

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département Génie de l'environnement

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par

- **BENKHELIFA CHAKIRA**
- **TRIRAT CHOUROUK**

Intitulé

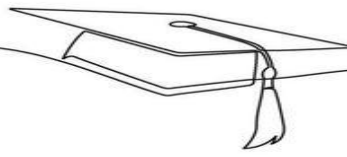
*Préparation d'un bio-composite à base des nanoparticules magnétiques, application
à l'élimination d'un colorant cationique d'une solution aqueuse.*

Soutenu le : 30-06-2025

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>Mme H.FAID</i>	<i>MCA</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mme N. DJEBRI</i>	<i>MCB</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mme S.BEKRI</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2024/2025



Dédicace :

À ma famille,

À mes parents, dont l'amour, la patience et le soutien indéfectible ont été ma plus grande force. Merci de m'avoir toujours cru capable, même quand moi je doutais.

À mon frère Riadh, et à mes sœurs Fatima et Aya,

Votre présence, vos encouragements et vos mots simples mais précieux m'ont portée plus que vous ne l'imaginez. Merci d'avoir été là, chaque jour, à votre manière.

À mes amies Chourouk, Ikram et Samah,

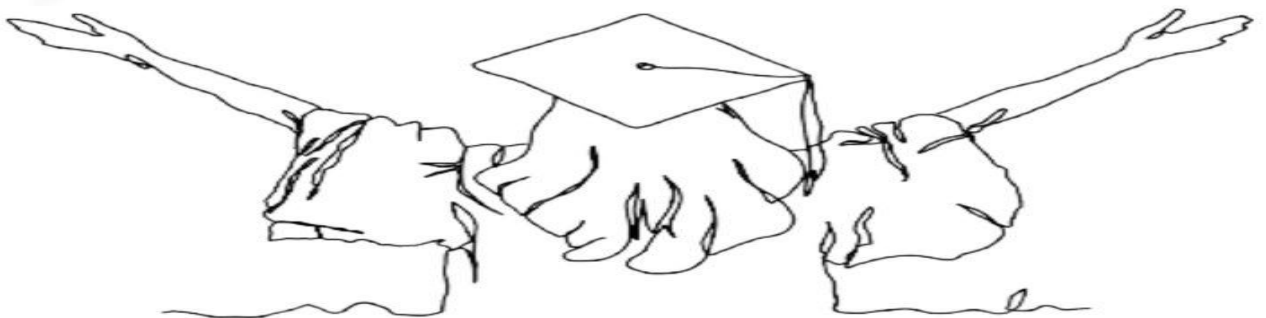
Merci pour votre écoute sincère, votre bienveillance sans limite, et ces instants de légèreté qui ont illuminé mes journées les plus sombres. Votre amitié m'est précieuse, aujourd'hui plus que jamais.

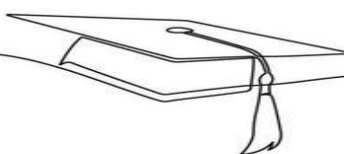
À Mme Djebri,

Merci pour votre accompagnement attentif, vos conseils éclairés et votre disponibilité tout au long de ce travail. Votre encadrement a été essentiel dans la réalisation de ce mémoire, et j'en suis profondément reconnaissante.

Ce mémoire est le fruit de mes efforts, mais aussi d'un entourage exceptionnel. Je vous le dédie de tout cœur.

Chakira





Dédicace :

Avant tout, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Allah pour m'avoir donné la volonté, la force et la santé nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je dédie ce travail à :

Mon cher père, qui me motive et m'encourage toujours à aller plus loin pour réaliser tous mes rêves,

•Merci pour ton aide et ton amour inconditionnels.

Ma mère bien-aimée, source d'affection et d'amour,

•Merci pour tes sacrifices incessants et pour avoir fait de moi une personne spéciale.

Ma chère sœur et mes chers frères,

•Merci d'être une famille si serviable et si aimante, et pour l'amour, les encouragements et le soutien inconditionnels que vous m'apportez.

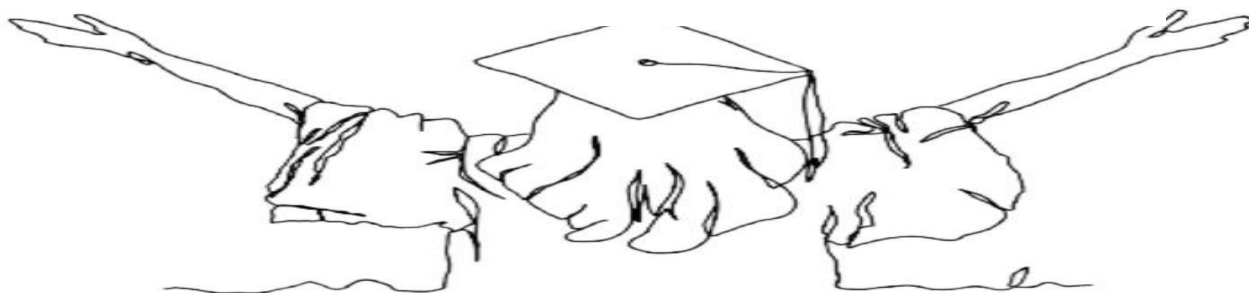
Ma meilleure amie et partenaire Chakira, mes chers IKRAM et SAMAH,

•Un merci spécial pour votre soutien et vos efforts dans la réalisation de ce travail.

Ma superviseure, Mme Djebri .N

•Merci pour vos précieux conseils et pour votre soutien continu, sincère et encourageant tout au long du développement de ce travail.

« À tous ceux qui croient en moi et me souhaitent du succès. »



Remerciement :

My success is only by Allah

وما توفيقي إلا بالله

- ❖ *Nous tenons tout d'abord à exprimer notre sincère gratitude à notre directrice de thèse, Madame djebri, pour ses conseils avisés, son soutien constant, sa motivation et la confiance qu'elle nous a accordée tout au long de cette recherche. Nous la remercions chaleureusement pour ses commentaires pertinents et son expertise, qui ont grandement contribué à l'orientation de notre travail. Nous avons eu la chance d'évoluer sous sa supervision bienveillante.*
- ❖ *Nous exprimons également notre profonde reconnaissance aux ingénieurs des laboratoires 5, 14 et 15, qui ont généreusement consacré de leur temps et mis à disposition des données précieuses pour cette étude. Leur coopération a été essentielle à la réalisation de cette recherche.*
- ❖ *Nos remerciements s'adressent aussi à Madame Bekri, examinatrice, ainsi qu'à Madame Faid, présidente du jury, pour le temps et l'attention qu'elles ont consacrés à l'évaluation de notre travail.*
- ❖ *J'adresse de sincères remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation du primaire jusqu'au cycle universitaire.*
- ❖ *Enfin, nous remercions sincèrement toutes les personnes qui nous ont soutenus, même par un simple mot d'encouragement, et qui nous ont prodigué des conseils utiles ayant facilité l'aboutissement de cette recherche.*

Résumé :

Ce travail présente la conception d'un bio-composite magnétique à base d'argile naturelle, d'alginate de sodium et de nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4), destiné à l'élimination des colorants organiques dans l'eau. L'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres : le pH, le temps de contact, la concentration initiale, et la température. Les résultats cinétiques suivent le modèle du pseudo-second ordre, tandis que les données d'équilibre sont bien décrites par les isothermes de Langmuir et Freundlich. L'intégration des nanoparticules magnétiques améliore l'efficacité d'adsorption et permet une récupération facile du matériau par champ magnétique. Par ailleurs, le bio-composite AAr-Fe a démontré une bonne stabilité et capacité de régénération sur plusieurs cycles d'utilisation, confirmant son potentiel comme solution écologique, efficace et réutilisable pour le traitement des eaux contaminées.

Mots-clés : adsorption ; biocomposite ; bleu de méthylène ; nanoparticules magnétiques, régénération.

Abstract :

This work presents the development of a magnetic bio-composite made from natural clay, sodium alginate, and magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles for the removal of organic dyes from water. Methylene blue adsorption was studied under various parameters including pH, contact time, initial concentration, and temperature. Kinetic data followed the pseudo-second-order model, while adsorption equilibrium was well described by the Langmuir and Freundlich isotherm. The incorporation of magnetic nanoparticles enhanced the adsorption efficiency and enabled easy recovery using a magnetic field. Additionally, the AAr-Fe bio-composite showed good regeneration ability over multiple cycles, confirming its potential as an eco-friendly, efficient, and reusable material for wastewater treatment.

Keywords : adsorption, bicomposite, methylene blue, magnetic nanoparticles, regeneration.

المخلص :

يعرض هذا العمل تطوير مركب حيوي مغناطيسي مكوّن من طين طبيعي، ألجينات الصوديوم، وجسيمات نانوية لإزالة الأصباغ العضوية من المياه. تم دراسة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق تحت (Fe_3O_4) مغناطيسية من الماغنتايت عدة ظروف مثل الرقم الهيدروجيني، زمن التماس، التركيز الابتدائي، ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج أن بيانات الامتزاز تتبع نموذج الحركة من المرتبة الثانية، وأن توازن الامتزاز يطابق نموذج لانغموير و فراندليش . ساهمت الجسيمات AAr-Fe المغناطيسية في تحسين الكفاءة وسهّلت استرجاع المادة بواسطة مجال مغناطيسي. كما أظهر المركب الحيوي قدرة جيدة على التجديد عبر عدة دورات استخدام، مما يؤكد أنه مادة واعدة وصديقة للبيئة لمعالجة المياه الملوثة.

كلمات مفتاحية: امتزاز، مركب حيوي، الميثيل الأزرق، الجسيمات النانوية المغناطيسية، التجديد.

Sommaire:

Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique:

I.1	Introduction : -----	4
I.2	Traitement des eaux : -----	4
I.3	Généralités sur l'adsorption : -----	6
I.3.1	Définition de l'adsorption : -----	6
I.3.2	Types d'adsorption : -----	7
I.3.3	Mécanisme d'adsorption : -----	8
I.3.4	Isothermes d'adsorption : -----	9
I.3.5	Types des isothermes d'adsorption selon GILES : -----	9
I.3.6	Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC : -----	11
I.3.7	Facteurs influençant l'adsorption : -----	12
I.4	Les adsorbants : -----	14
I.4.1	Définition d'un adsorbant : -----	14
I.4.2	Différents Types d'adsorbants : -----	14
I.5	Conclusion : -----	21

Chapitre II : Matériels et méthodes :

II.1	Introduction : -----	Erreur ! Signet non défini.
II.2	Matériels et produits utilisés : -----	Erreur ! Signet non défini.
II.3	Préparation des adsorbants utilisés : -----	Erreur ! Signet non défini.
II.3.1	Purification de l'argile (Ar): -----	Erreur ! Signet non défini.
II.3.2	Préparation des billes d'alginate (Alg) : -----	Erreur ! Signet non défini.
II.3.3	Préparation de bio composite alginate/argile (AAr): -----	Erreur ! Signet non défini.
II.3.4	Préparation de bio composite alginate/argile/nanoparticules magnétiques (AAr-Fe): Erreur ! Signet non défini.	
II.4	Détermination du point de zéro charge des adsorbants préparés:	Erreur ! Signet non défini.
II.5	Teneur en humidité du biocomposite (AAr et AAr-Fe): -----	Erreur ! Signet non défini.
II.6	Polluant modèle utilisé Bleu de méthylène (BM): -----	Erreur ! Signet non défini.

- II.7 Méthode d'analyse du polluant spectrophotomètre UV-visible : **Erreur ! Signet non défini.**
- II.8 Etude d'adsorption de BM par les billes composites magnétiques et non magnétiques : **Erreur ! Signet non défini.**
 - II.8.1 Etude de quelques facteurs influençant l'adsorption de BM : **Erreur ! Signet non défini.**
 - II.8.2 Cinétique d'adsorption : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
 - II.8.3 Isotherme adsorption : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
 - II.8.4 Paramètres thermodynamiques : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
 - II.8.5 Régénération : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
- II.9 Conclusion : ----- **Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre III : résultats et discussion :

- III.1 Introduction : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
- III.2 Point de zéro charge des adsorbants **pH_z** : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
- III.3 Adsorption de bleu de méthylène : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
 - III.3.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène : - **Erreur ! Signet non défini.**
 - III.3.2 Le choix de meilleur adsorbant : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
- III.4 Effet de pH : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
- III.5 Cinétique d'adsorption de BM sur AAr et AAr-Fe : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
 - III.5.1 Effet de temps de contact et de la concentration initial du BM : **Erreur ! Signet non défini.**
 - III.5.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
- III.6 Isotherme d'adsorption de BM sur AAr et AAr-Fe : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
 - III.6.1 Modélisation par les deux modèles Langmuir, Freundlich : **Erreur ! Signet non défini.**
- III.7 Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques : **Erreur ! Signet non défini.**
 - III.7.1. Effet de température : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
 - III.7.2 Paramètres thermodynamiques : ----- **Erreur ! Signet non défini.**
- III.8 Etude de régénération : ----- **Erreur ! Signet non défini.**

Conclusion générale
Références

Liste des figures :

Figure I.1 : Représentation schématique de phénomène d'adsorption [8]	6
Figure I.2 : Les types d'adsorption [9].	7
Figure I.3: Schéma du mécanisme d'adsorption	9
Figure I.4: Allures des isothermes d'adsorption selon Giles	10
Figure I.5: Classification des isothermes d'adsorption [23].	11
Figure I.6: structure des argiles.	15
Figure I.7 : présentation d'une structure d'alginate	18
Figure I.8 : Schéma illustratif d'un matériau composite [42].	20
Figure II.1: Préparation des billes d'alginate (Alg).	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.2: préparation des bio composites alginate/argile (AA).	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.3: Protocole de synthèse de biocomposite AA-Fe .	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.4 : Le bio composite AA-Fe .	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.5 : détermination de pH_{pzc} .	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.6: Spectrophotomètre UV visible de chimique en solution	Figure II.7: Dosage d'une espèce chimique en solution Erreur ! Signet non défini.
Figure III.1 : pH au point de zéro charge des matériaux préparés (Ar, A, AAr et AAr-Fe).	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.2: Spectre UV-visible (gauche) et droite d'étalonnage (droite) du bleu de méthylène à 664 nm.	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.3: Diagramme en barres de R% en fonction d'adsorbant.	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.4: Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du pH initial de la solution sur AAr et AAr-Fe .	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.5: Effet du temps de contact et de la concentration initiale du t BM sur le biocomposite AAr(a) et AAr-Fe (b) .	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.6a : Représentation du modèle cinétique, pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM sur AAr-Fe et AAr	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.6b: Représentation du modèle cinétique, pseudo-seconde ordre pour l'adsorption de BM sur Aar et Aar-Fe	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption du BM par AAr et AAr-Fe .	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.8: Modélisation des isothermes d'adsorption du BM par AAr et AAr-Fe .	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.9: Effet de la température pour l'adsorption du BM par AAr-Fe et AAr .	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.10: Représentation graphique de l'équation de Van't Hoff.	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.11 : histogramme en barres de % Adsorption du BM en fonction de nombre de cycle de régénération d' AAr - Fe .	Erreur ! Signet non défini.

Liste des Tableaux :

Tableau I.1: Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	-----8
Tableau I.2: La surface spécifique de quelques minéraux argileux	----- 15
Tableau II.1 : Matériels et produits utilisés	----- Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.2: Composition minéralogique de la bentonite Algérienne	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.3: Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids)	[----- Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.4: Structure et Quelques propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	[----- Erreur ! Signet non défini.
Tableau III.1: pH au point de zéro charge des matériaux préparés (Ar, A, AAr et AAr-Fe).	----- Erreur ! Signet non défini.
Tableau III.2 : Les valeurs de pH _{pzc} déterminées par interpolation linéaire sont les suivantes :	----- Erreur ! Signet non défini.
Tableau III.3: Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM par AAr et AAr-Fe pour les modèles pseudo- premier et pseudo-deuxième ordre.	----- Erreur ! Signet non défini.
Tableau III.4 : Valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich de l'adsorption du BM sur les deux biocomposites AAr et AAr-Fe.	----- Erreur ! Signet non défini.
Tableau III.5 : Comparaison de plusieurs capacité d'adsorption de BM dans la littérature .	----- Erreur ! Signet non défini.
Tableau III.6: Paramètres thermodynamique de l'adsorption de BM par AAr et AAr-Fe.	----- Erreur ! Signet non défini.

Liste des abréviations :

POA: procédés d'oxydation avancée

RO:L'osmose inverse

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

g/L : Gramme Par Litre.

J : Joule.

KJ : Kilo Joule.

m : masse d'adsorbant utilisé (g).

mg/L : Milligramme par litre.

Na OH : Hydroxyde de sodium.

nm : nanomètre.

UV-Visible : Ultraviolet.

pH : Potentiel d'hydrogène.

R : Constante des gaz parfaits ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : Température.

Ar: Argile.

A: Alginate.

AAr: Alginate- Argile.

AAr-Fe: Argile -Alginate -Ferrofluide.

BM: Bleu de Méthylène.

HCL: Chlorure d'hydrogène.

PPO: Modèle pseudo -premier ordre.

PSO: Modèle pseudo -second ordre.

K_L : Constante de Langmuir.

K_F : Constante de Freundlich.

K_d : Constante d'équilibre.

C_e : Concentration à l'équilibre.

q_e : Quantité de polluant adsorbé à l'équilibre.

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption.

Introduction générale :

Introduction générale :

L'eau est une ressource indispensable à tout être vivant sur terre (humains, animaux, plantes et microorganismes). L'eau entre dans différents usages, du plus élémentaire comme la consommation ou l'agriculture au plus avancé comme les différentes industries. Sa répartition étant non homogène à la surface du globe, elle représente à la fois un enjeu politique, économique et stratégique. Lors de son utilisation dans les différentes industries ou lors de son utilisation domestique, ses rejets ne sont pas contrôlés [1].

Au cours des dernières décennies, la pollution des ressources en eau est devenue l'un des enjeux environnementaux majeurs à l'échelle mondiale. L'industrialisation croissante, l'utilisation intensive des produits chimiques, dans l'industrie textile, alimentaire et cosmétique, ainsi que la mauvaise gestion des déchets liquides ont entraîné la contamination progressive des milieux aquatiques par divers polluants organiques et inorganiques. Face à cette problématique, il devient urgent de développer des méthodes efficaces, durables et peu coûteuses pour traiter les eaux contaminées.

Les techniques traditionnelles de traitement des eaux, telles que la filtration, la décantation, et l'adsorption à base de charbon actif, ont montré des limites dans le traitement efficace de ces polluants, notamment à cause de leur grande diversité, de leur faible concentration dans les eaux et de leur persistance. Par conséquent, il est crucial de développer des matériaux innovants capables de traiter efficacement ces polluants.

Dans cette optique, les matériaux composites à base de biopolymères renforcés par des nanoparticules magnétiques suscitent un intérêt croissant. Ces biocomposites présentent des propriétés physiques et chimiques intéressantes, notamment une bonne stabilité, une grande capacité d'adsorption, ainsi qu'une récupération facile grâce aux propriétés magnétiques des adsorbants. Il existe beaucoup des matériaux solides qui peuvent être utilisés pour la décoloration des eaux ; parmi ces matériaux qui sera au centre de notre étude, l'argile, l'alginate de sodium et le ferrofluide.

Notre travail a pour but la conception d'un matériau composite magnétique à base d'alginate, de nanoparticules de maghémite, et d'argile, dans le traitement d'une eau polluée par un colorant cationique, qui est le bleu de méthylène, par un procédé d'adsorption en batch (discontinue), et de comparer nos résultats avec celles de la littérature. Ce travail s'articule autour de trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à la partie bibliographique, introduite toutes les notions et les définitions sur le traitement des eaux, l'adsorption et ses types, les adsorbants couramment utilisés dans le traitement des eaux, principalement ceux qui ont été utilisés dans ce travail. Enfin les résultats de quelques travaux sur l'application des biocomposites magnétiques dans l'adsorption des colorants, principalement le bleu de méthylène, seront discutés.
- ✓ Le deuxième chapitre traite l'ensemble des méthodes expérimentales et des différentes techniques analytiques adoptées ainsi que du matériel utilisé pour l'élaboration de ce travail.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions sur l'élimination de bleu de méthylène par le procédé d'adsorption et l'influence des différents paramètres, l'étude thermodynamique ainsi que la régénération du biocomposite préparé.

Enfin, nous terminons par une conclusion portant les principaux résultats et les perspectives à donner à ce travail.

Chapitre I: Etude bibliographique



I.1 Introduction :

Généralement, l'eau souterraine est naturellement propre à la consommation. Au fil de son trajet, elle se charge en divers éléments tels que sels minéraux, oligo-éléments, argiles, matières organiques, produits chimiques, gaz, bactéries, polluants présents sous forme de suspension ou en solution. Certains de ces éléments sont nécessaires au bon fonctionnement du corps humain, tandis que d'autres sont des impuretés à éliminer. Les eaux de surface en contiennent beaucoup [2], ce qui implique la nécessité d'opérer un traitement de l'eau.

I.2 Traitement des eaux :

Les polluants dans les solutions aqueuses représentent une menace majeure pour l'environnement et la santé humaine. Ces polluants peuvent provenir de diverses sources, notamment les activités industrielles, agricoles, domestiques et les rejets de déchets. Parmi les principaux types de polluants présents dans l'eau sont :

- Les métaux lourds : Les métaux lourds tels que le plomb (Pb^{2+}), le mercure (Hg^{2+}), le cadmium (Cd^{2+}), le cuivre (Cu^{2+}), l'arsenic (As), et le chrome (Cr).
- Les colorants industriels et produits chimiques organiques : Les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile, alimentaire et cosmétique.
- Les produits pharmaceutiques et autres contaminants émergents : Les médicaments, les produits cosmétiques et autres produits chimiques.
- Les micropolluants et nano polluants : De plus en plus de recherches montrent la présence de nanoparticules et de substances nanométriques dans les milieux aquatiques [3].

Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux, comme la décantation, la filtration ou encore l'utilisation du charbon actif, s'avèrent souvent insuffisantes face à certains polluants, en raison de leur grande variété, de leur présence à des concentrations très faibles et de leur caractère tenace dans l'environnement. Il est donc nécessaire d'explorer des méthodes plus avancées pour surmonter ces limites. C'est pourquoi on a recours à des traitements avancés capables de cibler les micropolluants et les substances difficiles à dégrader. Parmi ces procédés:

- **La photocatalyse** : est une technique appartenant aux procédés d'oxydation avancée (POA), basée sur l'activation d'un catalyseur par la lumière afin de décomposer les contaminants présents dans l'eau. Bien que cette méthode se distingue par son efficacité dans l'élimination de micropolluants, elle rencontre encore plusieurs obstacles pour un déploiement à grande échelle. Son principal inconvénient réside dans la consommation énergétique, notamment en cas d'utilisation de sources UV artificielles. Par ailleurs, la récupération du catalyseur, souvent sous forme de nanoparticules, demeure une opération délicate, pouvant induire des pertes de matériau ou une pollution secondaire. Enfin, les performances du procédé peuvent être altérées par divers paramètres comme la faible intensité lumineuse, la turbidité de l'eau ou l'accumulation de dépôts à la surface du catalyseur [4].
- **L'osmose inverse (RO)** une technologie de traitement de l'eau qui repose sur l'utilisation de membranes semi-perméables, permettant de séparer efficacement l'eau pure des impuretés, grâce à l'application d'une pression supérieure à la pression osmotique. Elle est capable d'éliminer une large gamme de contaminants, y compris les sels dissous, ce qui en fait une solution performante pour le dessalement et la purification de l'eau potable. Ce procédé représente aujourd'hui plus de 20 % de la capacité mondiale de dessalement [5]. Néanmoins, malgré son efficacité, l'osmose inverse présente plusieurs inconvénients : une consommation importante d'eau et d'énergie, un besoin fréquent de maintenance (notamment le remplacement des membranes), ainsi qu'une déminéralisation de l'eau pouvant entraîner une perte de certains minéraux essentiels à l'organisme comme le calcium et le magnésium. Enfin, le coût initial d'installation, ainsi que les frais d'entretien à long terme, peuvent représenter un investissement conséquent.
- En complément des méthodes précédemment évoquées, l'adsorption se présente comme une technique particulièrement efficace pour le traitement de certains polluants spécifiques. Grâce à son fort potentiel d'élimination des contaminants à faibles concentrations, cette méthode occupe une place importante dans le domaine de l'épuration de l'eau. Ce point fera l'objet d'un développement plus approfondi dans la section suivante.

I.3 Généralités sur l'adsorption :

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leur concentration [6].

Parmi ces procédés, l'adsorption se distingue comme l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination des substances polluantes, en particulier les composés organiques et inorganiques dissous dans les eaux [7].

Dans cette partie nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer son mécanisme, ses caractéristiques et sa cinétique.

I.3.1 Définition de l'adsorption :

L'adsorption désigne un processus au cours duquel des molécules, appelées adsorbats, s'accumulent à la surface d'un matériau solide ou liquide, connu sous le nom d'adsorbant, sans pénétrer dans sa structure interne. Ce phénomène se produit exclusivement à l'interface entre les phases. Les zones spécifiques où s'opère cette fixation sont appelées sites actifs [8].

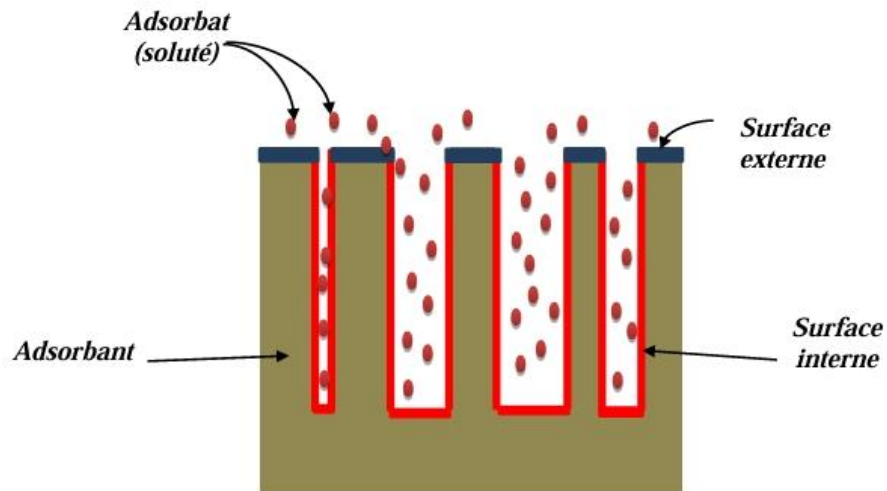


Figure I.1 : Représentation schématique de phénomène d'adsorption [8]

I.3.2 Types d'adsorption :

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption » [9].

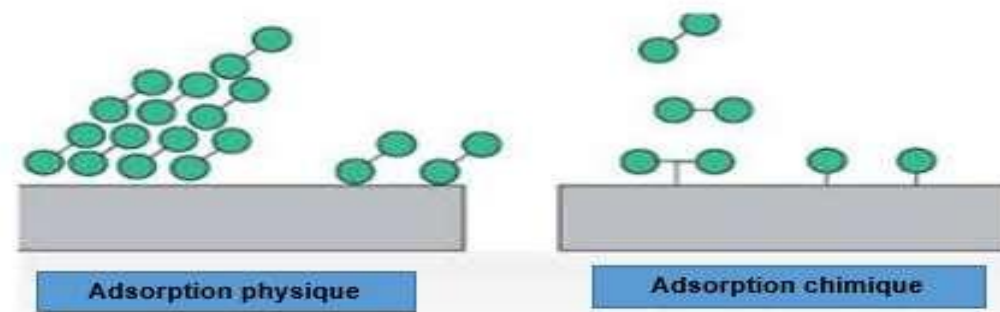


Figure I.2 : Les types d'adsorption [9].

I.3.2.1 Adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [10]. La chaleur associée à la physisorption est relativement faible, généralement inférieure à 20 kcal/mol, ce qui confère à ce processus une cinétique rapide et une réversibilité élevée [11].

I.3.2.2 Adsorption chimique :

La chimisorption est un processus d'adsorption caractérisé par l'établissement de liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce phénomène est généralement irréversible, entraînant une modification structurelle des molécules adsorbées. Contrairement à l'adsorption physique, la chimisorption se limite à la formation d'une monocouche moléculaire sur la surface de l'adsorbant, en raison de la nature spécifique des interactions mises en jeu [12].

La chaleur d'adsorption associée à ce mécanisme est relativement élevée, variant entre 40 et 200 kcal/mol, ce qui traduit la forte intensité des interactions chimiques impliquées [13].

Tableau I.1: Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [14].

<u>Paramètre</u>	<u>Adsorption physique</u>	<u>Adsorption chimique</u>
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	Van der waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse	Plus élevée
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

I.3.3 Mécanisme d'adsorption :

Le processus d'adsorption se déroule généralement en trois étapes successives :

- **Étape 1 :** Transfert de masse externe (ou diffusion externe) Cette première phase correspond au déplacement des molécules de soluté depuis la phase liquide environnante jusqu'à la surface externe des particules adsorbantes .
- **Étape 2 :** Transfert de masse interne (ou diffusion intra-particulaire) Dans cette étape, les molécules pénètrent à l'intérieur des pores de l'adsorbant et diffusent à travers le fluide contenu dans ces pores, se déplaçant de la surface externe des grains vers leur centre .
- **Étape 3 :** Diffusion de surface Dans certains cas, il peut également intervenir un mécanisme supplémentaire où les molécules adsorbées migrent le long des surfaces internes des pores à l'échelle d'une particule d'adsorbant [15].

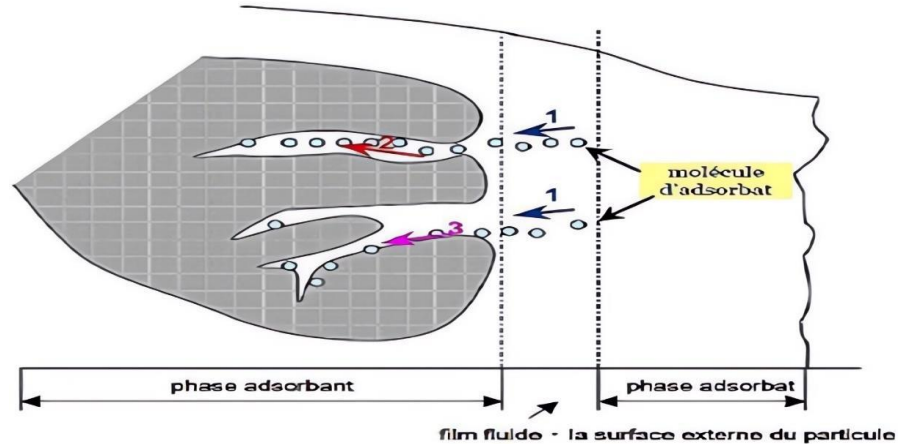


Figure I.3: Schéma du mécanisme d'adsorption : 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans Les pores), 3- diffusion de surface [16].

I.3.4 Isothermes d'adsorption :

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. Dont lesquelles sont obtenues à partir des expériences [17]. Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbant.

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

I.3.5 Types des isothermes d'adsorption selon GILES :

Giles, Smith et Huitson (souvent cités simplement comme *Giles et al.*, 1960) ont proposé une classification empirique des isothermes d'adsorption en solution. Leur objectif était de décrire comment des solutés s'adsorbent à partir de solutions sur des surfaces solides [16].

Ils ont défini **quatre formes principales d'isothermes**, basées sur la forme de la courbe $Q_e = f(C_e)$ (quantité adsorbée à l'équilibre vs concentration à l'équilibre), appelées : **L, S, H, et C**.

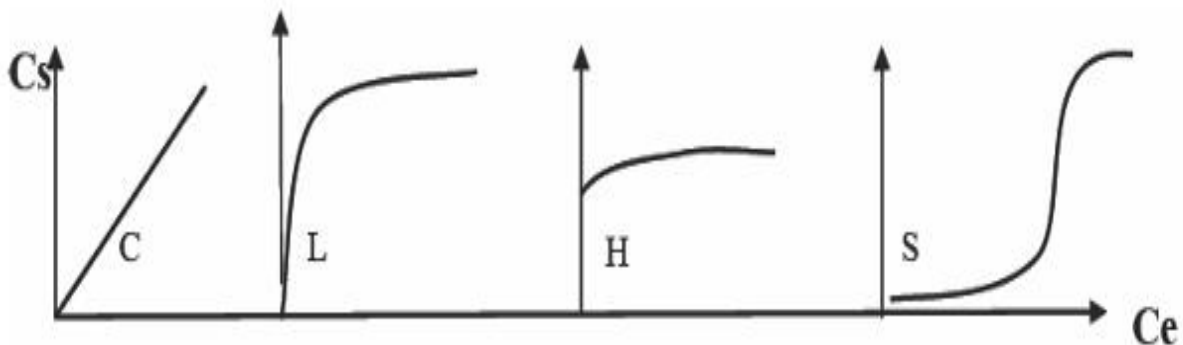


Figure I.4: Allures des isothermes d'adsorption selon Giles [18].

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbé et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [19] :

- La forme de l'isotherme.
- L'existence de paliers sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
- L'orientation des molécules adsorbées.

I.3.5.1 Les isothermes de type L dite de « Langmuir » :

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [19]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [20].

I.3.5.2 Les isothermes de type S dit de « sigmoïdale » :

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [21]. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [22].

I.3.5.3 Les isothermes de types H dit de « haute affinité » :

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique [22].

I.3.5.4 Les isothermes de types C dit de « partition constante » :

Les courbes sont sous forme de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L.kg^{-1}$) elle concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores [20].

I.3.6 Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC :

La classification des isothermes d'adsorption établie par l'IUPAC se base sur la morphologie des courbes qui expriment la relation entre la quantité de substance adsorbée et la pression (ou la concentration) à température constante. Cette typologie permet d'identifier la nature des interactions entre la molécule adsorbée (adsorbat) et le solide support (adsorbant). L'IUPAC distingue 6 types d'isotherme :

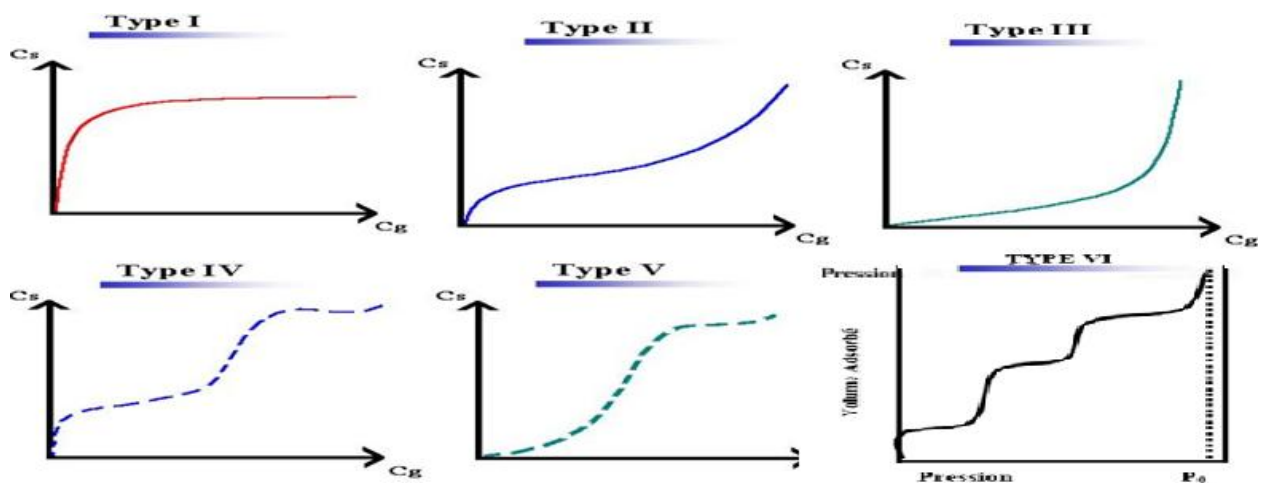


Figure I.5: Classification des isothermes d'adsorption [23].

- Les isothermes de type I se rencontrent généralement avec des adsorbants microporeux, où l'adsorption se fait de manière progressive jusqu'à la saturation des pores, les sites

d'adsorption présentant des caractéristiques énergétiques similaires [24].

- **Les isothermes de type II et III** sont généralement associées à des adsorbants possédant une large distribution de tailles de pores. Elles traduisent une transition progressive de l'adsorption en monocouche vers une adsorption en multicouche, pouvant se prolonger jusqu'à la condensation capillaire dans les pores [24].
- **Les isothermes de type IV** traduisent généralement la formation successive de deux couches d'adsorbat à la surface de l'adsorbant. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface solide sont plus fortes que celles existant entre les molécules adsorbées elles-mêmes. Dans ce contexte, la formation de la seconde couche ne débute qu'une fois la première quasi totalement saturée [24].
- **Les isothermes de type V** reflètent des interactions intramoléculaires dominantes entre les molécules d'adsorbat, tandis que les interactions entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant restent relativement faibles [21]. Ce type d'isotherme met en évidence une adsorption limitée à faible pression, suivie d'une adsorption accrue à des pressions plus élevées, souvent liée à la condensation capillaire dans les pores [16].
- **Les isothermes de type VI** : ce type d'isotherme est typiquement observée avec des adsorbants possédant des sites d'adsorption bien définis, généralement associés à des matériaux à structure homogène et à forte capacité d'adsorption. Il se caractérise par la formation d'une adsorption en plusieurs couches distinctes, se développant sur des sites spécifiques du matériau, aboutissant à une saturation progressive et une transition nette entre les différentes phases d'adsorption.

I.3.7 Facteurs influençant l'adsorption :

I.3.7.1 Paramètres liés à la physico-chimie de la solution:

I.3.7.1.1 pH :

Le pH constitue un paramètre essentiel dans l'étude des phénomènes d'adsorption, car il peut affecter à la fois la structure chimique de l'adsorbant et celle de l'adsorbat, ainsi que le mécanisme d'interaction entre les deux phases [25].

I.3.7.1.2 Température :

La température influence le processus d'adsorption : pour une adsorption physique, généralement exothermique, une diminution de la température favorise l'adsorption, tandis qu'une chimisorption, de nature endothermique, est favorisée par une élévation de la température [26].

I.3.7.2 Paramètres liés à l'adsorbant :

I.3.7.2.1 Surface spécifique :

La surface spécifique d'un matériau solide correspond à la surface totale disponible par unité de masse, généralement exprimée en mètres carrés par gramme (m^2/g). L'efficacité du processus d'adsorption est directement proportionnelle à cette surface spécifique.

La capacité d'adsorption augmente proportionnellement avec la surface spécifique de l'adsorbant. Par ailleurs, la cinétique d'adsorption est fortement influencée par la taille, la forme et la distribution des pores [26].

I.3.7.2.2 Masse de l'adsorbant :

L'augmentation de la masse d'adsorbant en solution améliore la capacité d'adsorption. Toutefois, en raison du coût élevé de ces matériaux, l'optimisation du rapport liquide/solide est essentielle pour assurer un usage économique et efficace [27].

I.3.7.3 Paramètres liés à l'adsorbat :

La nature de l'adsorbat influence significativement le processus d'adsorption. Selon la règle de Lune-Delius

- Une substance moins soluble dans un solvant est généralement mieux adsorbée.
- Un adsorbat polaire montre une affinité accrue pour un milieu ou un adsorbant de polarité similaire. Enfin, les molécules non dissociées sont en général mieux adsorbées que leurs formes ionisées [28].

L'adsorption d'un composé augmente avec sa concentration en solution, bien que cette progression soit généralement lente et non linéaire [29].

I.4 Les adsorbants :

I.4.1 Définition d'un adsorbant :

Un adsorbant est un matériau solide caractérisé par une structure microporeuse, lui conférant une surface spécifique élevée favorisant l'adsorption des molécules en solution. Ces matériaux peuvent être classés en deux catégories principales : les adsorbants organiques, d'origine végétale ou animale, et les adsorbants minéraux.

Afin d'optimiser leur performance, certains adsorbants subissent un traitement d'activation visant à augmenter leur porosité et à améliorer leurs propriétés adsorbantes[30].

I.4.2 Différents Types d'adsorbants :

I.4.2.1 Adsorbants argileux :

I.4.2.1.1 Définition :

Un adsorbant argileux désigne un matériau élaboré à partir **d'argile**, dont l'origine remonte à la dégradation de roches siliceuses. Ce processus implique d'abord une désagrégation physique et mécanique, suivie d'une altération chimique. Les minéraux argileux appartiennent à la classe des phyllosilicates, caractérisés par une structure en feuillets bidimensionnels étendus. Ces structures sont constituées de couches composées de tétraèdres de silice (SiO_4) associés à des octaèdres d'oxydes métalliques, selon une organisation cristalline de type 1:1 ou 2:1 [31].

I.4.2.1.2 Structure des argiles [32] :

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés, présentant une structure cristalline complexe. La description qui suit vise à exposer l'organisation fondamentale ainsi que la texture caractéristique de ces minéraux. Cette structure s'articule autour de plusieurs niveaux hiérarchiques [1] :

- Les couches,
- Les feuillets,
- Les particules élémentaires,
- Les cristallites.

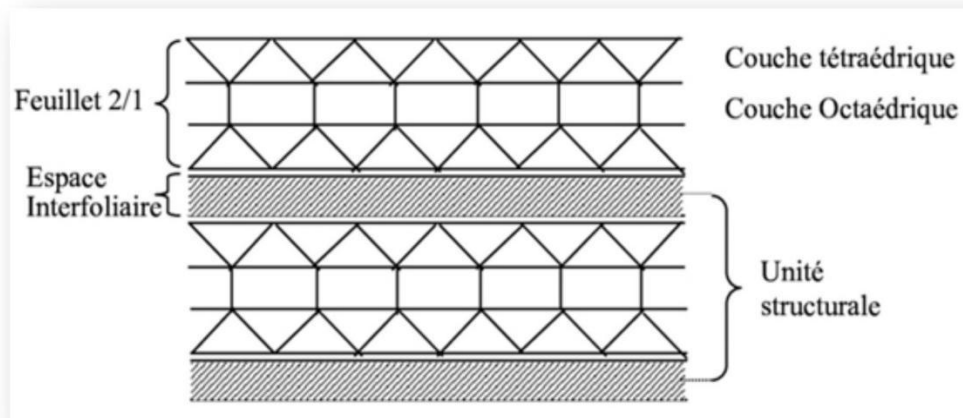


Figure I.6: structure des argiles.

I.4.2.2 Surface spécifique des argiles :

Les argiles sont couramment utilisées comme matériaux adsorbants en raison de leur surface spécifique élevée [33]. Cette surface spécifique correspond à la somme de deux composantes : une surface externe située entre les particules et une surface interne localisée dans les interstices interfoliaires. Elle est généralement exprimée en mètres carrés par gramme d'argile (m^2/g). Une surface spécifique plus importante est généralement corrélée à un pouvoir de gonflement accru, ce qui confère à l'argile un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique constitue ainsi un paramètre fondamental dans la caractérisation fine des argiles. En effet, plus la granulométrie du matériau est réduite, plus sa surface spécifique tend à augmenter [16]. Les valeurs typiques des surfaces spécifiques pour différentes classes d'argiles sont présentées dans le tableau ci-après :

Tableau I.2: La surface spécifique de quelques minéraux argileux [34].

Les minéraux argileux	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175

Imectites	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	--	100-175	100-175

I.4.2.3 Adsorbant magnétique :

Dans le cadre de la recherche de solutions efficaces pour l'élimination des polluants, en particulier par le procédé d'adsorption, l'utilisation de matériaux magnétiques suscite un intérêt croissant. Ces matériaux présentent l'avantage majeur de pouvoir être facilement séparés des milieux traités grâce à l'application d'un champ magnétique, facilitant ainsi leur récupération et leur réutilisation. Parmi eux, les ferrofluides occupent une place particulière en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques, telles que leur stabilité colloïdale et leur forte réponse au champ magnétique [35].

I.4.2.3.1 Définition de ferrofluide [31]:

Le ferrofluide est une suspension colloïdale constituée de nanoparticules magnétiques uniformément dispersées dans un liquide porteur. La réponse magnétique de ce matériau résulte des interactions entre les nanoparticules et les molécules du solvant, permettant à l'ensemble du fluide de présenter un comportement magnétique homogène. Grâce à cette propriété, il peut se déplacer sous l'effet d'un champ magnétique sans subir de séparation de phase, ce qui le classe parmi les matériaux dits « intelligents ».

L'utilisation efficace des ferrofluides repose essentiellement sur leur stabilité colloïdale, laquelle dépend de l'équilibre entre les forces d'attraction (telles que les interactions de Van der Waals et les forces dipolaires magnétiques) et les mécanismes de répulsion interparticulaire. En fonction de la polarité du solvant utilisé, les ferrofluides peuvent être classés en deux grandes catégories :

- **Ferrofluides surfactés** : élaborés dans des solvants non polaires (comme les huiles ou certains solvants organiques), leur stabilité est assurée par des répulsions stériques. Celles-ci résultent de la présence de molécules tensioactives ou de polymères adsorbés à

la surface des nanoparticules et compatibles avec le milieu organique.

- **Ferrofluides ioniques** : formulés dans des solvants polaires, principalement l'eau, leur stabilité provient de répulsions électrostatiques entre les particules chargées. Cette charge superficielle est généralement due à l'ionisation des groupements hydroxyles présents à la surface des nanoparticules en milieu aqueux, ou à l'adsorption de molécules organiques ionisables sur leur surface [36].

I.4.2.4 Les biopolymères [31]:

Les hydro colloïdes sont des polymères d'origine naturelle (végétale, animale, microbienne) ou synthétique, reconnus pour leurs propriétés d'épaississement et de gélification des milieux aqueux, ce qui justifie leur large utilisation dans l'industrie agroalimentaire. Parmi eux, les polysaccharides, constitués d'unités mono saccharidiques reliées par des liaisons glycosidiques (C–O–C), présentent des structures linéaires ou ramifiées. Dans le cadre de ce travail, l'alginate, un polysaccharide linéaire extrait d'algues brunes, a été retenu en raison de ses caractéristiques physico-chimiques particulièrement adaptées à l'encapsulation. Il possède la capacité de former des gels en présence d'ions divalents, notamment le calcium, via un mécanisme de réticulation ion tropique. Cette propriété en fait un matériau de choix pour des applications variées, telles que la formulation, la libération contrôlée et l'immobilisation de composés actifs, notamment dans les domaines biomédical et environnemental.

I.4.2.4.1 Alginate :

L'alginate a été découvert par le chimiste britannique E.C. Stanford par extraction d'acide alginique à partir d'algues brunes avec du carbonate de sodium. L'alginate est un polysaccharide naturel largement disponible, principalement présent en tant que composant structural des algues brunes marines (Phaeophyceae), répandues le long des littoraux à l'échelle mondiale. En plus de son origine algale, ce biopolymère peut également être retrouvé dans la matrice capsulaire de certaines bactéries ou être obtenu par voie de fermentation microbiologique [37].

I.4.2.4.2 Structure d'alginate :

Les alginates sont des copolymères linéaires constitués de deux types de monomères : l' α -L-

guluronate (G) et le β -D-mannuronate (M), reliés respectivement par des liaisons glycosidiques α -(-4) et β -(1-4). Ces unités, de masse molaire identique ($194 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), s'organisent en séquences répétitives formant des blocs structuraux spécifiques : des régions homogènes riches en M (blocs M) ou en G (blocs G), ainsi que des zones mixtes M-G (blocs MG). Cette organisation confère aux chaînes d'alginate leurs propriétés physico-chimiques particulières, caractéristiques des copolymères à blocs [37].

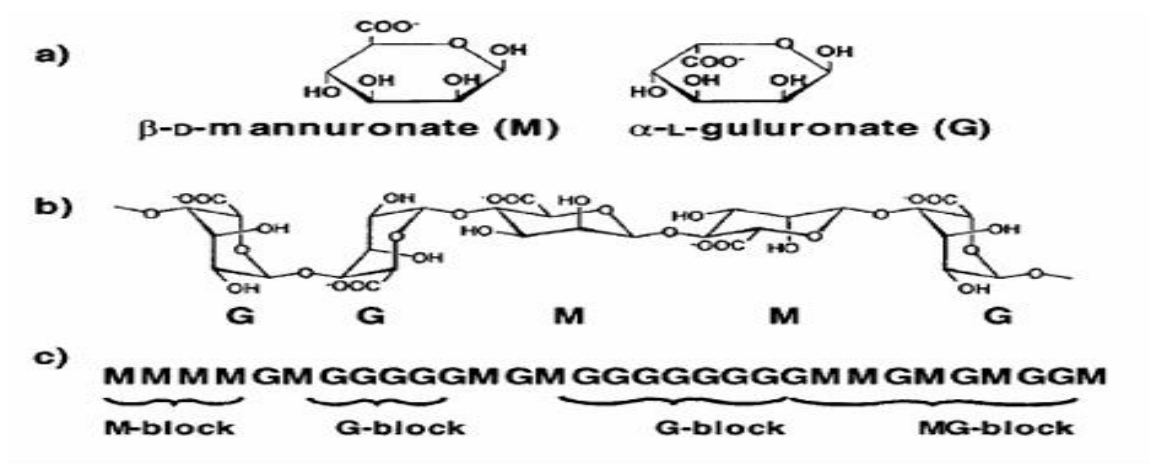


Figure I.7 : présentation d'une structure d'alginate, (a) monomères mannuronate M et guluronate G ; (b) conformation des chaînes ; (c) exemple d'enchaînement des blocs M, blocs G et blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate [38].

I.4.2.5 Adsorbants bio composites :

I.4.2.5.1 Définition de biocomposite :

Les biocomposites, également appelés composites biodégradables, constituent une sous-catégorie spécifique des matériaux composites [39]. Un matériau est qualifié de biocomposite dès lors qu'il intègre au moins un composant biodégradable, qu'il s'agisse de la matrice ou du renfort. Ainsi, on distingue deux types principaux :

- ✓ Les biocomposites totalement biodégradables, constitués à la fois d'une matrice et d'un renfort biodégradables ;

- ✓ Les biocomposites partiellement biodégradables, dans lesquels seul l'un des deux composants (matrice ou renfort) présente une aptitude à la biodégradation [40].

En fonction de la nature des constituants, les biocomposites peuvent être classés en trois grandes catégories [41] :

- Biocomposites comportant une matrice synthétique associée à un renfort d'origine naturelle ;
- Biocomposites avec une matrice d'origine naturelle et un renfort synthétique ;
- Biocomposites entièrement naturels, intégrant à la fois une matrice et un renfort biodégradables.

I.4.2.5.2 Structure d'un matériau composite :

Dans un matériau composite, la matrice et le renfort constituent les deux éléments fondamentaux assurant la cohésion et les performances mécaniques de l'ensemble. Lorsque l'intégrité du composite est préservée, aucune séparation de phase ni glissement entre la matrice et le renfort ne se produit, en raison de l'adhérence efficace entre ces deux constituants. Le renfort, qui peut se présenter sous forme de fibres continues ou discontinues, joue un rôle essentiel en conférant au matériau sa résistance mécanique et sa capacité à supporter les efforts appliqués conformément aux exigences de conception.

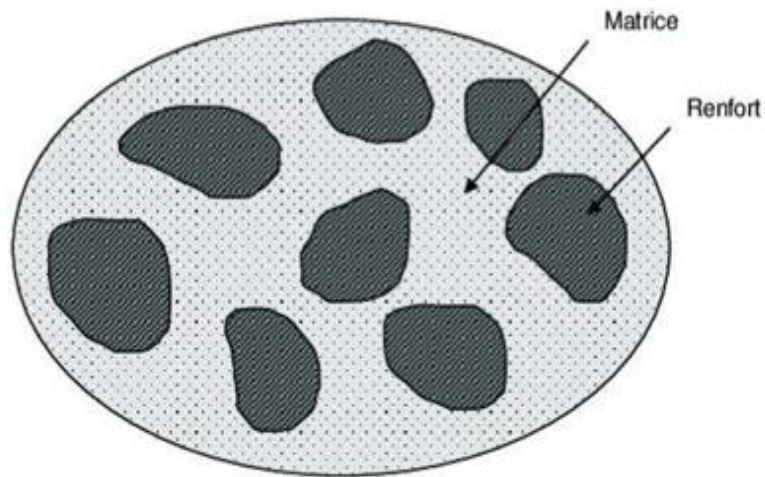


Figure I.8 : Schéma illustratif d'un matériau composite [42].

I.4.2.5.3 Utilisation de biocomposites magnétiques dans l'adsorption des colorants :

Plusieurs matériaux ont été utilisés comme adsorbants pour le traitement des eaux polluées par des colorants et ils ont été considérés efficaces.

Une étude réalisée par L. Obeid et al. (2013) Pour l'adsorption d'orange de méthyle (colorant anionique) par des billes magnétiques à base de chitosane et nanoparticules de maghémite. Les résultats de leur étude ont montré que ces matériaux peuvent adsorber une quantité maximale égale à 779 mg.g^{-1} dans un intervalle de pH 3-5 [43].

Le groupe de G.R. Mahdavina, et al. (2014) a étudié l'adsorption du cristal violet par des billes magnétiques à base de Kappa-carraghénane et de nanoparticule de magnétite Fe_3O_4 . Les résultats de leur étude ont montré que ces matériaux peuvent adsorber une quantité maximale égale à $84,7 \text{ mg.g}^{-1}$ [44].

Une autre étude réalisée par M. Mossoudinejod, et al (2019) pour l'adsorption du cristal violet sur un nanocomposite magnétique de chitosane. Leurs résultats ont montré que ces matériaux ont séparé 72 % du colorant de la solution pendant 140 minutes [45].

Une étude réalisée par Rahmi, Ishmaturrahmi et I. Mustafa (2019) sur l'adsorption de bleu de

méthylène (colorants cationique) par des billes de chitosane réticulées par du H₂SO₄ a montré que la quantité adsorbée maximale a été trouvée égale à 20,408 mg.g⁻¹ pour un temps d'équilibre de 25 minutes [46].

L'étude réalisée par M. Noori et M. Tahmasebpoor (2023) sur l'adsorption simultanée du bleu de méthylène et du cristal violet par un nanocomposite magnétique à base de clinoptilolite et d'alginate, a montré que ce nanocomposite peut séparer 74.51 % et 70.19 % de bleu de méthylène et de cristal violet, respectivement [47].

Dans notre cas, les nanoparticules magnétiques (ferrofluide), a été déjà utilisé pour la préparation d'un matériau alginate/nanoparticules magnétiques/nanotubes de carbone multifeuillets comme adsorbant d'un colorant cationique ; le bleu de méthylène ; et il a montré des résultats intéressants [48], ce qui lui rend un bon candidat pour la préparation d'un autre adsorbant à base d'argile pour l'adsorption du même colorant cationique.

I.5 Conclusion :

Dans ce travail, on propose la préparation de deux matériaux biocomposites à base d'argile encapsulés avec et sans les nanoparticules magnétiques dans des billes d'alginate et leur utilisation dans l'élimination d'un colorant cationique qui est le bleu de méthylène par adsorption. Le choix de matériaux était basé sur la surface spécifique d'adsorption intéressante d'argile, de propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrofluide, ce qui facilite la séparation d'adsorbant de l'eau après traitement, et les propriétés de biodégradabilité de l'alginate en tant que biopolymère.

Chapitre II: Matériels et Méthodes

Chapitre III : Résultats et discussion



Conclusion générale :

Référence :

[1]: Berkane, O., Berchen, S.: Etude Expérimentale De La Décontamination Des Eaux polluées Par Un Polluant Organique Utilisant Un Adsorbant Naturel. (2015).

[2]: D. Bretagne, La pollution de l'eau d'origine industrielle, Panorama (2007).

[3] : Budzinski, H., & Gigault, J. (2015). **Les micropolluants et les nanoparticules**. Dans C. Lévêque & J.-M. Mouchel (Éds.), **L'eau à découvert** (pp. 212–213). CNRS Éditions.

[4]:Helali, S. (2012).Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) (Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1).

[5]: Kadouche, S. (2018).Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux (Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou).

[6]:Bouhent, M. M. (2024). Traitements physico-chimique et biologique des eaux usées (Cours de Master). Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.

[7]: Khalfaoui, B., & Benbacha, R. W. (2025). Adsorption des polluants organiques par les charbons actifs (Mémoire de Master). Université de Bordj Bou Arreridj.

[8] : Techno-Science.net. . (s.d.). Adsorption : définition et explications.

[9] : Gharbi, H. K., & Guentrah, K. (2021). Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile (Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem).

[10] :N. BOUZIANE, «Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,» Constantine.

[11] : B K Nandi, Goswami A, Purkait M K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater.161 (2009) 387-395.

[12] : R. Calvet, Terce M., Arvieu J.C., Ann. Agron 31, 1980, p 385-427.

[13] : Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z.: A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. Fuel. 87, 3278–3285 (2008).

[14] : Chimie de surface et catalyse cours et application de S.BOUR/phénomène de surface et catalyse hétérogène Dr.H.GH.

[15] : Ma, Y., Zhu, J., He, H., Yuan, P., Shen, W., Liu, D.: Infrared investigation of organomontmorillonites prepared from different surfactants. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 76, 122–129 (2010).

[16] : Abderrachid, A. M. E. U. R. (2024). Élimination d'un polluant organique par adsorption (Doctoral dissertation, faculté des sciences et de la technologie* univ bba).

- [17] : Leinekugel-Le-Cocq, D.: Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (PSA), (2004).
- [18] : Boualla. N, et Benziane. A, Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran, Afrique science 07(2) 56 – 73 (2011).
- [19] : F. EDELINE L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.
- [20] : G. LIMOUSIN, GAUDET J.P, CHARLET L, SZENKNET S, BARTHÈSE V, et KRIMISSA M, Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, vol. 22, 2007, pp 294-275.
- [21] : E. ERRAIS, Réactivité de surface d'argiles naturelles –Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg (UMR 7517), 2011.
- [22] : N. NAIB Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [23] : A. Ramesh, D.J. Lee, J.W.C. Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, Journal of Colloid and Interface Science, V 291, 2005, p 588-592.
- [24] : KHALFAOUI Bachir, B. R. W. (2020). Adsorption des polluants organiques par les charbons actifs (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences et Technologies).
- [25] : A. B. Petriciolet, D. I. M. Castillo & H. E. R. Àvila, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Ed, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2017
- [26] : Duran-Jimenez, G., Hernandez-Montoya, V., Montes-Moran, M.A., Bonilla-Petriciolet, A., Rangel-Vázquez, N.A.: Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. Microporous and Mesoporous Materials. 199, 99–107 (2014).
- [27] :Q. Riaz, R.Abdul Hammed.A; study of adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions; J Chem: 26 (2002), 357-361.
- [28] : Creanga, C.M.: Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique, (2007).
- [29] : Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (1999). *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. Academic Press.
- [30] : Betgen, B.: Comportement d'un absorbant actif en écoulement: étude théorique et Expérimentale, (2010).
- [31] :Obeid, L. G. (2014). Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

- [32] :Domenech, T.: Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu /, (2012).
- [33]Demirbas, A.: Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of hazardous materials*. 167, 1–9 (2009)
- [34]Arias, M., Barral, M.T., Mejuto, J.C.: Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere*. 48, 1081–1088 (2002).
- [35] : Zhang, W., Zhang, Y., & Li, J. (2019). *Magnetic materials for environmental applications: Adsorption and separation*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103283.
- [36] : N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J. N. Pons, Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids* .1999, 83, 233.
- [37] :Draget, K. I., Smidsrød, O., & Skjåk-Bræk, G. (2005). Alginates from algae. In A. M. Stephen, G. O. Phillips, & P. A. Williams (Eds.), *Food polysaccharides and their applications* (2nd ed., pp. 289–334). CRC Press.
- [38] :A. Haug, O. Smidsrod, The effect of divalent metals on the properties of alginate Solutions II- comparision of different metal ions, *acta chemica scandinavia* 1965, 19, 341.
- [39] : BORCHANI, KaramaElfehri. Développement d'un composite à base d'un polymère Biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa. 2016. Thèse de doctorat. Université de Lyon ; École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie).
- [40] : LEPETIT, Amaury. Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène. 2017. Thèse de doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières.
- [41] : IDRES, Celia. Elaboration et caractérisation de biocomposites à base de polyesters Bactériens renforcés de fibres d'Aloe Vera. 2019. Mémoire de master. Université A. MIRA DE BEJAIA.
- [42] : MOKRANE, A., RIAZI, F., & Bachir, C. (2023). Synthèse et caractérisation des biocomposites à base d'argile et biopolymère (amidon et chitosane) (Doctoral dissertation).
- [43] :L. Obeid et al, Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange, *J. of Coll. and Inter. Sci*, 410 (2013) 52-58.
- [44] :G. R. Mahdavina, et al, Magnetic and K⁺ -cross-linked kappa-carrageenan nanocomposite beads and adsorption of crystal violet, *Iran. Polym. J*, 23 (2014) 335- 344.
- [45] :M. Mossoudinejod, et al, Magnetic chitosan nanocomposite: Fabrication, properties, and optimization for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solutions, *Carbohy. Polym*, 206 (2019) 844-853.
- [46] :Rahmi, Ishmaturrahmi et I. Mustafa, Methylene blue removal from water using H₂SO₄ crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads, *Microchem. J*, 144 (2019) 397-402.

- [47] : M. Noori et M. Tahmasebpour, Simultaneous Removal of Methylene Blue and Crystal Violet Dyes from Aqueous Solutions Using Magnetic Granular Adsorbent Based on Clinoptilolite/Alginate, *J. of Color Sci. and Technol*, 17 (2023) 33-50.
- [48] :N. Boukhalfa, M. Boutahala, N. Djebri, A. Idris, Kinetics, Thermodynamics, equilibrium isotherms, and reusability studies of cationic dye adsorption by magnetic alginate/oxidized multiwalled carbon nanotubes composites, *Int. J. Biol. Macromol*, 123 (2019) 539-548 .
- [49]: Arbaoui, F., Boucherit, M. N., Comparison of two Algerian bentonites: Physico-chemical and retention capacity study. *App. Clay. Sci.* 91–92 (2014) 6–11.
- [50]:N. Boukhalfa, M. Boutahala, N. Djebri, A. Idris, Maghnite-alginate functionalized multiwalled carbon nanotubes beads for methylene blue removal: Adsorption and desorption studies. *J. Mol. Liq.* 275, (2019) 431-440.
- [51]:Lin, Y. B., Fugetsu B., Terui N. and Tanaka S "Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon." *J. Hazard. Materials* 120(1-3): (2005) 237-241.
- [52]:MADANI. M,2014. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite », Mémoire de Master, Université Biskra.
- [53]:Yahoui, S., & Kerrouche, K. (2017). Étude de l'élimination des colorants de textiles par adsorption sur des différents charbons actifs préparés à base des noyaux de dattes (Mémoire de fin d'études). Université de Bouira.
- [54]:J. C. W. J. WEBER Jr, J. Saint, *Eng Div. Am Soc Civil Eng*, 1963.
- [55]:Audigié, C., & al. (1982). Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-Visible : principes et applications. Université de Mila.
- [56]:Bensakhria, T. (2019). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de composés organiques par une argile modifiée par le diméthyle-sulfoxyde [Mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun – Tiaret].
- [57]:Benchikh, I., & Ouamri, B. (2019). Adsorption d'un colorant par un nano ferrite dans l'eau [Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem].
- [58]: Guignard, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, Paris, 1992.
- [59]:Lagergren, S.: About the theory of so-called adsorption of soluble substances. (1898)
- [60]:Anderson, M.S., Mattson, S.: Properties of the colloidal soil material. US Department of Agriculture (1926).
- [61] :Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., Albourine, A.: Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci.* 6, 1049–1059 (2015).
- [62]: Benhamou, A. (2020). Procédés d'adsorption en mode statique [Support de cours, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran – Mohamed Boudiaf.

- [63] :E. Robert Alley, *Water Quality Control Handbook*, 2nd ed, McGraw-Hill Companies, USA, 2007.
- [64] : mirouche, L : Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, (2011).
- [65]:Mme Aziri, S : Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse, (2018).
- [66]: Daas N. (2015). Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés : Application à l'élimination des micropolluants. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas Setif.
- [67]:Alver, E., Metin, A. Ü., & Brouers, F. (2018). Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 5480–5488.
- [68]: Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). *Principes de l'analyse instrumentale* (7e éd.). De Boeck Supérieur.
- [69]:Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- [70]:Alvarez-Torrellas, S., Boutahala, M., Boukhalfa, N., & Munoz, M. (2019). Effective adsorption of methylene blue dye onto magnetic nanocomposites: Modeling and reuse studies. *Applied Sciences*, 9(21), 4563.
- [71]:A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 192-198
- [72]:M. Auta, B.H. Hameed, Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 1153-1161.
- [73]:Alver, E., Metin, A. Ü., & Brouers, F. (2020). Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International journal of biological macromolecules*, 154, 104-113.
- [74]:Zhuang, Y.; Yu, F.; Ma, J.; Chen, J. Enhanced Adsorption Removal of Antibiotics from Aqueous Solutions by Modified Alginate/Graphene Double Network Porous Hydrogel. *J. Colloid Interface Sci.* 2017, 507, 250–259.
- [75]:N. El Hannafi, M. A. Boumakhla, T. Berrama, and Z. Bendjama, "Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimisation," *Desalination*, vol. 223, no. 1–3, pp. 264–268, 2008.
- [76]: Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.
- [77]: Li, B., & Chen, C. (2021). Novel magnetic gel composite based on sodium alginate crosslinked by Yttrium (III) as biosorbent for efficient removal of direct dyes from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(14), 2142-2155.

[78]:INRS. (2019). Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail – Adsorption (ED 4263). Institut national de recherche et de sécurité.

[79]:Parlayici, S., & Pehlivan, E. (2024). Application of magnetic biochar@ alginate composite as adsorbent for effective removal of methylene blue from aqueous media. The Eurasia Proceedings of Science, Technology, Engineering & Mathematics (EPSTEM), 30, 17-27.