

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 de l'environnement

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par

- **Dadache Samah**
- **Selahdja Ikram**

Intitulé

Etude de l'adsorption du Bleu de méthylène et de l'Orange méthyle en milieu aqueux par un biocomposite Chitosane / Argile

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. S.Bekri</i>	<i>MCB</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. H.Faid</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire

2024/2025

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

Je tiens à remercier sincèrement mon encadrante Mme Djebri Nassima pour son accompagnement et ses conseils. Mes remerciements vont également aux membres du jury pour leur temps et leurs remarques constructives. Un grand merci à ma famille et mes amis pour leur appui tout au long de ce travail.

Samah et Ikram

وَكَانَ فَضْلُ اللَّهِ عَلَيْكَ عَظِيمًا

إلى من وَّجَّهَ خُطَايَ، وسند صمتي، وعزَّى ضعفي
فخورة بكوني قطعةً من قلبك، وانعكاسًا لحنانك
لقد علّمتني الكرامة، الصبر، والحكمة
أهديك شهادتي، ثمرة جهدي، ونتاج دعمك
أسأل الله أن يحفظك، وأن تبقى رضاك أجمل جوائز
شكرًا لكونك أبي

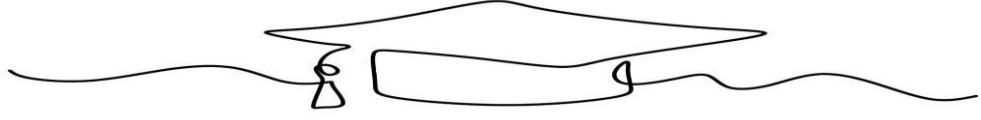
إلى من سهر الليالي لأجلي، واحتمل ضعفي وتقلّبات أيامي
لقد علمتني أن الحبَّ الصادق لا يُطلب، بل يجري منك بلا حدود
يا منبع الحنان والعطاء، أهديك شهادتي، ثمرة صبرك، وتعبك، ودموعك
كل نجاح سأحققه يحمل اسمك، وكل خطوة ستكون مهداة إلى سعادتك
أسأل الله أن يحفظك لي، ويجزيك خير الجزاء على كل ما قدمت
أمي الغالية

إلى أخواتي العزيزات: رانيا، دنيا، هديل
رفيقات الدرب، ونصف ابتسامتي، وسندي في الشدائد
أهديك فرحة تخرجي، فهي لا تكتمل إلا بوجودكن، ولا تليق إلا بقلوبكن النقية

إلى صديقاتي الغاليات، بتول، شروق، وشكيرة
كنتنّ النور في دربي، والسند في لحظات ضعفي، والفرح في أوقاتي الصعبة
في كل خطوة تعبتُ فيها، وجدتكُنّ دمي الحقيقي، ورفيقاتي الصادقات
كنتنّ الحضور الجميل الذي يجعل لكل لحظة طعاماً مختلفاً، ولكل إنجاز طعاماً أعمق
شكرًا لكنّ على الصداقة التي لا تُقدَّر بثمن، وعلى القلوب التي احتوتني بمحبة لا توصف
تظل ذكراكنّ في قلبي، وتظل صداقتنا من أجمل ما كسبته في هذه الرحلة

إلى زميلتي وشريكة هذا المشوار، إكرام
جمعتنا المذكرة، وربطتنا روح التعاون والصبر
في كل مرحلة، كنتِ السند والرفيقة، نُكمل بعضنا في العمل، ونتقاسم التعب والنجاح
لقد جعلتِ من هذا المسار تجربة أخوية لا تُنسى، نابعة من الثقة والنية الطيبة
شكرًا لكِ على التفاني، وعلى صداقتك التي كانت إحدى أجمل محطات هذا المشوار





وَكَانَ فَضْلُ اللَّهِ عَلَيْكَ عَظِيمًا

بسم الله الرحمن الرحيم.

الى العزيز الذي حملت اسمه فخرا،

الى من كلكه الله بالهيبه والوقار، الى من حصد الاشواك عن دربي وزرع لي الراحة بدلا منها.

الى ابي، لم يحن ظهره ما كان يحمله لكن ليحملني من اجل انحدب.

وكنت احجب عن نفسي مطالبها فكان يكشف عما اشتهي الحجا.

شكرا لكونك ابي ♡

والى من علمتني الاخلاق قبل ان اتعلمها الى الجسر الصاعد بي الى الجنة.

الى اليد الخفية التي زالت عن طريقي العقبات.

ومن ظلت دعواتها تحمل اسمي ليلا ونهار.

امي محبوبتي وملهمتي ♡

الى من وهبني الله نعمة ووجودهم الى مصدر قوتي وارضى الصلبة وجدار قلبي المتين

اخي واخوتي ♡

(عقبة)

(يسرى، امينة، دلال، اميرة)

الى من ضاقت بي الدنيا وسعت بخطاهم وان سقطت كانوا اول من رفعني بكلماتهم،

الى من رافقني بالقلب قبل الدرب.

احبتي واصحابي ♡

(عزة، شكيره، شروق،)

الى زميلتي وصديقتي سماح رفيقتي في كل لحظة تعب وفي كل خطوة نحو النجاح كنت السند والضحكة

ورفيقة القلم والفكر تقاسمنا القلق وتشاركنا الامل فكنا كتفا بكتف وقلبا لقلب شكرا لوجودك، لصبرك،

ولجميل دعمك. ♡

ها انا اليوم طويت صفحة من التعب وسجلت في تاريخي فخرا لا ينسى لم اعد اتساءل عن ملامح الوصول فقط رأيتها في عيوني تلاشت عيون التعب وابتسم في الافق بعد عتمة الانتظار هاهي الخطى التي كانت تتعثر

احيانا قد وجدت مقرها في قمة الانجاز وبين طيات الطريق تنفست سلاما وفرحا.

وآخر دعواهم ان الحمد لله رب العالمين.



Résumé

Ce travail vise à développer et à caractériser un bio-adsorbant composite à base de chitosane et d'argile, utilisé pour l'élimination de deux colorants organiques largement employés dans l'industrie : l'orange de méthyle (MO) et le bleu de méthylène (BM). L'étude d'adsorption a été conduite en faisant varier plusieurs paramètres : le pH, la température, le temps de contact, et la concentration initiale du colorant. Les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption suit un modèle du pseudo-second ordre, suggérant un mécanisme d'adsorption de nature chimique. L'analyse des isothermes a révélé que les modèles de Langmuir et de Freundlich s'ajustent bien aux données expérimentales pour les deux colorants. Le biocomposite Chitosane-Argile (Cs-A) a démontré une capacité d'adsorption élevée pour le BM, ainsi qu'une bonne aptitude à la régénération, ce qui le rend prometteur pour le traitement des eaux contaminées par les colorants synthétiques.

Mots clees :

Chitosane, Argile, Adsorption, Bio-composite, Orange de Méthyle, bleu de Méthylène, Régénération.

Abstract:

This study focuses on the development and characterization of a composite bio-adsorbent made from chitosan and clay, designed for the removal of two commonly used industrial dyes: Methyl Orange (MO) and Methylene Blue (MB) from contaminated water. Adsorption experiments were conducted by varying several operational parameters, including pH, temperature, contact time, and initial dye concentration. The results indicated that the adsorption kinetics followed a pseudo-second-order model, suggesting a chemisorption mechanism. Isotherm analysis revealed that both the Langmuir and Freundlich models provided a good fit to the experimental data for both dyes. The Chitosan-Clay (Cs-A) biocomposite exhibited high adsorption capacity for BM and showed potential for regeneration, confirming its promise as an efficient material for treating dye-contaminated wastewater.

Keywords :

Chitosan, Clay , Adsorption, Biocomposite , Isotherms , Methyl Orange, Methylene blue, Regeneration

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى تطوير وتوصيف مادة ممتزة حيوية مركبة مكونة من الكيتوزان و الطين، لاستعمالها في إزالة صبغتين عضويتين شائعتين في الصناعة هما : الميثيل اورونج و الميثيل الازرق من المياه الملوثة. تمت دراسة عملية الامتزاز من خلال تغيير عدة عوامل تجريبية مثل : درجة الحموضة ، درجة الحرارة، مدة التلامس ، و تركيز الصبغة الابتدائي. اظهرت النتائج ان الامتزاز يتبع نموذج الحركية من المرتبة الثانية مما يدل على ان العملية تحكمها آلية امتزاز كيميائي. كما بينت دراسة متساويات الامتزاز ان نماذج لانجموير و فروندليتش تمثل سلوك الامتزاز بشكل جيد و امكانية اعادة (Cs-A) بالنسبة لكلا الصبغتين. اظهرت مادة الكيتوزان-الطين كفاءة امتزاز عاليةبالنسبة الميثيل الأزرق الاستخدام ، مما يجعلها مادة واعدة في مجال معالجة المياه الملوثة بالأصباغ الصناعية .

الكلمات المفتاحية:

كيتوزان، طين، امتزاز، مركب حيوي، الميثيل اورانج، الميثيل الازرق، مستويات الامتزاز، التجديد.

Sommaire

Introduction général	01
Chapitre I : Étude Bibliographique	
Introduction	03
I.1. Adsorption.....	03
I.1.1. Définition	03
I.1.2. Type d'adsorption	04
I.1.2.1 Adsorption physique	04
I.1.2.2 Adsorption Chimique.....	04
I.1.3. Mécanisme d'adsorption.....	05
I.1.3.1. Diffusion externe	05
I.1.3.2. Diffusion interne	06
I.1.3.3. Migration en surface	06
I.1.4. Isotherme d'adsorption	06
I.1.4.1. Type d'isothermes d'adsorption selon GILLES	06
I.1.4.2. Classification des isothermes d'adsorption selon L'IUPAC	07
I.1.5. Facteur influençant d'adsorption	08
I.1.6. Domaines d'application de l'adsorption	09
I.2. Adsorbants	09
I.2.1. Définition	09
I.2.2. Charbon actif.....	10
I.2.3. Argile	10
I.2.4. Biopolymère.....	11
I.2.4.1. Polysaccharides.....	11
I.2.4.1.1. Chitosane.....	11
I.2.5. Matériaux composite.....	12
I.3. Utilisation des matériaux composites dans l'adsorption des solvants	13

Conclusion.....	14
Chapitre II : Matériels et Méthodes	
Introduction	16
II.1. Matériels et produits utilisés.....	16
II.2. Préparation des adsorbants	16
II.2.1. Purification de l'argile (A)	16
II.2.2. Préparation des billes composite (chitosane).....	17
II.2.3. Préparation des billes composite (chitosane /Argile)	17
II.3. Détermination du point zéro charge des adsorbants préparés	18
II.4. Teneur en humidité du biocomposite Cs-A.....	18
II.5. Polluants Modèles Utilisés.....	19
II.6.Méthode d'analyse de la polluante spectrométrie U-V visible.....	19
II.7. Étude de l'adsorption de BM et MO par le biocomposite (Cs-A)	20
II.7.1. Étude de l'effet de certains paramètres sur l'adsorption.....	20
II.7.1.1. Effet du pH de la solution.....	20
II.7.1.2. Effet de la concentration initiale d'adsorbat et du temps de contact	21
II.7.1.3.Effet de la température du milieu	21
II.7.2. Cinétique d'adsorption	21
II.7.2.1.Modèle du pseudo-premier ordre	22
II.7.2.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre	22
II.7.3.Isotherme d'adsorption	23
II.7.4.Paramètres Thermodynamiques	24
II.7.5. Régénération.....	24
Conclusion.....	24
Chapitre III : Résultats et discussions	
Introduction.....	26
III.1. pH de point zéro charge pH _{pzc}	26

III.2. Taux d'humidité	27
III.3. Étude de l'adsorption de BM et OM par le biocomposite (Cs-A)	28
III.3.1. Courbe d'étalonnage des colorants	28
III.3.2. Effet du pH de la solution.....	29
III.3.3. Étude cinétique	30
III.3.3.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale.....	30
III.3.3.2. Modélisation de la cinétique	31
III.3.4. Étude des isothermes d'adsorption	34
III.3.5. Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques.....	37
III.3.5.1. Effet de la température	37
III.3.5.2. Paramètres thermodynamiques	38
III.3.6. Étude de la régénération	39
Conclusion générale	41
Références	42

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation du processus d'adsorption : a) en mono-couche et b) en multi-couches[4]	04
Figure I.2 : Types d'adsorption [6]	05
Figure I.3 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide, a.diffusion externe ; b-diffusion interne (dans les pores) ; c-migration en surface	06
Figure I.4 : Allures des isothermes d'adsorption selon Gille.....	06
Figure I.5 : Classification de l'UPAC	08
Figure I.6 : Charbon actif	10
Figure I.7 : Argile poudre (à gauche), Représentation schématique de l'empilement des feuillets (À droite) [22].....	11
Figure I.8 : Structure chimique de la chitine, du Chitosane et de la cellulose (De alvarenga, 2011).12	
Figure II.1 : Préparation des billes de chitosane (CS)	17
Figure II.2 : Préparation des billes de chitosane/Argile (CS-A).....	18
Figure II.3 : Spectrophotomètre UV visible Thermo Fisher Scientific (UviLine 9400C)	20
Figure III.1 : pH au point de zéro charge des matériaux préparés (A, Cs et Cs-A)	26
Figure III.2 : Photos des billes du biocomposé chitosane/Argile (Cs-A) (a) humides ; (b) sec... 27	
Figure III.3 (a) : Spectre UV-visible (gauche) et droite d'étalonnage (droite) d'orange de méthyle à 460 nm (pH=5.0).....	28
Figure III.3 (b) : spectre UV-visible (gauche) et droite d'étalonnage (droite) du bleu de méthylène à 664 nm (pH=10)	29
Figure III.4 : Variation du pourcentage du OM et BM éliminé en fonction du pH initial de la solution pour l'adsorbant Cs-A.	29
Figure III.5 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale du OM et BM sur l'adsorbant Cs-A. (a) OM / (b) BM.....	31
Figure III.6 (a) : Représentation du modèle cinétique, pseudo-premier ordre pour l'adsorption d'OM et BM par Cs-A.	32
Figure III.6 (b) : Représentation du modèle cinétique, pseudo-second ordre pour l'adsorption d'OM et BM par Cs-A.	32
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption d'OM et BM par Cs-A.....	34
Figure III.8 : Modélisation des isothermes d'adsorption du OM et BM par Cs-A, pour le modèle Langmuir	35
Figure III.9 : Modélisation des isothermes d'adsorption du OM et BM par Cs-A, pour le modèle Freundlich.....	35
Figure III.10 : Effet de la température pour l'adsorption d'OM et BM par Cs-A.....	37
Figure III.11 : Représentation graphique de l'équation de Van't Hoff. / (a) OM-(b) BM	38
Figure III.12 : Étude de la régénération pour l'adsorption d'OM et BM par Cs-A.....	40

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [3]. ...	05
Tableau II.1 : Liste des produits et matériels utilisés.	16
Tableau II.2 : Composition minéralogique de la bentonite Algérienne [32].	16
Tableau II.3 : Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids) [32].	17
Tableau II.4 : Caractérisations physico-chimiques des deux colorants utilisés.	19
Tableau III.1 : les valeurs du pH _{pzc} des trois matériaux.	27
Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption d'OM et de BM par Cs-A pour les modèles pseudo- premier et pseudo-deuxième ordre	33
Tableau III.3 : Paramètres issus de la modélisation par l'équation de Langmuir et Freundlich des isothermes d'adsorption d'OM et le BM par Cs-A.	36
Tableau III.4 : Comparaisons des capacités d'adsorption de BM et OM avec les différents matériaux dans la littérature.	36
Tableau III.5 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de BM et OM.	39

Liste des abréviations

OM : Orange de méthyle

BM : Bleu de méthylène

A : Argile

Cs : Chitosan

Cs-A : Composite chitosan/argile

PPO : Pseudo-premier ordre

PSO : Pseudo-seconde ordre

CCS/BT : Chitosan/bentonite composite

(CSZ) : Chitosan-zeolites

CS : Chitosan

Zr-CCS/BT : Zr (IV)-immobilized crosslinked chitosan/bentonite composite

Introduction générale

La nécessité en eau dans la vie humaine a une extrême importance, mais l'activité humaine à travers les industries diverses et croissantes, qui a son impact sur la qualité de l'eau, est devenue une menace majeure pour l'environnement et pour la vie des millions de personnes dans le monde. Le problème de la pollution des eaux doit certainement avoir des solutions efficaces pour le traiter.

Plusieurs méthodes pour le traitement des eaux comme la coagulation, la digestion aérobie ou anaérobie, le processus d'oxydation avancé, l'adsorption et d'autres ont été efficacement appliquées pour l'élimination des différents polluants des solutions aqueuses. Toutes ces méthodes ont des avantages et des inconvénients de point de vue de leur efficacité, de leur coût et de leur impact sur l'environnement. L'adsorption a été considérée comme la technique la plus largement utilisée pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques toxiques des eaux à cause de sa performance et de sa facilité de mise en œuvre.

Pour avoir un procédé d'adsorption efficace, différents facteurs peuvent limiter le processus comme le type d'adsorbant ; la nature du polluant ; les interactions adsorbant-adsorbat ; et les conditions opératoires. Le choix de l'adsorbant se fait selon ces facteurs pour favoriser la séparation du polluant de l'eau au maximum.

Au cours de ces dernières années, les adsorbants de type biocomposites ont présenté un grand intérêt dans la dépollution des eaux par adsorption. Ces matériaux ont exhibé des résultats importants dans ce domaine.

Le but de ce travail est d'appliquer un type de matériau composite à base de chitosane, et d'argile, dans le traitement d'une eau polluée par un colorant cationique (le bleu de méthylène) et autre anionique (l'orange de méthyle), par un procédé d'adsorption en batch, et de comparer les résultats des deux colorants sur le même matériau.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

- Le chapitre I présentera une étude bibliographique sur 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 dans l'adsorption des colorants, principalement le bleu de méthylène et l'orange de méthyle, seront discutés.

- Le chapitre II sera consacré à la méthode de préparation du matériau biocomposite utilisé dans ce travail, les expériences de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption, ainsi que les modèles mathématiques utilisés pour la modélisation des résultats, seront présentés dans ce chapitre.

- Dans le chapitre III, les résultats de l'application du biocomposite dans l'adsorption des deux colorants à travers les expériences de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption seront étudiés ainsi que l'influence des différents paramètres, l'étude thermodynamique et la régénération du biocomposite préparé.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail.

Chapitre N° : 01

Étude Bibliographique

Introduction

La pollution de l'eau par des composés toxiques est un défi environnemental majeur, de sorte que les fabricants visent à trouver un processus de traitement techniquement et économiquement approprié pour se débarrasser d'un très large éventail de composés toxiques dans notre environnement, où plusieurs méthodes ont été utilisées, notamment :

Ultrafiltration, photolyse catalytique, oxydation, sédimentation directe, séparation de la membrane, extraction par solvant, échange d'ions et coagulation, ... L'une des technologies les plus courantes est l'adsorption, qui est considérée comme l'une des technologies les plus importantes aujourd'hui ; cette technologie est largement utilisée pour lutter contre la pollution et la désinfection dans un large éventail de domaines, tels que le pétrole, les industries pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques, ainsi que le traitement des eaux usées et la réparation environnementale.

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique de l'adsorption dans le traitement des effluents aqueux. Nous y aborderons les principes fondamentaux de ce procédé, les mécanismes impliqués ainsi que les principaux paramètres influençant l'efficacité de l'adsorption.

I.1. Adsorption

I.1.1. Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz. Enfin, le terme large de la sorption a été proposé en 1909 par MC. BAIN, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption. [1]

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide). [2]

Ce processus se déroule au niveau de sites spécifiques sur la surface, appelés sites d'adsorption, et la libération de la molécule se produit lors de la désorption, libérant ainsi le site [3]. L'adsorption peut se faire en mono-couche ou en multi-couches.

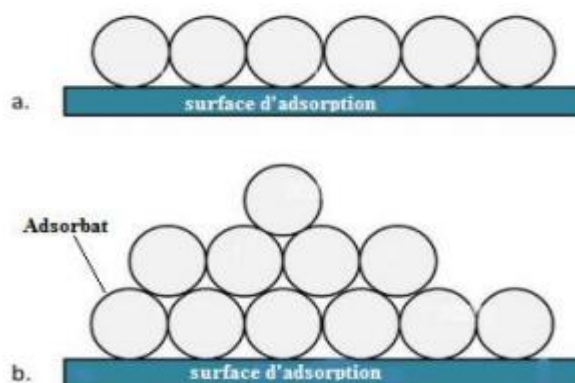


Figure I.1 : Représentation du processus d'adsorption : a) en mono-couche et b) en multi-couches [4].

I.1.2. Types d'adsorption

Types d'adsorption Selon la nature des forces mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption :

I.1.2.1 Adsorption physique

Qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de Van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation. Etant un phénomène physique, ce type d'adsorption est, en général, réversible par des changements de température, de pression... ; l'adsorption se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour le deuxième). [2]

I.1.2.2. Adsorption Chimique

La chimisorption implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 KJ/mol. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. [5]

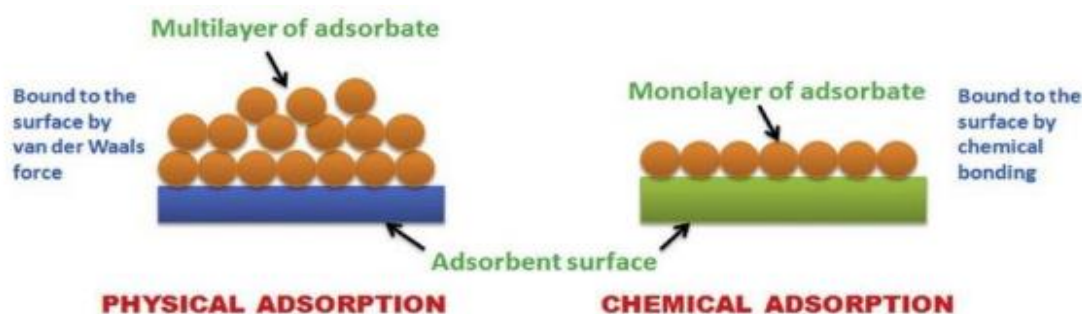


Figure I.2 : Types d'adsorption [6].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont récapitulées dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[2].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature des interactions	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant-adsorbé)
Quantité adsorbée	Possibilité de superposition de plusieurs couches des molécules adsorbées	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique
Caractéristique du phénomène	Non spécifique	Spécifique
Chaleur d'adsorption	<40 kJ/mole	>40 kJ/mole
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Réversibilité du phénomène	Très marquée	Limitée
Mobilité des espèces adsorbées	Très grande	Limitée
Influence de l'élévation de la température	Diminue avec l'augmentation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface

I.1.3. Mécanisme d'adsorption

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbés) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.[7]

I.1.3.1. Diffusion externe: Correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.[7]

I.1.3.2. Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté. Cette étape dépend essentiellement de la taille et de la forme des pores

I.1.3.3. Migration en surface : Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores [7].

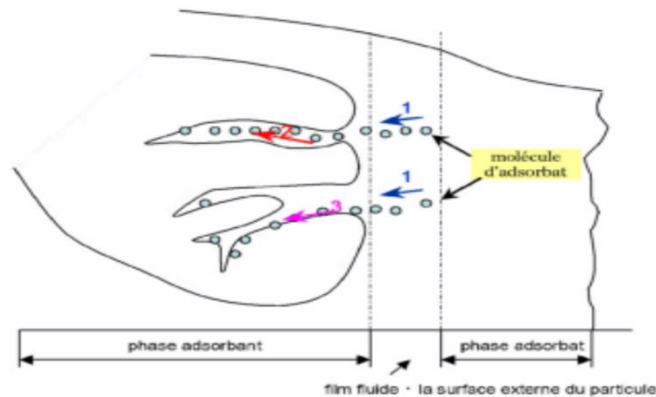


Figure I.3 : Mécanisme du transport d'un adsorbât au sein d'un grain du solide, a.diffusion externe ; b-diffusion interne (dans les pores) ; c-migration en surface.

I.1.4. Isotherme d'adsorption

I.1.4.1. Type d'isothermes d'adsorption selon GILLES

L'isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e de composé adsorbable. A une température donnée, la quantité de molécules (adsorbât) adsorbée à l'équilibre s'exprime en nombre de mole ou en masse d'adsorbât par masse de solide. Son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non. [8]

Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée sont classés en quatre principales classes représentées dans la **Figure I.3**.

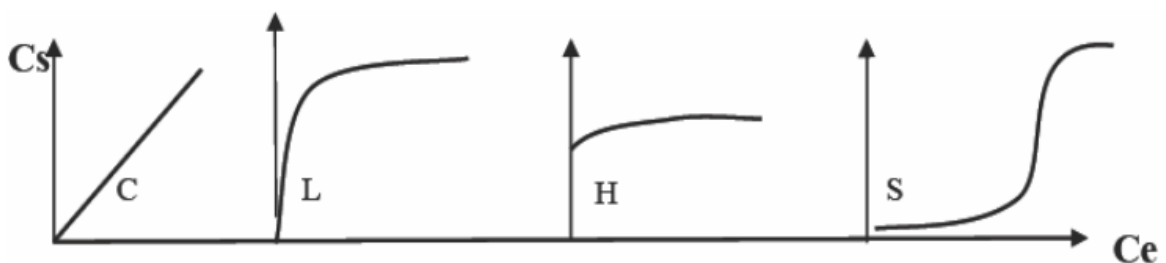


Figure I.4 : Allures des isothermes d'adsorption selon Gille

- **Classe C** : les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat, ceci indique que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et celle en solution est constante quelle que soit la concentration.
- **Classe L** : les isothermes de classe I, dite de Langmuir, se rencontrent lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique. Ce type d'isotherme présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption
- **Classe H** : dans cette classe, la partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Classe S** : les isothermes décrit souvent une adsorption coopérative, ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres, dans laquelle l'interaction molécule-molécule est plus forte que celle entre molécule-solide. Cette isotherme est la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés.

I.1.4.2. Classification des isothermes d'adsorption selon L'IUPAC

La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure

- **Isotherme de type I** : La formation d'une couche mono moléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide microporeux de diamètre inférieur à 25 °A est une question centrale de cette isotherme.
- **Isotherme 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.
- **L'isotherme de type IV** : se manifeste sur des matériaux avec des pores de diamètres allant de 15 à 1000A°. En augmentant la pression, des couches poly moléculaires se forment à l'intérieur des pores, ce qui favorise leur remplissage. À un certain moment, les épaisseurs de la couche se rejoignent à l'intérieur des pores pour former un ménisque.
- **L'isotherme de type V** : ressemble à celle de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la poly couche commence bien avant que la monocouche ne soit complètement.
- **L'isotherme de type VI** : Il correspond à une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse uniforme, à chaque marche correspond l'édification d'une couche. Ce type d'isotherme peut être observé pour l'adsorption d'azote et d'argon à 77K sur un noir de carbone graphité [9].

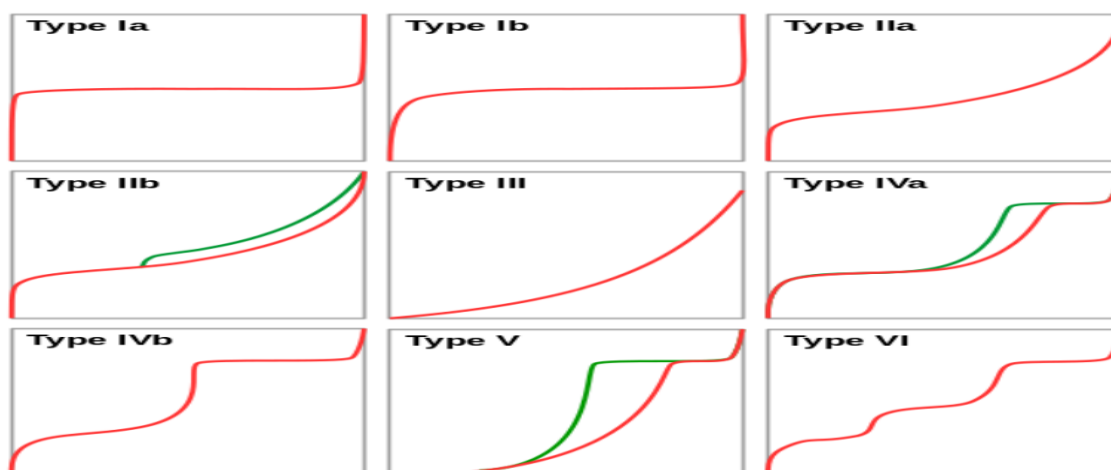


Figure I.5 : Classification de l'UPAC

I.1.5. Facteurs influençant d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

I.1.5.1. Conditions opératoires

I.1.5.1.1. Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique. [10]

I.1.5.1.2. Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbé. Ainsi que le mécanisme d'interaction entre les deux phases. Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption

I.1.5.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant

I.1.5.2.1. Granulométrie de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer les capillaires de la substance [11].

I.1.5.2.2. Surface spécifique

La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide et non pas à son volume. Un adsorbant doit présenter une grande surface avec un petit volume, similairement aux les poudres très fines comme le charbon actif, à titre d'exemple [12].

I.1.5.2.3. Distribution des pores

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [13].

I.1.5.2.4. Nature chimique de la surface

Bien que les propriétés précédemment citées (surface spécifique et porosité) jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci [13].

I.1.5.2.5. Nature de l'adsorbant

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté.

I.1.5.2.6. Solubilité

D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». [14].

I.1.5.2.7. Polarité

Un adsorbant polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire [15].

I.1.6. Domaines d'application de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir.

- A. La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- B. La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent à l'eau couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- C. La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- La purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La déshumidification et la désodorisation De l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse. [16]

I.2. Adsorbants

I.2.1. Définition

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m² /g et jusqu'à ou plus de 1000 m² /g) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption.

La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores. [17]

I.2.2. Charbon actif

Le charbon actif figure parmi les adsorbants les plus anciens et les plus utilisés par l'Homme. Son usage remonte à l'Égypte antique, où il servait principalement à purifier l'eau sous forme de charbon de bois. Ce n'est qu'au XVIIIe siècle que ses propriétés adsorbantes telles que la capacité à éliminer les odeurs et à décolorer les liquides ont été scientifiquement reconnues.

Au fil du temps, les techniques de fabrication du charbon actif ont connu de nombreuses améliorations, notamment avec le développement du procédé d'activation. Cette étape cruciale permet d'accroître considérablement sa surface spécifique et donc son pouvoir adsorbant. Composé majoritairement de carbone, avec une faible teneur en matières inorganiques, le charbon actif est aujourd'hui largement utilisé dans des domaines variés, allant du traitement de l'eau et de l'air jusqu'aux industries pharmaceutiques, agroalimentaires et chimiques. [18]



Figure I.6 : Charbon actif

I.2.3. Argiles

Les argiles sont des matériaux sédimentaires formés à partir de l'altération physique et chimique des roches magmatiques, notamment les granites et les basaltes. Ce processus se produit sous l'effet des eaux de surface, qui provoquent la désintégration des minéraux par des phénomènes comme le gel ou l'hydrolyse. Principalement composées de silice (SiO_2), les argiles contiennent également divers éléments tels que l'aluminium, le fer, le magnésium, le calcium, le cuivre, le sodium, le potassium et le manganèse, ce qui leur confère une grande diversité de propriétés [19].

Les argiles se répartissent en deux principales catégories : les argiles cationiques, courantes dans la nature, et les argiles anioniques, moins fréquentes dans leur état naturel mais relativement simples et économiques à synthétiser au laboratoire.

Dans le domaine environnemental, les argiles sont particulièrement valorisées pour leur capacité à fixer les polluants. Leur structure lamellaire et leur surface spécifique élevée en font des matériaux idéaux pour le traitement des sols et des eaux contaminées par des métaux lourds ou des substances chimiques nocives. Des argiles comme la bentonite ou la montmorillonite sont souvent utilisées pour ces applications. De plus, elles servent comme barrières géotechniques dans les sites de stockage de déchets afin d'éviter l'infiltration des polluants vers les nappes phréatiques [20].

L'argile est caractérisée par l'empilement de leurs feuillets élémentaires (**Figure I.6**). On distingue quatre niveaux d'organisation où les plans sont constitués par les atomes [21] :

- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou de groupements d'hydroxyde formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets : elles correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- Le cristal : il résulte de l'empilement de plusieurs couches.

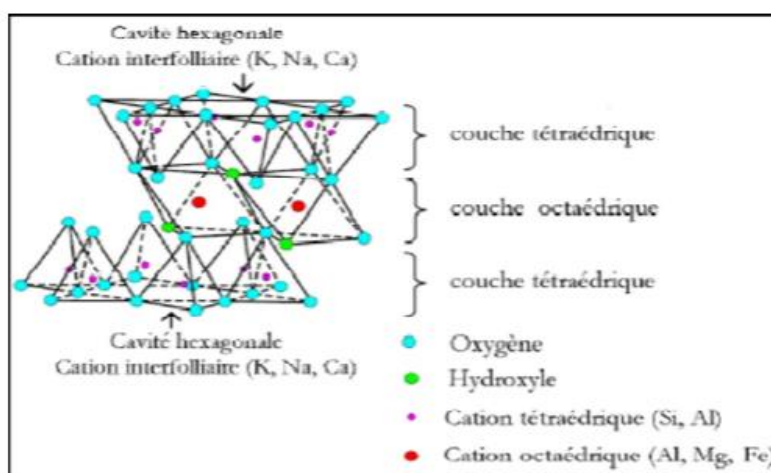


Figure I.7 : Argile poudre (à gauche), Représentation schématique de l'empilement des feuillets (À droite) [21]

I.2.4. Biopolymère

Selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : Les polysaccharides, les protéines et la lignine, les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels [22].

I.2.4.1. Polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales, et microbiennes). Parmi les plus connus, on peut citer l'alginate et le chitosane

I.2.4.1.1. Chitosane

Le Chitosane est un biopolymère relativement rare dans la biomasse naturelle. Contrairement à la chitine, qu'on retrouve largement chez divers organismes vivants notamment certaines levures, bactéries, espèces fongiques, algues, insectes, scorpions, araignées, ainsi que de nombreux animaux marins comme les mollusques et les céphalopodes, le Chitosane n'est naturellement présent que chez quelques micro-organismes, principalement de nature fongique.[23]

Chimiquement, le Chitosane est un polysaccharide linéaire dérivé de la déacétylation partielle de la chitine. Il ne désigne pas une molécule unique mais plutôt une famille de copolymères constitués d'unités de N-acétyl-D-glucosamine et de D-glucosamine, reliées par des liaisons β -(1 \rightarrow 4). Cette structure lui confère de bonnes propriétés filmogènes. [24]

Sur le plan environnemental, le Chitosane présente plusieurs atouts : il est biodégradable, biocompatible, non toxique et possède des propriétés antibactériennes, ce qui en fait un matériau prometteur dans de nombreuses applications écologiques et biomédicales [24].

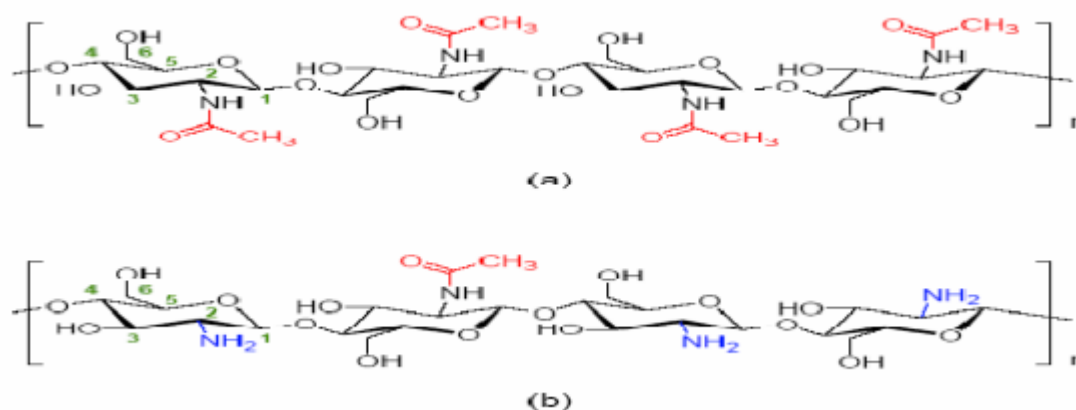


Figure I.8 : Structure chimique de la chitine, du Chitosane et de la cellulose (De alvarenga, 2011).

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs, un groupement amine et deux groupements hydroxyles en positions C₂, C₃ et C₆ respectivement. Grâce à ses groupements amines libres, ce composé possède des propriétés intéressantes très différentes de celles de la chitine [25].

I.2.5. Matériau composite

Un matériau composite est formé par la combinaison d'au moins deux composants distincts et non miscibles, mais qui présentent une forte adhésion entre eux. Cette combinaison permet d'obtenir un matériau aux propriétés supérieures à celles des composants pris séparément. Ce principe permet d'optimiser certaines caractéristiques comme la légèreté, la rigidité ou encore la résistance mécanique, ce qui explique l'usage croissant des composites dans divers secteurs industriels.

Un composite est généralement constitué de deux éléments clés :

- **Le renfort**, qui joue le rôle de squelette mécanique, conférant au matériau sa résistance et sa rigidité.
- **La matrice**, souvent une résine polymère (thermoplastique ou thermodurcissable), qui enrobe le renfort, assure la cohésion de l'ensemble et transmet les efforts.

Un biocomposite est un matériau composite formé à partir de composants naturels. Il est constitué d'une matrice (souvent un biopolymère, biodégradable) et d'un renfort naturel (comme des fibres végétales, argile, charbon etc.).[26]

I.3. Utilisation de biocomposites à base de chitosane 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 Lujie Zhang et al [27] sur l'adsorption d'orange de méthyle par le composite chitosane réticulé-bentonite greffée par Zr (IV). Le composite a été caractérisé par plusieurs techniques : MEB, DRX, FTIR. Des séries d'expériences ont été réalisées pour tester la capacité d'adsorption du composite. La capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir à 303 K a été de 438.6 mg/g.

Pour l'élimination des colorants cationiques, Pathavuth Monvisade et al [28] ont utilisé le composite montmorillonite-chitosane. L'adsorption des colorants a été réalisée sur la montmorillonite sodique, le chitosane et la montmorillonite intercalée dans le chitosane. Les résultats montrent que le composite montmorillonite-chitosane a la plus grande capacité d'adsorption de l'ordre de 46-49 mg/g lorsque la concentration du colorant initial était de 500 mg/L, équivalent à 92 - 99% en pourcentage d'élimination.

Une étude réalisée par Haya Alyasi [29], traite de l'adsorption du colorant orange de méthyle (MO) à l'aide de matériaux en billes de chitosane. Les performances d'adsorption ont été évaluées selon plusieurs paramètres (temps, pH, température...). Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de Langmuir avec une quantité adsorbée maximale de 12.46mg/L lorsque la concentration du colorant variée entre 10-100 mg/L. Le chitosane a permis une élimination maximale de 98,9 % et a gardé une bonne efficacité après plusieurs cycles,

L'étude réalisée par Bernd G. K. Steiger [30], trois composites métalliques ternaires (TMCs) à base de nitrates de fer, d'aluminium et de cuivre d'alginate et de chitosane ont été synthétisés et caractérisés (XPS, IR, TGA, PZC). Leur capacité d'adsorption a été étudiée avec les colorants méthylènes bleus (MB) et orange de méthyle (MO). Les résultats ont montré que la nature du métal influence fortement l'efficacité : les TMCs à base d'aluminium et de cuivre ont présenté une forte adsorption de MO (422 et 467 mg/g), contrairement au fer (42 mg/g).

Conclusion

L'adsorption s'impose aujourd'hui comme une méthode de traitement essentielle dans le domaine de la dépollution des eaux, en raison de son efficacité, de sa simplicité opérationnelle et de sa grande adaptabilité. Ce chapitre a permis d'explorer les bases du phénomène d'adsorption, en mettant en lumière ses deux formes principales physique et chimique ainsi que les mécanismes complexes impliqués dans le transfert des polluants depuis le milieu aqueux vers la surface des adsorbants.

Dans ce travail, on propose l'élimination d'un colorant cationique et anionique qui est le bleu de méthylène et l'orange de méthyle par adsorption sur un biocomposites à base d'argile encapsulés dans des billes d'alginate.

Chapitre N° : 02

Matériels et Méthodes

Introduction :

Ce chapitre présente le matériel utilisé ainsi que les protocoles de purification et de préparation des adsorbants, notamment l'argile, les billes de chitosane et le composite argile/chitosane. Il aborde également certaines caractérisations physico-chimiques des adsorbants, telles que le point de zéro charge (PZC) et le taux d'humidité, en particulier pour les matériaux sous forme de billes. Ces adsorbants sont ensuite appliqués pour l'élimination de deux colorants : le bleu de méthylène (chargé positivement) et le orange méthyle (chargé négativement). Une étude a été menée sur les conditions expérimentales afin d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres, notamment le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale des colorants et la température du milieu. Enfin, ce chapitre se conclut par la présentation des modèles cinétiques et isothermes utilisés pour expliquer le mécanisme d'adsorption des deux colorants sur le biocomposite argile/chitosane (**CS-A**).

II.1. Matériels et produits utilisés

Les expériences menées dans le cadre de cette étude ont nécessité le matériels et les produits cités dans le **Tableau II.1**

Tableau II.1 : Liste du produits et matériels utilisées.

Produits utilisés	Matériels utilisés	Appareillages
- Chitosane (poudre)	- Bêchers (50 mL ; 500 mL)	- Spectrophotomètre UV-
- Argile naturelle	- Éprouvettes	Visible
- Solution d'acide acétique à 5 % (v/v)	- Fioles (100 mL)	- Balance de précision
- Solution de NaOH à 5 %	- Barreaux magnétiques	- Agitateur magnétique
- Bleu de méthylène	- Papier absorbant	- pH-mètre
- Orange de Méthyle	- Spatule	- bain marie
	- Seringues	

II.2. Préparation des adsorbants

II.2.1. Purification de l'argile (A)

L'argile utilisée est une bentonite Algérienne naturelle, extraite du gisement de Roussel provenant de la région de Maghnia (Algérie). Elle est composée plus de 65% de la montmorillonite **Tableau II.2**. Avant utilisation, elle a été broyée et passée à travers un tamis de 70 μm , puis séchée à 110°C dans un four pendant 2 h. Sa composition chimique est donnée dans le **Tableau II.3**. D'après ces résultats, on remarque que l'argile analysée est une argile silicatée, riche en alumine, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour la bentonite est en accord avec celui des montmorillonites compris entre 2 et 5,5 [31]. L'argile brute (**A**) a été utilisée dans la synthèse des billes composites chitosane-argile (**Cs-A**)

Tableau II.2 : Composition minéralogique de la bentonite Algérienne (étude d'Arbaoui, F., Boucherit, M. N (2014)) [31].

Phase	Montmorillonite	Illite	Quartz	Calcite	K-fledspar
Masse (%)	65-70	1-2	15-20	1-2	5-10

Tableau II.3 : Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids) (étude d'Arbaoui, F., Boucherit, M. N (2014)) [31].

Composes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl ⁻
%massique	59.2	18.4	1.8	7.1	0.5	0.2	0.02	2.0	0.04	0.15	0.02	0.30

II.2.2. Préparation des billes de chitosane (Cs)

La solution de chitosane est préparé par dissolution d'une masse de chitosane dans 100 ml de l'acide acétique de 5% . La solution visqueuse obtenue est laissé pendant une nuit au repos.

A l'aide d'une seringue 10mL on ajoute au fur à mesure et goutte à goutte la solution du chitosane à la solution de 0.5 M de NaOH sous agitation. Ces billes ont été filtrées et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralisation puis conservées ce dernier jusqu'à le moment d'utilisation. Les billes préparer sont nommées **Cs (Figure II.1)**.



Figure II.1 : Préparation des billes de chitosane (CS).

II.2.3. Préparation du biocomposite chitosane /Argile (Cs-A)

Le chitosane utilisé dans cette étude est un produit commercial sous forme de poudre. Pour préparer les billes composites on commence par peser m g de chitosane ,et m g d'argile ,les deux ont été dissous sous agitation continue dans 100 mL d'une solution d'acide acétique à 5 % (v/v) à température ambiante pendant 24 heures, jusqu'à obtention d'un gel homogène. Ce gel a ensuite été prélevé à l'aide d'une seringue et injecté goutte à goutte dans une solution de NaOH (0,5 M) sous agitation modérée, permettant la précipitation du composite sous forme de billes solides.

Les billes obtenues ont été soigneusement récupérées et placées sur du papier absorbant afin d'éliminer l'excès de solution basique. Elles ont ensuite été rincées plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer complètement les résidus de NaOH, jusqu'à ce que le pH des

eaux de lavage atteigne le pH d'eau distillée. Les billes lavées ont été conservées dans l'eau distillée jusqu'à leur utilisation qui sont nommées **Cs-A (Figure II.2)**.

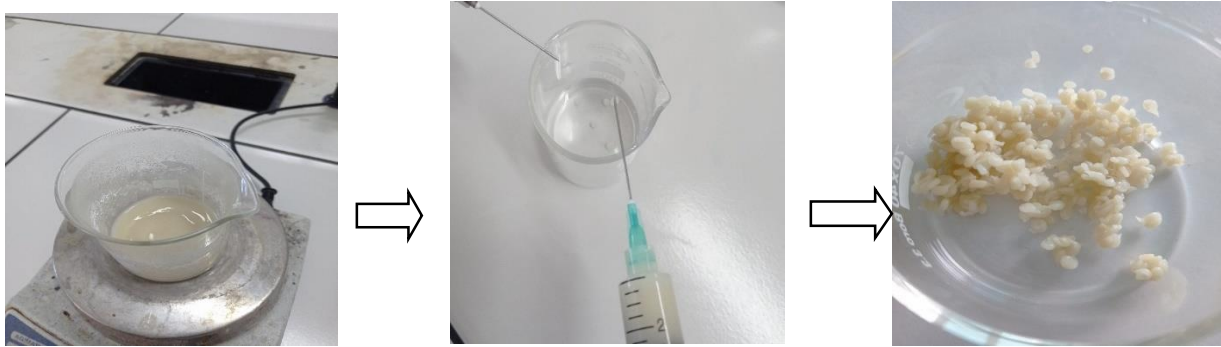


Figure II.2 : Préparation des billes de chitosane/Argile (CS-A).

II.3. Détermination du point zéro charge des adsorbants préparés

Le pH_{PZC} ou pH de point de zéro charge ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle, ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. La détermination du point de charge nulle des adsorbants élaborés a été effectuée selon le protocole suivant [32]

Dans un premier temps, une série de flacons, chacun contenant 20 mL d'eau distillée, ont été préparés. Le pH initial de ces solutions a été ajusté entre 2 et 11 à l'aide de quelques gouttes de solutions de NaOH (0,1 M) ou de HCl (0,1 M), selon le besoin. Par la suite, une masse précise de 0,02 g du matériau (argile, bille chitosane et le composite chitosane/argile) a été introduite dans chaque flacon. L'ensemble des échantillons a été soumis à une agitation continue pendant 48 heures à température ambiante. Après cette période, la mesure du pH final a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre calibré. La valeur de pH_{PZC} est déterminée par le tracé de variation de pH ($\Delta pH = pH_{\text{final}} - pH_{\text{initial}}$) en fonction de pH initial.

II.4. Teneur en humidité du biocomposite Cs-A

Pour déterminer la teneur en humidité des billes biocomposites (Cs-A), on commence par peser une quantité connue de billes humides à l'aide d'une balance de précision. Cette masse initiale est notée m_1 . Ensuite, les billes sont placées dans une étuve à **105 °C** pendant environ **24 heures**, jusqu'à ce qu'elles atteignent une masse constante, c'est-à-dire qu'elles ne perdent plus d'eau. Après séchage, on les laisse refroidir dans un dessiccateur pour éviter qu'elles ne réabsorbent de l'humidité, puis on les pèse à nouveau ; cette masse est notée m_2 . La **teneur en humidité (%)** est ensuite calculée selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en humidité (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

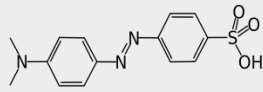
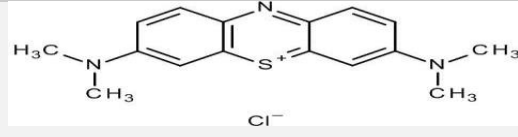
Cette méthode permet d'évaluer la quantité d'eau contenue dans les billes, un paramètre important pour leur caractérisation et leur performance en adsorption.

II.5. Polluants Modèles Utilisés

Dans cette étude, deux colorants ont été sélectionnés comme polluants modèles : un colorant anionique, l'Orange de Méthyle (OM), qui est un colorant azoïque sous forme de poudre orange foncé, et un colorant cationique, le Bleu de Méthylène (BM), un colorant synthétique en poudre bleu foncé, connu pour sa grande stabilité chimique. Ces colorants ont été choisis pour évaluer l'efficacité d'un adsorbant préparé à base de chitosane et d'argile.

Leur choix s'explique par leur large utilisation dans l'industrie, leur faible biodégradabilité et leur impact potentiel sur l'environnement, ce qui en fait des substances importantes à étudier dans le cadre du traitement des eaux polluées.

Tableau II.4 : Caractérisations physico-chimiques du deux colorants utilisés.

Caractéristiques	Colorants	
Nom commerciale	Orange de méthyle	Bleu de méthylène
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Nom selon L'IUPAC	4-[(4-diméthylamino) phényle diazényl] benzène sulfonâtes de sodium	3,7-Bis (Diméthylamino) Phenothiazinylium Chloride
Structure chimique		
Masse molaire (g/mole)	327,33	319.85
λ_{max} (nm)	464	665
Famille	Colorant anionique	Colorant cationique
pH	4,4	6.0
Point de fusion (°C)	>300	>360

II.6. Méthode d'analyse de la polluante spectrométrie U-V visible

Pour le dosage des différentes solutions, un spectrophotomètre UV-Visible de marque Thermo Fisher Scientific, modèle UviLine 9400C (**Figure II.3**), a été utilisé. La spectrophotométrie d'absorption repose sur la mesure de l'atténuation de la lumière traversant un échantillon, afin de déterminer la concentration des espèces adsorbantes. La gamme spectrale UV-visible est couramment utilisée pour les analyses quantitatives. Dans notre étude,

cette méthode a permis de mesurer la concentration des solutions de bleu de méthylène (665 nm) et méthyle orange (464 nm) avant et après adsorption, à différentes concentrations.



Figure II.3 : Spectrophotomètre UV visible Thermo Fisher Scientific (UviLine 9400C)

La spectrophotométrie UV-IVS a été employée pour mesurer les concentrations d'ions BM et MO dans les solutions à 664 et 464nm respectivement. La quantité (q) et le pourcentage d'élimination ($R\%$) de colorant adsorbé par l'adsorbant au temps (t) ou à l'équilibre (e) dans le cas de l'isotherme, a été déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$q_{t,e} = \frac{(C_0 - C_{t,e})V}{m}$$

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

Où $q_{t,e}$ la quantité de polluant adsorbé à l'instant t ou à l'équilibre (e) (mg.g^{-1}) ; C_0 et $C_{t,e}$ sont les concentrations de polluant au temps 0, au temps t et à l'équilibre (e), respectivement (mg.L^{-1}) ; V le volume de la solution (L) ; m la masse de l'adsorbant (mg).

Le pourcentage d'élimination ($R\%$) des colorants par les différents adsorbants est décrit par l'équation suivante :

II.7. Étude de l'adsorption de BM et OM par le biocomposite (Cs-A)

II.7.1. Etude de l'effet de certains paramètres sur l'adsorption

L'adsorption du bleu de méthylène et du orange méthyle sur le biocomposite **Cs-A** peut être différente sous l'effet des paramètres suivant : le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale du colorant ainsi que la température.

II.7.1.1. Effet du pH de la solution

Le pH initial de la solution est un paramètre très important, car il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs

de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbat [33]. Suivant que la solution est acide ou basique l'adsorbat ne s'adsorbe pas de la même façon.

Pour l'étude de l'effet du pH, une solution à une concentration de 100 mg/L a été préparée pour les colorants orange méthyles et bleu de méthylène. Ensuite, des échantillons de 20 mL de cette solution ont été prélevés, et le pH de chaque échantillon a été ajusté dans une plage de 2 à 11, à l'aide de solutions d'HCl ou de NaOH à une concentration de 0,1 mol/L. Une quantité de 0,4 g du biocomposite a ensuite été ajoutée à chaque solution, puis les échantillons ont été placés sous agitation pendant 48 heures à température ambiante.

II.7.1.2. Effet de la concentration initiale d'adsorbat et du temps de contact

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

Une solution de 250 mL a été préparée pour chacun des deux polluants : le bleu de méthylène (BM) avec un pH initial de 10, et l'orange méthyle (OM) avec un pH initial de 5. Des concentrations initiales de 20, 50 et 100 mg/L ont été testées, en utilisant une masse fixe de biocomposite **Cs-A** correspondant à une concentration de 1 g/L. Les mélanges ont été agités dans un bain à température ambiante pendant des durées variables allant de 5 minutes à 48 heures. À des temps de contact définis, des échantillons de 0,5 mL ont été prélevés afin de mesurer la concentration résiduelle des polluants à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Thermo Fisher Scientific UviLine 9400 C).

II.7.1.3. Effet de la température du milieu

La température est l'un des principaux facteurs influençant l'efficacité et le mécanisme du processus d'adsorption, car elle affecte la nature des interactions physiques ou chimiques entre l'adsorbant et le polluant [34]. Dans cette étude, des expériences ont été menées en utilisant une solution aqueuse contenant les colorants, bleu de méthylène (BM) et orange méthyle (OM), avec une concentration initiale de 100 mg/L et un pH ajusté à 5,0 et 10, respectivement.

Les essais d'adsorption ont été réalisés avec le biocomposite **Cs-A**, dans une plage de températures allant de 15°C à 45°C, afin d'évaluer l'effet de la température sur le comportement et l'efficacité du matériau pour l'élimination des deux colorants. Le temps de contact a été maintenu constant à 48 heures.

II.7.2. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est fondamentale pour évaluer l'efficacité du procédé et identifier les étapes qui régissent la vitesse de la réaction. Lorsqu'une interaction se produit entre une phase liquide et un solide, plusieurs étapes successives peuvent intervenir, influençant ainsi le taux d'adsorption. L'analyse cinétique permet de suivre l'évolution de la quantité de soluté adsorbée sur la surface de l'adsorbant au cours du temps, et d'identifier les mécanismes qui contrôlent le déroulement global du processus d'adsorption [35].

La modélisation cinétique repose sur l'utilisation d'équations mathématiques qui décrivent la variation de l'adsorption en fonction du temps. Parmi les modèles les plus utilisés figurent : le modèle du pseudo-premier ordre, et le modèle du pseudo-second ordre.

II.7.2.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle du pseudo-premier ordre est l'un des modèles cinétiques classiques utilisés pour décrire le mécanisme d'adsorption en phase liquide. Il a été proposé par Lagergren en 1898 pour représenter l'adsorption physique [36]. Ce modèle repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant donné. L'équation différentielle de ce modèle est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Sa forme linéaire s'écrit comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Avec :

q_t et q_e : est la quantité de soluté adsorbé en (mg/g) à l'équilibre et au temps t .

K_1 : La constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}) ou (h^{-1}).

II.7.2.2. Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre, proposé par Ho et McKay, est plus adapté aux phénomènes d'adsorption chimique, dans lesquels l'interaction entre les molécules adsorbées et la surface du solide joue un rôle important [37]. Il suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré de la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un moment. L'équation différentielle de ce modèle est donnée par

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

Après intégration de l'équation et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Avec :

q_t et q_e : est la quantité de soluté adsorbé en (mg/g) à l'équilibre et au temps t .

K_1 : La constante de vitesse d'adsorption ($\text{g.mg}^{-1} . \text{h}^{-1}$) ou ($\text{g.mg}^{-1} . \text{min}^{-1}$).

II.7.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption en solution aqueuse sont généralement obtenues à partir d'expériences de laboratoire où un adsorbat dissous est mis en présence d'un adsorbant solide. En modifiant la concentration initiale de l'adsorbat, on mesure, une fois l'équilibre atteint, différentes valeurs de C_e et Q_e . Ces données peuvent ensuite être ajustées à des modèles mathématiques visant à représenter de manière optimale les isothermes expérimentaux sur une large gamme de températures et de concentrations. Divers chercheurs ont proposé plusieurs types de modèles. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées :

•Modèle de Langmuir :

Ce modèle suppose que les sites d'adsorption sont homogènes énergétiquement et que l'adsorption est en monocouche. Son équation s'écrit comme suit [38] :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

La linéarisation de l'équation est donnée sous la forme :

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L}$$

Où q_e est la quantité de polluant adsorbé à l'équilibre (mg.g^{-1}) ; q_m , la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}) ; K_L , la constante de Langmuir (L.mg^{-1}) et C_e la concentration de polluant à l'équilibre dans la solution (mg.L^{-1}).

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m$ et l'ordonnée à l'origine $1/q_m K_L$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre : K_L et q_m .

•Modèle de Freundlich :

Ce modèle suggère que les sites disponibles pour l'adsorption aient des énergies inégales et les adsorbants ont des surfaces hétérogènes. L'adsorption est sous forme de multicouches. L'isotherme de Freundlich est définie par l'équation suivante [39] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Les paramètres K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e$$

Sachant que :

K_F : La constante de Freundlich (L/mg).

n : Représente l'intensité d'adsorption. Si $n > 1$, l'adsorption est favorable.

II.7.4. Paramètres Thermodynamiques

Les données expérimentales relatives à l'adsorption des deux colorants BM et OM sur le biocomposite **Cs-A** à différentes températures ont été utilisées afin de déterminer les paramètres thermodynamiques, tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°), en se basant sur les équations de Van't Hoff.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$K_d = q_e / C_e$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_d)$$

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

Où: K_d ; Constante d'équilibre, ΔG° ; L'enthalpie libre ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔH° ; L'enthalpie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔS° ; L'entropie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T ; Température absolue (K), q_e ; quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e ; Concentration à l'équilibre de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), R ; Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus d'adsorption.

II.7.5. Régénération

La régénération des matériaux adsorbants constitue une étape essentielle permettant leur recyclage et leur réutilisation à travers plusieurs cycles adsorption/désorption, contribuant ainsi à la réduction des coûts liés au traitement des eaux usées.

L'étude de la régénération du biocomposite **Cs-A** a été réalisée avec les mêmes conditions que la cinétique d'adsorption du BM et de l'OM. Une concentration initiale du bleu de méthylène et de orange méthyle de 100 mg/L, une concentration d'adsorbant de 1g/L d'adsorbant et un volume de solutions de colorant de 20 mL ont été utilisés pour l'adsorption et éventuellement la saturation de l'adsorbant avec le colorant. Pour la régénération du biocomposite saturée du colorant, celui-ci a été immergé dans 20 mL de solution de NaOH à 0.1 M pour le OM et 20mL de solution de HNO₃ à 0.1 M pour le BM. Cette procédure a été répétée sur quatre cycles afin d'évaluer la capacité de régénération et la stabilité d'adsorbant au cours d'utilisations successives.

Conclusion

Ce chapitre a décrit les protocoles de synthèse de biocomposite à base de chitosane et d'argile. Il a également présenté les principales propriétés des colorants bleus de méthylène et orange méthyle utilisés comme polluants modèles, ainsi que les modèles mathématiques pour l'interprétation des données expérimentales. Le prochain chapitre sera dédié à l'évaluation des performances de ce matériau dans l'adsorption du bleu de méthylène et de méthyle orange en solution aqueuse.

Chapitre N° : 03

Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre présente et analyse les résultats expérimentaux d'une étude comparative portant sur l'adsorption de deux colorants, le bleu de méthylène (BM) et l'orange de méthyle (OM), sur un biocomposite à base de chitosane et d'argile (**Cs-A**). L'objectif principal est d'évaluer l'efficacité de rétention de chaque colorant sur ce matériau, en étudiant l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la température du milieu.

Les données obtenues sont interprétées à l'aide de modèles cinétiques et isothermes d'adsorption, afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués. Une attention particulière est accordée à la comparaison du comportement des deux colorants sur le biocomposite, mettant en évidence les différences de performances et d'interactions liées à la nature propre de chaque colorant.

III.1. pH de point zéro charge (pH_{pzc})

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) est défini comme la valeur du pH pour laquelle la surface de l'adsorbant est électriquement neutre, c'est-à-dire que les charges positives et négatives présentes sur la surface sont en équilibre [40]. Cette propriété est essentielle pour comprendre la nature acide, basique ou neutre de la surface, ainsi que son comportement vis-à-vis des polluants chargés [41].

Le pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) de chaque adsorbant a été déterminé en traçant la différence entre le pH_{final} et le $\text{pH}_{\text{initial}}$ en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. L'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses (où $\Delta\text{pH} = 0$) correspond à la valeur du pH_{pzc} [42]. Cette méthode permet également de prédire les types d'interactions électrostatiques pouvant survenir entre la surface de l'adsorbant et les espèces en solution [43]. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante (**Figure III.1**).

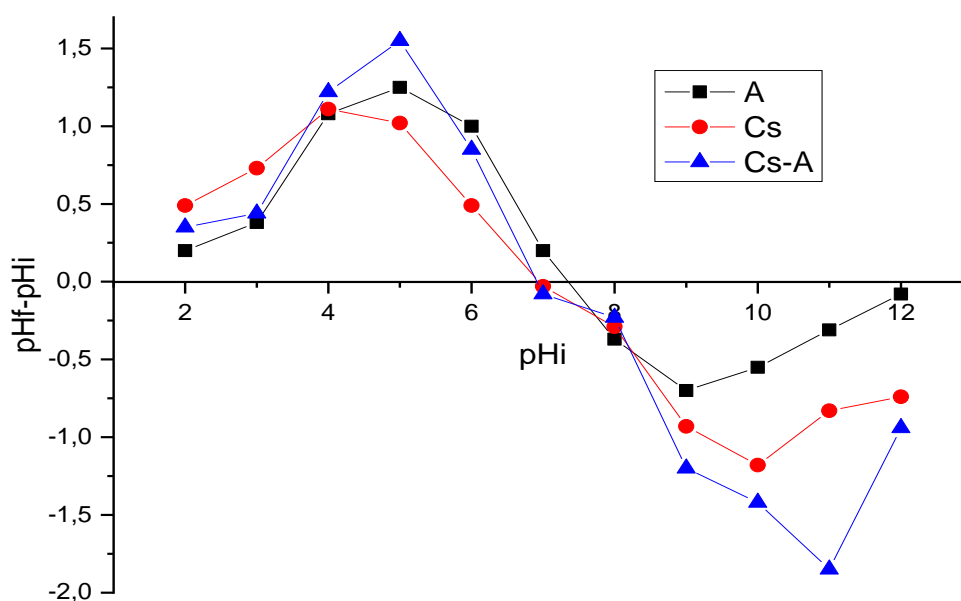


Figure III.1 : pH au point de zéro charge des matériaux préparés (A, Cs et Cs-A).

D'après les résultats représentés dans la **figure III.1.**, les valeurs du pH_{pzc} pour chaque matériau sont mentionnées dans le **tableau III.1** :

Tableau III.1 : les valeurs du pH_{pzc} des trois matériaux.

Matériau	A	Cs	Cs-A
pH_{pzc}	7,4	7,1	7

Ces résultats montrent que le composite **CS-A** présente un caractère légèrement plus acide que ses constituants séparés, ce qui peut s'expliquer par les modifications structurales et chimiques induites par l'encapsulation de l'argile dans la matrice de chitosane [44].

Lorsque le pH de solution $< \text{pH}_{\text{pzc}}$, les groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant sont protonés sous l'effet des ions H^+ , ce qui donne une charge positive à la surface [45]. A l'inverse, lorsque le pH de solution $> \text{pH}_{\text{pzc}}$, ces groupes se déprotonent en présence des ions OH^- , rendant la surface chargée négativement [46]. Ce comportement influence fortement l'efficacité du processus d'adsorption, notamment en présence de polluants ioniques (anions ou cations) [8].

En comparant nos résultats expérimentaux avec ceux rapportés dans l'article de Saelim et al. (2020), nous observons une bonne concordance concernant le pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) du Chitosane pur. En effet, la valeur trouvée dans l'article est de 7.3, dans notre étude, elle est de 7,1, ce qui reste proche et valide nos données [47].

III.2. Taux d'humidité

Les billes humides du biocomposite obtenues après la synthèse sont sphériques (**Figure III.2**), de taille millimétrique de 3mm. Lors du séchage, elles gardent leurs formes sphériques avec une taille d'environ 1mm. Comme tous les hydrogels, les composites de biopolymère contiennent beaucoup d'eau. Permet de calculer leur taux d'humidité. Le taux d'humidité du biocomposite **Cs-A** est de l'ordre de 93.65%.



Figure III.2 : Photos des billes du biocomposite chitosane/Argile (**Cs-A**) (a) humides ; (b) sec

III.3. Étude de l'adsorption de BM et OM par le biocomposite (Cs-A)

III.3.1. Courbe d'étalonnage des colorants

Les courbes d'étalonnage des deux colorants, l'orange de méthyle (OM) et le bleu de méthyle (MB), ont été établies en traçant l'absorbance (A) en fonction de la concentration, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Ces courbes permettent de déterminer la concentration résiduelle des colorants au cours des essais d'adsorption. La courbe d'étalonnage et un exemple de spectre des deux colorants sont présentés sur la **Figure III.2**

Les longueurs d'onde maximales d'absorption (λ_{\max}) ont été déterminées pour chaque colorant :

- $\lambda_{\max} = 460$ nm pour l'orange de méthyle (OM)
- $\lambda_{\max} = 664$ nm pour le bleu de méthyle (MB)

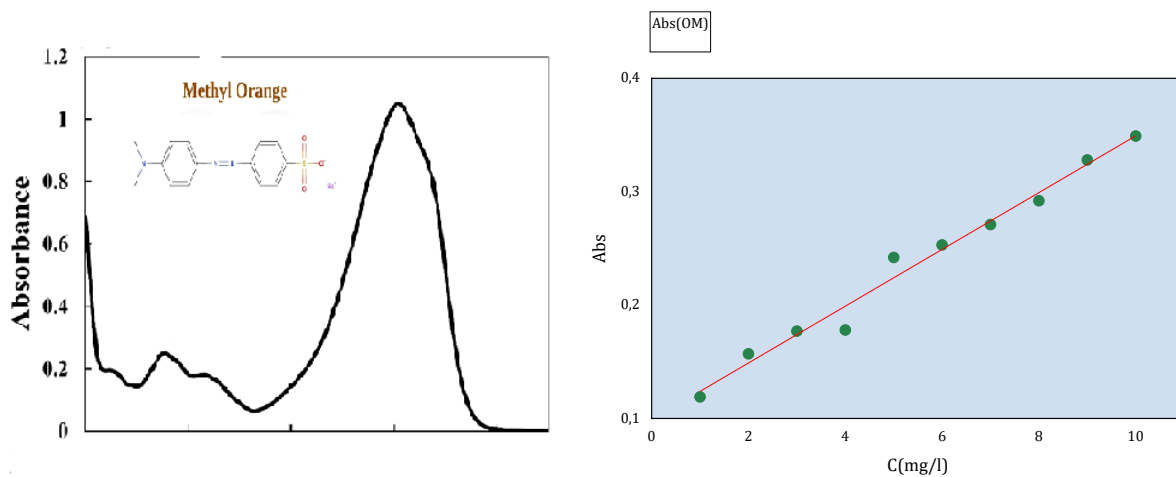


Figure III.3 (a) : Spectre UV-visible (gauche) et droite d'étalonnage (droite) d'orange de méthyle à 460 nm (pH=5.0).

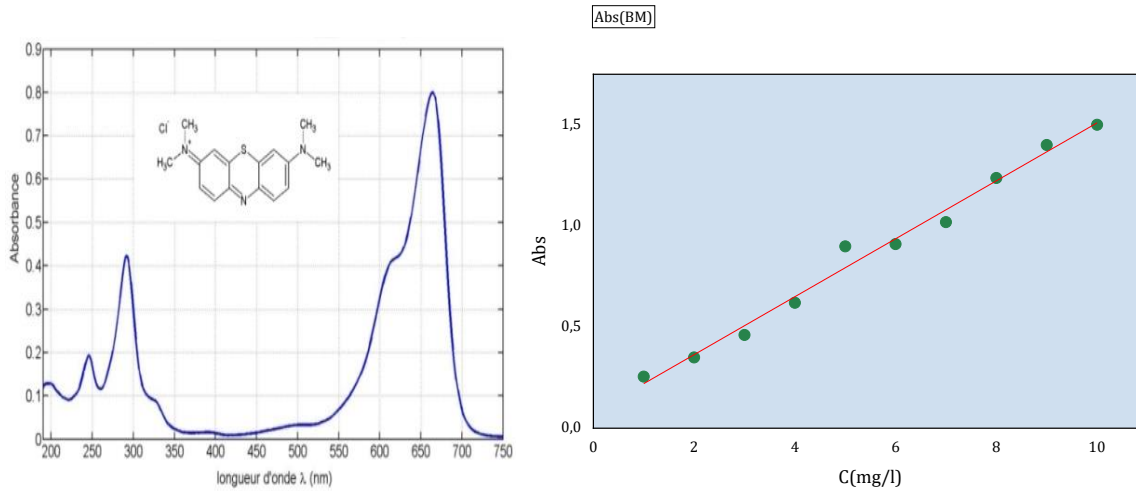


Figure III. 3 (b) : spectre UV-visible (gauche) et droite d'étalonnage (droite) du bleu de méthylène à 664 nm (pH=10).

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en utilisant un seul adsorbant : le composé chitosane/argile (**Cs-A**). Ce matériau a été choisi pour évaluer son efficacité dans l'élimination des colorants organiques à partir de solutions aqueuses. Les données issues des courbes d'étalonnage ont permis de calculer les pourcentages d'adsorption tout au long des essais.

III.3.2. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption. L'influence de ce paramètre sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH de 2 à 11, puisqu'il peut affecter la charge superficielle de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution [48]. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure III.4**.

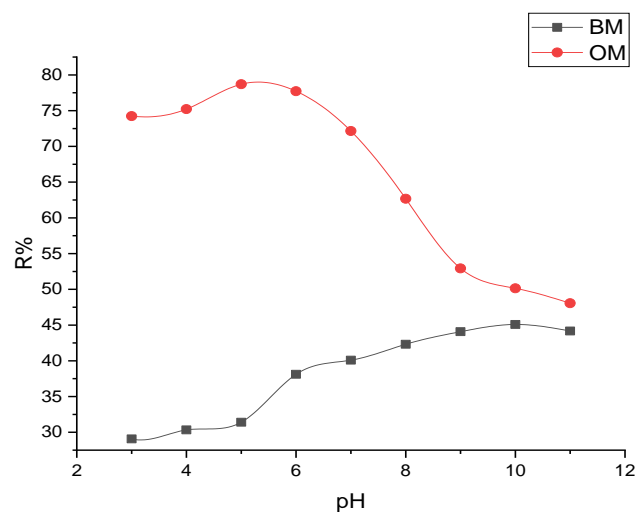


Figure III.4 : Variation du pourcentage du OM et BM éliminé en fonction du pH initial de la solution pour l'adsorbant **Cs-A**.

L'effet du pH sur l'adsorption des colorants OM et BM sur le biocomposite **Cs-A** est clairement observé **Figure III.4**.

Pour le MO, la quantité adsorbée reste élevée jusqu'à un pH d'environ 6, ce qui traduit une forte interaction entre les surfaces des adsorbants et les molécules de OM. En milieu acide ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), la surface du chitosane/argile est majoritairement chargée positivement en raison de la protonation des groupes fonctionnels (groupe amine du chitosane NH_3^+). Parallèlement, le colorant OM est de nature anionique (chargé négativement), ce qui favorise des interactions électrostatiques attractives [49]. Ceci explique pourquoi, pour l'adsorbant MO, la capacité d'adsorption atteint un maximum de 78,7 mg/g à pH 5. À ce pH, les sites actifs sont fortement protonés, ce qui renforce l'attraction avec le MO.

Au-delà de pH 6, et plus particulièrement lorsque $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, les charges positives des adsorbants diminuent, voire s'inversent (charge négative). Ceci engendre une répulsion électrostatique entre la surface de l'adsorbant et les molécules de MO, ce qui entraîne une diminution progressive de l'adsorption. Ainsi que, la valeur de q_e chute à 48,6 mg/g à pH 11. Ce comportement a également été rapporté par d'autres auteurs dans le cas de différents matériaux adsorbants [50].

Pour l'adsorbant BM, le comportement est différent : nous observons l'augmentation du pourcentage d'élimination du BM avec l'augmentation du pH de la solution (de 29,1 mg/g à pH 3 à 45,8 mg/g à pH 11). Dans le milieu acide, le biocomposite **Cs-A** est chargé positivement à cause de la protonation des groupes amines des gels du biocomposite tandis que la fonction carboxylique COOH des hydrogels reste inchangée. Ainsi, le biocomposite **Cs-A** présente une faible adsorption pour le BM en raison de la répulsion électrostatique entre les groupes aminés protonés et le BM chargé positivement. Dans le milieu basique, l'ionisation des groupes fonctionnels COOH augmente et la protonation des groupes aminés (NH_2) diminue qui expliquent l'attraction forte entre le BM et le biocomposite ainsi que par le chargement négatif de l'argile qui interagit avec les charges positives présentes sur le colorant.

Ces résultats confirment que le pH du milieu est un paramètre important influençant l'efficacité d'adsorption. Dans la suite de nos travaux, le pH des solutions a été fixé à 5 et 10, afin de garantir une adsorption optimale, dans le cas de l'adsorbant OM et BM, respectivement. Des résultats similaires ont été trouvés par Zhao et al. (2023) [51], Wang et al. (2022) [52] et Kumar et al. (2021) [53]

III.3.3. Étude cinétique

III.3.3.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale

Le temps de contact est un paramètre important dans les procédés d'adsorption. La cinétique d'adsorption par le biocomposite (**Cs-A**) a été étudiée pour trois concentrations initiales différentes en Orange de Méthyle et Bleu de Méthylène (20, 50 et 100 mg/L). La quantité de MO et BM adsorbé au temps t (q_t) en fonction du temps (t) est représentée sur la **Figure III.5**

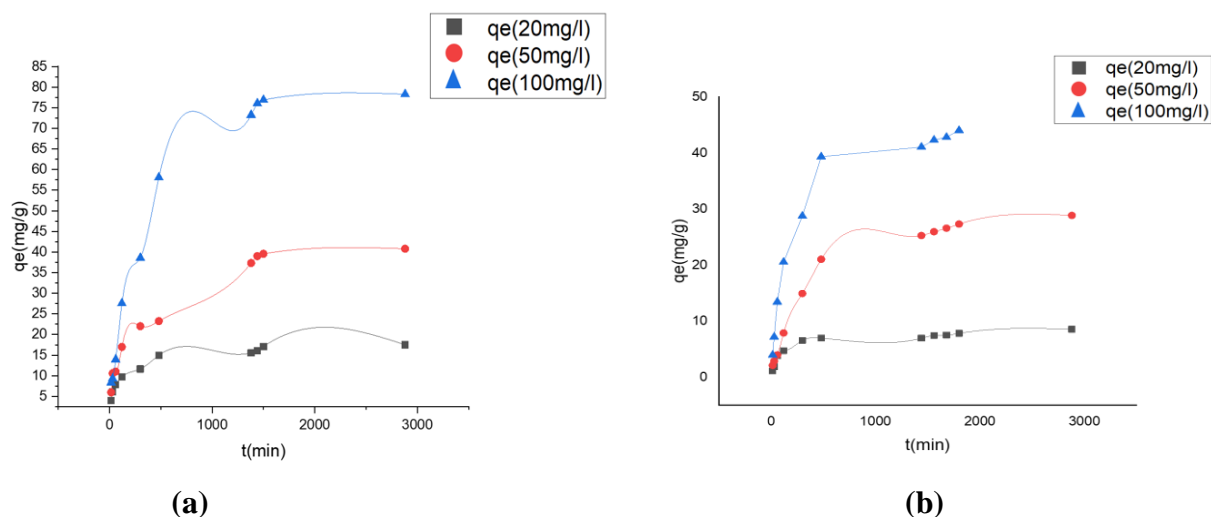


Figure III.5 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale du OM et BM sur l'adsorbant Cs-A. (a) OM / (b) BM

L'examen de la figure indique que la quantité adsorbée (q_t (mg/g)) augmente en fonction de la concentration et en fonction du temps. En effet, lorsque la concentration initiale varie de 20 à 100 mg/L, la quantité adsorbée du BM et d'OM augmente de 8.0 à 45 mg/g, et de 17 à 78 mg/g par **Cs-A**, respectivement, montre que l'adsorption d'OM est significativement plus élevée que celle de BM à toutes les concentrations étudiées. Ce qui peut s'expliquer par des forces d'interaction faibles entre l'BM et l'adsorbant.

L'effet du temps de contact pour les deux adsorbants à différentes concentrations indique généralement deux domaines, le premier domaine où le matériau est très actif, la majorité des ions adsorbés sont fixés sur la surface du biocomposite et le deuxième domaine correspond à l'équilibre et la saturation de tous les sites du solide [54]. Pour le BM, l'équilibre d'adsorption a été atteint beaucoup plus rapidement que l'OM pour les trois concentrations avec un temps d'équilibres de 500 min. Alors que pour l'OM, le temps d'équilibres augmente avec la concentration comme suit 500, 1400 et 1500min pour les concentrations de 20,50 et 100mg/L, respectivement.

De plus, la plus petite taille moléculaire d'OM pourrait favoriser une meilleure diffusion intra particulaire et une meilleure accessibilité aux sites actifs internes du matériau [55]. Ces résultats soulignent l'importance de la compatibilité entre la nature du colorant et les caractéristiques de la surface adsorbant, et confirment la performance supérieure d'OM lorsqu'il est adsorbé par le composite **Cs-A**.

III.3.3.2. Modélisation des cinétiques

Afin de modéliser la cinétique de rétention d'orange de méthyle et du bleu de méthylène sur un matériau biocomposite **Cs-A**, deux modèles cinétiques ont été retenus : le modèle de pseudo-premier-ordre et le modèle de pseudo-second-ordre. Le choix de ces deux modèles repose à la fois sur leur simplicité d'utilisation et sur leur large application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur divers solides naturels et synthétiques. Ces modèles permettent de décrire le mécanisme d'adsorption et d'identifier le type de contrôle cinétique dominant, qu'il soit de nature physique ou chimique.

Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure III.6. a, b.** et les coefficients de corrélation R^2 les paramètres cinétiques calculés par les deux modèles sont K_1 , K_2 et q_e sont données dans le **Tableau III.2.**

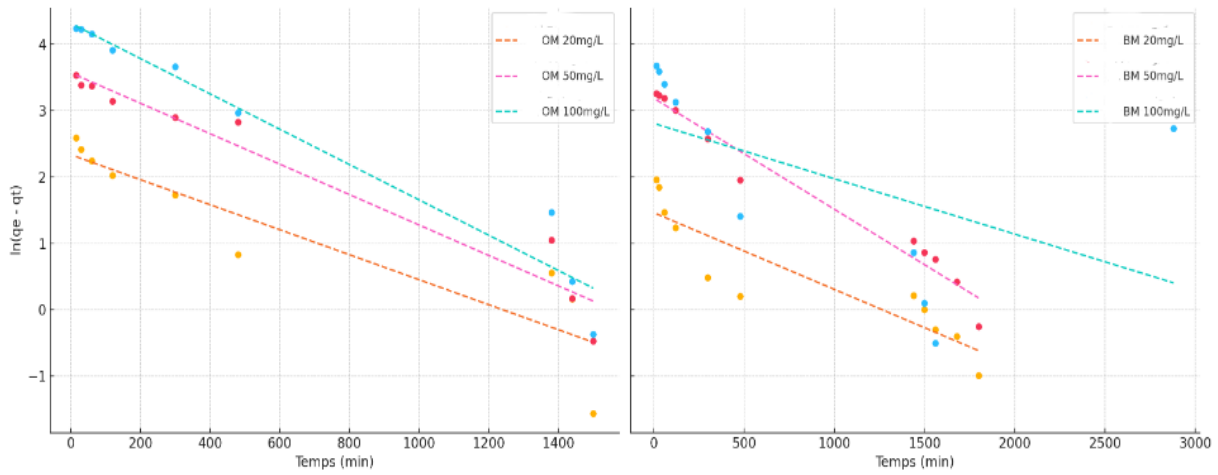


Figure III.6.a : Représentation du modèle cinétique, pseudo-premier ordre pour l'adsorption d'OM et BM par Cs-A.

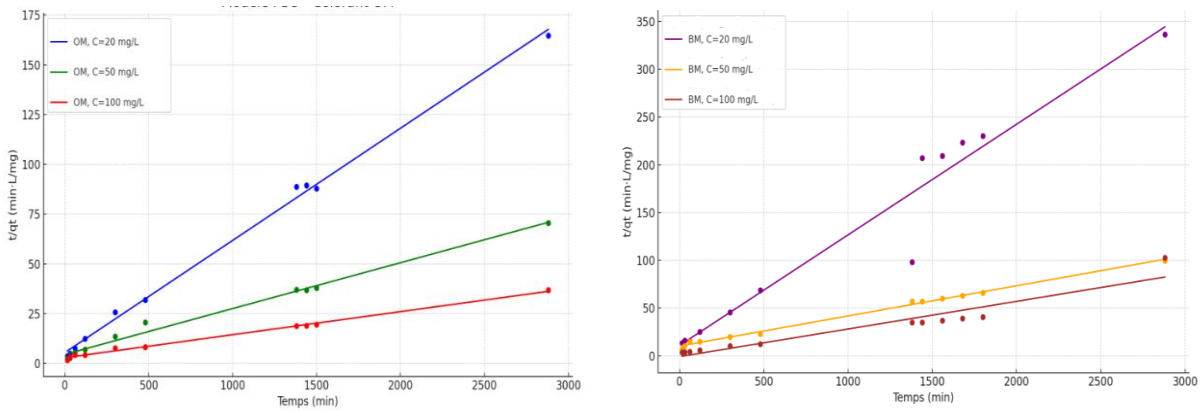


Figure III.6.b : Représentation du modèle cinétique, pseudo-second ordre pour l'adsorption d'OM et BM par Cs-A.

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption d'OM et de BM par Cs-A pour les modèles pseudo- premier et pseudo-deuxième ordre

Les colorants	Pseudo-premier ordre					Pseudo-seconde ordre		
	C_0 (mg/L)	$q_{e, exp}$ (mg/g)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	$K_1 \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	$q_{e, cal}$ (mg/g)	$K_2 \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2
OM	20	17.29	10.34	0.188	0.799	17.75	0.0579	0.996
	50	40.18	35.48	0.229	0.942	43.42	0.0116	0.988
	100	78.28	74.89	0.266	0.946	86.35	0.00466	0.994
BM	20	7.905	4.32	0.119	0.797	8.39	0.0992	0.990
	50	28.87	24.25	0.170	0.964	31.83	0.00974	0.995
	100	44.04	30.08	0.216	0.916	46.88	0.0136	0.998

D'après le **Tableau III.2**, les coefficients de corrélation pour le modèle pseudo-second ordre sont pour tous les systèmes et pour toute la gamme de concentrations initiales étudiées supérieurs à 0.990, montrent que ce modèle (PSO) décrit mieux les données expérimentales que le modèle du pseudo-premier ordre (PPO). En effet, les courbes obtenues par le modèle PSO s'ajustent de manière satisfaisante aux données expérimentales pour toutes les concentrations testées (20, 50 et 100 mg/L), pour les deux colorants. Les valeurs théoriques de q_e déterminées à partir du modèle PSO sont très proches des valeurs expérimentales, ce qui confirme la validité du modèle.

Ce bon ajustement suggère que le mécanisme d'adsorption suit principalement une chimisorption, caractérisée par une interaction forte entre les molécules adsorbées et les sites actifs de l'adsorbant. Cela est cohérent avec les conclusions de la littérature, qui indiquent qu'un bon ajustement au modèle PSO est souvent associé à des mécanismes d'échange ou de partage d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce mécanisme est donc fait selon l'hypothèse de ce modèle cinétique en deux étapes [56] :

- Une première phase rapide où les molécules colorantes se fixent sur les sites les plus accessibles de **Cs-A**, formant une monocouche.
- Une seconde phase plus lente correspondant à la diffusion des molécules vers des sites moins énergétiques ou internes.

En outre, les constantes de vitesse k_2 diminuent généralement avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants. Ce phénomène peut être attribué à une compétition accrue entre les molécules de colorant pour accéder aux sites actifs de l'adsorbant à haute concentration, alors qu'à faible concentration, cette compétition est réduite [56].

Ce comportement est cohérent avec les travaux de Ruihua Huang et al. (2015), qui ont étudié l'adsorption d'orange de méthyle sur un composite chitosane/bentonite réticulé. Les auteurs ont montré que le processus suit un modèle cinétique de pseudo-seconde ordre, avec une excellente corrélation ($R^2 > 0.999$), ce qui indique que l'adsorption est dominée par une chimisorption entre les sites fonctionnels du composite et les molécules du colorant [57].

De même, Shah Hussain et al. (2021) ont observé un comportement similaire lors de l'étude de films composites à base de chitosane et de zéolithe. Leurs résultats cinétiques montrent également que l'adsorption d'orange de méthyle suit une cinétique de pseudo-second ordre, suggérant que le mécanisme d'adsorption repose principalement sur des interactions

chimiques spécifiques entre le colorant et les groupes fonctionnels présents à la surface des films [58].

III.3.4. Étude des isothermes d'adsorption

Dans le but de déterminer les capacités maximales d'adsorption d'adsorbant **Cs-A**, l'évolution de la quantité adsorbée des colorants Orange de Méthyle (OM) et Bleu de Méthylène (BM) a été étudiée en fonction de leur concentration initiale en solution variant de 20 à 450 mg. L⁻¹, pendant 48 heures, sous agitation à une température de 25 °C. Cette méthode permet de tracer les isothermes d'adsorption, afin d'évaluer la performance des adsorbants utilisés.

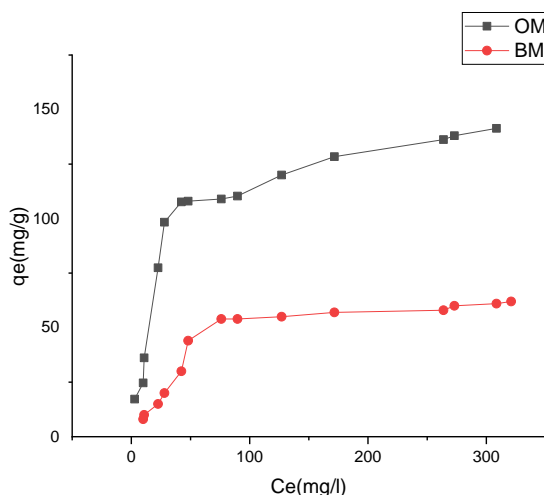


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption d'OM et BM par **Cs-A**.

La quantité de colorant OM et BM adsorbée par l'adsorbant (q_e) augmente avec la concentration de colorant dans la solution (C_e) (**Figure III.7**), jusqu'à l'équilibre. Donc, selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES, les isothermes sont du type L, type d'isotherme qui traduit une haute affinité adsorbant/adsorbant.

On observe que la capacité maximale d'adsorption est nettement plus élevée pour OM par rapport au BM. Cette différence peut s'expliquer par plusieurs facteurs, en particulier la nature chimique des colorants : l'OM est un colorant anionique, tandis que le BM est cationique, ce qui influence leurs interactions électrostatiques avec la surface chargée du composite **Cs-A**. Par ailleurs, la taille moléculaire plus importante du BM pourrait limiter sa diffusion dans les pores du matériau, réduisant ainsi son adsorption. Ces résultats suggèrent une meilleure affinité du biocomposite **Cs-A** pour le colorant OM,

La modélisation des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant l'ajustement linéaire des modèles de Langmuir et de Freundlich, couramment utilisés pour interpréter les données d'adsorption en solution. Les résultats obtenus sont présentés dans les **Figures III.8** et **III.9** et les paramètres caractéristiques des deux modèles sont regroupés dans le **Tableau III.3**.

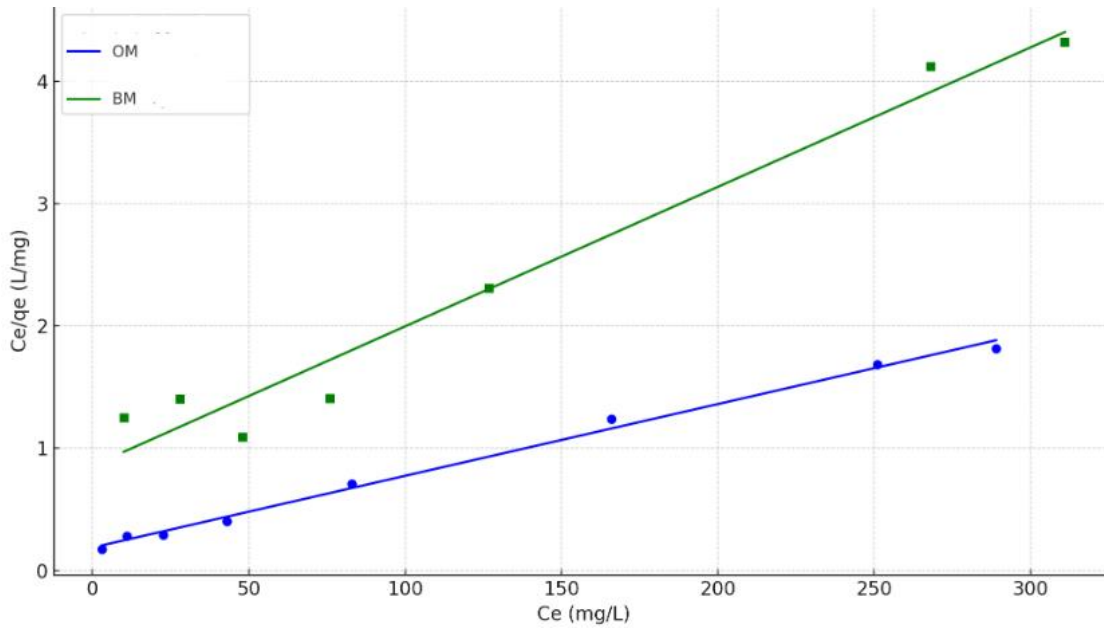


Figure III.8 : Modélisation des isothermes d'adsorption du OM et BM par Cs-A, pour le modèles Langmuir

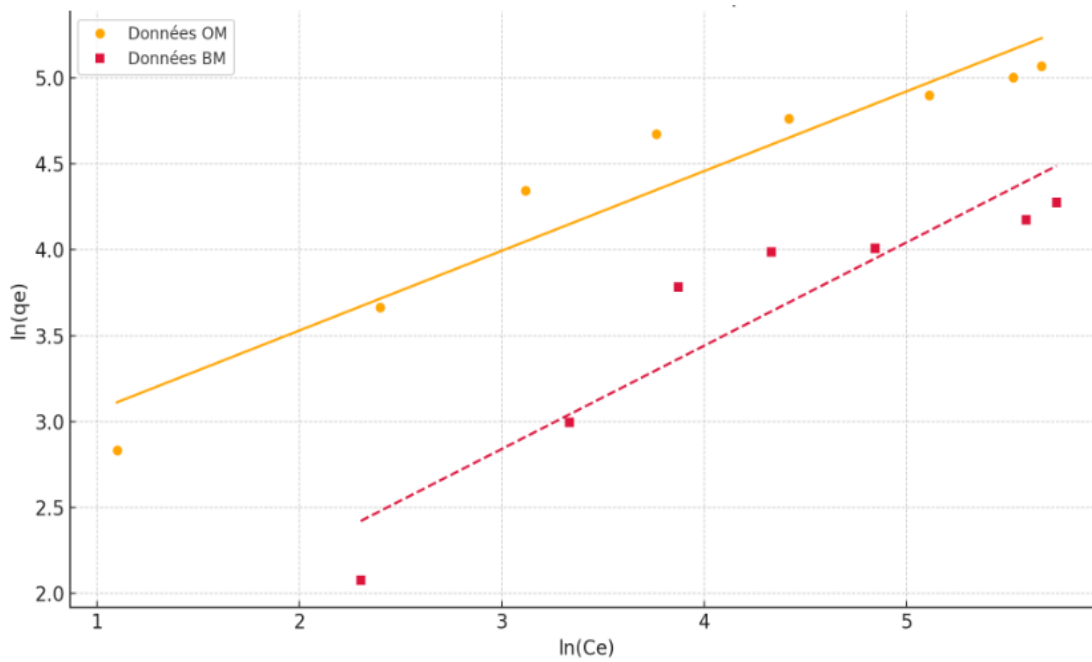


Figure III.9 : Modélisation des isothermes d'adsorption du OM et BM par Cs-A, pour le modèles Freundlich.

Tableau III.3 : Paramètres issus de la modélisation par l'équation de Langmuir et Freundlich des isothermes d'adsorption d'OM et le BM par **Cs-A**.

Modèle	Paramètre	OM	BM
Langmuir	$q_{max}(mg/g)$	170.357	87.642
	$k_L(L/mg)10^{-2}$	3.12	1.33
	R^2	0.993	0.960
Freundlich	1/n	2.156	1.664
	$k_L(L/mg)$	13.508	2.827
	R^2	0.905	0.838

Le modèle de Langmuir permet de bien décrire le processus d'adsorption des deux colorants étudiés sur le biocomposite **CS-A**, avec des coefficients de corrélation R^2 élevés de 0.993 pour l'OM et 0.960 pour le BM, ce qui traduit une très bonne linéarité du modèle. Selon ce modèle, les équations linéaires obtenues permettent de calculer les constantes de Langmuir q_{max} et k_L (**Tableau III.3**), indiquant que l'adsorption se fait sous forme de monocouche à la surface du composite, sur des sites spécifiques, caractéristiques d'un mécanisme de chimisorption [55].

Les capacités d'adsorption maximales calculées à partir de ce modèle montrent que le biocomposite **CS-A** a une plus grande affinité pour l'OM par rapport au BM. Ainsi que les valeurs de $1/n < 1$ ce qui confirme que l'adsorption est favorable.

Tableau III.4 : Comparaisons des capacités d'adsorption de BM et OM avec les différents matériaux dans la littérature.

Composite	Colorant	Concentration (mg.L ⁻¹)	Modèle d'isotherme	pH	q_{max} (mg.g ⁻¹)	Reference
CBC	AR	0-500	Langmuir	2	362.1	[59]
	BM			10	496.5	
CCS/BT	OM	100-400	Langmuir	7	224.8	[57]
CSZ CS	OM		Freundlich	8	287 303	[58]
Zr- CCS/BT	OM	0-300	Langmuir	3	438.6	[60]
Cs-A	OM	20-450	Langmuir	5	170.357	Cette étude
	BM			10	87.642	

Dans le **Tableau II.4**, nous avons données les quantités adsorbées d'OM et BM sur notre biocomposite par rapport aux adsorbants données en bibliographie. Même s'il n'est pas toujours simple d'établir des comparaisons en raison des conditions expérimentales qui diffèrent d'un système à l'autre ou qui ne sont pas toujours données précisément dans les publications, notre biocomposite a des capacités d'adsorption d'OM et BM qui peuvent rivaliser avec celles des matériaux présentés dans ce tableau

III.3.5. Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques

III.3.5.1. Effet de la température

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption du matériau biocomposite préparé (Cs-A) a été étudié en utilisant une concentration initiale fixe de 100 mg/L des deux colorants et des températures variables (15, 25, 35 et 45 °C). L'influence de la température sur l'évolution de fixation du MO/BM sur le biocomposite Cs-A apparaît clairement sur la **Figure III.9**,

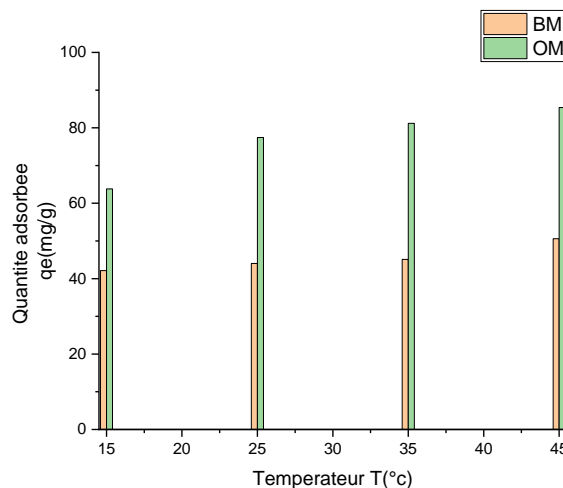


Figure III.10 : Effet de la température pour l'adsorption d'OM et BM par Cs-A.

D'après la **Figure III.10**, on observe que la valeur de q_e augmente progressivement avec l'élévation de la température pour les deux colorants, ce qui améliore globalement la capacité d'adsorption. Par exemple, la valeur de q_e pour le colorant OM est passée de 63,79 mg/g pour 15 °C à 85,38 mg/g pour 45 °C, tandis que celle du BM est passée de 42 mg/g à 50,6 mg/g dans la même gamme de températures.

Cette amélioration de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température indique que le processus est endothermique, ce qui suggère un mécanisme physique activé thermiquement. Cela peut être expliqué par le fait que la température élevée augmente la mobilité des molécules polluantes dans la solution, favorisant ainsi leur transfert vers la surface de l'adsorbant et facilitant leur pénétration dans les pores disponibles [61].

À toutes les températures étudiées, il apparaît que la valeur de q_e pour le colorant OM est nettement plus élevée que celle du BM. Cela montre que le matériau adsorbant présente une sélectivité plus marquée envers le colorant OM, ce qui le rend plus efficace pour l'élimination de ce colorant des solutions aqueuses.

Ce comportement est cohérent avec les travaux de Saha et al. (2010), qui ont étudié l'adsorption du MO sur du chitosane pur. Ils ont constaté que l'augmentation de la température

améliore la quantité adsorbée, ce qui confirme que le processus est thermiquement activé, favorisé par la mobilité accrue des molécules du colorant [62].

De même, pour le colorant BM, une tendance similaire a été observée. L'augmentation de la température a conduit à une meilleure adsorption, ce qui suggère également un mécanisme endothermique. Cette observation est appuyée par les résultats de Liu et al. (2015), qui ont rapporté une amélioration de l'adsorption des colorants basiques sur un composite à base de chitosane avec l'élévation de la température [63].

Ces comparaisons confirment que le mécanisme d'adsorption des deux colorants est influencé positivement par la température, et que les matériaux à base de chitosane/argile sont thermiquement favorables à ce type d'adsorption.

III.3.5.2. Paramètres thermodynamiques

L'étude thermodynamique de l'adsorption des colorants (OM /BM) a été réalisée à différentes températures (15, 25, 35 et 45°C) afin de mieux comprendre la nature du processus d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques standards, à savoir l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°), ont été déterminés à partir de l'équation de Van't Hoff (Chapitre II). Le tracé de cette équation est représenté sur la **Figure III.11**.

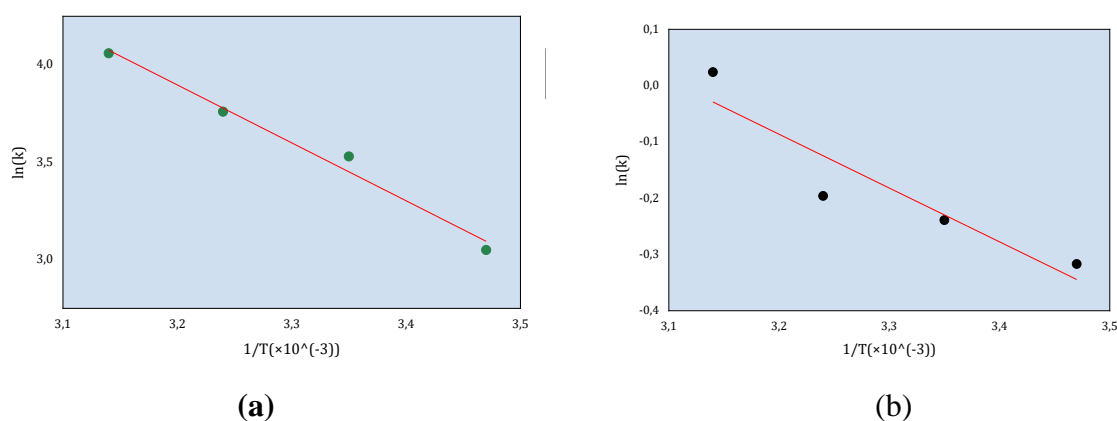


Figure III.11 : Représentation graphique de l'équation de Van't Hoff. / (a) OM-(b) BM

Les droites ne passent pas par l'origine dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de calculer ces paramètres. Les données des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de BM et OM.

Paramètres thermodynamiques	Température (K)	BM	OM
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	288	16.03	-7.07
	298	10.03	-8.4
	308	16.57	-9.76
	318	16.84	-11.1
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)		8.2	31.6
ΔS° (J.mol ⁻¹)		-27.2	134.3

La valeur de ΔG° permet d'évaluer la spontanéité du processus d'adsorption :

- Pour le BM, ΔG° est positive, ce qui indique que l'adsorption est non spontanée dans les conditions expérimentales.
- Pour l'OM, ΔG° est négative, indiquant que le processus d'adsorption est spontané.

ΔH° est positive pour les deux colorants, ce qui signifie que le processus d'adsorption est endothermique. Cela implique que l'augmentation de la température favorise l'adsorption, notamment dans le cas de l'OM où le processus est également spontané.

Variation de l'entropie (ΔS°) :

- ΔS° est négative pour le BM, ce qui reflète une diminution du désordre à l'interface solide-liquide pendant l'adsorption. Cela pourrait expliquer pourquoi l'adsorption n'est pas spontanée malgré son caractère endothermique.
- ΔS° est positive pour l'OM, ce qui indique une augmentation du désordre à l'interface, contribuant ainsi à rendre le processus d'adsorption spontané, en plus d'être endothermique. Ce qui peut être liée à une meilleure affinité entre l'adsorbant et les molécules d'OM.

Ces résultats montrent que l'adsorption de l'OM est plus favorable que celle du BM. Cela pourrait être dû aux différences dans la structure moléculaire des colorants ou dans les types d'interactions impliquées (liaisons hydrogène, forces électrostatiques, etc.) [64].

III.3.6. Étude de la régénération

La régénération des matériaux adsorbants constitue une étape importante dans les procédés de traitement des eaux, car elle permet une réutilisation multiple et contribue à la réduction des coûts d'exploitation. Dans cette étude, l'accent a été mis sur l'évaluation de la capacité de régénération du matériau composite **Cs-A** (chitosane/argile) chargée en OM et BM.

L'étude a été réalisée directement après l'opération d'adsorption, et l'expérience a été répétée sur quatre cycles consécutifs (quatre étapes d'adsorption suivies de régénération). Le taux d'élimination (R%) a été déterminé après chaque cycle, comme illustré dans la figure ci-dessous (**Figure III.12**)

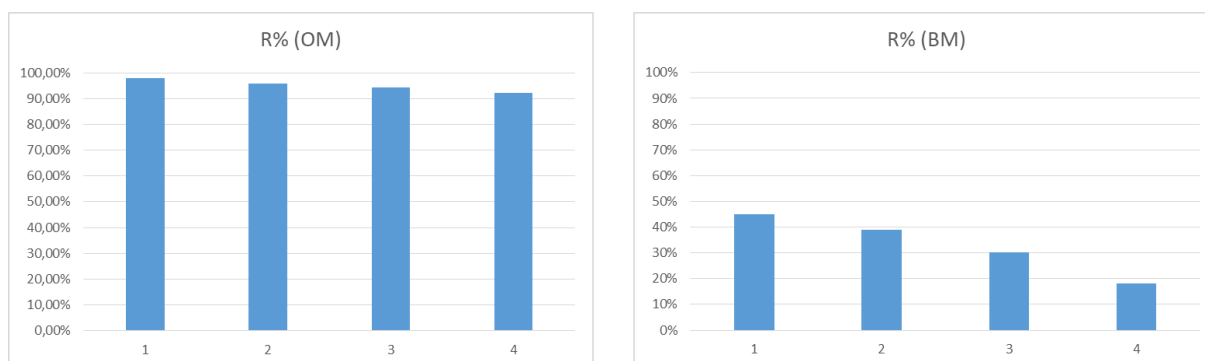


Figure III.12 : Étude de la régénération pour l'adsorption d'OM et BM par Cs-A.

Les résultats montrent une diminution progressive mais légère de la capacité du matériau à éliminer le colorant BM, avec un taux d'élimination diminué de 45 % à 18 %, ce qui indique que BM est moins stable lors des cycles successifs de régénération. En revanche, le matériau composite a montré une efficacité élevée et une stabilité remarquable vis-à-vis du colorant OM avec un taux d'élimination diminué de 97,78% à 92,04%, les taux d'élimination étant restés élevés même après plusieurs utilisations. Cela rend ce matériau adapté au traitement des eaux contaminées par des colorants similaires.

Cela démontre la possibilité d'utiliser le matériau composite Cs-A plusieurs fois sans perte significative d'efficacité, ce qui représente un avantage important pour réduire les coûts de traitement.

Ces observations sont en accord avec celles rapportées par El-Kemary et al. [65], qui ont noté une baisse de performance des adsorbants biosourcés après plusieurs cycles de régénération, notamment pour les colorants cationiques instables. De même, Zhou et al. [66] ont montré que les composites à base de chitosane conservent une capacité d'adsorption élevée pour l'orange de méthyle même après cinq cycles de régénération, ce qui confirme les résultats observés ici pour ce colorant.

Conclusion générale :

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude environnementale visant à développer un matériau adsorbant naturel, efficace et respectueux de l'environnement. Le biocomposite étudié est constitué de chitosane, un polymère biocompatible d'origine naturelle, et d'argile, un matériau inorganique abondant et peu coûteux. Cette recherche s'inscrit dans une démarche de valorisation des ressources naturelles et mettant en œuvre des solutions durables pour le traitement des eaux contaminées, en particulier par les colorants synthétiques. Le biocomposite a été préparé selon une méthode simple de réticulation ionique, permettant l'obtention de billes solides à partir d'une solution de chitosane et d'argile, dans des conditions bien déterminées.

Le biocomposite (**Cs-A**), le chitosane (**Cs**) et l'argile (**A**) ont été caractérisés par : la détermination du point zéro charge pH_{pzc} . On obtient, des valeurs de pH_{pzc} suivantes : 7.0, 7.1 et 7.4 respectivement

La caractérisation du biocomposite Cs-A, par adsorption du bleu de méthylène (BM) et d'orange de méthyle (OM) a été soumise à une série d'analyses expérimentales comprenant : l'étude de l'influence du pH, de la température, du temps de contact, de la concentration initiale des colorants, la régénération du matériau, ainsi que l'analyse de la cinétique et des isothermes d'adsorption. Une étude des paramètres thermodynamiques a également été réalisée afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre les colorants et le matériau.

Les résultats ont montré que :

- L'adsorption est favorisée en milieu basique $pH > 6$ pour le BM tandis qu'en milieu acide pour l'OM, car les interactions électrostatiques sont très favorisées et aussi selon la nature du colorant étudié. Dans notre étude on a choisi de travailler à pH de 5.0 et 10 pour l'OM et le BM, respectivement.
- Les temps de contact des cinétiques d'adsorption sur le biocomposite sont de l'ordre de 500min pour le BM alors qu'ils sont plus lents pour l'OM. Parmi les modèles utilisés, nous avons observé que le meilleur modèle est le modèle de pseudo-second-ordre qui indique que le processus d'adsorption est chimique impliquant des forces de valence par partage ou échange d'électrons.
- A l'équilibre, les isothermes de Langmuir se sont avérées plus représentatifs du comportement du système pour les deux colorants, suggérant une adsorption en monocouche sur des sites homogènes, avec des capacités d'adsorption de 170.357 et 87.642mg. g⁻¹, pour l'OM et le BM, respectivement,
- L'étude thermodynamique montre que l'adsorption des colorants est un processus spontané, favorable et endothermique sur le **Cs-A** pour le OM et non spontané pour le BM.
- Le biocomposite **Cs-A** a montré une grande capacité de régénération, ce qui est bien sur le plan économique.

De manière générale, le biocomposite chitosane/argile (**Cs-A**) préparé dans cette étude a montré qu'il peut être utilisé efficacement pour enlever des colorants organiques présents dans l'eau. Il est facile à fabriquer, respectueux de l'environnement, et capable d'adsorber une grande quantité de polluants. Cela en fait une bonne solution alternative aux matériaux classiques utilisés pour le traitement des eaux.

Références

- [1]. YAHIAOUI TARIQ (2015). Contribution à l'étude de l'élimination des colorants textiles par adsorption sur des matériaux naturels traités. Diplôme de MAGISTER, UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-
- [2]. Karima BELLIR (2013). CARACTERISATION ET ETUDE DE LA RETENTION DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES PAR DES ARGILES LOCALES : APPLICATION DANS L'IMPERMEABILISATION DES C.E.T. THESE DU DOCTORAT, UNIVERSITE DE CONSTANTINE 3
- [3]. T. Madrakian, A. Afkhami, H. Mahmood-Kashani, M. Ahmadi, Adsorption of some cationic and anionic dyes on magnetite nanoparticles-modified activated carbon from aqueous solutions : equilibrium and kinetics study, J. Iran. Chem. Soc. 10 (2013) 481–489.
- [4]. Photo de processus d'adsorption, disponible sur : <https://c8.alamy.com/compfr/rbya1k/1-adsorption-des-gaz-dans-multimolecularcouches-rbya1k.jpg>
- [5]. Daas N. (2015). Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés : Application à l'élimination des micropolluants. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas Setif-1.
- [6]. Choufa, 2012. Épuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux. Mémoire de Magister. Université Mohammed Chérif Messaadia Souk Ahras.
- [7]. SADOUKI F ; TOUIL B (2022). ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF. MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE, Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
- [8]. RAHOUI M ; BELGHOUL A(2023). Étude par adsorption d'un biosorbant et application au traitement des eaux usées. DIPLOME DE MASTER, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM
- [9]. BOULAARES NASSIMA NOUIOUA CHOUBEILA (2024). Evaluations des performances de deux bio supports à base du Chitosane et de la fibre d'Alfa naturelle fonctionnalisée pour l'élimination d'un polluant organique (bleu de méthylène). DIPLOME DE MASTER, Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj
- [10]. ZIAINA. ELHADJ (2023). Élimination d'un colorant par adsorption sur charbon actif. DIPLOME DE MASTER, Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj
- [11]. S.Hammami, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels", thèse de doctorat en Géométraux, Université El Manar, Tunisie, (2008).
- [12]. Ubago et al. 2006. Ubago-Perez R., Carrasco-Marin F., Fairen- Jimenez D., Moreno-Castilla C. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olives stones. Microporous and Mesoporous Materials 92 : 64-70.
- [13]. Seghier, 2010. Seghier A. Synthèse de charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées. Mémoire de Magister. Université d'Oran (Mohamed Boudiaf).
- [14]. Bougdah, 2007. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université 20 Août 1955 – Skikda.
- [15]. Benamraoui F. (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas Setif-1.
- [16]. Aamer A (2024). Adsorption de Rouge de Congo par une argile locale activée. DIPLOME DE MASTER, Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj
- [17]. Mr. KOHEIL ABDELHAK. (2016). ACTIVATION D'UN PRÉCURSEUR NATUREL EN VUE DE L'ÉLIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS LES SOLUTIONS SIMPLES ET BINAIRES. DIPLOME DE MASTER, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

- [18]. Mlle. Naziha GOUGAM (2016). Les différents adsorbants utilisés dans la décoloration des effluents liquides. DIPLOME DE MASTER, Ecole Nationale Polytechnique
- [19]. Dokkar Mohamed Elmokhtar, Smaili Othman(2023). Etude les caractéristiques géotechniques des argiles au Sud Est de l'Algérie (Illizi - Touggourt - Hassi Messaoud). DIPLOME DE MASTER. UNIVERSITE KASDI MERBAH R OUARGLA
- [20]. Mekki M, Madani F. (2020). Étude comparative de l'adsorption de deux colorants sur une argile naturelle et modifiée. DIPLOME DE MASTER, Université de Tlemcen – Faculté des Sciences
- [21]. M. Réda Bou chicha, Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université Elhadj Lakhdar –Batna. 2010.
- [22]. N. JARROUX, Les Biopolymères : Différentes Familles, Propriétés et Applications, Ed. Techniques Ingénieur.
- [23]. Bourezg Nadji ; Belguermi Abdelmoumne (2022). ETUDES DES PERFORMANCES DU CHITOSANE COMME COAGULANT POUR L'ENLEVEMENT DE LA TURBIDITE DES EAUX USEES. DIPLOME DE MASTER, Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj
- [24]. BOULAARES N ; NOUIOUA CH (2024). Evaluations des performances de deux bio supports à base du Chitosane et de la fibre d'Alfa naturelle fonctionnalisée pour l'élimination d'un polluant organique (bleu de méthylène). DIPLOME DE MASTER, Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj
- [25]. Nugraha E, Développement de films biodégradables à base de chitosane : Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, juin (2006).
- [26]. Techno-Science. Glossaire – Matériau composite. Consulté le 26 juin 2025, à l'adresse Techno-Science.net
- [27]. L. Zhang, P. Hu, J. Wang, Q. Liu, R. Huang, Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite, International Journal of Biological Macromolecules 81 (2015) 818-827.
- [28]. P. Monvisade, P. Siriphannon, Chitosan intercalated montmorillonite : Preparation, characterization and cationic dye adsorption, Applied Clay Science 42 (2009) 427-431.
- [29]. Haya Alyasi, Hamish Mackey and Gordon McKay Adsorption of Methyl Orange from Water Using Chitosan Bead-like Materials Molecules 2023, 28(18), 6561
- [30] Bernd G. K. Steiger and Lee D. Wilson, Ternary Metal-Alginate-Chitosan Composites for Controlled Uptake of Methyl Orange, Surfaces 2022, 5(4), 429-444
- [31] Arbaoui, F., Boucherit, M. N., Comparison of two Algerian bentonites : Physico-chemical and retention capacity study. App. Clay. Sci. 91–92 (2014) 6–11.
- [32]. Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24(4), 1–39.
- [33]. Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K., 2009. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. J. Hazard. Mater. 161, 387-395.
- [34]. Foo, K.Y., & Hameed, B.H. (2010). *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156(1), 2–10.
- [35]. MAIZA H, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Mémoire de fin d'études, Département du Génie de l'Environnement, École Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP), Alger, promotion Juin 2009, 90 p.
- [36]. Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24(4), 1–39.

- [37]. Ho, Y.S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465
- [38]. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361-1403.
- [39]. H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385- 470.
- [40]. Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry* (3rd ed.). Wiley
- [41]. Kosmulski, M. (2001). *Chemical Properties of Material Surfaces*. CRC Press.
- [42]. Nouri, S. et al. (2018). Détermination du point de charge nulle des adsorbants. *Journal of Environmental Science*.
- [43]. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Modélisation des isothermes d'adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- [45]. Tchomgui-Kamga, E. et al. (2010). Influence du pH sur la chimie de surface. *Applied Surface Science*.
- [46]. Tchomgui-Kamga, E. et al. (2010). Influence du pH sur la chimie de surface. *Applied Surface Science*.
- [47]. Saelim, T., Sairiam, S., Siralermukul, K., Watcharamul, S., & Nuisin, R. (2020). *Chitosan beads as the adsorbent for glyphosate removal from an aqueous solution*. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 30(3), 72–82.
- [48]. KADRI, F., & DIAF, H. (2024). *Synthèse d'un bio-adsorbant charbon actif/chitosane : application à l'élimination d'un colorant anionique du milieu aqueux [Mémoire de Master, Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj, Algérie].
- [49]. Fu J., Chen Z., Wang M. (2015). Adsorption of methylene blue by a high efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm. Thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 259, 53–61.
- [50]. Elmoubarki R., Mahjoubi F Z., Tounsadi H. (2015). Adsorption of textile dye son raw and decanted Moroccan clays: Kinetics. Equilibrium and thermodynamics. *Water ressources and industrie*, 16-29.
- [51]. Zhao, Y., et al. (2023). Remo val of Méthyl Orange using chitosan-based . *Molécules*, 28(18), 6561.
- [52]. Wang L., et al. (2022). Chitosan/Tannin/Montmorillonite Composite Films for Méthyl Orange Remo val. *Journal of Environnemental Chemical Engineering*.
- [53]. Kumar, S., et al. (2021). Remo val of Méthyl Orange by Chitosan Modified by Zéro-Valent Iron. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. [54]. BELLA Houari (2024). Elaboration de matériaux adsorbants pour élimination des polluants organiques pour la protection de l'environnement. Thèse de Doctorat, Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed.
- [55]. BENHAMOU Abdellah. Procédés d'Adsorption et séparations membranaires M1-GPE ; ADSORPTION EN MODE STATIQUE ; 3 ème Partie. UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN - MOHAMED BOUDIAF
- [56]. KADRI F ; DIAF H. (2024). Synthèse d'un bio-adsorbant charbon actif/chitosane : application à l'élimination d'un colorant anionique du milieu aqueux. Mémoire de master, Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj.
- [57]. Ruihua Huang, Qian Liu, Lujie Zhang and Bingchao Yang. (2015). Utilization of cross-linked chitosan/bentonite composite in the removal of methyl orange from aqueous solution. College of Science, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China
- [58]. Hussain, S., Kamran, M., Khan, S. A., et al. (2021). Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 168, 383–394

- [59]. Dotto, G. L., Rodrigues, F. K., Tanabe, E. H., Fröhlich, R., Bertuol, D. A., Martins, T. R., & Foletto, E. L. (2016). Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Advance online publication.
- [60]. Lujie Zhang, Pan Hu, Jing Wang, Qian Liu, Ruihua Huang (2015). Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, China
- [61]. Hussain, S., Kamran, M., Khan, S. A., et al. (2021). Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 168, 383–394
- [62]. Saha, T. K., Bhoumik, N. C., Karmaker, S., Ahmed, M. G., Ichikawa, H., & Fukumori, Y. (2010). Adsorption of methyl orange onto chitosan from aqueous solution. *Journal of Water Resource and Protection*, 2(10), 898–906.
- [63]. Liu, F., et al. (2015). Adsorption of basic dyes from Aqueous solution onto chitosan-based composite material: Thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1223–1231.
- [64]. Ngah, W.S.W., Teong, L.C., & Hanafiah, M.A.K.M.(2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites : A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446–1456.
- [65]. El-Kemary, M. A., Ramadan, M. A., & Nagy, N. H. (2021). Regeneration efficiency of biopolymer-based adsorbents for dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105730.
- [66]. Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2020). Chitosan-based composite materials for dye adsorption and regeneration performance. *Chemical Engineering Journal*, 389, 124400.

الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ