.56	1.24
	R ²	0.994	0.996	0.993	0.989	0.996	0.994	0.986
	AIC	90.83	84.03	88.52	86.29	65.85	77.77	73.54
Redlich-peterson	ARP	20.59	13.04	9.08	14.88	12.99	7.62	14.51
	BRP	0.002	6.54*10 ⁻⁴	1.47*10 ⁻⁴	0.006	0.006	0.002	0.015
	G	1.501	1.580	1.763	1.192	1.187	1.3	1.08
	R ²	0.984	0.991	0.994	0.986	0.992	0.986	0.983
	AIC	102.82	94.23	90.16	89.22	72.37	87.04	74.73

Tableau IV.10 : Les paramètres d'isotherme d'adsorption de Dubinin-Raduchkevich (D-R) pour l'adsorption du BM par les billes composites

Modele	parametres	CA/Alg			CA/PANI/Alg			CA/Alg/PANI
		20	30	40	20	30	40	20
D-R	T (°C)	20	30	40	20	30	40	20
	Q _m (mg/g)	227.92	228.79	262.88	415.99	224.84	244.99	385.13
	B*10 ⁻⁶ (mol ² /J ²)	0.29	0.190	0.26	9.71	3.49	1.45	0.18
	E (KJ/mol)	1.32	1.62	1.39	0.23	0.38	0.59	1.64
	R ²	0.440	0.494	0.684	0.870	0.562	0.595	0.522
Modele	parametres	BSW/Alg			BSW/PANI/Alg			BSW/Alg/PANI
D-R	T (°C)	20	30	40	20	30	40	20
	Q _m (mg/g)	436.58	373.74	319.85	413.97	434.60	317.21	369.67
	B*10 ⁻⁶ (mol ² /J ²)	7.29	9.57	8.76	7.91	12.6	17.3	11.3
	E (Kj/mol)	0.26	0.29	0.24	0.25	0.20	0.17	0.21
	R ²	0.912	0.860	0.786	0.827	0.910	0.611	0.783

3.5. Étude de comparaison

En compare nos adsorbants BSW, CA et les différentes billes composites préparées avec quelques adsorbants utilisés pour l'adsorption du BM (**tableau IV.11**), nos adsorbants présentent une bonne capacité. D'après les valeurs de la capacité d'adsorption de nos adsorbants, ils feront l'objet de l'adsorption du BM.

Tableau IV.11: Comparaison entre les différents adsorbants utilisés pour l'élimination de la MB

Adsorbants	Les optimales conditions du travail	Meilleur modèle d'isotherme	qm (mg/g)	Refs
Castor seed shell	T=36°C ; C0=25-300mg/L ; V=1L ; t=120min ; m=2g	Langmuir	158	[25]
Waste seeds Aleurites moluccana	pH=9 ; T=55°C ; C0=50-300mg/L ; V=20mL ; t=60min ; m=0.05g	Sips	178	[26]
dragon fruit peels	pH=5 ; T=30°C ; C0= 50-400mg/L ; V=100mL ; t=180min; m= 0.06 g	Langmuir	192.3	[27]
Cucumis sativu speels	pH=8 ; T=25°C ; C0= 25-250mg/L V=25mL ; t=60min ; m= 0.1 g	Freundlich	21.5	[28]
Cucumeropsis mannii Naudin waste seeds	pH=6.67 ; T=35°C ; C0= 1-100mg/L V=100mL ; t=180min; m= 0.8g	Freundlich	47	[29]
Nerium oleander, Pergularia tomentosa and Populus tremula seeds	pH=6 ; T=22°C ; C0= 10-60mg/L ; t=90min ; m= 0.025g	Freundlich	280.2	[30]
Moringa oleifera seed husks	pH=9 ; T=24°C ; C0= 5-90mg/L ; t=240min	Freundlich	122.7	[31]
OPFPKSAC	pH=10 ; T=25°C ; C0= 100-700mg/L ; t=20min	Freundlich	331.6	[32]
PANI/RGO	pH≈7; T=25°C ; C0= 10-80mg/L ; t=270min	Langmuir	19.2	[33]
coffee grounds cellulose/sodium alginate double-network hydrogel beads	pH=7; T=20°C ; C0= 50-400mg/L ; t=20min	Langmuir	400.5	[34]
biochar prepared from the pyrolysis	pH=5; T=30°C ; C0= 10-100mg/L ; t=6h	Langmuir	7.2	[35]
AWAC	pH=7; T=45°C ; C0= 0-50mg/L ; t=540min	-	381.88	[36]
PAni-hydrogel	pH=6.5; T=25°C ; C0= 50-250mg/L ; t=20h	Langmuir	71.2	[37]
AC-SDS/alginate beads	pH=8; T=30°C ; C0= 20-400mg/L	Langmuir and Freundlich	769.23	[38]
AC-alginate beads	pH=9.5; T=26°C ; C0= 100mg/L ; t=1200min	Freundlich	230	[39]
PANI-NTs	pH=7; T=25°C ; C0= 4-8mg/L ; t=24h	Langmuir	65	[40]
Déchets des graines de cumin noir (BSW)	pH=6.4 ; T=20°C ; C0= 10-500mg/L ; t=24h ;	Langmuir	346.1	Ce travail
BSW encapsulées dans l'alginate de calcium (BSW/Alg)	pH=6.4 ; T=20°C ; C0= 10-500mg/L ; t=48h ;	Sips	779.65	Ce travail
BSW recouvert de polyaniline encapsulées dans l'alginate de calcium (BSW/PANI/Alg)	pH=6.4 ; T=20°C ; C0= 10-500mg/L ; t=48h ;	Sips	744.61	Ce travail
BSW encapsulées dans l'alginate de calcium puis recouvertes par la polyaniline (BSW/Alg/PANI)	pH=7 ; T=20°C ; C0= 20-1000mg/L ; t=48h ;	Langmuir	615.74	Ce travail
Charbon actif CA	pH=6.4 ; T=20°C ; C0= 20-550mg/L ; t=24h ;	Freundlich	274,38	Ce travail
CA encapsulées dans l'alginate de calcium (CA/Alg)	pH=6.4 ; T=20°C ; C0= 20-1000mg/L; t=48h ;	Sips	673.06	Ce travail
CA recouvert de polyaniline encapsulées dans l'alginate de calcium (CA/PANI/Alg)	pH=6.4 ; T=20°C ; C0= 20-1000mg/L ; t=48h ;	Sips	668.98	Ce travail
CA encapsulées dans l'alginate de calcium puis recouvertes par la polyaniline (CA/Alg/PANI)	pH=7 ; T=20°C ; C0= 20-1000mg/L; t=48h ;	Langmuir	757.75	Ce travail

3.6 : L'étude thermodynamique de l'adsorption du BM par les billes composites.

Les paramètres thermodynamiques (ΔH°), (ΔS°) et (ΔG°) peuvent être utilisés pour quantifier l'impact de la température sur l'adsorption du BM par les billes composites et donner des informations sur le mécanisme et le comportement de l'adsorption [41]. Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont rassemblés dans le **tableau IV.12**. Les valeurs négatives de ΔH° dans le processus d'adsorption du BM par CA/Alg, CA/PANI/Alg et BSW/Alg, BSW/PANI/Alg signifient un comportement exothermique, indiquant que l'énergie est désorbée à l'extérieur. Par contre, dans le processus d'adsorption du BM par CA/Alg/PANI et BSW/Alg/PANI les valeurs de ΔH° sont positives signifient un comportement endothermique, indiquant que l'énergie est absorbée à partir de l'environnement, ce qui suggère une interaction thermique entre l'adsorbat et le système. En outre, les valeurs positives de ΔS° indiquent une augmentation du désordre ou du caractère aléatoire au sein du système pendant le processus d'adsorption [42] et la réaction est réversible. Les valeurs négatives de ΔG° signifient que l'adsorption du BM est énergétiquement favorable et ne nécessite pas d'intervention extérieure pour se produire.

Tableau IV.12 : Les Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM par les billes composites.

Adsorbants	T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)
CA/Alg	293	-17.12	6.71	-19.08
	303			-19.15
	313			-19.22
AC/PANI/Alg	293	-12.66	24.52	-19.84
	303			-20.09
	313			-20.33
CA/Alg/PANI	293	57.7	271.44	-21.7
	303			-24.4
	313			-27.1
BSW/Alg	293	-19.40	4.72	-25.04
	303			-20.83
	313			-20.88
BSW/PANI/Alg	293	-13.50	19.28	-19.15
	303			-19.34
	313			-19.53
BSW/Alg/PANI	293	44.38	72.08	-23.26
	303			-22.54
	313			-22.53

3.7 : Étude de régénération et de réutilisation du BM sur les billes composites

Le paramètre important pour évaluer l'efficacité de l'adsorbant comprend la possibilité de réutilisation de cet adsorbant. Dans cette étude, l'adsorption du BM a été réalisée par lots, où 100 mg de chaque de billes CA/Alg, CA/PANI/Alg, CA/Alg/PANI, BSW/Alg, BSW/PANI/Alg, BSW/Alg/PANI ont été agitées dans 100 mL de la solution du BM (100 mg/L), à 200 rpm pendant 24h. Ensuite, la désorption a été effectuée dans les mêmes conditions en utilisant 100 mL de solution HCl (0,01M). Comme nous avons montré que les billes n'adsorbent pas bien le BM à pH=2, une solution de HCl de $C=10^{-\text{pH}}$ a été utilisée comme agent de désorption pour récupérer le BM adsorbée au cours de 4 cycles successifs d'adsorption/désorption.

La **figure IV.18** montre que les billes composites préparées ont une bonne capacité de réutilisation pour l'adsorption du BM. La réutilisation élevée de ces adsorbants peut s'expliquer par la nature physique des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. La protonation des groupes carboxyle et hydroxyle de l'alginate dans une solution de HCl (0,01M) entraîne une diminution des attractions électrostatiques pour le BM chargé positivement, ce qui facilite la désorption du MB des sites d'adsorption actifs dans la solution de régénération.

La diminution de la quantité adsorbée du BM de 96,55% à 91,96%, de 95,44% à 91,95 %, de 96,82% à 64,92% pour CA/Alg, CA/PANI/Alg et CA/Alg/PANI, respectivement. Et de 96,3% à 93,02, de 94,43% 93,16% et de 96,65 % à 70,89%, pour BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et BSW/Alg/PANI, respectivement, à s'explique par la présence d'une fraction du BM non récupérée occupant une fraction des sites d'adsorption actifs (ou une désorption incomplète du BM). Ceci indique qu'il y a une fraction du BM chimisorbé par l'échange d'ions avec le H^+ présent dans les billes.

La diminution de l'efficacité d'adsorption reste faible, ce qui montre que le processus d'adsorption est satisfaisant et que la majeure partie du BM est éliminée de l'eau. Par conséquent, les billes composites sont considérées comme des adsorbants efficaces et économiques pour l'élimination du BM, et peuvent être réutilisées jusqu'à quatre fois avec la même efficacité d'adsorption.

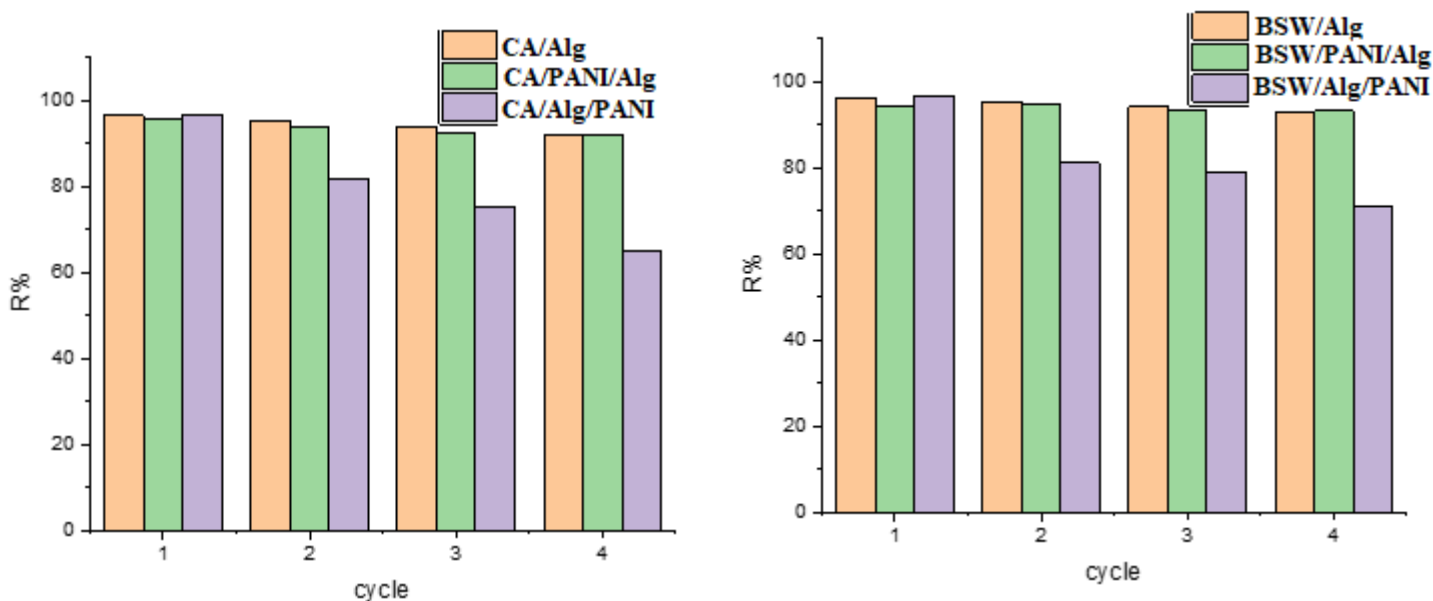


Figure IV.18 : Regénération des billes composites.

3.8. Mécanismes possibles d'adsorption par les billes composites

Le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène (BM) à l'aide des composites dans cette étude est attribué aux diverses interactions médiées par les groupes fonctionnels résidant sur BSW, CA, l'alginate et la PANI. Parmi ces interactions, les attractions électrostatiques apparaissent comme les plus influentes, comme montrent les résultats de l'étude dépendant du pH. Notamment, l'adsorption la plus élevée du BM s'est produite à des niveaux de pH dépassant le point de zéro charge (pHpzc). Dans ces conditions, les groupes fonctionnels anioniques, tels que les groupes carboxylique, hydroxylique et les groupes NH déprotonés, sur la PANI qui possèdent des charges négatives résultant de la nature alcaline de milieu, ont interagi avec les groupes chargés positivement sur la molécule du BM. En outre, le processus d'adsorption a impliqué une liaison hydrogène et des interactions π - π entre les cycles aromatiques présents dans la PANI et la molécule du BM.

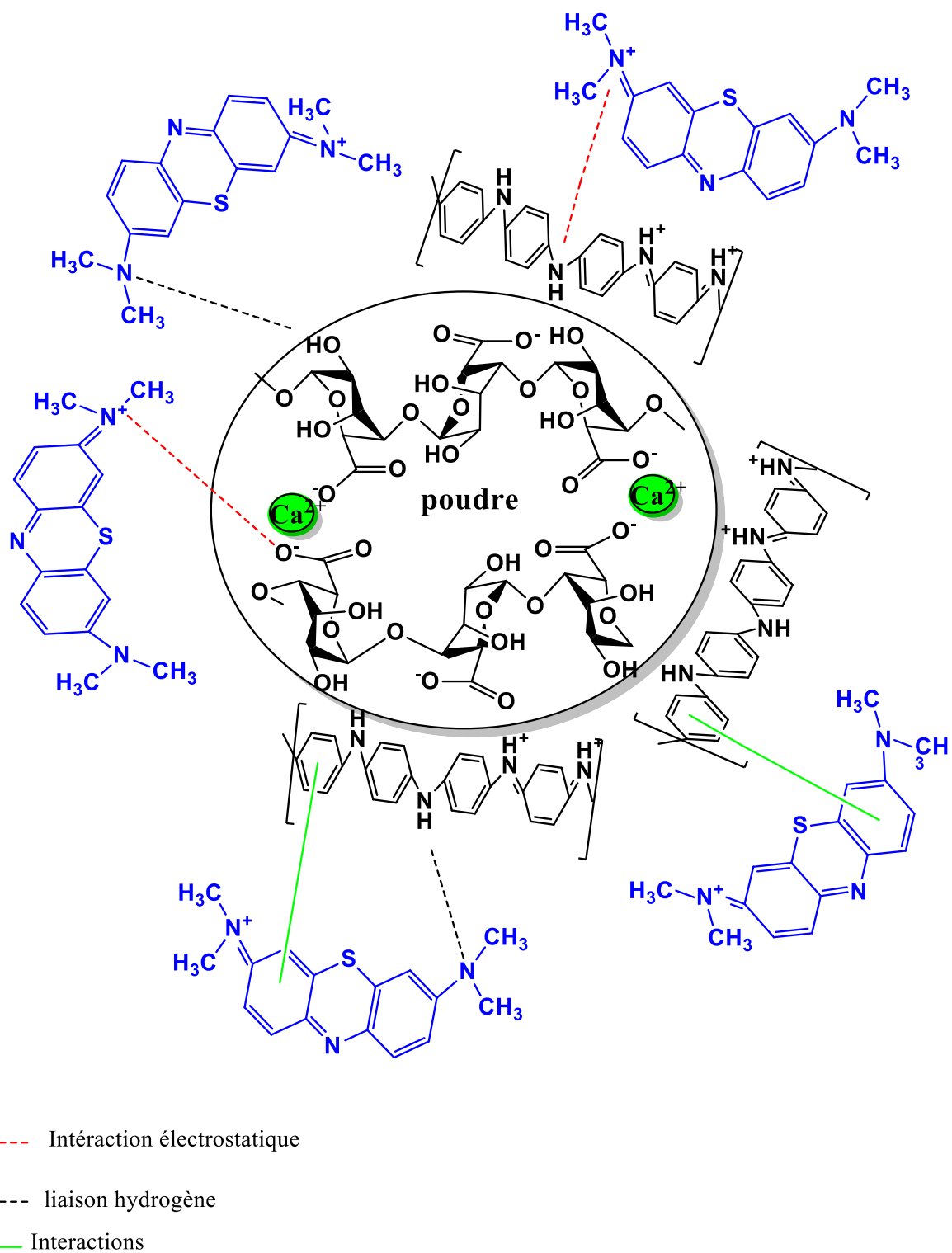


Figure IV.19 : Mécanisme d'adsorption suggéré pour les billes composites.

3.9. Simulation de la dynamique moléculaire (MDS)

Les configurations d'adsorption à l'équilibre les plus stables de la molécule du BM à la surface de la cellulose, de la chaîne de PANI, de la chaîne d'alginate et des modèles de substrats composites sont présentées dans la **Figure IV.20**. Selon ces configurations d'équilibre, la molécule du BM se répartit de manière presque parallèle sur la surface de la cellulose, à une distance de séparation moyenne supérieure à 2,9Å du substrat, tandis que le BM est placée longitudinalement le long de la chaîne de PANI et presque longitudinalement le long de la chaîne d'alginate (**Figure 20b**) et (**Figure 20(c)**) avec une distance de séparation de 3,408 et 3,603Å respectivement, à ces distances de séparation aucune liaison covalente chimique n'est probable, et l'adsorption est plus physique. En outre, la position longitudinale trouvée principalement des anneaux aromatiques suggère que les électrons π -conjugués sont fortement impliqués dans le mécanisme d'adsorption, bien que toutes les liaisons hydrogène aient été prédites sous une distance donneur-accepteur de 3,5Å pour tous les modèles d'adsorption. La **figure 20(d)** montre l'adsorption sur le modèle de surface composite, illustrant une bonne affinité d'adsorption. En outre, le **tableau IV.13** compte certaines énergies de sortie connexes : énergie totale, énergie d'adsorption rigide, énergie de déformation et dE_{ads}/dN_i . Les valeurs négatives révèlent la spontanéité du processus d'adsorption et sont comparables aux énergies de physisorption et sont plus faibles que celles des liaisons covalentes [43]. De plus, l'adsorption sur les composites est plus forte que sur les substrats vierges, et l'énergie d'adsorption la plus élevée est de -410,25kJ/mole pour BSW/Alg/PANI et -233,33 kJ/mole pour CA/Alg/PANI, ce qui confirme les résultats expérimentaux.

En conclusion, l'adsorption de la molécule du BM sur la surface de la cellulose, la chaîne du PANI, la chaîne d'alginate ou les modèles composites est physique et spontanée, impliquant diverses interactions faibles : Van-Der Waals, dipolaires et interactions π -électroniques.

Tableau IV.13 : Énergies d'adsorption de la molécule du BM sur les différents substrats.

	Énergie totale	Énergie d'adsorption	Énergie d'adsorption rigide	Énergie de déformation	de dE_{ad}/dN_i
BM/cellulose	20,82	-212,32	-29,02	-183,30	-212,32
BM/PANI	26,50	-167,14	-24,57	-142,57	-166,14
BM/Alg	29,02	-53,08	-21,78	-31,30	-53,08
BM/BSW/Alg/PANI	37,30	-410,25	-13,79	-396,46	-39,83
BM/CA/Alg/PANI	43,20	-233,33	-30,76	-202,66	-23,12

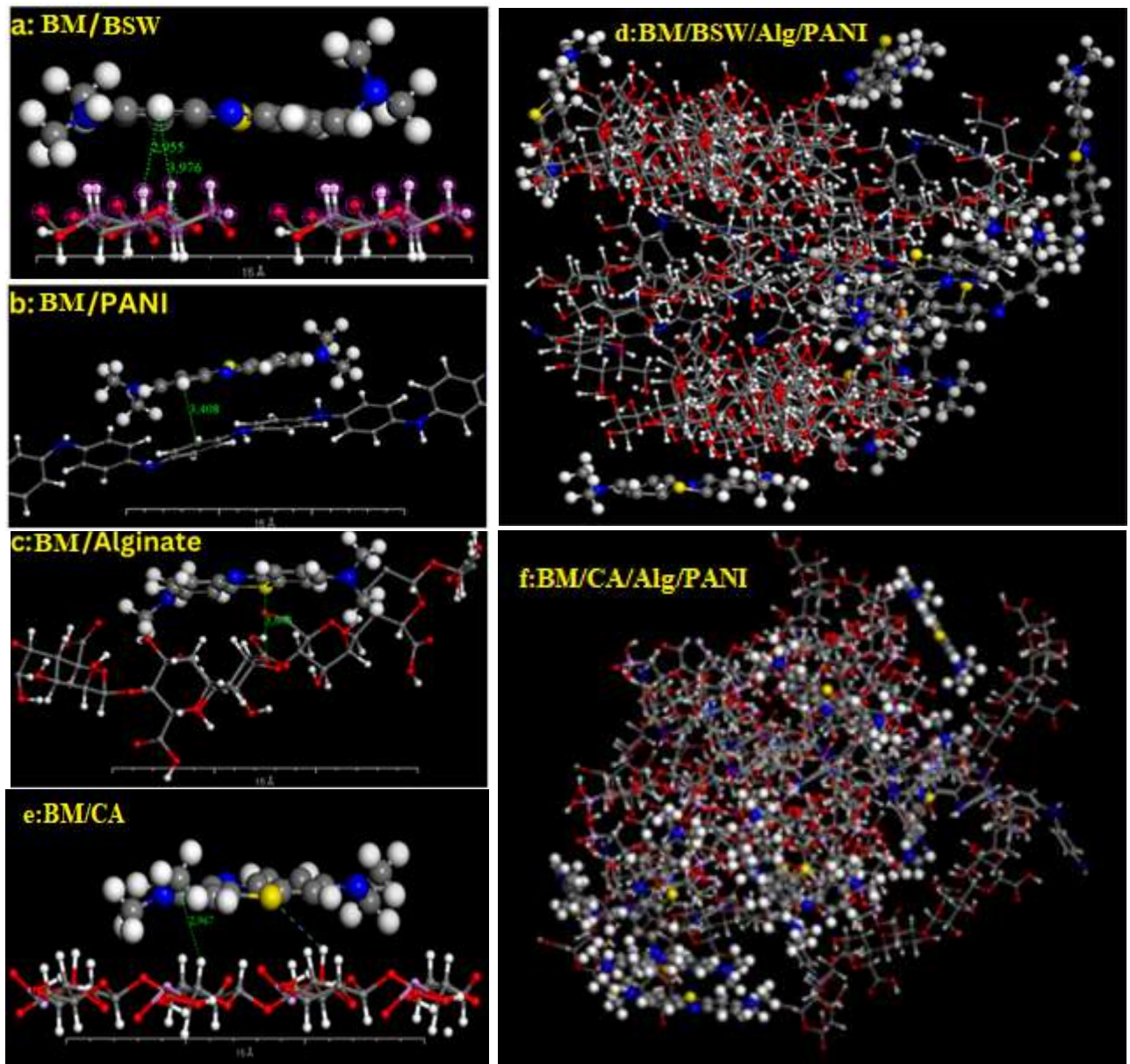


Figure IV.20 : Configurations d'adsorption à l'équilibre les plus stables de la molécule du BM sur divers substrats proposés : (a) BM/BSW, (b) BM/PANI, (c) BM/Alg, (d) BSW/Alg/PANI 1:1:1, (e) BM/CA, (f) : BM/CA/Alg/PANI.

Références

- [1] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, et Y. Liu, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review, *Env. Pollution*, 252 (2019) 352-365, doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.
- [2] S. I. Siddiqui, G. Rathi, et S. A. Chaudhry, Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: Thermodynamic, kinetic and isotherm studies, *J. of Molecular Liq.*, 264 (2018) 275-284, doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.065.
- [3] L. Hevira, Zilfa, Rahmayeni, J. O. Ighalo, H. Aziz, et R. Zein, Terminalia catappa shell as low-cost biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions, *J. of Ind. and Eng. Chem.*, 97 (2021) 188-199, doi: 10.1016/j.jiec.2021.01.028.
- [4] C. Arora, P. Kumar, S. Soni, J. Mittal, A. Mittal, et B. Singh, Efficient removal of malachite green dye from aqueous solution using Curcuma caesia based activated carbon, *DWT*, 195 (2020) 341-352, doi: 10.5004/dwt.2020.25897.
- [5] S. Noreen, H. N. Bhatti, M. Iqbal, F. Hussain, et F. M. Sarim, Chitosan, starch, polyaniline and polypyrrole biocomposite with sugarcane bagasse for the efficient removal of Acid Black dye, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 147 (2020) 439-452, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.257.
- [6] M. D. G. de Luna, E. D. Flores, D. A. D. Genuino, C. M. Futralan, et M.-W. Wan, Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies, *J. of the Taiwan Institute of Chem. Eng.*, 44 (2013) 646-653, , doi: 10.1016/j.jtice.2013.01.010.
- [7] A. K. Kushwaha, N. Gupta, et M. C. Chattopadhyaya, Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *J. of Saudi Chem. Society*, 18 (2014) 200-207, doi: 10.1016/j.jscs.2011.06.011.
- [8] S. Rakass, A. Mohmoud, H. Oudghiri Hassani, M. Abboudi, F. Kooli, et F. Al Wadaani, Modified nigella sativa seeds as a novel efficient natural adsorbent for removal of methylene blue dye, *Molecules*, 23 (2018) 1950.
- [9] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, et M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22 (2007) 249-275, doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [10] N. B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, et Rachna, Water purification by using Adsorbents: A Review, *Envir. Tech. & Innovation*, 11 (2018) 187-240, doi: 10.1016/j.eti.2018.05.006.

- [11] H. Javadian, M. T. Angaji, et M. Naushad, Synthesis and characterization of polyaniline/ γ -alumina nanocomposite: A comparative study for the adsorption of three different anionic dyes, *J. of Ind. and Eng. Chem.*, 20 (2014) 3890-3900, doi: 10.1016/j.jiec.2013.12.095.
- [12] A. Kausar, F. Sher, A. Hazafa, A. Javed, M. Sillanpää, et M. Iqbal, Biocomposite of sodium-alginate with acidified clay for wastewater treatment: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Inter. J. of Biological Macromolecules*, 161 (2020) 1272-1285, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.05.266.
- [13] C. Pelekani et V. L. Snoeyink, Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon*, 38 (2000) 1423-1436, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00261-4.
- [14] M. M. El-Halwany, Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II), *Desalination*, 250 (2010) 208-213, doi: 10.1016/j.desal.2008.07.030.
- [15] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42 (2004) 83-94, doi: 10.1016/j.carbon.2003.09.022.
- [16] A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, M. H. Kunita, T. L. Silva, et V. C. Almeida, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chem. Eng. J.*, 168 (2011) 722-730, doi: 10.1016/j.cej.2011.01.067.
- [17] M. Bilal, I. Ihsanullah, M. U. Hassan Shah, A. V. Bhaskar Reddy, et T. M. Aminabhavi, Recent advances in the removal of dyes from wastewater using low-cost adsorbents, *J. of Envir. Manag.*, 321 (2022) 115981, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.115981.
- [18] N. Wang, J. Chen, J. Wang, J. Feng, et W. Yan, Removal of methylene blue by Polyaniline/TiO₂ hydrate: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies, *Powder Tech.*, 347 (2019) 93-102, doi: 10.1016/j.powtec.2019.02.049.
- [19] A. W. Chan et R. J. Neufeld, Modeling the controllable pH-responsive swelling and pore size of networked alginate based biomaterials, *Biomaterials*, 30 (2009) 6119-6129, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.07.034.
- [20] S. Djellali, A. Touati, A. Semmeq, M. Kebaili, M. Badawi, et A. Bonilla-Petriciolet, Unravelling the Methylene Blue Adsorption Mechanism on Doped and Nondoped Polyaniline: A Combined Molecular Modeling and Experimental Investigation », *Inter. J. of Chem. Eng.* (2022), <https://doi.org/10.1155/2022/3181963>

- [21] L. W. Shacklette et C. C. Han, Solubility and Dispersion Characteristics of Polyaniline, MRS Online Proceedings Library (OPL), 328 (1993) 157, doi: 10.1557/PROC-328-157.
- [22] J. Wang, J. Ma, et Y. Sun, Adsorption of Methylene Blue by Coal-Based Activated Carbon in High-Salt Wastewater, *Water*, 14 (2022) 3576, doi: 10.3390/w14213576.
- [23] N. S. Abdul Mubarak, N. N. Bahrudin, A. H. Jawad, B. H. Hameed, et S. Sabar, Microwave Enhanced Synthesis of Sulfonated Chitosan-Montmorillonite for Effective Removal of Methylene Blue, *J. Polym. Environ.*, 29 (2021) 4027-4039, doi: 10.1007/s10924-021-02172-9.
- [24] S. Sharma, A. Hasan, N. Kumar, et L. M. Pandey, Removal of methylene blue dye from aqueous solution using immobilized *Agrobacterium fabrum* biomass along with iron oxide nanoparticles as biosorbent, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25 (2018) 21605-21615, doi: 10.1007/s11356-018-2280-z.
- [25] N. A. Oladoja, C. O. Aboluwoye, Y. B. Oladimeji, A. O. Ashogbon, et I. O. Otemuyiwa, Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation, *Desalination*, 227 (2008) 190-203, doi: 10.1016/j.desal.2007.06.025.
- [26] D. L. Postai, C. A. Demarchi, F. Zanatta, D. C. C. Melo, et C. A. Rodrigues, Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Eng. J.*, 55 (2016) 1713-1723, doi: 10.1016/j.aej.2016.03.017.
- [27] A. H. Jawad, A. Kadhum, et Y. Ngoh, Applicability of dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peels as low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *DWT*, 109 (2018) 231–240, doi: 10.5004/dwt.2018.21976.
- [28] S. Shakoor et A. Nasar, Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using *Cucumis sativus* peel waste as a low-cost adsorbent, *Groundwater for Sustainable Development*, 5 (2017) 152-159, doi: 10.1016/j.gsd.2017.06.005.
- [29] K. M. Kifuni *et al.*, Kinetic and thermodynamic studies adsorption of Methylene Blue (MB) in aqueous solution on a bioadsorbent from *Cucumeropsis mannii* Naudin waste seeds, *Inter. J. of Biolo. and Chem. Sci.*, 12 (2018) 2412-2423, doi: 10.4314/ijbcs.v12i5.
- [30] N. Sebeia, M. Jabli, A. Ghith, Y. El Ghoul, et F. M. Alminderej, *Populus tremula*, *Nerium oleander* and *Pergularia tomentosa* seed fibers as sources of cellulose and lignin

- for the bio-sorption of methylene blue, *Inter. J. of Biolo. Macromo.*, 121 (2019) 655-665, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.070.
- [31] C. A. Lopes, C. Roledo, et A. G. dos Reis, Moringa oleifera seed husks for methylene blue dye adsorption: kinetic, equilibrium, and thermodynamic analyses, *Rev. ambiente água*, 17 (2022) 1-16, doi: 10.4136/ambi-agua.2812.
- [32] K. Jasri, A. S. Abdulhameed, A. H. Jawad, Z. A. ALothman, T. A. Yousef, et O. K. Al Duaij, Mesoporous activated carbon produced from mixed wastes of oil palm frond and palm kernel shell using microwave radiation-assisted K₂CO₃ activation for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology, *Diamond and Related Materials*, 131 (2023) 109581, doi: 10.1016/j.diamond.2022.109581.
- [33] E. EL-Sharkaway, R. Kamel, I. EL-Sherbiny, et S. Gharib, Removal of methylene blue from aqueous solutions using polyaniline/graphene oxide or polyaniline/reduced graphene oxide composites, *Envir. Tech.*, 41 (2019) 1-35, doi: 10.1080/09593330.2019.1585481.
- [34] M. Kasbaji, M. Mennani, N. Grimi, M. Oubenali, M. Mbarki, HEL. Zakhem, A. Moubarik, Adsorption of cationic and anionic dyes onto coffee grounds cellulose/sodium alginate double-network hydrogel beads: Isotherm analysis and recyclability performance, *Inter. J. of Biolo. Macromo.*, 239 (2023) 124288, juin 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124288.
- [35] J. Hoslett, H. Ghazal, N. Mohamad, et H. Jouhara, Removal of methylene blue from aqueous solutions by biochar prepared from the pyrolysis of mixed municipal discarded material, *Sci. of The Total Envir.*, 714 (2020) 136832, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136832.
- [36] Z. Li, H. Hanafy, L. Zhang, L. Sellaoui, M. Schadeck Netto, M. L.S. Oliveira, M. K. Seliem, G. Luiz Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, Q. Li., Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations, *Chem. Eng. J.*, 388 (2020) 124263, doi: 10.1016/j.cej.2020.124263.
- [37] B. Yan, Z. Chen, L. Cai, Z. Chen, J. Fu, et Q. Xu, Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue, *App. Surf. Sci.*, 356 (2015) 39-47, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.024.
- [38] N. U. Alamin, A.S. Khan, A. Nasrullah, J. Iqbal, Z. Ullah, I.U. Din, N. Muhammad, S.Z. Khan., Activated carbon-alginate beads impregnated with surfactant as sustainable adsorbent for efficient removal of methylene blue, *Inter. J. of Biolo. Macromo.*, 176 (2021) 233-243, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.017.

- [39] A. Nasrullah, A. H. Bhat, A. Naeem, M. H. Isa, et M. Danish, High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue, *Inter. J. of Biolo. Macromo.*, 107, (2018) 1792-1799, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.045.
- [40] W. A. Amer, M. M. Omran, et M. M. Ayad, Acid-free synthesis of polyaniline nanotubes for dual removal of organic dyes from aqueous solutions, *Collo. and Surf. A: Physicochemical and Eng. Asp.*, 562 (2019) 203-212, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.081.
- [41] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, R. Han, Q. Xu., Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *Chem. Eng. J.*, 259 (2015) 53-61, doi: 10.1016/j.cej.2014.07.101.
- [42] I. Chopra et S. B. Singh, Kinetics and equilibrium study for adsorptive removal of cationic dye using agricultural waste-raw and modified cob husk », *Inter. J. of Envir. Analytical Chem.*, 102 (2022) 18, p. 7062-7083, doi: 10.1080/03067319.2020.1826458.
- [43] R. Bourzami, L. Ouksel, et N. Chafai, Synthesis, spectral analysis, theoretical studies, molecular dynamic simulation and comparison of anticorrosive activity of an ester and an acid α -Hydroxyphosphonates, *J. of Molec. Stru.*, 1195 (2019) 839-849, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.06.012.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'eau est un élément vital pour les êtres humains. Il est important d'en disposer en quantité et en qualité suffisantes pour garantir une vie saine, durable et sûre à long terme. Depuis des temps immémoriaux, l'homme utilise des colorants naturels et synthétiques pour ses vêtements, sa nourriture et la décoration. Ces colorants nous donnent des couleurs vives, mais ils sont systématiquement inclus dans les déchets industriels. Les rejets d'effluents de ces industries, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire fortement aux espèces animales et végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Le traitement des effluents chargés en colorants est donc essentiel pour la protection de l'environnement. Par ailleurs, la recherche des matériaux peu coûteux, disponibles localement et efficaces pourraient être utilisés à la place du charbon actif commercial pour l'élimination des colorants de solutions aqueuses, et le développement de nouvel adsorbant efficace, écologique, renouvelable et économique pour traitement des eaux est un grand challenge. Récemment, les composites ont montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des différents polluants.

Dans ce travail nous avons utilisé les déchets des graines de cumin noires (BSW) et du charbon actif (CA) dérivé de *Crataegus azarolus* L comme des matériaux peu coûteux. Nous avons mis au point le protocole de synthèse de différents matériaux composites constitués par des billes d'alginate encapsulant simultanément des particules issues de ces déchets, et des billes d'alginate encapsulant le BSW /ou CA recouverts de PANI. et enfin des billes d'alginate encapsulant des particules issues des déchets puis recouverts de PANI. Les déchets des graines de cumin noires ont été récupéré après le bioraffinage de la matière première des graines de cumin noir (BSW). Le charbon actif (CA) a été préparé par activation chimique des graines de *crataegus azarolus*, ce charbon actif a une surface d'environ 1409 m²/g. La polyaniline synthétisé et du type émeraldine sel.

Le charbon actif, la biomasse et la polyaniline sont des composés très utilisés pour l'adsorption de polluants organiques et inorganiques du fait de la grande porosité et de surface spécifique du charbon actif, des diverses fonctions de surface de la biomasse, de la procédure simple de la préparation du polyaniline, leur morphologie réglable et leur groupe fonctionnels polyvalents. En effet, la récupération de ces matériaux poudre chargés en colorant s'avère difficile du fait de leur dispersion dans les effluents lors du traitement. Donc l'encapsulation de ces poudres dans les billes d'alginate augmente leurs multifonctionnalités, leurs capacités d'adsorption vis-à-vis des polluants et par conséquent leur efficacité, et leurs encapsulations

Conclusion générale

permet de récupérer la totalité des matériaux et de pallier un inconvénient majeur lié à leurs utilisations.

Dans ce travail nous avons caractérisés les adsorbants par différentes techniques, et nous avons étudié leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène (BM)

Les billes humides d'alginate et des billes composites sont sphériques, aient une taille millimétrique, de diamètre d'ordre de 2 mm, sous l'effet du séchage elles prennent une forme plus petite presque la moitié, et une structure multifonctionnelle. Les billes présentent une grande stabilité thermique et une surface très rugueuse et poreuse. Les surfaces spécifiques des adsorbants déterminées par la méthode BET, en m^2/g , sont 2,5 pour BSW, 1409 pour le CA, 62,99 pour CA/Alg et 17,22 pour CA/PANI/Alg. L'écart observé dépend de précurseurs, de l'activation et de l'encapsulation.

Les expériences d'adsorption du MB dans ce travail seront effectuées au pH de la solution du BM qui est égale à 6.4, sauf les billes composites recouvert de PANI le pH de la solution du BM est de pH=7, aux températures 20°C, 30°C et 40°C. Les résultats montrent que l'adsorption du BM diminue en présence de sel, où l'effet compétiteur d'ions sur la surface de l'adsorbant réduit les forces d'attraction entre le BM et les adsorbants, ce qui entraîne une réduction de la capacité d'adsorption. Ces résultats ont confirmé l'existence d'interactions électrostatiques entre le BM et différents adsorbants étudié. La cinétique d'adsorption montre que le temps d'équilibre varie avec la concentration du BM et qu'en durée de 2 h pour les poudres du BSW et CA, et 24h pour les billes composites est suffisante pour traiter les solutions de concentration inférieure à 200mg/L.

Le meilleur ajustement des données expérimentales a été établi sur la base d'un coefficient de corrélation (R^2) élevé et d'un critère d'information d'Akaike (AIC) faible. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre s'est avéré mieux décrire le processus d'adsorption dynamique sur les poudres BSW et CA et les composites CA/Alg et CA/PANI/Alg. Le modèle du pseudo-premier ordre a bien décrit le reste des billes composites.

L'analyse thermodynamique a indiqué que l'adsorption du BM par le BSW et le CA et billes composites CA/Alg, CA/PANI/Alg et BSW/Alg, BSW/PANI/Alg était spontanée et de nature exothermique sur la base des valeurs négatives d'énergie libre de Gibbs (ΔG) et d'enthalpie (ΔH). Par contre, dans le processus d'adsorption du BM par CA/Alg/PANI et BSW/Alg/PANI les valeurs de ΔH° sont positives signifient un comportement endothermique.

Conclusion générale

Les propriétés d'adsorption à l'équilibre des poudres BSW, CA et leur billes composites ont été analysées en construisant les isothermes d'adsorption du BM. Pour les poudres les résultats ont montré que le modèle d'isotherme de Langmuir s'est avéré mieux adapté aux données d'adsorption à l'équilibre du BSW, avec une capacité d'adsorption monocouche maximale de 346,1 mg/g. et le modèle de Freundlich est mieux adapté pour représenter les données d'équilibre sur CA, Avec une capacité d'adsorption maximale de 274.34mg/g. Pour les billes composites, le modèle Sips était le plus approprié pour l'interprétation des données d'équilibre des billes composites de CA/Alg, BSW/Alg, BSW/PANI/Alg et CA/PANI/Alg. La capacité d'élimination du BM est de 673.06 et 668,98 (mg/g) a été atteinte pour les billes de CA/Alg et le CA/PANI/Alg, respectivement, et de 779.65 et 744.61mg/g pour les billes de BSW/Alg et le BSW/PANI/Alg, respectivement à 20°C. L'analyse des données des isothermes de CA/Alg/PANI et BSW/Alg/PANI a démontré que le modèle de Langmuir offrait l'ajustement le plus précis, corroborant l'adsorption monocouche caractérisée par une capacité maximale remarquable de 775.6 et 615.74 mg/g. En outre, L'énergie libre moyenne d'adsorption (E) estimée par le modèle D-R pour tous les échantillants est inférieure du seuil de 8 kJ/mol qui apportent que le processus d'adsorption serait dominé par la physisorption.

La comparaison des isothermes des billes composites avec celles obtenues avec les poudres non encapsulées montre que le BM s'adsorbe plus fortement par les billes composites parce que les matériaux composites ont été considérés comme l'une des meilleures alternatives pour augmenter le potentiel d'adsorption.

Nous avons réussi à régénérer les billes chargées en BM par un traitement en milieu acide qui s'avère efficace par 4 cycles d'adsorption/désorption. L'affinité des matériaux poudres (BSW, CA) et leurs billes composites vis-à-vis du BM provient à la présence des groupes carboxyle (-COOH), d'hydroxyle (-OH), groupes amine (-NH₂) et des cycles aromatiques présentent dans les structures des adsorbants. Le processus d'adsorption semble être régi par les interactions électrostatiques, les forces de van der Waals, la liaison hydrogène interactions et de dispersion π - π des cycles aromatiques. De même la modélisation par simulation dynamique moléculaire (MDS) élucide des interactions moléculaires complexes qui régissent l'adsorption du MB sur les billes composites. Ces interactions englobent les forces électrostatiques, les forces de van der Waals, ainsi que les interactions de liaison hydrogène. Ces observations établissent de manière décisive le potentiel d'adsorption exceptionnel et l'efficacité des billes composites dans le contexte de l'élimination du MB.

Conclusion générale

Les résultats obtenus de ce travail de thèse nous semblent satisfaisants puisque nous avons préparé de nouveaux matériaux composites dont des propriétés d'adsorption importantes pour l'adsorption du bleu de méthylène. De plus, la possibilité de réutiliser ces composites les rend économiques. Nous envisagerons, sur la base de ces résultats, d'élargir ces travaux de recherche à d'autres applications à savoir :

→ L'adsorption des colorants anioniques et d'autres composés organiques et minéraux.

Résumé : Dans ce travail, huit types d'adsorbants ont été préparés : les déchets des graines de cumin noir (black cumin seed waste (BSW)), le charbon actif (CA) préparé par activation chimique avec H_3PO_4 des graines de *Crataegus azarolus* L, Le BSW encapsulé dans l'alginate de calcium (BSW/Alg), le CA encapsulé dans l'alginate de calcium (CA/Alg), le composite du BSW recouvert de polyaniline puis encapsulé dans l'alginate de calcium (BSW/PANI/Alg), le composite du CA recouvert du polyaniline puis encapsulé dans l'alginate de calcium (CA/PANI/Alg), le composite du BSW encapsulé dans l'alginate de calcium puis recouvertes par le polyaniline (BSW/Alg/PANI) et le CA encapsulé dans l'alginate de calcium puis recouverte par le polyaniline (CA/Alg/PANI). Ces adsorbants ont été caractérisés à l'aide de techniques BET, IRTF, ATG et MEB pour déterminer leurs propriétés physiques et chimiques. Les adsorbants ont été soumis à divers tests pour l'élimination du BM dans différentes conditions influentes, telles que le temps de contact, la température, le pH, la concentration initiale du BM, la concentration de sel et la dose d'adsorbant. L'adsorption du BM par les différents matériaux augmente avec le temps de contact, la concentration initiale en BM et diminue avec la température et la force ionique. Les composites ont montré une efficacité d'adsorption plus élevée que les matériaux poudre étudié. Les billes présentent une grande stabilité d'adsorption dans large gamme du pH. En plus, après quatre cycles de régénération les billes composites ont démontré un excellent recyclage pour l'élimination du BM avec une grande efficacité. En outre, les simulations de dynamique moléculaire (MDS) de l'énergie d'adsorption ont mis en évidence la nature physiquement spontanée du processus, impliquant diverses interactions faibles, y compris les forces de van der Waals, les interactions intermoléculaires, les liaisons hydrogènes et les interactions π - π . Par conséquent, les billes composites préparés sont considérées comme adsorbants économique et écologique pour l'adsorption du BM.

Mots-clés : Composite, grains noirs, charbon actif, polyaniline, alginate, adsorption, bleu de méthylène.

Abstract : In this study, eight types of adsorbent were prepared: black cumin seed waste (BSW), activated carbon (AC) prepared by chemical activation with H_3PO_4 of *Crataegus azarolus* L seeds, BSW encapsulated in calcium alginate (BSW/Alg), AC encapsulated in calcium alginate (AC/Alg), composite of BSW coated with polyaniline then encapsulated in calcium alginate (BSW/PANI/Alg), CA composite coated with polyaniline then encapsulated in calcium alginate (CA/PANI/Alg), BSW composite encapsulated in calcium alginate then coated with polyaniline (BSW/Alg/PANI) and CA encapsulated in calcium alginate then coated with polyaniline (CA/Alg/PANI). These adsorbents were characterized using BET, FTIR, ATG and SEM techniques to determine their physical and chemical properties. The adsorbents were subjected to various tests for BM removal under different influential conditions, such as contact time, temperature, pH, initial BM concentration, salt concentration and adsorbent dose. MB adsorption by the different materials increased with contact time and initial MB concentration, and decreased with temperature and ionic strength. The composites showed a higher adsorption efficiency than the powder materials studied. The beads showed high adsorption stability over a wide pH range. In addition, after four regeneration cycles the composite beads demonstrated excellent recycling for BM removal with high efficiency. Furthermore, molecular dynamics (MDS) simulations of the adsorption energy highlighted the physically spontaneous nature of the process, involving various weak interactions, including van der Waals forces, intermolecular interactions, hydrogen bonding and π - π interactions. Consequently, the composite beads prepared are considered economical and environmentally friendly adsorbents for MB adsorption.

Keywords: Composite, black grains, activated carbon, polyaniline, alginate, adsorption, methylene blue.

الملخص: في هذا العمل ، تم تحضير ثمانية أنواع من الممتزات : نفايات بذور الكمون الأسود (BSW) ، الكربون المنشط (CA) المحضر عن طريق التنشيط الكيميائي ب H_3PO_4 من بذور الزعرور ، BSW المغلفة في ألجينات الكالسيوم (BSW/Alg) ، CA المغلف في ألجينات الكالسيوم (CA/Alg) ، مركب BSW المغلف بالبولي أنيلين ثم المغلف بألجينات الكالسيوم (BSW/PANI/Alg) ، مركب CA المطلي بالبوليانيلين ثم المغلف في ألجينات الكالسيوم (CA/PANI/Alg) ، مركب BSW المغلف في ألجينات الكالسيوم ثم المغلف بالبولي أنيلين (BSW/Alg/PANI) و CA المغلف في ألجينات الكالسيوم ثم المغلف بالبوليانيلين (CA/Alg/PANI). تم تمييز هذه الممتزات باستخدام تقنيات BET و FTIR و MEB لتحديد خصائصها الفيزيائية والكيميائية. خضعت الممتزات لاختبارات مختلفة لإزالة أزرق الميثيل (BM) في ظل ظروف مؤثرة مختلفة ، مثل وقت التلامس ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة وتركيز BM الأولي وتركيز الملح وكتلة الممتز. يزداد امتزاز BM بواسطة المواد المختلفة مع وقت التلامس ، وتركيز BM الأولي وينخفض مع درجة الحرارة والقوة الأيونية. أظهرت المركبات كفاءة امتزاز أعلى من مواد المسحوق المدروسة. تظهر الحبيبات ثباتا عاليا في امتصاص واسع النطاق من الأس الهيدروجيني. بالإضافة إلى ذلك ، بعد أربع دورات تجديد ، أظهرت الحرزات المركبة إعادة تدوير ممتازة لإزالة BM بكفاءة عالية. بالإضافة إلى ذلك ، سلطت محاكاة الديناميات الجزيئية (MDS) لطاقة الامتزاز الضوء على الطبيعة التلقائية الفيزيائية للعملية ، والتي تنطوي على تفاعلات ضعيفة مختلفة ، بما في ذلك قوى فان دير فال ، والتفاعلات بين الجزيئات ، والترابط الهيدروجيني ، والتفاعلات π - π . لذلك ، تعتبر الحرز المركب المحضر مواد ماصة اقتصادية وصديقة للبيئة للامتزاز BM.

الكلمات المفتاحية: مركب ، حبيبات سوداء ، كربون منشط ، بولي أنيلين ، ألجينات ، امتزاز ، أزرق ميثيلين.