

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés

Mémoire



Présenté par

DJENANE Sofia

MEZIANI Sarah

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie de L'environnement

Utilisation d'un polysaccharide acide comme bio
adsorbant

Soutenu le 24 /06 / 2026

Devant le jury:

Mr. BELKACEMI	Samir	MCA	UAMOB	Examineur
Mr. BOUCELKHA	Ali	MCB	UAMOB	Encadreur
Mr. AOUDJIT	Farid	MAA	UAMOB	président

Année Universitaire : 2025/2026



نموذج التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث.

انا الممضي اسفله،

السيد(ة).....
الصفة: طالب (ة)

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية: 8.....
والصادرة بتاريخ: 16.02.2026

المسجل(ة) // بكلية العلوم التطبيقية قسم هندسة الطرائق

والمكلف(ة) بإنجاز اعمال بحث(مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراد).

عنوانها: Utilisation d'un polyacétylène acide

comme biadhesants

M. Boucelkha Ali

تحت إشراف الأستاذ(ة):

أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة

انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 21.06.2026

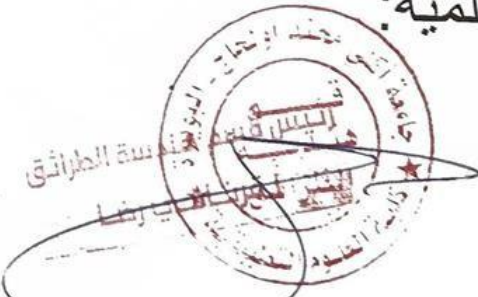
توقيع المعني(ة)

رأي هيئة مراقبة السرقة العلمية:

29.8 %

النسبة:

الامضاء:





نموذج التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
للإنجاز بحث.

انا الممضي اسفله،

السيد (ة) رزقنا ذرية الصفة: طالب (ة)

السيد (ة)
الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية 11999.5210.2111 والصادرة بتاريخ 02.05.17

المسجل(ة)/ بكلية العلوم التطبيقية قسم هندسة الطرائق

والمكلف (ة) بإنجاز أعمال بحث (مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، أطروحة دكتوراه).

عنوانها: "utilisation d'un polysaccharide de acide
comme bioadsorbant-"

تحت إشراف الأستاذ(ة): M. Bouzelkra ALi

أُصِرُّ بِشَرَفِي أَنِّي أَلْتَزِمُ بِمِرَاعَاةِ الْمَعَايِيرِ الْعِلْمِيَّةِ وَالْمَنْهَجِيَّةِ الْإِخْلَاقِيَّاتِ الْمِهْنِيَّةِ وَالنَّزَاهَةِ الْإِكَادِمِيَّةِ الْمَطْلُوبَةِ
إِنْجَازَ الْبَحْثِ الْمَذْكُورِ أَعْلَاهُ.

التاريخ: 21/06/2026

توقيع المعني (ة) 

رأي هيئة مراقبة السرقة العلمية:

النسبة: 29,8%

الامضاء:



Faculté SNV Université Bouira



CERTIFICAT D'ANALYSE

NOM DU DOCUMENT

DJENANE SOFIA et MEZIANI SARAH.pdf

SOUIS PAR

Département Génie des Procédés FSSA Enseignant

TYPE D'ANALYSE

Usage universitaire

DATE DE SOUMISSION

2026-06-18

ÉTUDIANT CONCERNÉ

DJENANE SOFIA et MEZIANI SARAH

29.8 %

TAUX GLOBAL DE SIMILARITÉ

- Similarité Forte (29.8%) • Texte Original (70.2)

SOURCES IDENTIFIÉES

Internet

Base Detectia

Dépôt Institutionnel

175

165

10

0

CITATIONS & RÉFÉRENCES

Juridique (Lois)

Religieux (Textes sacrés)

Autres

NUMÉRIQUE

0.0%

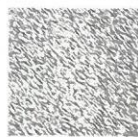
0%

0.0%

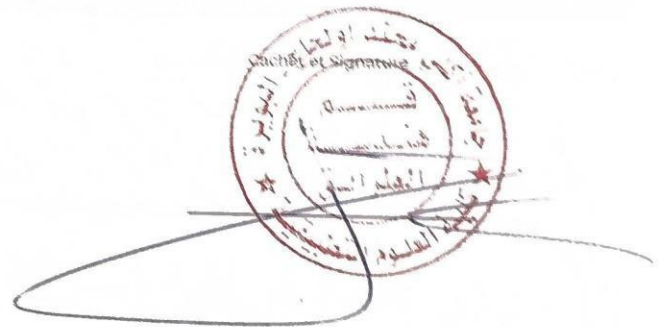
AVIS LÉGAL

Ce document est un rapport technique généré automatiquement par la plateforme Detectia. Il ne constitue pas à lui seul une preuve de plagiat. L'interprétation des résultats incombe aux instances académiques compétentes, conformément à l'arrêté N° 1082 du 27 Décembre 2020 fixant les règles relatives à la prévention et la lutte contre le plagiat.

Signature Numérique



Signature Numérique





Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de l'Université de Bouira, dans des conditions favorables à la recherche et l'apprentissage. Nous adressons nos sincères remerciements à toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

Nous tenons tout particulièrement à exprimer notre profonde gratitude à notre encadrant, le docteur Boucelkha Ali, pour son accompagnement, sa disponibilité, ses précieux conseils ainsi que pour la confiance qu'il nous a accordée tout au long de cette étude. Son soutien scientifique et ses orientations ont été d'une grande importance dans l'aboutissement de ce travail.

Nous adressons également nos remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce mémoire et de consacrer leur temps à l'examen de notre travail. Leurs remarques et leurs observations seront d'un grand apport pour l'amélioration de cette recherche.

Nous remercions l'ensemble des ingénieurs de laboratoire pour leur aide et leur disponibilité durant la réalisation de ce travail. Ainsi, nous adressons un remerciement particulier à Madame Bouras Farida pour son soutien, sa gentillesse et ses précieux conseils.

Merci





Dédicace

A travers ce travail, je souhaite exprimer, avec humilité et gratitude, le fruit d'un parcours marqué par l'apprentissage, l'endurance et la volonté d'aller toujours plus loin.

A moi-même,

Pour avoir compris que chaque difficulté est une leçon, que chaque échec est une étape vers la réussite, et que la patience reste la clé de tout accomplissement. Pour avoir persévéré dans les moments de doute et gardé espoir lorsque le chemin semblait incertain.

A ma mère, Samia

Source inépuisable d'amour, de tendresse et de sacrifices. Merci pour ton soutien indéfectible, tes prières et ta présence constante dans les moments difficiles. Ce travail est le tien autant que le mien.

A mon père, Ali

Pour ses conseils précieux, sa patience, ses encouragements et la confiance qu'il m'a toujours accordée. Merci de m'avoir appris à ne jamais abandonner.

A mes sœurs, Manel et Maïssa et à mon frère Bilel

Pour leur présence sincère, leur soutien moral et les moments partagés qui ont allégé les épreuves.

A mes nièces, Dassiné, Emma et Aria

Qui, par leur innocence et leur joie, me rappellent que malgré les défis, la vie garde toujours sa beauté et sa simplicité

A mon binôme, Sofia

Avec qui j'ai appris que le travail en équipe repose sur la patience, la compréhension et le respect mutuel. Merci pour cette expérience enrichissante et les efforts partagés.

Enfin, à toutes les personnes qui ont contribué à ce parcours, de près ou de loin, je leur adresse ma profonde gratitude.



SARAH



Dédicace

Je dédie ce modeste travail, fruit de plusieurs années d'efforts, de patience et de persévérance,

A moi-même,

Pour mon courage, ma détermination et ma capacité à surmonter les difficultés. Pour tous les moments de doute(s) dépassé(s) et les sacrifices accomplis afin d'arriver jusqu'ici.

A ma mère, Saliha

Dont l'amour profond, la bienveillance et les prières ont été une lumière constante dans mon parcours. Elle m'a appris que la véritable force se construit dans la patience et la sincérité.

A mon père, Mohamed

Pour son soutien permanent, ses conseils et les valeurs qu'il m'a transmises tout au long de mon parcours.

A mes frères, Badr Eddine, Faiz, Moetassim, Wassim et Yassine

Pour leur présence, leurs encouragements et leur soutien dans les moments importants.

A ma grand-mère Djennat , que son âme repose en paix

Pour son affection, sa bienveillance et l'attention qu'elle m'a toujours portée.

A mon binôme Sarah,

Avec qui j'ai partagé cette expérience universitaire, les efforts, les défis et les réussites. Merci pour ton sérieux, ta coopération et tous les moments de travail partagés.

A toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail, j'exprime ma profonde reconnaissance.

SOFIA



Sommaire

Remercîments	
Dédicace.....	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction Générale	2
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1 Pollution de l'eau	6
I.1.1 Définition	6
I.1.2 Les types de pollution.....	6
I.1.3 Les sources de la pollution	7
I.1.3.1 Source urbaine	7
I.1.3.2 Source Industrielle.....	8
I.1.3.3 Source Domestique	8
I.1.3.4 Source Agricole	9
II.2 Généralités sur les colorants	9
II.2.1 Définition d'un colorant	10
II.2.2 La famille des colorants	11
II.2.2.1 Les colorants naturels	11
II.2.2.2 Les colorants Synthétiques	11

II.2.3	Classification des colorants	12
II.2.3.1	Classification chimique	12
II.2.3.2	Classification tinctoriale	15
a)	Les colorants acides ou anioniques	15
b)	Les colorants basiques ou cationiques	16
c)	Les colorants développés ou azoïques insolubles	16
d)	Les colorants de cuve	17
e)	Les colorants réactifs	17
f)	Les colorants directs	18
g)	Les colorants à mordants	18
h)	Les colorants dispersés	19
II.2.3	Toxicité des colorants	19
II.3	Le Cristal Violet	19
III.3.1	Définition	19
III.3.2	PROPRIETES ACIDO-BASIQUE	21
III.3.3	Usage du cristal violet	22
	III.3.4 Effets nocifs du cristal violet	22
I.4	Phénomène d'adsorption	23
I.4.1	Définition de l'adsorption	23
I.4.2	Principe de l'adsorption	24
I.4.3	Les types d'adsorption	24
I.4.3.1	Adsorption physique (physisorption)	24
I.4.3.2	Adsorption chimique (chimio sorption)	25
I.4.5	Isothermes d'adsorption	25
I.4.6	Classification des isothermes d'adsorption	26

1	Classe L (Langmuir)	27
2	Classe S (Sigmoidale)	27
3	Classe H (Haute affinité)	27
4	Classe C (Partition constant)	27
I.4.7	Modélisation des isothermes	27
I.4.7.1	Modèle de Langmuir	28
I.4.7.2	Modèle de Freundlich	28
I.4.7.3	Modèle de Temkin	29
I.5	Historique sur les adsorbants	30
I.5.1	Définition d'un adsorbant	30
I.5.2	Principaux types d'adsorbants	31
I.5.2.1	Charbon actif	31
I.5.2.2	Adsorbants naturels	32
	Structure chimique des argiles	33
	zéolithes	34
I.6	L'alginate de sodium	34
I.6.1	Présentation de l'alginate	34
I.6.2	Structure chimique du l'alginate.....	35

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1	Matériels et appareils	39
II .2	Verreries et instruments	41
II.3	Les Produits	42
II.4	Méthodes	44

II.4.1	Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformées de Fourier (FTIR)	44
•	PRINCIPE	44
•	Mode opératoire	44
II.4.2	Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Visible)	44
•	Principe	44
•	Mode Opératoire	45
II-5	Étude et optimisation des paramètres d'adsorption du CV	45
II.6	La courbe d'étalonnage	46
II.7	Analyse de l'effet de différents paramètres opératoires.....	47
II.7-1	Effet du temps de contact	47
II.7-2	Effet du pH.....	47
II-7-3	Impact de la masse de l'adsorbant	48
II-7-4	Influence de la température	48
II-7-5	Effet de la vitesse d'agitation	49
II.8	Hydrolyse partielle de l'alginate.....	49

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1	Caractérisation de l'alginate de sodium isolé de <i>S. scoparium</i> et commercial par FT-IR ...	53
III.2	Étude de l'influence de différents paramètres opératoires	55
III.2.1	Effet de masse	55
III.2.2	Effet du temps de contact	56
III.2.3	Effet du pH	57
III.2.4	Effet de Température	58
III.2.5	Effet de l'agitation	59
III.3	Effet des blocs issus de l'alginate <i>S. scoparium</i> et l'alginate commercial sur l'adsorption après hydrolyse partielle	60
III.4	Etude de la cinétique.....	62

III.4.1 Modèle pseudo-premier-ordre.....	62
III.4.2 Modèle pseudo-second-ordre.....	64
III.5 Etude thermodynamique.....	65

Liste des figures

Chapitre I		
Figure I.1	Formule développée du rouge Congo	17
Figure I.2	Structure de la molécule d'un colorant développés ou azoïques insolubles	18
Figure I.3	Structure de la molécule d'un colorant direct	19
Figure I.4	Structure de la molécule d'un colorant a mordant	19
Figure I.5	Cristal violet poudre	21
Figure I.6	Structure chimique du Cristal violet	21
Figure I.7	Représentation de l'adsorption de l'adsorbat à la surface d'un adsorbat	25
Figure I.8	Classification des isothermes d'adsorption	27
Figure I.9	Formes du charbon actif	34
Figure I.10	structure chimique des argiles	35
Figure I.11	Structure des blocs: (1 4) - β -D-mannuronate (M) et (1 4) - α -L-guluronate (G) d'alginate de sodium	37
Figure I.12	Séquence en monomères M et G rencontrées dans les chaînes d'alginate de sodium. Les dimères sont sous forme de bloc: G; M et MG de gauche à droite	38
Figure I.13	Interactions entre les unités M	38
Figure I.14	Interactions entre les unités	39
Chapitre II		
Figure II.1	La courbe d'étalonnage du Cristal violet	46

Figure II.2	Hydrolyse partielle de l'alginate commercial	50
	Chapitre III	
Figure III.1	Spectres FT-IR du sodium alginate de l'algue brune <i>S.scoparium</i>	54
Figure III.2	Spectre FT-IR de l'alginate de sodium commercial	54
Figure III.3	Courbe de l'effet de masse	55
Figure III.4	Courbe de l'effet de temps de contact	56
Figure III.5	Courbe de l'effet du pH	57
Figure III.6	Courbe de l'effet de température	58
Figure III.7	Courbe de l'effet vitesse d'agitation	59
Figure III.8	Histogramme du Pourcentage d'élimination (R%) des fractions G, MG et M de l'alginate issu de <i>S.scoparium</i>	60
Figure III.9	Histogramme du Pourcentage d'élimination (R%) des fractions G, MG et M de l'alginate commerciaux	61
Figure III.10	Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre applique à l'adsorption du CV par l'alginate	63
Figure III.11	Modèle cinétique de pseudo-second-ordre applique à l'adsorption du CV par l'alginate	64
Figure III.12	Etude de la thermodynamique	66

Liste des tableaux

	Chapitre I	
Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	11
Tableau I.2	Classification chimique des colorants	13
Tableau I.3	Les principales caractéristiques physico-chimiques du Cristal violet	22
Tableau I.4	Propriétés acido-basiques du violet cristal...	23
	Chapitre II	
Tableau II.1	Matériels utilisé	40
Tableau II.2	Verreries et instruments utilisés	41
Tableau II.3	Caractéristiques des produits utilisés	43
	Chapitre III	
Tableau III.1	Représentation des paramètres thermodynamiques	66

Listes des abréviations

° C : Degré Celsius.

CV : cristal violet.

g : Gramme.

h : heure.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

HCl : l'acide chlorhydrique.

m : masse d'adsorbant.

ml : millilitre.

pH : potentiel hydrogène.

R² : Coefficient de corrélation.

R% : pourcentage de la quantité adsorbée.

t : temps de contact.

V : Volume de solution.

mg : milligramme.

C₀ : concentration initiale de l'adsorbat (mg l⁻¹).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg l⁻¹).

min : minute.

Abs : absorbance.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

UV- Visible : Ultraviolet visible.

λ max : Longueur d'onde maximale (nm).

Résumé

Cette étude porte sur la préparation d'un adsorbant à base d'alginate de sodium extrait d'algues brunes pour l'élimination du Cristal Violet en solution aqueuse. Des blocs d'alginate de type M, G et MG ont été préparés et évalués en mode batch. L'influence de plusieurs paramètres opératoires a été étudiée. Les résultats ont montré que le bloc G présente les meilleures performances d'adsorption dans les conditions optimales suivantes : pH 10, masse d'adsorbant de 50 mg, concentration initiale de 10 mg/L et vitesse d'agitation de 200 tr/min, avec un taux d'élimination maximal de 79,76 %. Enfin, l'adsorbant a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption suit un modèle de pseudo-second ordre. Par ailleurs, les résultats de l'étude thermodynamique indiquent que l'adsorption est un processus endothermique.

Les mots clés : Alginates de sodium, Adsorption, colorant cationique, Cristal Violet, dépollution des eaux.

Abstract

This study focuses on the preparation of an adsorbent based on sodium alginate extracted from brown algae for the removal of Crystal Violet from aqueous solutions. Alginate blocks of M, G, and MG types were prepared and evaluated in batch mode. The influence of several operating parameters was investigated. The results showed that the G block exhibited the best adsorption performance under the following optimal conditions: pH 10, adsorbent mass of 50 mg, initial dye concentration of 10 mg/L, and stirring speed of 200 rpm, achieving a maximum removal efficiency of 79.76. Finally, the adsorbent was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The kinetic study showed that the adsorption process follows a pseudo-second-order model. Furthermore, the results of the thermodynamic study indicate that adsorption is an endothermic process.

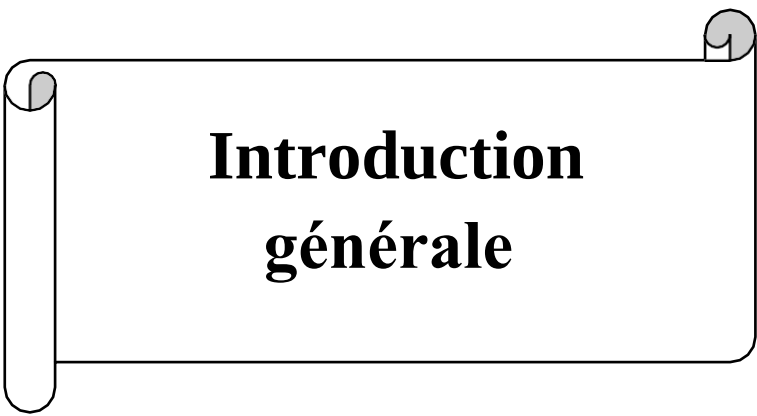
Keywords: Sodium alginates, Adsorption, cationic dye, Crystal Violet, water decontamination.

الملخص

تتناول هذه الدراسة تحضير مادة مازة قائمة على ألجينات الصوديوم المستخلصة من الطحالب البنية لإزالة صبغة الكريستال البنفسجي من
كما تمت دراسة تأثير عدة (Batch) وتقييم أدائها في نظام الدفعات MG و G و M المحاليل المائية. تم تحضير كتل ألجينات من الأنواع
حققت أفضل أداء امتزازي تحت الظروف المثلى التالية: درجة حموضة 10، وكتلة مازة G عوامل تشغيلية. أظهرت النتائج أن الكتلة
قدرها 50 ملغ، وتركيز ابتدائي للصبغة 10 ملغ/لتر، وسرعة تحريك 200 دورة/دقيقة، حيث بلغت نسبة الإزالة القصوى 76.79%. كما تم
(FTIR). توصيف المادة المازة باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه.

كشفت الدراسة الحركية أن سلوك عملية الامتزاز يُوصف بشكل جيد بواسطة نموذج الرتبة الثانية الزائفة، في حين بينت نتائج الدراسة
الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز ذات طبيعة ماصة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: ألجينات الصوديوم، الامتزاز، الكريستال البنفسجي، معالجة المياه



Introduction générale

Introduction Générale

Sans conteste, le problème de la pollution aquatique est l'un des éléments les plus préoccupants de la détérioration de l'environnement naturel. La pollution aquatique se caractérise par une dégradation de la qualité des eaux due aux rejets d'origine anthropique et naturelle, qui sont transférés vers les milieux aquatique. Ces décharges sont principalement dues aux actions humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Leur présence dans l'eau, même à des quantités minimales, altère son goût, sa couleur et son odeur, la rendant non potable voire toxique. Cette situation constitue un défi majeur pour la protection de l'environnement et des ressources en eau. De plus, elles engendrent des conséquences qui peuvent se manifester sous deux formes : Ces effets peuvent être aigus (à court terme), provoquant une toxicité immédiate, ou chronique (à long terme), en raison de l'accumulation progressive des substances polluantes dans les organismes vivants. Dans le domaine des micropolluants, on distingue les colorants dont toutes les nuances et catégories sont présentes dans l'industrie textile [56].

Les effluents industriels contiennent généralement des colorants difficiles à éliminer par les méthodes conventionnelles de traitement. Les additifs et colorants employés par ce secteur peuvent engendrer des difficultés majeures, car leur présence dans l'eau, même en infimes doses, est notable et non souhaitée. Les pigments peuvent entraver la transmission lumineuse dans l'eau, ce qui empêche la photosynthèse des plantes aquatiques et perturbe les processus biologiques. Ces colorants présentent une toxicité élevée pour les organismes aquatiques ainsi que pour l'être humain. Ils peuvent engendrer des risques majeurs pour la santé, comme : le cancer, l'irritation cutanée, la diarrhée, la gastrite, les troubles rénaux, hépatiques, du système nerveux central et reproducteur. En outre, les colorants disposent souvent de structures aromatiques qui assurent leur résistance à la biodégradation et leur stabilité dans différents environnements. Il est donc essentiel de réduire, voire d'éliminer ces pigments avant qu'ils ne soient déversés dans les égouts. Plusieurs procédés de traitement ont été développés pour éliminer ces contaminants, parmi lesquels l'adsorption est reconnue comme l'une des techniques les plus efficaces [11].

L'adsorption est couramment considérée comme une méthode efficace grâce à sa résistance aux éléments toxiques et son aptitude à éliminer efficacement les contaminants, même ceux provenant de solutions diluées [101].

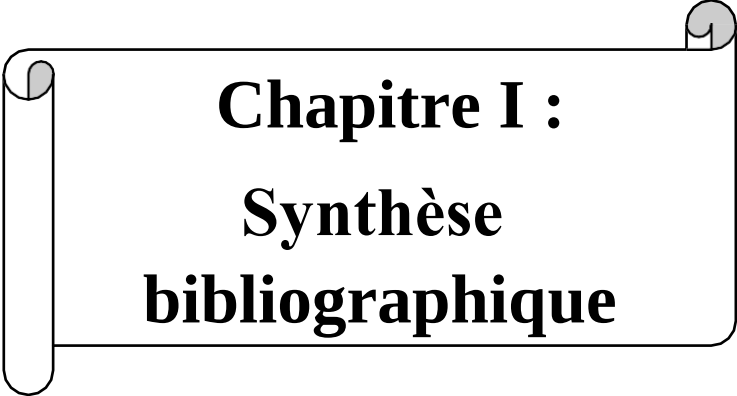
Dans le cadre de ce travail , nous avons étudié l'adsorption du cristal violet , un colorant cationique, sur un adsorbant à base d'alginate de sodium afin d'évaluer son potentiel pour le traitement des eaux contaminées.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique portant sur la pollution des eaux, les problématiques liées aux colorants ainsi que le phénomène d'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthodologie expérimentale adoptée pour la réalisation de cette étude.

Le troisième chapitre traite de l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus, accompagnées d'une discussion comparative avec les travaux antérieurs.



Chapitre I :

Synthèse

bibliographique

Le premier chapitre se concentre sur une revue de littérature concernant la pollution aquatique, en soulignant les enjeux environnementaux associés aux colorants industriels et à d'autres contaminants organiques. Nous avons discuté des impacts néfastes de ces contaminants sur l'environnement et la santé publique, ainsi que des techniques conventionnelles mises en œuvre pour leur gestion. Nous avons aussi étudié les fondamentaux du processus d'adsorption, considéré comme l'une des méthodes les plus prometteuses pour la purification de l'eau, en présentant divers modèles mathématiques tels que ceux de Freundlich et Langmuir pour décrypter le comportement de l'adsorption et examiner le mécanisme d'interaction entre l'adsorbant et l'eau polluée.

I.1 Pollution de l'eau

I.1.1 Définition

L'eau est polluée principalement à cause des activités humaines et des phénomènes naturels, ce qui constitue une altération nuisible. Elle a des conséquences diverses qui affectent autant la santé publique que les entités aquatiques. Deux voies distinctes permettent à divers éléments perturbateurs d'atteindre l'environnement naturel : via des rejets précisément localisés (tels que ceux provenant des villes et des industries) situés à la fin d'un réseau d'égouts, ou par des rejets diffus (comme les eaux usées agricoles, les zones d'infiltration dans les fermes, décharges etc.).

L'infiltration dans le sous-sol entraîne une contamination des eaux souterraines, caractérisée par une diffusion lente et persistante (une nappe peut être polluée pour plusieurs dizaines d'années), et une complexité importante en termes de résorption ou de traitement [64].

I.1.2 Les types de pollution

La pollution de l'eau englobe toutes les nuisances auxquelles ses utilisateurs peuvent être exposés. La contamination peut être de nature physique (radioactivité, hausse de température...), chimique (émissions agricoles, industrielles et urbaines) ou microbiologique (décharges urbaines, fermes d'élevage...). Afin d'évaluer cette pollution de manière plus précise, on dispose de critères pour estimer son étendue selon sa nature [18].

- **La pollution physique**, résultant de la présence de particules en suspension et parfois de colloïdes. Elle se manifeste par une perturbation ou une coloration plus ou moins marquée
- **La pollution chimique**, résultant de la présence de certaines substances chimiques dissoutes à des concentrations susceptibles d'altérer le goût ou de conférer à l'eau un caractère toxique. La pollution radioactive est la plus redoutable en raison de sa propagation rapide.
- **La pollution biologique**, se produit en présence de certaines sortes de microorganismes susceptibles de se multiplier dans l'eau.
- **La pollution thermique**, est causée par une augmentation démesurée de la température de l'eau due aux déversements des eaux issues des systèmes de refroidissement des installations industrielles, notamment les centrales énergétiques [72].

I.1.3 Les sources de la pollution

L'eau dans la nature, et surtout celle utilisée pour l'industrie et à la maison, n'est jamais complètement pure à cause des impuretés qu'elle peut avoir sous forme solide, liquide ou gazeuse. Ces impuretés peuvent être décrites par la Taille qu'elles prennent dans un environnement aquatique [39].

Les sources de pollution peuvent être variées :

- Urbaine (activités ménagères, eaux usées, eaux de cuisine...)
- Secteur industriel (chimie-pharmaceutique, pétrochimie, raffinage...)
- Domestique
- Agriculture (fertilisants, produits phytosanitaires).

I.1.3.1 Source urbaine

La pollution de l'eau urbaine provient principalement des eaux usées générées par les résidences et les commerces. Les rejets domestiques, les eaux de nettoyage communes et tous les déchets éliminés par les résidents d'une agglomération, y compris les rejets industriels émis par les entreprises en volumes variables selon la taille et l'activité de l'agglomération, constituent des sources de pollution urbaine. L'expression « tout –à- l'égout » a un sens particulier ; elle reflète cette variété. On peut observer des matières fécales, des résidus alimentaires, des rejets d'abattoirs, des effluents hospitaliers, des eaux usées, des produits de nettoyage, des agents détergents, des insecticides, des hydrocarbures, des déchets issus de la petite industrie et une variété de substances nocives [97].

I.1.3.2 Source Industrielle

L'évolution rapide des méthodes industrielles contemporaines a donné lieu à une pollution considérable. Effectivement, elle s'est transformée en une menace plus massive, plus diverse et plus insidieuse.

Étant donné la grande variété de ces rejets, une enquête spécifique à chaque secteur industriel est indispensable : il est donc essentiel d'être pleinement renseigné sur les méthodes de production et le parcours des réactifs et des produits.

Il est manifeste que les rejets non traités provoquent des modifications non désirées dans l'environnement récepteur et des contaminations profondément nuisibles. En ce qui concerne les grandes industries polluantes, l'industrie textile a un poids suffisamment notable pour être considérée [30].

I.1.3.3 Source Domestique

La pollution d'origine domestique provient essentiellement des activités quotidiennes des ménages et des rejets issus des habitations. Elle constitue l'une des principales sources de contamination des eaux superficielles et souterraines, particulièrement dans les zones urbaines à forte densité de population. Ces rejets sont généralement évacués à travers les réseaux d'assainissement ou directement dans l'environnement lorsqu'il n'existe pas de système de traitement adéquat.

Les eaux usées domestiques contiennent différentes substances polluantes telles que les eaux de lavage, les détergents, les savons, les huiles de cuisson, les huiles de vidange, les résidus alimentaires ainsi que les matières fécales et urinaires. Ces effluents renferment une importante charge organique, des microorganismes pathogènes, des nutriments (azote et phosphore) et parfois des substances toxiques provenant des produits ménagers ou des activités artisanales réalisées à domicile [27].

Les huiles de vidange rejetées de manière incontrôlée représentent une source importante de pollution, car elles contiennent des hydrocarbures et des métaux lourds pouvant contaminer durablement les sols et les eaux. De même, les matières fécales favorisent la prolifération des bactéries, virus et parasites responsables de nombreuses maladies hydriques [27].

En outre, l'accumulation des rejets domestiques entraîne une diminution de la qualité de l'eau, une augmentation de la demande biologique en oxygène (DBO) ainsi qu'un phénomène d'eutrophisation des milieux aquatiques dû à l'excès de nutriments. Cette pollution peut

également perturber les écosystèmes aquatiques et affecter la santé humaine en cas d'utilisation d'eaux contaminées.

I.1.3.4 Source Agricole

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture contribuent à la libération de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces polluants incluent des sédiments générés par l'érosion des terres cultivées, des composés phosphorés ou azotés dérivés des déchets d'animaux et des fertilisants commerciaux, y compris les nitrates. En agriculture, on utilise des pesticides pour défendre les plantations et les moissons contre les insectes nuisibles afin d'accroître la productivité. L'infiltration de ces phytosanitaires employés en agriculture provoque la pollution des eaux par des éléments toxiques (pesticides). De plus, ces pesticides ne se biodégradent pas [36].

II.2 Généralités sur les colorants

Dès les premiers temps de son existence, l'homme a introduit des nuances colorées dans sa vie : les peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, la poterie mésopotamienne, les habits des sépultures égyptiennes, les ornements corporels des sociétés primitives, et ainsi de suite. Il a commencé par utiliser les pigments issus des « terres colorées », puis a évolué vers ceux dérivés de fibres végétales et animales. On identifie deux principales catégories de teintures : les colorants naturels (provenant de substances minérales ou organiques) et ceux dérivés de la synthèse chimique. Les substances colorantes se distinguent par leur aptitude à capter les radiations lumineuses dans le spectre visible, soit de 380 à 750 nm. Un colorant, en plus de sa couleur intrinsèque, doit avoir la capacité de colorer le support [77]. Cette caractéristique, due à une affinité spécifique entre le colorant et la fibre, constitue la source des problèmes majeurs rencontrés lors des processus de traitement. La propension du colorant à se fixer sur la fibre est particulièrement marquée pour les colorants ayant un caractère fortement acide ou basique. Les caractéristiques intrinsèques des colorants organiques augmentent leur durabilité environnementale et limitent leur propension à la biodégradation [80].

II.2.1 Définition d'un colorant

Les colorants sont généralement des composés organiques insaturés, naturels ou synthétiques, qui présentent deux caractéristiques distinctes, indépendantes l'une de l'autre : l'aptitude à absorber la lumière blanche dans le spectre visible (de 400 à 800 nm). L'aptitude à être fixée durablement sur un support comme une fibre et la caractéristique de la couleur lumineuse. Ce dernier attribut découle principalement de l'interaction, qui peut être d'ordre physique ou chimique, entre la molécule du colorant et le support à colorer. Ces deux caractéristiques sont inhérentes à leurs structures chimiques. Ces derniers se composent de chromophores qui lui donnent sa couleur, et d'auxochromes qui permettent sa fixation. [17,21].

- Les groupements chromophores (en d'autres termes : transporteurs de couleur) sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition qui produisent une absorption dans la gamme du visible. Plus le groupement chromophore a une facilité à céder un électron, plus la couleur est vive.
- Les groupements auxochromes (c'est-à-dire : intensifient la couleur) sont des ensembles d'atomes ionisables capables de renforcer la conjugaison des chromophores et de changer leur fréquence d'absorption. Ils autorisent l'attachement des teintures sur un substrat spécifique.

Tableau I.1: Les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [17].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulfure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons

II.2.2 La famille des colorants

On distingue principalement deux catégories de teintures, à savoir les colorants naturels et les colorants synthétiques.

II.2.2.1 Les colorants naturels

On les retrouve fréquemment, notamment dans les végétaux (bois, racines, graines, fleurs et fruits), mais aussi dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve sous forme libre ou associés à des glucides ou protéines, à l'instar de : la garance, la cochenille, l'indigo ou le pourpre par exemple.

De nos jours, la signification économique des teintures organiques naturelles a largement diminué.

Étant donné leur coût élevé, on ne se sert d'eux dans l'industrie du textile, du cuir et du papier que pour des traitements spécifiques. Cependant, ils continuent d'être largement utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques qui sont soumis à des réglementations plus strictes [4].

II.2.2.2 Les colorants Synthétiques

L'usage prédominant de colorants synthétiques sur le marché actuel est principalement dû à leur capacité d'être précisément ajustés en fonction de leur application. La majorité de ces colorants sont fabriqués à partir de produits dérivés du pétrole, en particulier le benzène et ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène).

Grâce à leur synthèse relativement aisée, leur production rapide et la diversité de leurs teintes par rapport aux colorants naturels, ceux-ci sont de plus en plus adoptés dans les secteurs de la coloration et du textile [41].

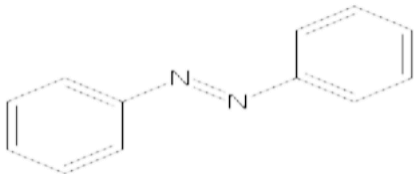
II.2.3 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur composition chimique, de leurs modes d'application ou de leur structure à l'échelle moléculaire [43]. On peut aussi les classer en diverses catégories comme les colorants nitrés, les dérivés du triphénylméthane, les xanthènes et les dérivés de l'acridine [43]. En réalité, les colorants pour textiles sont généralement catégorisés selon une classification chimique ou une classification basée sur la couleur.

II.2.3.1 Classification chimique

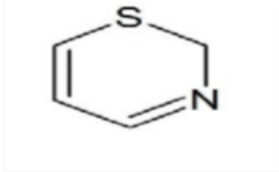
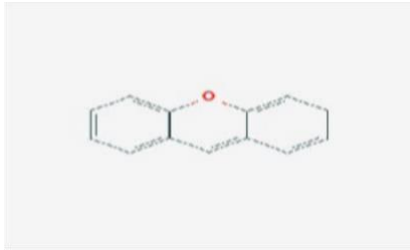
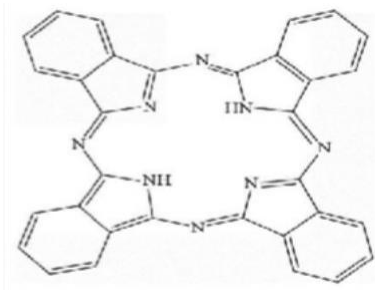
La classification des colorants selon leur catégorie chimique se base sur la structure du groupe chromophore (**Tableau I.2**).

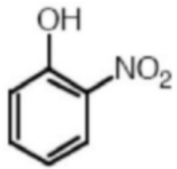
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [43].

Colorants	Caractéristiques et propriétés Générales	Utilisations
Azoïques	-Ce groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) peut être répliqué plusieurs fois dans la molécule et former des composés monoazoïques, diazoïques, tri azoïques, etc. - Ils sont considérés comme toxiques, cancérogènes et résistants au traitement biologique. - Représentent la moitié de la production globale des colorants. - Ils se classifient en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés... etc. Structure 	Coloration Des fibres de cellulose

--	--	--

Anthraquinonique	-Les plus significatifs après les teintures azoïques. - Leur structure générale est dérivée de l'anthracène. - Leur chromophore possède un noyau quinonique auquel des groupes hydroxyle et amino peuvent se fixer. - Englobe l'ensemble du spectre de nuances jaune-orange-rouge. - Résistance à la lumière et éclat des couleurs, particulièrement dans les teintes de bleu et turquoise. Structure	Coloration du tissu
Indigoïdes	-Version générale dérivée de l'indigo. - Résistance exceptionnelle aux procédés de lavage. - Faible résistance à la lumière. Structure	L'application se fait sur des fibres (nylon, soie, laine et coton) par un procédé de cuve.
Thiazines	-Présence d'un cycle de quatre atomes de carbone, un azote et un soufre. Structure	-Textile -Médecine -Pharmacie

		-Peinture
Xanthènes	-Fluorescence intense. -Indicateurs lors d'accidents maritimes ou traceurs de flux pour des rivières souterraines. Structure 	-Coloration de textile -Fongicide
Phtalocyanines	-Structure complexe ancrée sur l'atome central de cuivre. - Utilisés dans le secteur des pigments pour peinture et dans la coloration des fibres textiles. Structure 	-Colorants -Pigments

Polymethinique	- La présence de groupements hétérocycliques, qui agissent comme donneurs et accepteurs d'électrons, est observée aux extrémités d'une chaîne polymétallique. - Faible résistance à la lumière, bon agent photographique (surtout les cyanines).	-Teinte pour textile -Indicateur de pH
Nitreset nitrosés	- Présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho par rapport à un groupe donneur d'électrons (hydroxyde ou groupe amine). - Structure simple, fortement limitée en quantité et assez économique. Structure 	Teinture de papiers

II.2.3.2 Classification tinctoriale

Dans cette classification, le teinturier est informé sur la pureté des différentes fibres, la capacité du colorant à se dissoudre dans le bain de teinture et son mode de fixation. En fonction du type de liaison entre le colorant et le substrat (ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente), on identifie différentes catégories déterminées cette fois-ci par les auxochromes [103].

a) Les colorants acides ou anioniques

Ce genre de substance est dissous dans l'eau en raison de la présence de groupements sulfonates ou carboxylates. La capacité à se dissoudre est due à la fonction acide, qui favorise l'ionisation de la molécule colorante au sein du solvant [66]. La figure I.1 présente la formule développée de rouge Congo.

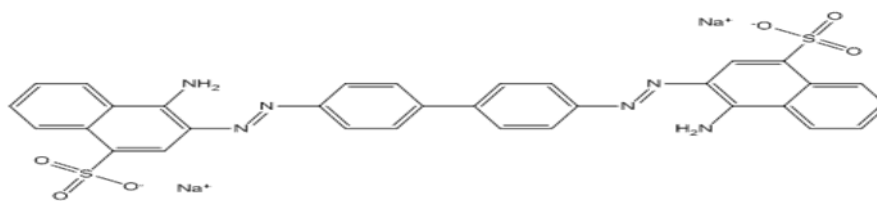


Figure I.1 : Formule développée du rouge Congo [67].

b) Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques, également appelés colorants cationiques, sont des composés organiques solubles dans l'eau possédant des groupements chargés positivement. Ils sont généralement constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une forte affinité pour les milieux aqueux ainsi qu'une grande capacité de fixation sur certaines fibres textiles.

[96].

c) Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants azoïques développés sur fibre constituent une catégorie particulière de colorants formés directement à l'intérieur ou à la surface des fibres textiles au cours du procédé de teinture. Contrairement aux colorants déjà synthétisés avant leur application, ces colorants sont obtenus par une réaction chimique réalisée directement sur le support textile, ce qui permet une meilleure fixation et une bonne résistance de la coloration. Le support en tissu est d'abord imprégné d'une solution de naphthol, appelée composant de couplage. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour passer à travers les pores et les fibres, sont ensuite soumis à un traitement avec une solution de sel de diazonium. Ce dernier provoque une réaction de diazotation qui entraîne la formation instantanée au sein de la fibre textile [94]. La figure I.2 présente la structure chimique de la molécule du colorant azoïque directement.

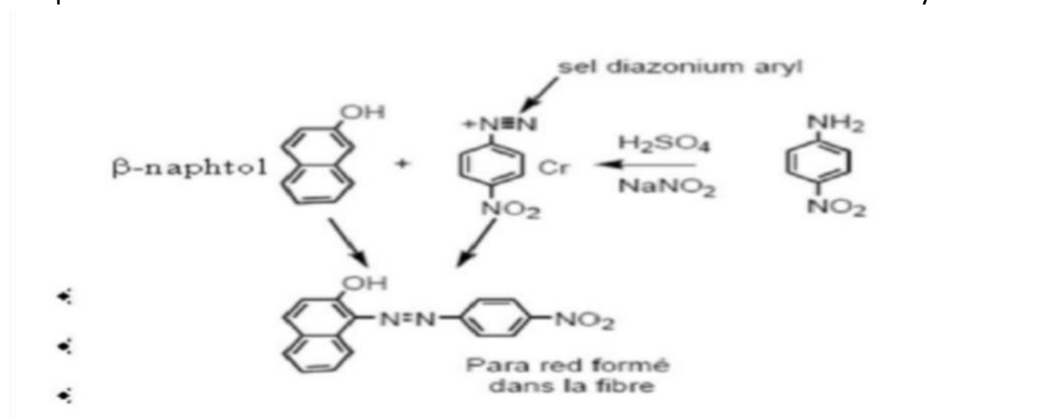


Figure I.2 : Structure chimique de la molécule d'un colorant développé ou azoïques insolubles [96].

d) Les colorants de cuve

Il s'agit de pigments qui ne se dissolvent pas dans l'eau, produisant un dérivé incolore ou blanc et soluble dans l'eau (leuco-dérivé) avec une préférence pour certains types de fibres textiles (comme le coton, le lin et la laine). Par le biais d'une oxydation à l'air ou grâce à un agent oxydant, le colorant initial qui n'est pas soluble dans l'eau est réactivé au cœur de la fibre. Les colorants de cuve relèvent des anthraquinones et des indigoides. [95]. Certaines teintures de cuve sont des pigments utilisés dans l'industrie des vernis, grâce à leur excellente stabilité face à la lumière [104].

e) Les colorants réactifs

La classe de colorants réactifs représente la plus récente innovation en matière de colorants mise sur le marché. Ils sont particulièrement essentiels dans le secteur de l'habillement (la résistance à la lumière ne suffit que pour des usages liés au mobilier). Il s'agit de colorants synthétiques composés d'une section chromogène colorante (groupe chromophore) à laquelle est attaché un ou plusieurs groupements réactifs électrophiles destinés à établir une liaison chimique stable et covalente avec les groupes hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides [46].

f) Les colorants directs

Ils sont aptes à générer des charges positives ou négatives qui sont électrostatiquement attirées par les charges des fibres [63]. La structure chimique de la molécule est représentée dans la figure I.3.

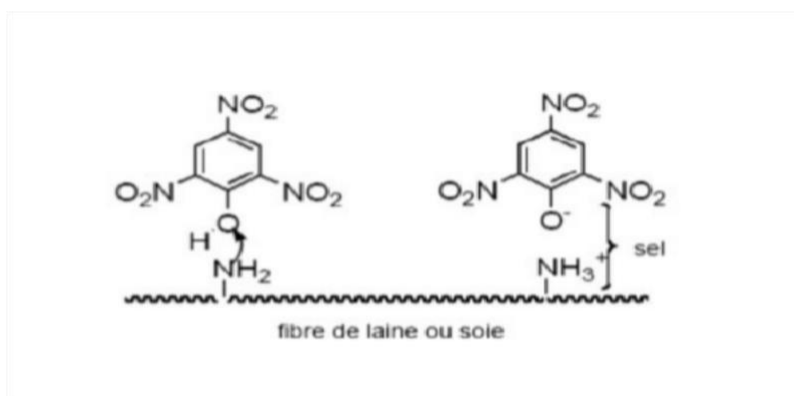


Figure I.3: Structure chimique de la molécule d'un colorant direct [63].

g) Les colorants à mordants

Ils possèdent généralement un ligand actif qui a la capacité de réagir intensément avec des sels d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour produire divers complexes colorés dans le textile [12]. La figure I.4 présente la structure chimique de cette molécule.

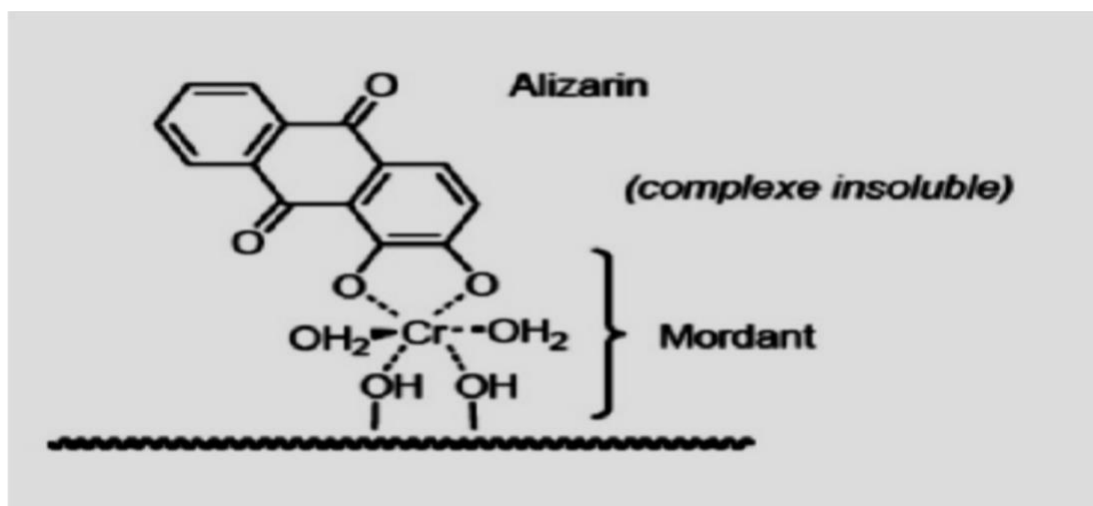


Figure I.4 : Structure chimique de la molécule d'un colorant à mordant [12].

h) Les colorants dispersés

Ils présentent une faible solubilité dans l'eau et sont utilisés sous forme de poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Lors d'une coloration à haute température, ils ont la capacité de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y fixer [12].

II.2.3 Toxicité des colorants

On estime que la production mondiale de colorants dépasse les 10 000 tonnes chaque année. 1 à 2 % de cette quantité sont perdus lors de la fabrication et sont donc rejetés dans l'environnement [92]. Les industries textiles constituent un domaine économique.

En conséquence, elles font l'objet de critiques sévères du point de vue environnemental. Selon Smahi. Z, ces secteurs représentent 60% de la production globale des colorants et libèrent des bains chargés de résidus dans les environnements aquatiques. On connaît ces composés pour : Leur toxicité est due essentiellement à leurs structures complexes, leur non-biodégradabilité et leur poids moléculaire élevé qui les rend résistants à certaines méthodes de traitement physico-chimiques. Ils provoquent des risques à court terme et d'autres à long terme [94].

II.3 Le Cristal Violet

III.3.1 Définition

Le Violet de Cristal est un colorant synthétique à charge positive. Cette molécule est aussi connue sous le nom de Basic Violet 3, gentiane violette et violet de méthyle. Il fait partie de la catégorie des triarylméthanés (figure I.5, I.6).

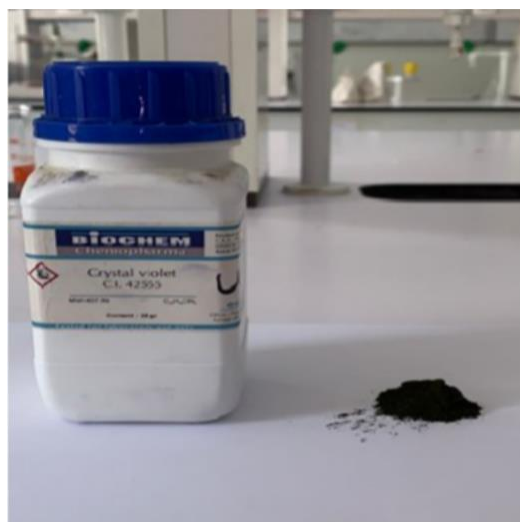


Figure I.5: Cristal violet poudre

Ce colorant est utilisé dans divers secteurs, par exemple en tant qu'agent dermatologique.

Dans le domaine de la médecine vétérinaire, un complément alimentaire pour les volailles entrave la diffusion des parasites intestinaux et des champignons. Il est aussi largement employé dans la teinture des textiles et l'impression du papier [3].

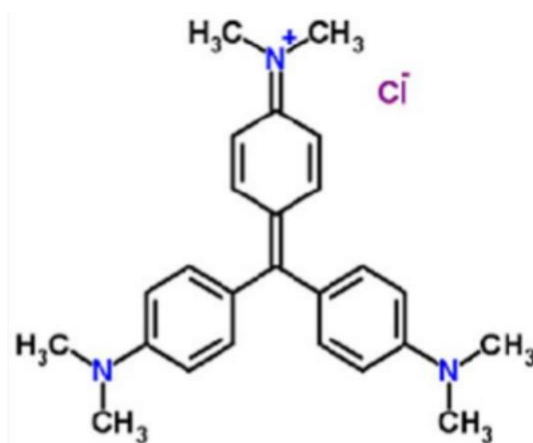


Figure I.6 : Structure chimique du Cristal violet [80]

Le cristal violet est nocif et peut être absorbé par la peau, entraînant une irritation. Il est dangereux s'il est inhalé ou ingéré. Dans les situations extrêmes, cela peut entraîner une insuffisance rénale, une irritation intense des yeux pouvant mener à la cécité permanente et au cancer [8]. Par conséquent, le retrait de ce colorant de l'eau et des eaux résiduelles est d'une importance majeure [9].

Les principales caractéristiques physico-chimiques du Crystal violet sont exprimées dans le **tableau I.3** ci-dessous.

Tableau I.3 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du Crystal violet [31].

Dénomination	Cristal violet [65]
Appellation chimique	Chlorure de Méthylrosaniline Basic violet 3
Famille	Colorant basique

Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl
Masse molaire (g/mol)	407.98
Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)	4
Pureté (%)	≥ 90
λ max (nm)	580
pH	5.9
Point de fusion (°C)	215

III.3.2 PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUE

La molécule de violet cristal peut se présenter sous deux états, ionisé ou non ionisé, en fonction du pH de l'environnement. Son comportement en relation avec le pH est illustré dans le tableau (I.4) [2].

Tableau I.4: Propriétés acido-basiques du violet cristal

Forme acide jaune	Zone de virage pH 0,0 à pH 1,8	Forme basique Bleu , violet
--------------------------	---	--

III.3.3 Usage du cristal violet

Le CV trouve des applications dans différents domaines, notamment les tests biologiques, les agents dermatologiques, les produits de désinfection, la médecine vétérinaire où il est employé comme additif dans l'alimentation des volailles afin de freiner la diffusion des parasites intestinaux [44].

En milieu médical, on l'utilise comme colorant histologique et pour le processus de classification des bactéries selon Gram. Il possède des propriétés antibactériennes, antifongiques et vermifuges [31].

De plus, il est appliqué sur la peau en préparation à une intervention chirurgicale et sert à soulager les démangeaisons, la teigne ainsi que d'autres infections telles que les ulcères buccaux. Ce traitement est bénéfique pour ceux qui pourraient être sensibles à la pénicilline, car il favorise le nettoyage des blessures ouvertes et limite la diffusion de l'infection. Dans le domaine de la médecine légale, on l'utilise pour élaborer les empreintes digitales. On l'utilise également comme un morceau de tissu lors de la confection d'objets pour la microscopie optique. Dans le secteur industriel, il sert à colorer du papier et constitue un élément de la teinte bleu marine ainsi que des encres noires utilisées dans l'impression des stylos à bille et d'autres imprimantes jet d'encre. Il est aussi employé pour colorer divers produits tels que les fertilisants, les liquides antigel, les détergents et les vestes en cuir [86].

III.3.4 Effets nocifs du cristal violet

De nombreuses recherches réalisées par le programme national de toxicologie ont démontré que le CV possède des propriétés cancérigènes et mutagènes chez l'homme et les rongeurs, entraînant une grave atteinte de leurs foies, reins et systèmes nerveux [48].

L'effet secondaire le plus courant est la teinture de la peau, qui peut être aisément éliminée avec une solution d'eau de Javel. Cela peut engendrer des complications par voie respiratoire et orale [93].

Lorsqu'appliqué sur des ulcères ou des plaies ouvertes, il peut provoquer des tatouages. Utilisé en abondance, Le violet de gentiane peut entraîner une ulcération buccale et pharyngienne chez un nourrisson. Il bloque la transmission de la lumière dans l'eau en diminuant l'activité de la photosynthèse, ce qui entraîne une destruction de la faune et la végétation aquatique [91].

I.4 Phénomène d'adsorption

I.4.1 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881, afin de distinguer la condensation du gaz à la surface de l'absorption du gaz, un processus où les molécules de gaz s'infiltreront dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un processus physique ou chimique durant lequel des molécules contenues dans un effluent liquide

ou gazeux se fixent à la surface d'un matériau solide (figure I.7). Ce phénomène est conditionné tant par cette interface que par les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat [35].

C'est un phénomène de surface. Effectivement, comme les atomes de surface n'ont pas toutes leurs liaisons chimiques complètes, ils ont à tendance à pallier ce déficit en absorbant les atomes et molécules qui se trouvent à proximité. La quantité adsorbée est généralement proportionnelle à la surface développée en interaction avec le milieu fluide (qu'il soit gazeux ou liquide). Elle se base sur la capacité des surfaces solides à lier certaines molécules de façon réversible. Cette caractéristique est associée à la composition intrinsèque du matériau solide qui présente, en surface, des forces non compensées d'origine chimique ou physique. Cela donne lieu à deux formes d'adsorption : l'adsorption chimique et l'adsorption physique [86].



Figure I.7 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbat à la surface d'un adsorbant [69].

I.4.2 Principe de l'adsorption

Le passage en masse des molécules se produit de la phase fluide vers l'intérieur des particules d'adsorbant. Cela se produit à l'intérieur même du matériau adsorbant, qui dispose d'une grande surface. Spécifique, habituellement élaborée à partir de matériaux poreux employés dans l'industrie.

Par exemple, lors de l'adsorption d'une substance chimique, comme une molécule polluante en solution aqueuse [19].

I.4.3 Les types d'adsorption

Selon l'importance des énergies impliquées dans la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces qui sont à l'origine du processus d'adsorption peuvent être soit physiques, soit chimiques, ce qui donne lieu à deux formes d'adsorption : L'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption ».

I.4.3.1 Adsorption physique (physisorption)

Se déroule à des températures faibles. Les molécules se fixent sur une ou plusieurs couches (multicouches), avec des chaleurs d'adsorption généralement inférieures à 20 kcal/mol. Les forces électrostatiques, telles que les dipôles-dipôles, la liaison hydrogène ou de Van der Waals, garantissent les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant). La physisorption est un processus rapide et réversible qui n'induit aucune modification des molécules adsorbées [68].

I.4.3.2 Adsorption chimique (chimio sorption)

Elle implique une ou plusieurs liaisons chimiques, qu'elles soient covalentes ou ioniques, entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimio sorption est habituellement irréversible et entraîne une altération des molécules adsorbées. Il n'est pas possible d'accumuler ces dernières sur plus d'une seule couche. Ce type d'adsorption ne concerne que les molécules qui sont directement associées au solide. Il existe des situations où des agrégats réactifs greffés peuvent créer de longues chaînes, comme dans le cas des silices modifiées[53].

I.4.4 Facteurs physicochimiques influençant l'équilibre d'adsorption

Effectivement, l'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat est influencé par divers facteurs cruciaux. On peut mentionner parmi ceux-ci :

- Impact de la température.
- Effet du pH
- La constitution de l'adsorbant
- Impact de l'adsorbat [91].

I.4.5 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente le graphique qui lie, à une température déterminée, la quantité de soluté adsorbée par rapport à la concentration résiduelle (ce) en solution à l'état d'équilibre et décrit :

- d'établir le rapport de la superficie d'un support couverte par un soluté.
- Déterminer la sorte d'adsorption

- Il s'agit de sélectionner le biosorbant le plus adapté à la rétention de l'adsorbat. La quantité d'adsorbat adsorbée ou la capacité d'adsorption à l'état d'équilibre dans un système adsorbat-adsorbant est déterminée par l'équation ci-après :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) v}{m} \quad (\text{Eq. I.1})$$

Où :

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

v : volume de la solution (L).

C_0 : concentration initiale du polluant (mg/L).

C_e : concentration du polluant à l'équilibre (mg/L).

m : masse de l'adsorbant (g).

On détermine généralement les isothermes d'adsorption par le biais de techniques expérimentales basées sur la gravimétrie, le volume ou la chromatographie.

Des modèles mathématiques sont ensuite utilisés pour établir une corrélation entre ces données expérimentales et les isothermes d'adsorption expérimentaux, dans un large éventail de concentrations et de températures. Dans l'idéal, il est toujours conseillé de chercher et d'utiliser des modèles qui possèdent à la fois une signification physique, une conformité aux lois thermodynamiques fondamentales et une facilité de traitement numérique [40].

I.4.6 Classification des isothermes d'adsorption

On identifie quatre grandes catégories d'isothermes d'adsorption sur la base expérimentale : S (sigmoïde), L (type Langmuir), H (haute affinité) et C (partition constante). La figure I.8 illustre les formes caractéristiques de chacun de ces isothermes :

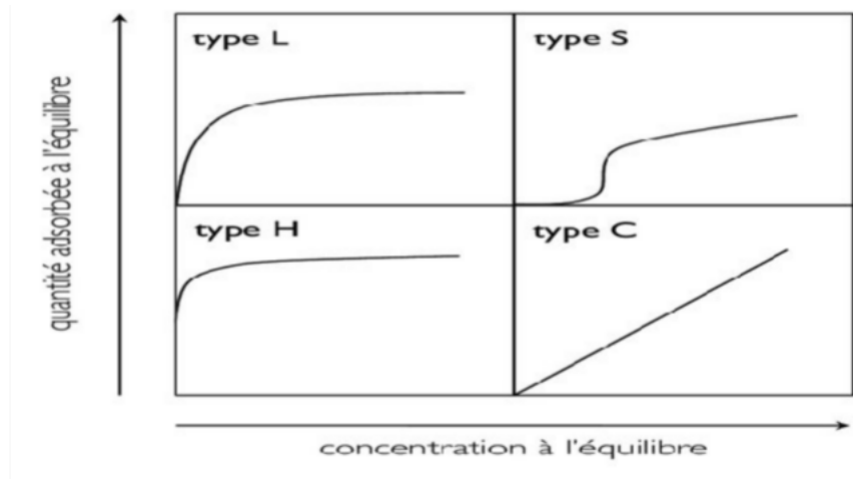


Figure I.8 : Classification des isothermes d'adsorption .

1 Classe L (Langmuir)

Correspondrait plutôt aux faibles concentrations de soluté dans l'eau. La forme convexe de l'isotherme indique une saturation progressive du solide. Lorsque C se rapproche de zéro, la pente de l'isotherme demeure stable [48].

2 Classe S (Sigmoïde)

Indique un point de basculement signalant au moins deux processus d'adsorption. C'est le cas, par exemple, lorsqu'une première couche de soluté est d'abord adsorbée, puis lorsque l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient avantageuse [48].

3 Classe H (Haute affinité)

Les isothermes appartenant à cette catégorie sont quasiment identiques à ceux de la classe L. Cela se produit lorsque les interactions entre les molécules du soluté sont particulièrement intenses. Cette classe est définie par la chemisorption des solutés [40].

4 Classe C (Partition constant)

Les graphiques de cette catégorie sont des droites qui traversent l'origine. Cela implique que le nombre de lieux inoccupés demeure stable durant le processus d'adsorption. Si ce n'est pas le cas, la répartition entre le soluté et le substrat demeure stable jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint [40].

I.4.7 Modélisation des isothermes

Plusieurs modèles mathématiques et empiriques ont établi le phénomène d'adsorption, chacun basé sur des suppositions et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés on cite :

I.4.7.1 Modèle de Langmuir

Cela a permis d'étudier l'adsorption de molécules gazeuses sur des surfaces métalliques. Il est souvent compliqué d'appliquer l'isotherme de Langmuir aux systèmes naturels, car l'adsorption en monocouche sur un unique type de site est rarement observée. L'isotherme est présentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_{eq} \quad (\text{Eq. I.2})$$

Où

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K_L : constante correspond à l'énergie d'adsorption

b : capacité maximale d'adsorption.

I.4.7.2 Modèle de Freundlich

En 1962, Freundlich a suggéré un autre modèle pour expliquer l'adsorption dans les environnements gazeux ou liquides. Ce modèle est décrit par une équation impliquant deux paramètres (K_f et n). Il représente une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption sur le support, se distinguant par une adsorption localisée. Ce modèle décrit par :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Eq. I.3})$$

(
E

Sachant que :

q_e : la quantité d'entités adsorbées par gamme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_{eq} : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

k_f : la constante de Freundlich (L/mg).

n : paramètre énergétique de Freundlich.

Quand la valeur de n se situe entre 1 et 10, cela signifie une adsorption favorable. En revanche, si la valeur est inférieure à 1, elle révèle une adsorption faible.

On peut établir expérimentalement les deux paramètres de Freundlich, K_f et n , en utilisant la forme logarithmique de l'expression [72], ce qui donne :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (\text{Eq. I.4})$$

I.4.7.3 Modèle de Temkin

Selon le modèle de Temkin, la chaleur d'adsorption évolue de manière linéaire avec le taux de couverture, à cause des interactions qui se déroulent entre les molécules adsorbées sur une surface homogène sur une surface non uniforme, cet effet peut se combiner avec ceux liés à l'hétérogénéité de la surface.

L'application de la relation de Gibbs pour les adsorbants à surface jugée énergétiquement homogène est représentée par le modèle de Temkin. L'équation suivante représente l'isotherme de Temkin [64]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (\text{Eq.I.5})$$

La forme linéaire de l'équation de Temkin peut être écrite comme suit :

$$q_e = B \cdot \ln K_T + B \cdot \ln C_e \quad (\text{Eq.I.6})$$

Avec :

q_e : quantité du colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration du colorant à l'équilibre (mg/L).

R : est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : température absolue (K).

B : chaleur d'adsorption (kJ/mol).

k : constante de Temkin (L/mg).

I.5 Historique sur les adsorbants

Il y a plusieurs siècles, les argiles et les terres décolorantes ont été les premiers adsorbants utilisés. Plus tard, à la fin du XIXe siècle, le charbon actif a été mis au point. Les gels de silice ont vu le jour pendant la Première Guerre mondiale, suivis par l'apparition des alumines dans les années 1939-1940.

C'est en 1945 que les zéolithes naturelles ont été reconnues pour leurs propriétés d'adsorption exceptionnelles. L'émergence des zéolithes synthétiques en 1950 a pavé la route pour l'incroyable progrès des tamis moléculaires en tant que catalyseurs et adsorbants. Outre ces adsorbants employés à l'échelle industrielle, de nouveaux produits aux propriétés supérieures ont vu le jour ces dernières années. Uniquement les adsorbants disposant d'une surface spécifique adéquate peuvent présenter un intérêt pratique.

Les adsorbants utilisés dans l'industrie possèdent généralement des surfaces spécifiques dépassant les 100 m^2 . et qui peuvent couvrir une superficie allant jusqu'à plusieurs milliers de mètres carrés.

Ces adsorbants doivent être microporeux, possédant des pores de taille inférieure à 2 nm , ou mésoporeux, avec des pores dont la taille varie de 2 nm à 50 nm [34].

I.5.1 Définition d'un adsorbant

Un adsorbant est un matériau solide et poreux employé pour la collecte de molécules de soluté à partir d'un liquide ou d'un gaz. On utilise fréquemment l'adsorption pour éliminer les polluants en les faisant interagir avec des adsorbants. Le choix d'un adsorbant repose sur de nombreux facteurs. Des critères à considérer incluant sa capacité d'adsorption et la dynamique d'adsorption. L'aptitude à l'adsorption dépend également de la concentration de l'adsorbat et des conditions d'opération pendant le processus d'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Il est également nécessaire de considérer les caractéristiques mécaniques et

thermiques de l'adsorbant : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance à la chaleur, conductivité thermique...

Le coût de l'adsorbant est également un critère majeur dans le choix d'un adsorbant [76].

I.5.2 Principaux types d'adsorbants

On a utilisé à diverses échelles une multitude de matériaux traditionnels et non traditionnels. Les adsorbants les plus performants sont ceux qui ont des surfaces spécifiques notables ; ils sont constitués de matériaux poreux qui existent sous diverses formes, telles que le grain ou la poudre.

Le choix des adsorbants est déterminé par plusieurs facteurs, notamment leur capacité d'adsorption pour les substances à retenir, la sélectivité entre les composants à adsorber et ceux à laisser passer, ainsi que la vitesse de l'adsorption, etc. La capacité d'adsorption dépend de la concentration de l'adsorbat ainsi que des conditions opératoires pendant le processus d'adsorption. Le coût de l'adsorbant est également un critère majeur dans la sélection d'un adsorbant. Pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques, on privilégie les adsorbants ayant une grande surface et porosité, présentant une vitesse d'adsorption rapide. [71].

On distingue différents types d'adsorbants, notamment des adsorbants naturels et des adsorbants synthétiques :

I.5.2.1 Charbon actif

À l'échelle mondiale, le charbon actif est aujourd'hui l'adsorbant le plus couramment employé dans le traitement de l'eau potable. Il est composé d'atomes de carbone disposés en couches conformément à une structure de type graphite. (Figure I.9) C'est un adsorbant multifonctionnel, qui peut écarter divers types de contaminants. On peut mentionner, entre autres, les colorants [50-99], les phénols [83-5], les tensioactifs [(61-13] et les pesticides [537].

On utilise le charbon actif dans les installations de purification de l'eau, lors de la phase finale du processus. Toutefois, l'emploi du charbon actif présente divers désavantages, notamment un coût de production élevé et une régénération complexe. Ainsi, l'orientation actuelle des recherches se porte sur des adsorbants naturels qui sont économiques et facilement régénérables dans le but de substituer le charbon actif. La figure I.9 présente les formes du charbon actif.



Figure I.9 : formes du charbon actif

I.5.2.2 Adsorbants naturels

a. Argiles naturelles

Certaines argiles naturelles bon marché possèdent une grande capacité d'échange cationique qui les rend efficaces en tant qu'adsorbants. Elles sont particulièrement performantes en ce qui concerne les métaux [51-77] et les polluants organiques cationiques [23-77].

En revanche, les argiles naturelles ne sont pas efficaces face aux polluants anioniques, non chargés ou faiblement ionisables [33-52].

Ainsi, de nombreuses études ont été menées pour insérer des molécules inorganiques ou organiques dans l'espace entre les couches d'argile. Ces argiles transformées sont désignées sous le nom de « argiles pontées ». Par exemple, des composés phénoliques tels que le p-chlorophénol et le p-nitrophénol ont été supprimés grâce à une bentonite enrichie en tensioactifs cationiques comme le bromure de dodécylammonium [59] et le dodécyltriméthylammonium [105].

○ Structure chimique des argiles

Les minéraux argileux sont généralement identifiables par leur structure en couches, ce qui explique leur dénomination de phyllosilicates. Ces couches de feuillets sont composées de deux types distincts, l'octaèdre et le tétraèdre, dont les sommets accueillent les ions O et OH⁻. Ces ions porteurs de charge négative ont une propension à se repousser mutuellement et constituent un échafaudage dans lequel des cations peuvent s'installer pour garantir la stabilité électrostatique de la structure dans son ensemble. L'illustration structurale des minéraux argileux peut être décrite comme une entité qui combine un feuillet et un espace inter feuillet. En général, le feuillet est constitué de deux sortes de strates :

- La formation d'une structure tétraédrique par un atome central A, généralement du silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (figure I.10). Chaque tétraèdre est associé aux tétraèdres adjacents en partageant trois de ses angles. La combinaison de six tétraèdres crée une cavité à forme hexagonale.
- La couche tétraédrique a une épaisseur de 4,6 Å. La configuration de la couche octaédrique est réalisée autour d'un atome central A, généralement l'aluminium, qui est entouré d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles (voir figure I-13). Chaque octaèdre est lié aux autres octaèdres adjacents en ne partageant que les arrêts entre eux [1]. Cette couche octaédrique a une épaisseur de 5,05 Å.

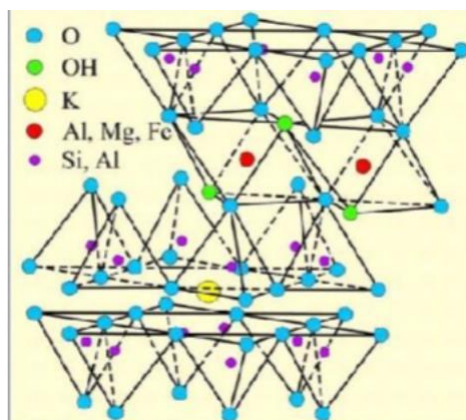


Figure I.10 : structure chimique des argiles [1].

b. Les zéolithes

Les aluminosilicates, appelés zéolithes et ayant une charge négative, se caractérisent par leur importante porosité. Par conséquent, elles possèdent une capacité d'échange d'ions assez élevée et des surfaces spécifiques significatives, et de surcroît, elles sont économiques. On les utilise

pour élimination de phénols [88-104] ou de colorants [78-100], les résines échangeuses d'ions sont également efficaces pour la suppression de colorants [107] et de polluants organiques tels que la bentazone [108].

Récemment, une attention spéciale s'est concentrée sur les adsorbants dérivés de matériaux naturels ou de résidus industriels et agricoles tels que la peau d'orange et les cendres volantes, utilisés pour l'élimination des polluants organiques [36-23]. Les polymères naturels tels que la cellulose, le carraghénane, l'amidon, la cyclodextrine, l'alginate et le chitosane offrent de nombreux bénéfices comparés au charbon actif. Ils sont moins coûteux, biocompatibles et biodégradables. De plus, ils possèdent des capacités de coagulation/floculation et de chélation. Il est à noter qu'ils peuvent être chimiquement modifiés pour développer de nouvelles caractéristiques [35]. On a largement mis en évidence leurs caractéristiques d'adsorption [37, 42-58].

I.6 L'alginate de sodium

I.6.1 Présentation de l'alginate

L'alginate, un polysaccharide, est produit par les algues brunes et certaines bactéries. La première découverte, extraction et brevet de l'acide alginique a été réalisée par Stanford en 1881. Le polysaccharide a été reconnu comme un élément structurel des algues brunes maritimes, où il représente jusqu'à 40% de la matière solide et se trouve principalement dans le mucilage intercellulaire. L'alginate des algues est extrait grâce à la capacité de ce polymère à se dissoudre dans l'eau : bien que l'acide alginique ne soit pas soluble dans l'eau, il l'est lorsqu'il est en présence de sels de cations monovalents comme le sodium Na^+ ou le potassium K^+ . Par conséquent, des modifications de pH permettent sa purification et sa dissociation vis-à-vis d'autres éléments (Rocher, 2008) Rocher, V., 2008. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique [9].

I.6.2 Structure chimique du l'alginate

L'alginate est un copolymère qui se compose de deux unités monosaccharidiques : l'acide β D mannuroniques et l'acide α -L-guluronique. C'est donc un polyuronide. Ces acides sont connectés par des liaisons glycosidiques de type β -(1,4).et répartis de manière aléatoire (figure I.11) [75].

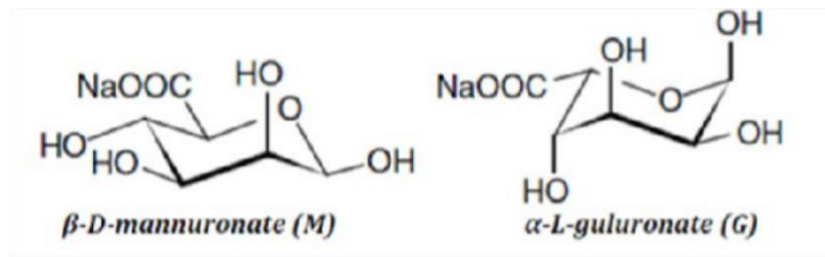


Figure I.11 : Structure des blocs: (1 4) - β -D-mannuronate (M) et (1 4) - α -L-guluronate (G) D'alginate de sodium [75].

L'assemblage des deux monomères de l'alginate produit trois sortes de blocs qui peuvent se structurer au long de la chaîne avec diverses longueurs (Figure I.12) :

- Un segment homopolymère de résidus guluronates -G-G-G-G-, désigné sous l'appellation bloc G.
 - Un segment homopolymère composé de résidus mannuronates, noté M-M-M-M, est désigné comme bloc M.
 - Un segment de résidus mannuronates et guluronates, également appelé bloc MG ou GM.
- [75].

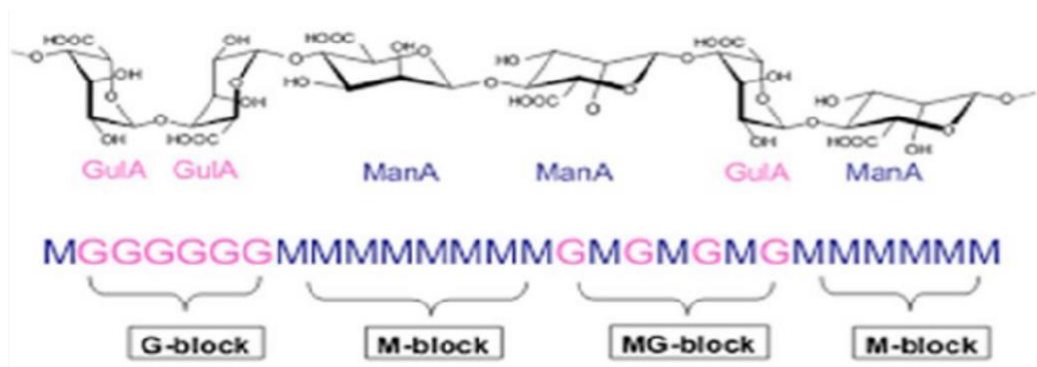


Figure I.12 : Séquence en monomères M et G rencontrées dans les chaînes d'alginate de sodium. Les dimères sont sous forme de bloc: G; M et MG de gauche à droite [14].

La structure des segments de mannuronique polyacide est très similaire à celle de la cellulose. Les connexions diéquatoriales entre les unités M confèrent à ces segments une structure aplatie, semblable à celle d'un ruban. Cette structure est stabilisée par des liaisons hydrogène (Figure I.13) [75].

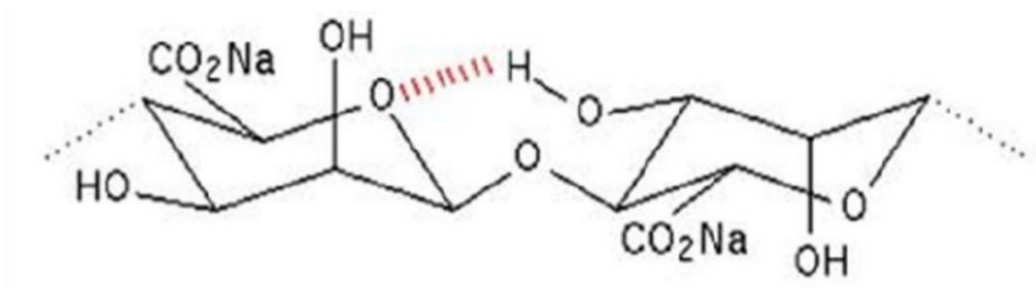


Figure I.13 : Interactions entre les unités M [75].

La liaison diaxiale (GG) diffère grandement de la liaison (MM) en raison de sa structure non plane qui privilégie une configuration plus rigide typique d'une boucle. Cette structure est également stabilisée par diverses liaisons hydrogène. Par exemple, le groupement hydroxyle à la position C2 du Le monomère G et le groupement carboxyle du monomère G+1 établissent une interaction par ce type de liaison. (Figure I.14).

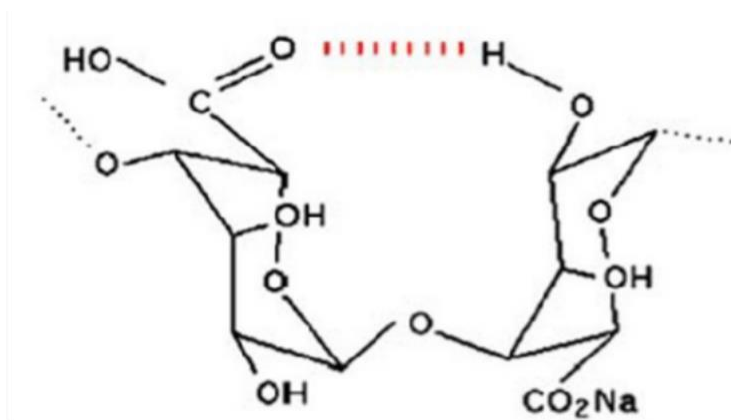
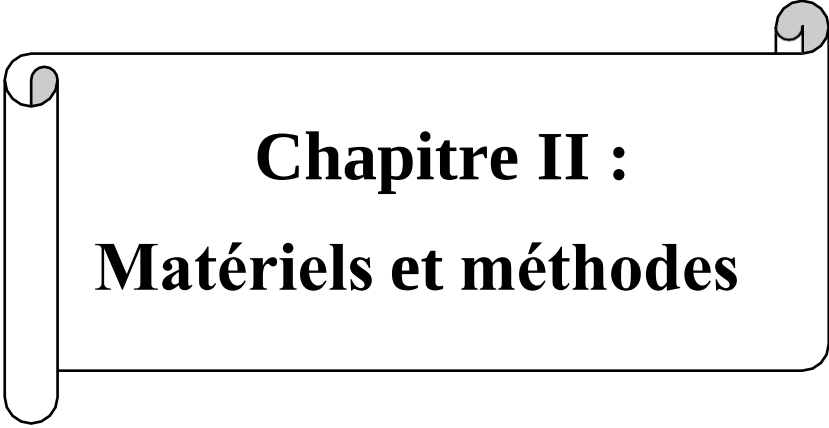


Figure I.14: Interactions entre les unités G [75].

Les blocs MG se distinguent par une alternance de liaisons axiales et équatoriales, ainsi que de liaisons équatoriales-axiales. Ces changements dans la tacticité de la chaîne sont à l'origine d'une flexibilité accrue des blocs MG par rapport aux autres [75].



Chapitre II : Matériels et méthodes

L'objectif premier de ce chapitre est de donner un aperçu général de la méthode expérimentale que nous avons appliquée lors de la conduite de nos tests.

Dans un premier temps, nous allons traiter de manière succincte le sujet des adsorbats (en particulier le Cristal Violet) testés sur l'adsorbant utilisé, en l'occurrence la poudre d'alginate

de sodium. Par la suite, nous exposerons les techniques expérimentales et d'analyse que nous avons adoptées, ainsi que l'équipement requis pour leur exécution. Ces procédures comprennent la préparation des solutions et les phases de mise en œuvre des tests d'adsorption du cristal violet dans une solution aqueuse sur l'adsorbant, nous avons examiné l'impact de la durée de contact, de la concentration, de la température, de la vitesse d'agitation et du pH sur l'efficacité d'adsorption Sélectionné.

Deux sortes d'alginate ont été employées : l'une est commerciale et l'autre provient de l'extraction et caractérisation de l'algue Brune *Stypocaulon scoparium*, récoltée sur la côte méditerranéenne algérienne, précisément à Béjaïa, dans le contexte d'une analyse effectuée [20]. L'objectif était de déterminer lequel des deux alginates offre les meilleures performances.

II-1 Matériels et appareils

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de l'université de Akli Mohand Oulhadj - Bouira. Un ensemble de matériel, d'appareils et de réactifs a été mobilisé, comme indiqué dans le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1 : Matériel utilisé

Matériels	Type	Photo
Une balance analytique	OHAUS	
Agitateur Magnétique	VELP SCIENTIFICA	

Centrifugeuse	ROTOFIX 32 A HETTICH ZENTRIFUGEN	
Spectrophotomètre UV-visible	SHIMADZU UV-1280	
pH-mètre	ADWA AD1030 pH /Mv & température meter	
Etuve	Memmert	
Montage à reflux	Wise Therm	

II-2 Verreries et instruments

Les verreries et instruments utilisés sont représentés dans le tableau II.2 :

Tableau II.2: Verreries et instruments utilisés.

Verreries et instruments
✓ Bêchers de (100, 250, 500 ml) ✓ Fioles jaugées de (100, 500, 1000 ml) ✓ Pipettes (graduée, jaugée) ✓ Éprouvettes graduées (100 ml) ✓ Tubes à essais et support tube à essais ✓ Entonnoir ✓ Verre de montre et spatule ✓ Seringue ✓ Cristalliseur ✓ Fiole à vide ✓ Pissette ✓ Barreau magnétique ✓ Chauffe ballon ✓ Thermomètre

II-3 Les Produits

Les produits utilisés ainsi que leurs propriétés et leurs images sont représentés sur le (tableau II.3) .

Tableau II.3: Caractéristiques des produits utilisés.

Produit	Formule chimique et Propriétés physique	Photo
Cristal violet	$C_{25}H_{30}ClN_3$ M : 407.98 g/mol Pureté > 90 %	

Acid chlorhydrique	H Cl $M : 36.46 \text{ g/mol}$ Pureté : 35-38 % Densité : 1.181 g/cm^3	
Hydroxyde de sodium	Na OH $M : 40 \text{ g/mol}$ Pureté : 98% Densité : 2.1 g/cm^3	
Alginate de sodium	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ $M = 198,105 \text{ g/mol}$	
Ethanol	$M = 46.04 \text{ g/mol}$ Pureté : 96% Densité : 0.80 g/cm^3	

II.4 Méthodes

II.4.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformées de Fourier (FTIR)

- **PRINCIPE**

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique permettant d'identifier les groupements fonctionnels présents dans les matériaux [62].

- **Mode opératoire**

Le mode opératoire en FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) implique la préparation de l'échantillon selon les spécifications requises, l'initialisation de l'appareil et le réglage des paramètres de mesure tels que la résolution spectrale et le nombre de scans. Une fois l'échantillon placé dans la cellule de mesure, l'acquisition du spectre infrarouge est réalisée, enregistrant l'absorbance à différentes longueurs d'onde. Les données sont ensuite traitées pour produire un spectre infrarouge, qui est interprété pour identifier les bandes caractéristiques d'absorption, comparées à des références pour déterminer la composition ou la structure.

II.4.2 Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Visible)

- **Principe**

C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique en solution [62].

- **Mode Opératoire**

Elle obéit à la loi de Beer Lambert. Avant de commencer les tests, les longueurs d'onde « λ max » qui correspond aux adsorptions maximums des colorants étudiés est déterminée par balayage entre 350 et 900 nm en utilisant un spectroDirect de marque SHIMADZU. les courbes d'étalonnage sont ensuite établies à ces longueurs d'onde max pour différentes concentrations connues des composés à doser. Les concentrations résiduelles des colorants après les activités biologiques étudiées sont déterminées à partir de ces courbes d'étalonnages.

II-5 Étude et optimisation des paramètres d'adsorption du CV

L'étude de l'adsorption du colorant CV sur l'adsorbant (alginate de sodium), Les Concentrations initiales (C_0) et à l'équilibre (C_e) sont déterminées par un Spectrophotomètre UV/Visible à 580 nm. Les résultats obtenus sont calculés par l'équation Suivante :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq (II.1)}$$

Où

R : est Le pourcentage d'élimination en (%)

C_0 et C_e : sont les concentrations initiales et à l'équilibre, respectivement, en (mg/L).

Le pourcentage d'élimination du CV par l'adsorbant (alginate de sodium) a été étudié avec une concentration initiale de 10 mg/L, un volume de 100 ml de solution mère du CV, une masse de 50mg, une vitesse d'agitation de 200 tours /min, pH= 6 et à une température 40°C pendant 1h et 15 min.

II.6 La courbe d'étalonnage

L'étalonnage du CV a été réalisé en déterminant l'absorbance « A » des solutions de CV diluées avec une concentration variant entre 0 et 10 mg/L à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 580$ nm (**figure II.1**).

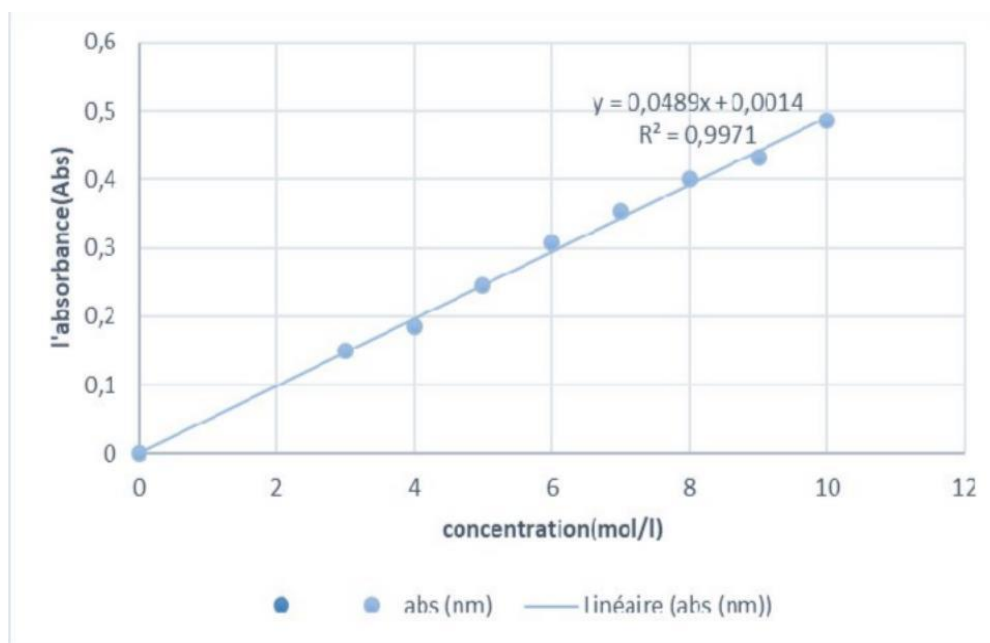


Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du CV

II.7 Analyse de l'effet de différents paramètres opératoires

II.7-1 Effet du temps de contact

Le moment où l'équilibre entre un adsorbant et un adsorbé se produit. Autrement dit, la période de temps après laquelle il n'y a pas de diminution de la concentration de la solution,

Et cette fois, cela pourrait être des heures, des jours, voire des semaines...

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant CV et l'adsorbant (alginate de sodium), à une température ambiante (24°C), nous avons procédé comme suit : une masse de 50 mg d'adsorbant a été mise en contact avec 100 ml d'une solution de colorant (cristal violet)

à une concentration de 10 mg/L. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant 240 minutes à une vitesse d'agitation de 300 tours/min. les échantillons de solutions ont été prélevés à des intervalles de temps bien définis (chaque 10 min) pendant la première heure puis (chaque 15 min) pendant la deuxième heure puis (chaque 20 min) pendant la troisième heure et chaque 30min pendant la dernière heure jusqu'à l'obtention de l'équilibre. A la fin du temps, la suspension a été séparée par centrifugation à 3000 tr/min pendant 20 min. Le surnageant a été analysé par spectroscopie UV-Vis à la longueur d'onde correspondante.

Le pourcentage d'élimination est calculé.

II.7-2 Effet du pH

Le pH joue un rôle crucial dans toutes les études d'adsorption. Il influence la charge de surface de l'adsorbant ainsi que l'état d'ionisation de l'adsorbat, ce qui affecte le processus d'adsorption.

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée pour différentes valeurs de pH (2, 4, 6, 8 et 10). Les tests ont été réalisés en ajoutant 50 mg d'alginate de sodium à 100 ml d'une solution du CV (10mg/l), à une température constante de 24 °C, à une vitesse d'agitation de 300 tours/min pendant une heure et 15 min.

L'ajustement du pH à ces valeurs a été effectué en utilisant une solution d'HCl de 0,1 M et NaOH 0,1 M.

II-7-3 Impact de la masse de l'adsorbant

L'impact de la quantité d'adsorbant a été étudié en remuant 100 ml de la solution du CV à 10 mg/L avec diverses masses d'adsorbant. Variant de 10 à 100 mg en agitant constamment à une vitesse de 200 tours/min pendant une durée d'une heure et 15 min à température ambiante (24°C).

Ensuite, des échantillons de chaque bécher ont été prélevés, et placés dans une centrifugeuse, puis l'absorbance est mesurée à l'aide de spectroscopie UV-Vis.

II-7-4 Influence de la température

Les paramètres thermodynamiques soulignent la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS). Elles offrent la possibilité d'anticiper la spontanéité d'une

procédure. En règle générale, le processus d'adsorption s'accompagne toujours d'un effet thermique [68], qui peut être de nature exothermique ou endothermique. Le critère principal qui permet de distinguer la chimisorption de la physisorption est la mesure de la chaleur [10].

L'effet de la température sur l'adsorption du colorant (CV) a été étudié à pH 6, en prenant un volume de 100 ml d'une solution du CV (10mg/l), qu'on place dans des béchers et on additionne des masses de 50 mg d'alginate de sodium.

Les béchers sont ensuite placés sur un agitateur magnétique pendant une heure et 15min à des températures variées : 24, 35, 45 et 55°C.

Les échantillons sont ensuite centrifugés, et les surnageants sont analysés au Spectrophotomètre UV Visible à 580 nm.

II-7-5 Effet de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'effet de ce paramètre, les essais d'adsorption ont été réalisés à température de (45°C) en utilisant une solution d'alginate de sodium à une concentration de 0,5 g/L, mise en contact avec 100ml d'une solution du CV à pH 6, pendant une heure et 15 min. La vitesse d'agitation a été variée de 100 tr/min à 400 tr/min avec un pas de 100 tr/min.

Les échantillons sont par la suite soumis à une centrifugation, et les surnageant sont examinés, et l'absorbance est lue à 580nm à l'UV-Visible.

II-7-6 Effet de l'alginate de sodium issu de *S. scoparium*

Les conditions opératoires optimisées précédemment (masse d'alginate, pH, temps de contact, vitesse d'agitation et température) ont été maintenues constantes tout le long des essais. Une concentration de d'alginate issu de *s.scoparium* (0,5 g/L) (celui issu de *S.scoparium* et commercial) a été introduite dans 100 ml de solution de colorant.

À l'issue du temps de contact fixé, la suspension a été centrifugée afin de séparer la phase solide du surnageant. L'absorbance du surnagent a ensuite été mesurée à 580 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

II.8 Hydrolyse partielle de l'alginate

Selon la méthode décrite par de Leal et *al.* [54], modifiée par Boucelkha et *al.* [19], l'alginate commercial est partiellement hydrolysé.

Le protocole est résumé dans la (**figure II.7**) ci-dessous :

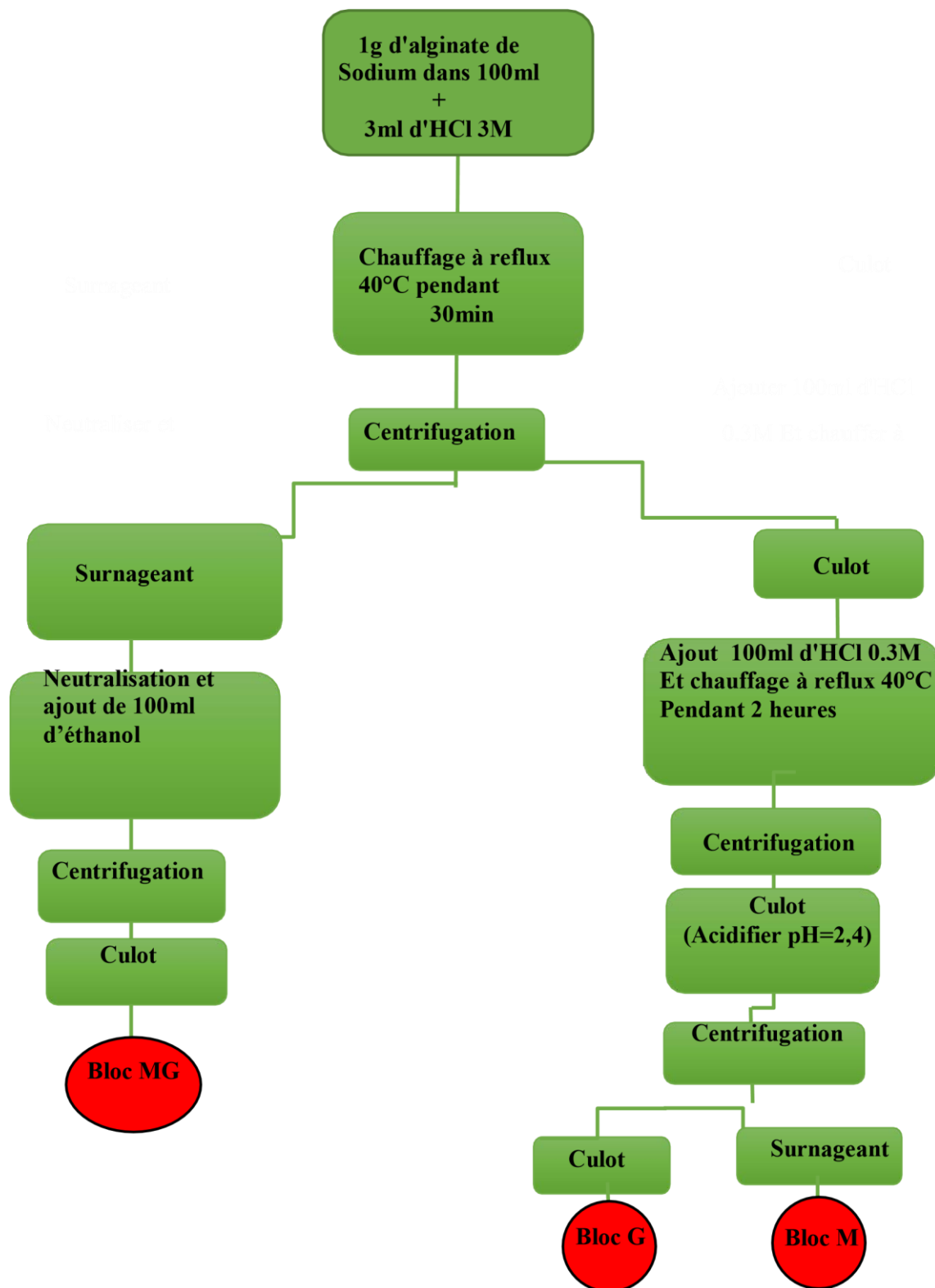


Figure II.2 : Hydrolyse partielle de l'alginate commercial [13].

II.9 Adsorption des différents blocs d'alginate

Les conditions opératoires optimisées précédemment (masse d'alginate, pH, temps de contact, vitesse d'agitation et température) ont été maintenues constantes tout le long des essais. Une quantité déterminée des blocs d'alginate 0,5 g/L (celui issu de *S.scoparium* et commercial) a été introduite dans 100 ml de solution de colorant.

À l'issue du temps de contact fixé, les suspensions ont été centrifugées afin de séparer la phase solide du surnageant. L'absorbance du surnageant a ensuite été mesurée à 580 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.



Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'adsorption du Crystal violet sur un bio-sorbant élaboré à partir d'alginate de sodium.

L'objectif est d'analyser l'effet de différents paramètres opératoires sur l'efficacité d'élimination du colorant, à savoir : la masse, le temps de contact, le pH, l'agitation, et de la température. Par ailleurs, une hydrolyse partielle de l'alginate a été réalisée afin d'examiner l'effet de ses différents blocs structuraux sur les performances d'adsorption.

III.1 Caractérisation de l'alginate de sodium isolé de *S. scoparium* et commercial par FT-IR

Les spectres FT-IR de l'alginate de sodium isolé de *S. scoparium* et commercial sont présentés dans les Figures III.1 et III.2.

Pour les deux spectres, une large bande à 3432 cm^{-1} est assignée aux vibrations de OH.

Le signal faible à 2929 cm^{-1} est dû aux vibrations de CH, et la vibration asymétrique d'O-C-O

est centrée à 1612 cm^{-1} . La bande à 1415 cm^{-1} peut être due à la vibration de recourbement de C-OH avec une contribution du groupe O-C-O de carboxylate [69-94]. Les bandes faibles du 1322 cm^{-1} au 1125 cm^{-1} et 109 cm^{-1} peuvent être assignées à la déformation de C-C-H et d'O-C-H et aux vibrations de CO des anneaux de pyranose, respectivement; la bande à 1029 cm^{-1} peut être également due à la vibration de CO.

D'ailleurs, la région anomérique entre 950 et 750 cm^{-1} est la plus controversée en hydrates de Carbone [69].

Le spectre a montré une bande à 945 cm^{-1} qui a été assignée à la vibration de CO des résidus d'acides uroniques. Plus de signaux à 900 et 815 cm^{-1} ont été assignés au α L- guluronique et aux résidus acides mannuroniques, respectivement [69-24-19].

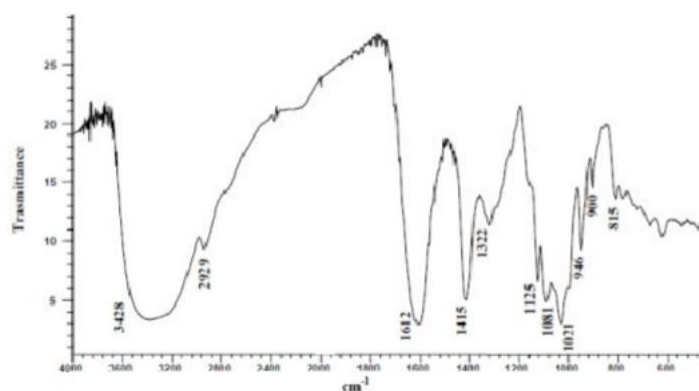


Figure III.1 : Spectres FT-IR du sodium alginate de l'algue brune *S.scoparium* [19]

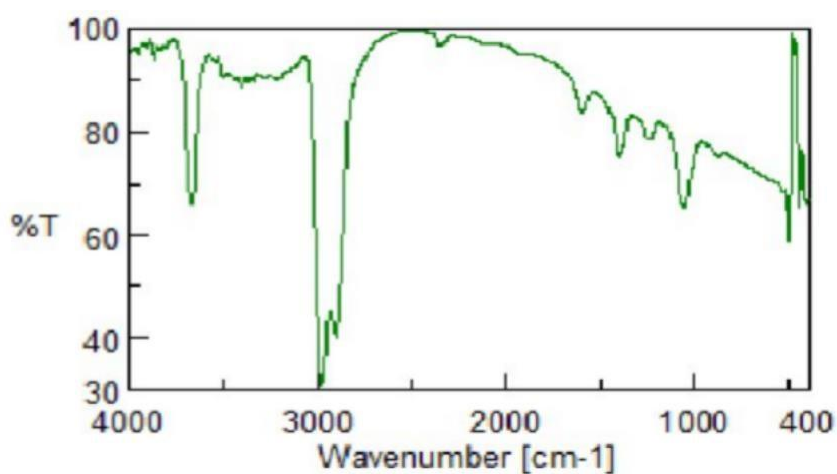


Figure III.2 : Spectre FT-IR de l'alginate de sodium commercial [19]

III.2 Étude de l'influence de différents paramètres opératoires

III.2.1 Effet de la masse

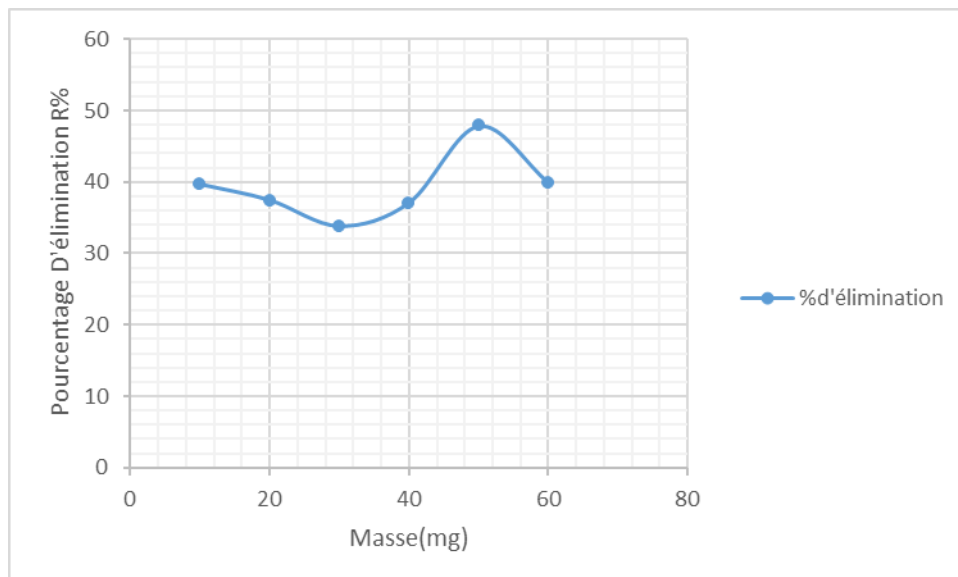


Figure III.3 : Effet de masse

L'étude de l'effet de masse sur le pourcentage d'élimination (R%) a montré que ce dernier augmente avec l'augmentation de la masse passant de 10% jusqu'à atteindre une valeur maximale à 50% avec une masse de 39,68 mg et 48,86mg respectivement. Ensuite une diminution est observée à 60mg avec un pourcentage de 39,88%(Figure III.3).

Cette évolution, montre que l'adsorbant a un impact significatif sur l'efficacité d'élimination du CV ainsi que sur la capacité d'adsorption des divers paramètres analysés. Effectivement, les résultats indiquent que l'efficacité d'élimination du colorant s'accroît avec l'augmentation de la masse utilisée jusqu'à 50mg. Au-delà de cette quantité, le pourcentage d'élimination décroît à 60mg. En effet, l'accroissement de la masse de l'adsorbant génère davantage de sites disponibles pour la fixation du colorant.

Des recherches précédentes indiquent que la masse de l'adsorbant employé sur un polluant organique est de 2g [76], cette différence peut être due à la nature de l'adsorbant, au type de contaminant et aux conditions expérimentales [75].

Par conséquent, ces résultats mettent en évidence l'influence de la masse de l'adsorbant sur l'efficacité du processus d'adsorption. Ainsi, la masse optimale retenue pour cette étude a été fixée à 50mg.

III.2.2 Effet du temps de contact

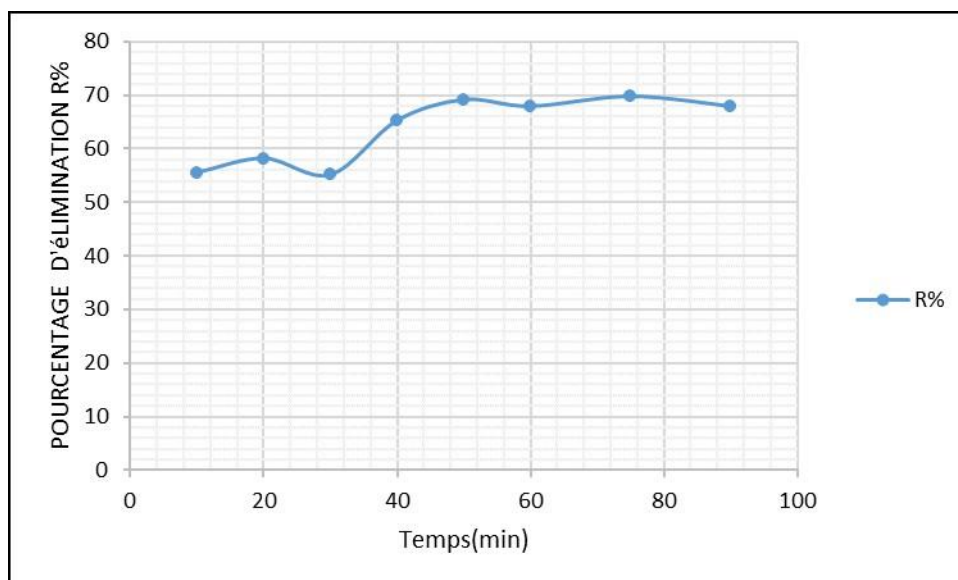


Figure III.4 : Effet de temps de contact

L'étude de l'effet de temps sur le pourcentage d'élimination (R%) a montré que cette dernière augmente avec l'augmentation de temps de contact, passant de 10min jusqu'à une valeur maximale à 75min avec un (R%) qui varie entre 55,53% à 69,74% respectivement. Ensuite une diminution est remarquée à 90min avec un (R%) de 67,9% (figure III.4).

Ces résultats peuvent être expliqués par un nombre élevé de sites actifs disponibles à la surface du matériau à ce stade (75min). Après cette période d'adsorption, les sites vacants deviennent nettement moins nombreux et semblent donc devenir possiblement plus difficiles d'accès, en raison de leur position ou de la compétition entre les molécules. De surcroît, il est possible qu'il existe des forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbées par le matériau et celles présentes dans la solution [78].

La comparaison avec les travaux antérieurs montre que le temps de contact optimal obtenu dans cette étude (75 min) diffère de celui rapporté par [75] pour l'adsorption d'un polluant organique, qui était de 3 h. Cette divergence pourrait être attribuée à la nature de l'adsorbant utilisé, notamment l'alginate, dont les propriétés physicochimiques influencent la cinétique du processus d'adsorption. Par conséquent, ces résultats montrent que le temps de contact est un élément crucial pour l'efficacité du processus d'adsorption.

III.2.3 Effet du pH

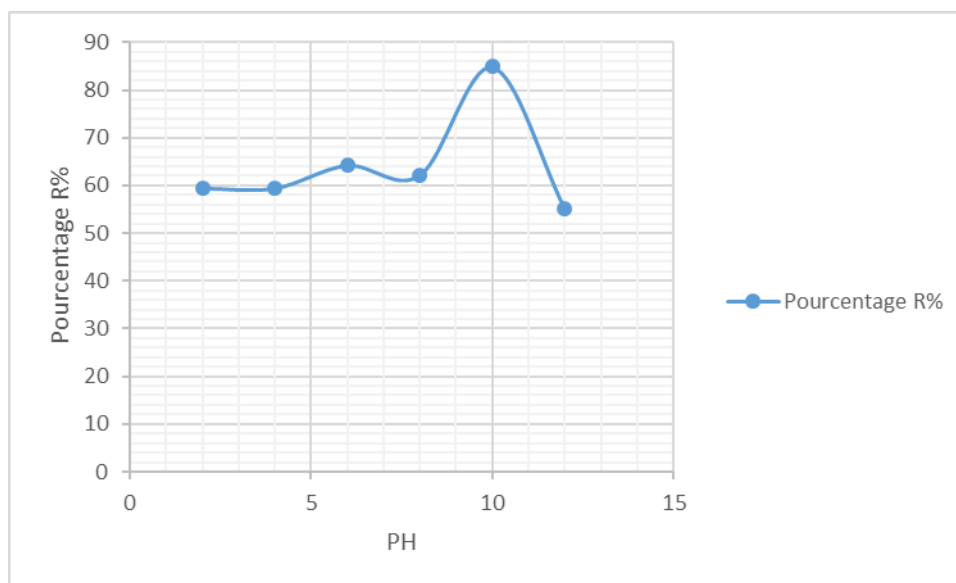


Figure III.5 : Effet du pH

L'étude de l'effet de pH sur le pourcentage d'élimination (R%) a révélé une hausse graduelle de la capacité d'adsorption lorsque le pH passe de 2 jusqu'à 10, avec un R% de 59,41% et 84,87% respectivement. Une légère baisse a été constatée à un pH 12, avec un pourcentage de 55,02% (figure III.5).

Cette évolution, peut être attribuée à une forte interaction des ions du CV avec les sites adsorbants chargés positivement, qui sont entourés par les ions H^+ . Ensuite une légère baisse à pH 12 est constatée, avec un pourcentage de R% qui atteint 55,2%, cela signifie que la concentration en H^+ est réduite et la surface de l'adsorbant acquiert une charge négative, ce qui favorise une interaction moindre entre les ions du colorant et les emplacements de la surface [21].

Ces résultats sont en accord avec celles mentionnés dans les recherches de [11].

Ces résultats indiquent que le pH est un facteur crucial qui affecte l'efficacité du processus d'adsorption, régissant de façon significative la quantité de polluant captée par l'adsorbant.

III.2.4 Effet de Température

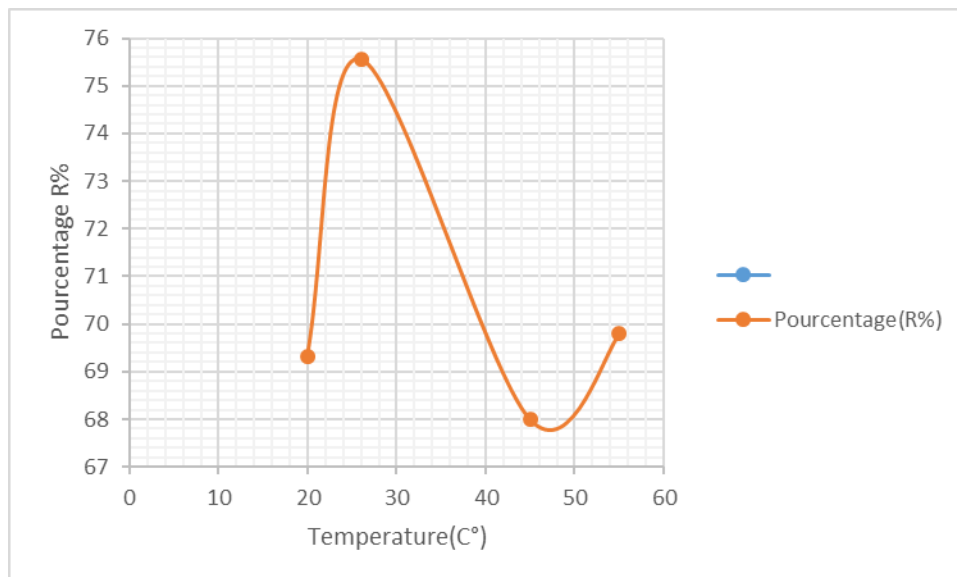


Figure III.6 : Effet de la température

La figure **III.6** montre que le pourcentage d'élimination augmente proportionnellement avec l'augmentation de la température de 20 °C à 26 °C (valeur maximale) ; conduisant à une variation de (R%) de 69,33% et 75,57% respectivement. Une diminution est observée de 45°C jusqu'à 55°C avec un pourcentage de 68,13% et 69,79% respectivement.

Ce résultat nous amène à déterminer que le processus est endothermique et pourrait être de nature physique [74].

Selon [75], la température optimale d'adsorption d'un polluant organique est de 40 °C. L'écart observé avec les résultats de cette étude peut s'expliquer par les différences de nature du polluant et de l'adsorbant, ainsi que par les conditions expérimentales mises en œuvre.

III.2.5 Effet de l'agitation

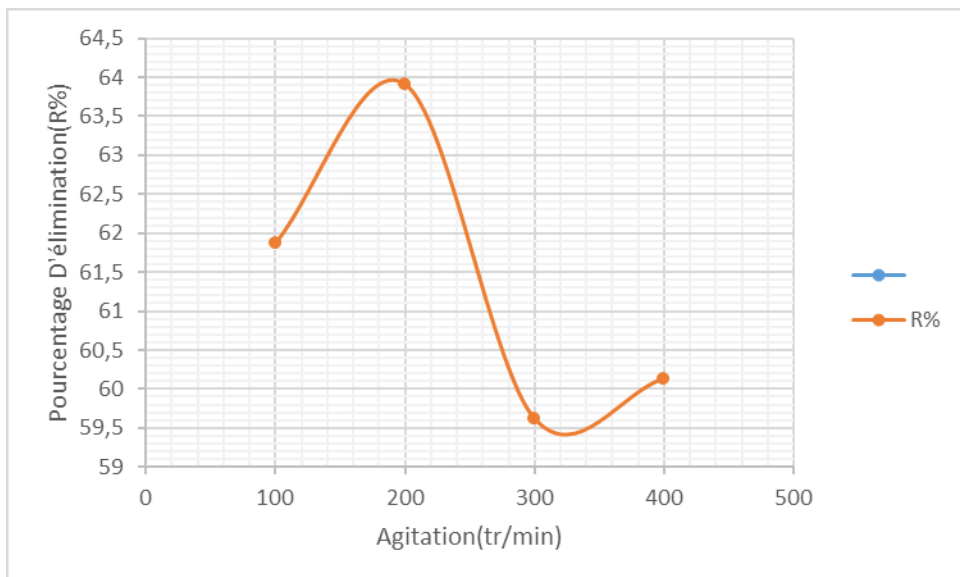


Figure III.7 : Effet de la vitesse d'agitation

La figure **III.7** montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de l'agitation, passant de 100tr/min à 200tr/min (valeur maximale) avec un pourcentage qui varie de 61,87% à 63,91%. Une diminution rapide est observée à 400tr/min avec R% qui atteint 60,13%.

Cette évolution, est due à un phénomène de tourbillon qui se produit, provoquant la fragmentation de l'alginate sous l'effet du mouvement [75].

Les mêmes résultats ont été mentionnés avec les travaux de [75].

Au-delà, les résultats indiquent que l'agitation est un facteur important dans l'efficacité du processus d'adsorption. L'agitation optimale pour cette étude est 200tr/min.

III.3 Effet des blocs issus de l'alginate *S.scoparium* et l'alginate commercial sur l'adsorption après hydrolyse partielle

Les résultats présentés dans la figure (III.8) montrent que le pourcentage d'élimination du Cristal violet, varie en fonction du type de bloc utilisé. Les blocs G enregistrent le taux d'élimination le plus élevé, avec une valeur de 88,35 %, suivis des blocs MG avec 73,01 %. En revanche, les blocs M

présentent le pourcentage d'élimination le plus faible, atteignant seulement 65,96 %. Cela indique que les blocs G favorisant davantage l'adsorption du colorant par rapport aux blocs MG et M.

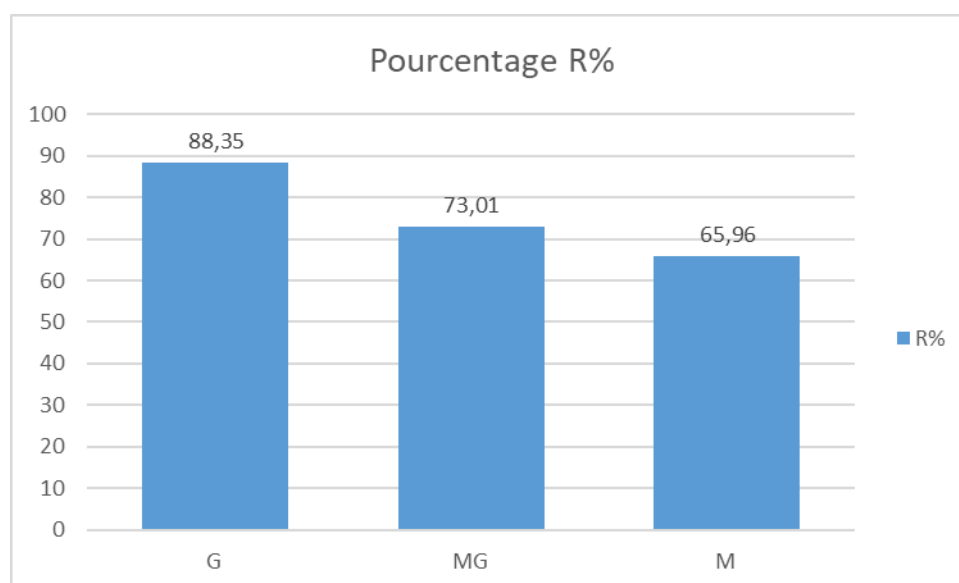


Figure III.8 : : Histogramme du Pourcentage d'élimination (R%) des fractions G, MG et M de l'alginate issu de *S.scoparium*

Les résultats obtenus dans la figure (III.9) indiquent que le pourcentage d'élimination du cristal violet dépend du type de blocs de l'alginate. La fraction G présente la meilleure performance avec un taux d'élimination de (58,9%), suivie de la fraction MG (40,37%), tandis que la fraction M présente la valeur la plus faible (25,57%). Cela indique que les blocs G favorisant davantage l'adsorption du colorant par rapport aux blocs MG et M.

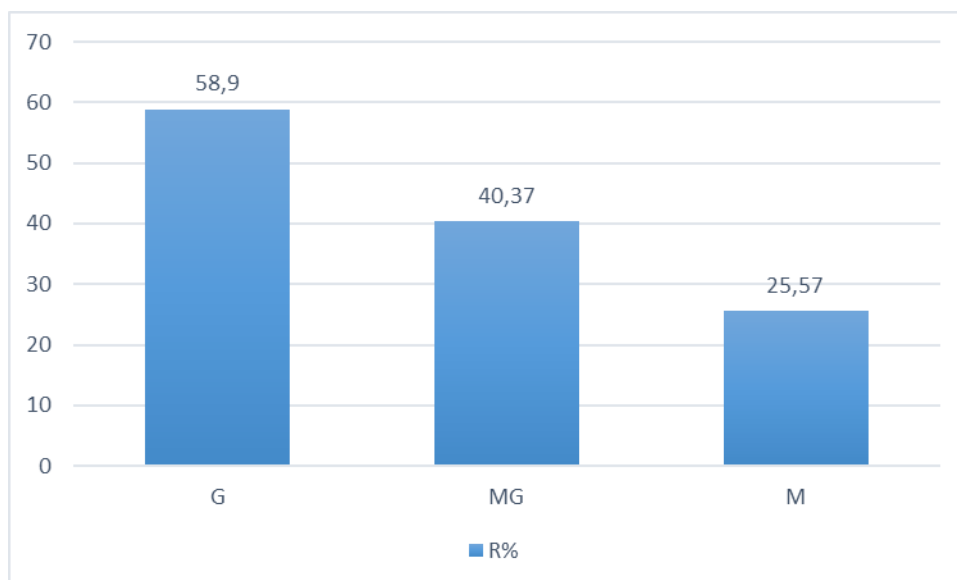


Figure III.9: Histogramme du Pourcentage d'élimination (R%) des fractions G, MG et M de l'alginate commercial

Les résultats obtenus dans les figures (III.8) et (III.9) indiquent que ce comportement peut être attribué par la configuration des unités guluroniques (bloc G), hétéropolymeriques (bloc MG) et mannuroniques (bloc M) ainsi que par la répartition des blocs au sein de la chaîne de l'alginate [20]. Cette différence peut également être expliquée par la structure chimique des différents blocs ainsi que par la présence des sites actifs impliqués dans le phénomène d'adsorption. Les blocs G, riche en groupements carboxyliques, possèdent davantage de site actifs favorisant les interactions avec les molécules adsorbées, ce qui explique leur meilleure capacité d'adsorption par rapport aux blocs MG et M [45].

III.4 Etude de la cinétique

L'adsorption est le processus qui décrit la répartition d'un soluté entre la solution dans laquelle il est dissimulé et le solide sur lequel il se fixe. Ce phénomène se produit aux interfaces entre les phases solide et liquide, et est quantifié en fonction du taux de transfert de masse de l'adsorbant impliqué dans ce déplacement [25].

Pour analyser le processus d'adsorption, les modèles cinétiques du pseudo-ordre ont été employés pour valider les données expérimentales en dynamique [16].

En dépeignant le mécanisme d'adsorption du CV par l'alginate, deux modèles ont été mis en application : Le pseudo-premier-ordre (PPO) et le pseudo-second-ordre (PSO).

III.4.1 Modèle de pseudo-premier-ordre (PPO)

Le transfert des molécules de la phase liquide vers la phase solide peut être perçu comme un processus réversible avec un équilibre établi entre la solution et la phase solide [89]. Le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre est formulé comme ceci [16]:

$$dQ_t/dt = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq}$$

(III.1)

Où :

k_1 : Constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du CV par l'alginate en (min^{-1}).

Q_e : Quantité du CV adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

Q_t : Quantité du CV adsorbée à l'instant en (mg/g).

t : Temps de contact en (min).

Les constantes de pseudo-premier-ordre ont été établies en procédant à l'extrapolation du tracé $\log(Q_e - Q_t)$ dans le temps.

La figure III.10 illustre les résultats de ce modèle.

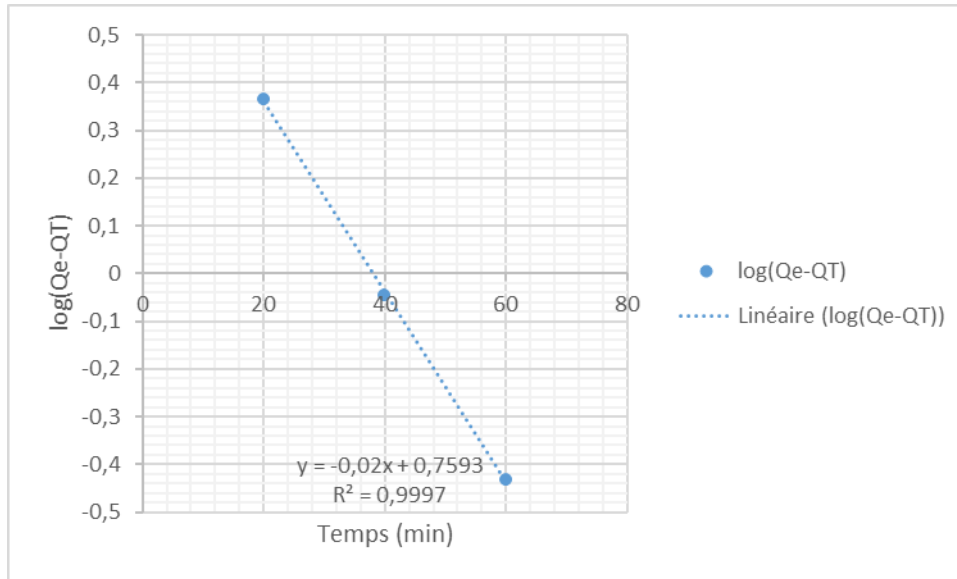


Figure III.10: Modèle cinétique pseudo-premier-ordre appliqué à l'adsorption du CV par l'alginate.

Les résultats dans la figure III.10 montrent que le modèle de pseudo-premier-ordre présente un coefficient de corrélation $R^2=0,9997$, ce qui suggère une bonne description de la cinétique d'adsorption du cristal violet par l'alginate.

III.4.2 Modèle pseudo-second-ordre

Le modèle pseudo deuxième ordre postule que la capacité d'adsorption est proportionnelle à la quantité de sites actifs fournis par l'adsorbant. Le modèle est exprimé par :

$$dQ/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq (III.2)}$$

Ou :

k_2 : Constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du CV par l'alginate en (g/mg/min).

Q_e : Quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : Temps de contact en (min).

Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t .

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad \text{Eq (III.3)}$$

La figure III.11 illustre les résultats de ce modèle.

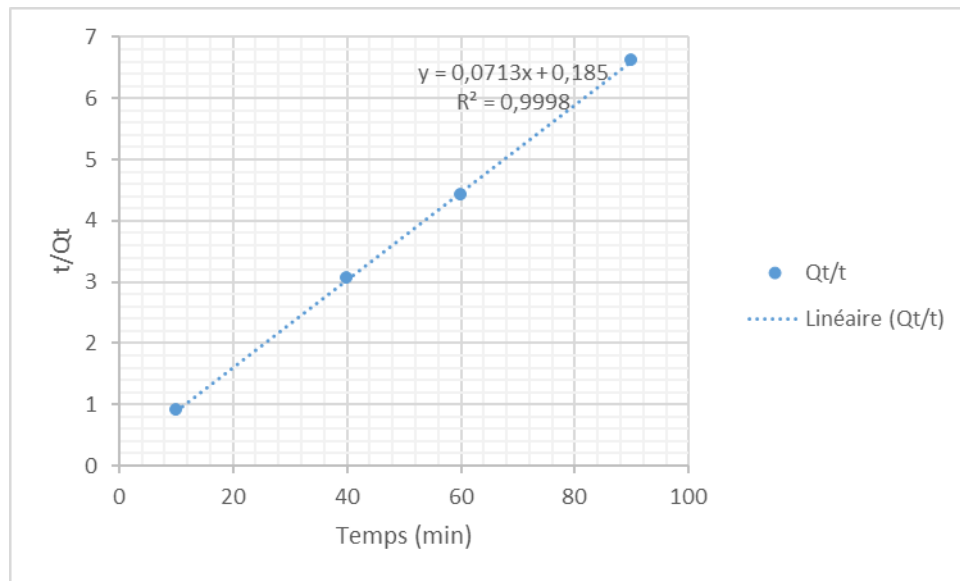


Figure III.11: Modèle cinétique de pseudo-second-ordre appliqué à l'adsorption du CV par l'alginate.

Les résultats de la figure III.11 montrent que le modèle de pseudo-second-ordre présente un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9978$, ce qui suggère une très bonne description de la cinétique d'adsorption du cristal violet par l'alginate.

La valeur de R^2 la plus élevée obtenue par le modèle de pseudo-second-ordre indique que ce modèle est le mieux adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du cristal violet par l'alginate.

III.5 Etude thermodynamique

En considérant l'impact de la température, il est possible de déterminer les paramètres thermodynamiques qui sont propres au processus d'adsorption examiné : L'énergie libre (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0).

$$\ln(Kd) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Eq (III.4) Kd représente le

coefficient de distribution, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Le trace de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer ΔH à partir de la pente et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine.

$$\Delta G = -RT \ln(K_d)$$

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

Eq (III.5)

$$K_d = \frac{Q}{C}$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution (L/g).

ΔH : Enthalpie de distribution (J/mol).

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol).

Q : La quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbants (mg/g).

La figure III.12 et le tableau III.1 présente les résultats :

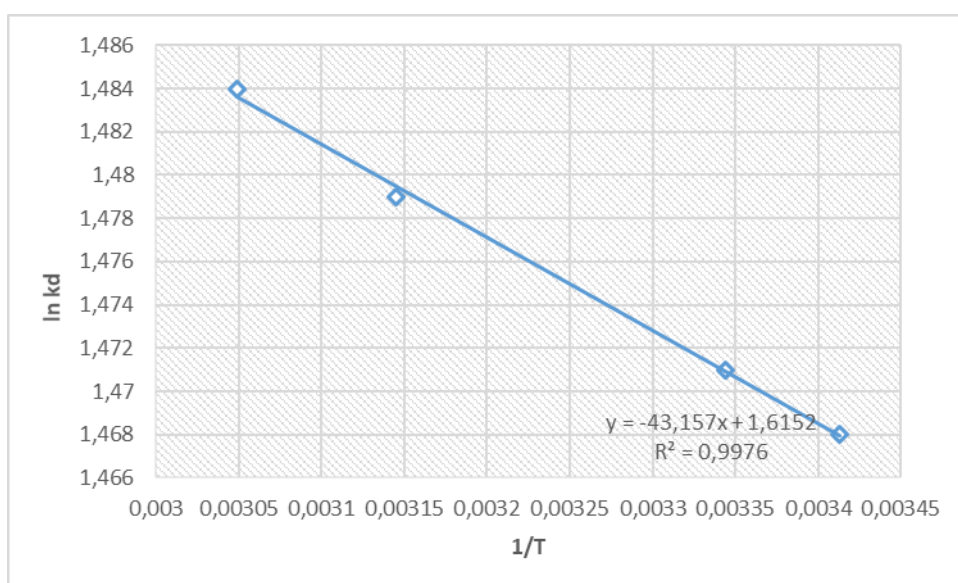


Figure III.12 : Etude de la thermodynamique

Tableau III.1 : Représentation des paramètres thermodynamiques

T°C	1/T	ABS	C	Q	Kd	ln Kd	ΔG
293	69,33	0,15	3,067	13,866	4,521	1,468	-2630,882
299	75,57	0,1195	2,443	15,114	6,186	1,471	-21701,784
318	68	0,1565	3,2	13,6	4,25	1,479	-3823,009
328	69,79	0,1475	3,021	13,958	4,62	1,484	-4172,297

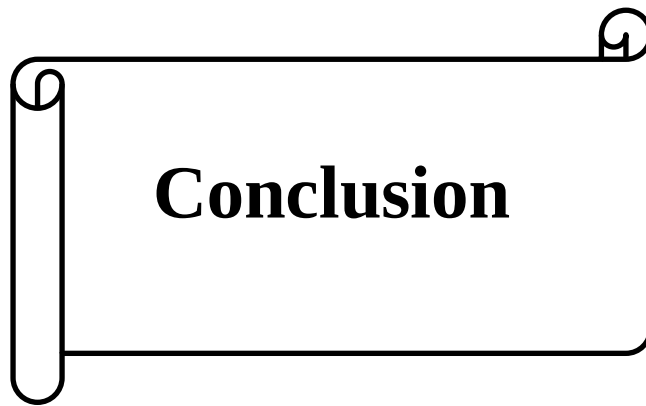
$$\Delta H = 362,65$$

$$\Delta S = 13,4437$$

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre signalent que le processus est spontané, ce qui traduit la force suffisante des forces attractives adsorbant-adsorbat pour mener à bien la transformation sans l'intervention d'une source d'énergie externe.

Il est également important de souligner que la hausse de la température s'accompagne d'une réduction des valeurs de l'énergie libre, ce qui favorise la migration des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbants.

Les résultats de l'étude thermodynamique montrent qu'une valeur positive de ΔH , ce qui indique que le processus d'adsorption du cristal violet par l'alginate est endothermique. Cela signifie que l'adsorption est favorisée par l'augmentation de la température.



Conclusion

Dans le contexte de cette étude, nous avons examiné une technique de dépollution qui est à la fois performante et respectueuse de l'environnement, en utilisant l'alginate de sodium pour l'élimination du cristal violet, un colorant cationique couramment employé et connu pour sa toxicité. Nous avons porté une attention particulière à l'étude de l'impact de certains facteurs (tels que la masse, le temps de contact, le PH, la température et la vitesse d'agitation) sur la rétention de ces adsorbats. Cette recherche nous a autorisée à formuler les conclusions suivantes.

- Pour une adsorption efficace du Crystal violet par l'alginate de sodium, la quantité idéale est de 50 mg.
- On estime que le temps de contact optimal pour parvenir à un équilibre d'adsorption du Crystal violet par l'alginate de sodium est de 75 minutes.
- Le pH a un impact significatif sur la rétention du violet cristal par les divers échantillons, la quantité la plus importante adsorbée à l'équilibre a été observée pour un pH de 10.
- Une température à 26°C s'est avérée optimal pour maximiser la capacité d'adsorption.
- La vitesse d'agitation à 200 tr/min indique une excellente performance d'adsorption.
- Les résultats obtenus ont permis de distinguer les pourcentages des blocs (G, MG et M) de l'alginate naturel issu de *S. scoparium* et l'alginate commercial. Ainsi, les blocs G ont la plus grande capacité d'adsorption tandis que les blocs MG et les blocs M présentent des capacités plus faibles.
- L'étude finale a noté que l'alginate naturel issu de *S. scoparium* et l'alginate commercial montrent des pourcentages d'élimination presque identiques : 79,56% et 79,76% respectivement.
- L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption du cv sur l'alginate de sodium suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre, ce qui suggère que la chimisorption constitue le mécanisme prédominant de l'adsorption.

-
- L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption est spontané ($\Delta G < 0$), Endothermique ($\Delta H > 0$) et s'accompagne d'une augmentation du désordre à l'interface solide-solution ($\Delta S > 0$), confirmant ainsi la faisabilité et la nature favorable de l'adsorption.

Cette étude ouvre plusieurs avenues en matière de recherche et de développement de matériaux pouvant être appliqués au traitement des eaux contaminées par des colorants ou des polluants organiques. Ainsi, nous proposons les perspectives suivantes :

Conclusion

- Tester d'autres contaminants dangereux comme les métaux lourds.
- Etudier le phénomène d'adsorption de manière dynamique.
- Etudier les isothermes pour caractériser l'adsorption.
- Etudier l'avenir des biosorbants chargés de polluant.
- Poursuivre les travaux par une étude des isothermes d'adsorption (modèles de Langmuir, Freundlich, etc.) afin de caractériser le comportement du système adsorbant–adsorbat, d'évaluer la capacité d'adsorption du matériau et d'optimiser davantage les conditions opératoires.



Références et bibliographie

Références bibliographie

- [1] A.Benhouria., (2016) : ‘ Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse’. Thèse de Doctorat
- [2] Abdallah Ben.S.M., et Azroug.W., (2021/2020) : ‘Etude paramétrique de l'élimination d'un polluant organique par matériau argileux’. Memoire de master, Université Mostaganem.
- [3] Adak, A., Bandyopadhyay, M., Pal, A., (2005): ‘Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina’. Sep. Purif. Technol. 44, 139–144.)
- [4] ADDA.N., et CHENINA.D., (2014/2015) : ‘ Adsorption du bleu de méthylène par des boues modifiées chimiquement’. Mémoire de master, Université de Tiaret.
- [5] A. Dabrowski, P. Podkoaciely, Z. Hubicki, M. Barczak, a critical review, Chemosphere (2005), 58, 1049.
- [6] A. E. C. Dipa et Coll. (2001/2002).
- [7] A.E.K. Ouakouak, L. Youcef, S. Achour, Larhyss Journal 2010, 9, 121.
- [8] Ahmad, R., (2009): ‘Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP)’. J. Hazard. Mater. 171, 767–773.
- [9] Aichour.A., (2019): ‘Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsules dans l'alginate: application à l'élimination des colorants du milieu aqueux’. Thèse de Doctorat, Université de Sétif.
- [10] Ait Mahamed.M., (2018) : ‘Etude de sorption aux interfaces solide-liquide. Application aux cas de dérivés oxygènes de fer et d'aluminium’. Thèse de doctorat. Université Mostaganem. 26, 30, 32, 63, 88 et 108 p.
- [11] AGA.S., (2022) : ‘Elimination des systèmes complexe de polluants par un procédé physique en batch’. Thèse de Doctorat.
- [12] AGA.S., (2015) : ‘Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par résidus issus de l'industrie agroalimentaire’. Thèse de Doctorat.
- [13] A.N. Malhas, R.A. Abuknesha, R.G. Price, (2000): Journal of Immunological Methods, 264, 37.
- [14] B. Manzet al. Biophys, G. (2004).
- [15] Bellir (2002) et Monarrez (2004). (s.d) : ‘Etude de l'application d'un procédé hybride pour le traitement des eaux usées rejetées par l'industrie de textile de la wilaya de Batna’ 2025.
- [16] Benani Karim. A, Badia. M, Hachkar. M, Bakasse. M et Yaacoubi. A (2010) : Elimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. Revue des sciences de l'eau. 23 (4), 375-388.

[17] Bentahar.Y., (2016) : ‘Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l’adsorption de l’arsenic et des colorants cationique en solution aqueuse’. Thèse de Doctorat, Université

Nice-Sophia Antipolis.

71

[18] Bouaiche.F., (2016) : ‘Etude comparative de la capacité absorbante de charbon actif commercial Te 80 et issus de noyaux de dettes. Cas des quelques paramètres de pollution dans les eaux usées de rejet step de Sidi KHouiled Ouargla’.

[19] Bouaziz.A., (2009) : ‘Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotusmutilus*, Ecole Nationale polytechnique’.

[20] Boucelkha, A., Petit, E., Elboutachfaiti, R. et al (2017): ‘Production of guluronate oligosaccharide of alginate from brown algae *Stypocaulon scoparium* using an alginate lyase’. *J Appl Phycol* 29, 509-519.

[21] Boucherit.N., (2016) : ‘Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-enzyme’. Thèse de doctorat, Université Tizi-Ouzou.

[22] Bouguettoucha A, Chebli D, Mekhalif T, Amine Noui A, Amrane, A ‘The use of a forest waste biomass, cone of *pinus brutia* for the removal of an anionic dye congo red from aqueous medium’. *Desalination and Water Treatment*, These doctorat en science élimination des systèmes complexe de polluants par un procédé physique en batch par AGA SARA.

[23] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, *Journal of Colloid and Interface Science* 2009, 332, 46.

[24] C. D. Woolard, J. Strong, C. R. Erasmus, *Applied Geochemistry* 2002, 17, 1159. [25] Chandia NP, Matsuhira B, Vasquez AE (2001): Alginic acids in *Lessonia trabeculata*: characterization by formic acid hydrolysis and FT-IR spectroscopy *Carbohydr Polym* 46:81-87. [26] Chitour. C. E (2004) : *Physico-chimie des surfaces*. Office des publications universitaires (OPU), Ben Aknoun, Alger, Algerie. 14,49,51 et 433 p.

[27] Choukchou.S., (2004) : ‘Etude de l’adsorption du phénol par le charbon du bois brute et active’. Mémoire magistère de l’Université de Tiaret.

[28] Cv, S. S. (2006): ‘Liquid phase adsorption of Crystal violet on to activated carbons derived from male flowers of coconut tree’. *Journal of Hazardous. Mater*, 136, 800-8.

[29] C., (2001): ‘Description of sorption data with isotherm equations’, *Geoderma*.

[30] Dégremont, (2005): *Memento technique de l’eau*, tome 1, Ed. Degrement, pp21,33,177.

- [31] Eiichi I. Ogawa T. Yatome TC. Horisu H. (1985): "Behavior of activated sludge with dyes", Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 35, 729–34.
- [32] Elaboration de biomatériaux encapsulés (boue de STEP-alginate) : ‘application pour la biosorption d’un colorant’ 13-07-2021.
- [33] F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh., (2000): ‘Adsorption of phenol by bentonite, Environmental Pollution’ 107, 391.
- [34] F.Nadjemi., A.Harma., et A.Iddou., (2020) : ‘Comparaison des capacités d’adsorption des divers matériaux’. Mémoire de master, Université de Adrar.
- [35] Faouzia, B. (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l’agriculture. Mémoire de master, Université de Sétif.
- [36] Gaid.A. (1984) : ‘Epuración biologique des eaux usées urbaines’.
- [37] G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-J. Lee, Journal of Hazardous Materials (2002), 92, 263.
- [38] G. Crini, P.-M. Badot, Application of chitosan, Progress in Polymer Science (2008), 33,399.
- [39] G.Djihed., (2016) : ‘Elimination des colorants Bleu de Méthylène et Jaune D9alazarine des eaux par adsorption sur un biomatériau’. Mémoire de master Université Larbi Ben Mehdi-Oum El Bouaghi.
- [40] Giles, C. H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S. N., Smith., (1960): ‘Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids’.
- [41] Griffiths.J, (1984): ‘Developments in the light absorption properties of dyes-color and photochemical reaction. In: developments in the chemistry and technology of organic Dyes’. Society of chemistry Industry, Ed. Oxford, pp1-30.
- [42] G. Zhang, L. Yi, H. Deng, P. Sun., (2014): Journal of Environmental Sciences, 26, 1203.
- [43] Hanane, M.K., (2016) : ‘Etude de l’élimination d’un colorant cationique sur une argile provenant du gisement de M'Zila’. Mémoire de master, Université Abdelhamid Ben Badis-Mostaganem.
- [44] Hao OJ. Kim H. Chiang PC., (2000) : "Decolorization of wastewater", Environmental Sciences Technologies, 30, 449–505.
- [45] Haug, A., Larsen, B., Smidrod, O. (1967): ‘Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid’. Acta chemical Scandinavica, 21, 691-704.
- [46] Hedyatullah, (1976). Rosenberg.N et Rousseli.X, (1988) : ‘Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, pp111-114, Hedyatullah.M, (1976) : les colorants synthétiques’. 4ème trimestre, 1ère édition. P233, 235.

- [47] H. Shaogui Y. Kai Y. Yongming J. Cheng S. Lianhong W. (2010) "Microwave induced catalytic degradation of crystal violet in nano-nickel dioxide suspensions " *Journal of Hazardous Materials* 173, p. 393–400, Kumar A. Prasad B. Mishra IM. (2008) "Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial grade activated carbon: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, " *Journal of Hazardous Mater*, 152, 589-600.
- [48] Hinz C. (2001): 'Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*'.
- [49] H., E. I. (1985). 'Behavior of activated sludge with dyes. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*', 35, 729-34.
- [50] J. Crank. (1956): "The mathematics of Diffusion, 1st Edition, Oxford University Press, London".
- [51] J.H. Potgieter, S.S. Potgieter-Vermaak, P.D. Kalibantonga, *Minerals Engineering* 2006, 19, 463.
- [52] J.Y. Yu, M.Y. Shin, J.H. Noh, J.J. Seo, *Geosciences Journal* 2004, 8, 185.
- [53] Koller.E. (2005). *Aide-mémoire génie chimique*, Ed. DUNOD, Paris.
- [54] Kessoum M. et V. Caqueret, O. C. (s.d.) : Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des 73 composés phénoliques en mono soluté et mélange sur charbon actif. *Journal of water*, 9 (3), pp 66-72). [55] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 171, 54.
- [56] Lalitagauri.R,P,Subham.P et Debabrata .B,(2000) : *Sbst Res*.
- [57] Leal, D., Matsuhira, B., Rossi, M., Caruso, F. (2008): FT-IR spectra of alginic acid block Lee KY, Mooney Dj. *Alginate: Properties and biomedical applications. Prog polym Sci.* 1 janv 2012;37(1):106-26.
- [58] L. Obeid, A. Bée, D. Talbot, S. B. Jaafar, V. Dupuis, S. b. Abramson, V. Cabuil, M. *Journal of Colloid and Interface Science* 2013, 410, 52.
- [59] Maamar, B. (2014) : 'Elimination d'un colorant cationique par une biomasse modifiée'. *Mémoire de master*, Université de Mostaganem.
- [60] M. Akçay, G. Akçay, *Journal of Hazardous Materials* 2004, 113, 189.
- [61] M. Bele, A. Kodre, I. ArÄ•on, J. Grdadolnik, S. Pejovnik, J.O. Besenhard, *Carbon* (1998), 36, 1207.
- [62] Makie.W., (1971): Semi-quantitative estimation of the compoition of alginates by infra-red spectroscopy. *Carbohydr Res* 20:413-89.
- [63] Metiri.S., et Righi.A., (2020/2021): 'Contribution à l'étude de valorisation d'un déchet végétal par adsorption de colorant'.
- [64] M.I. Temkin., (1940): 'Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts'. *Acta physiochim. URSS*, 12, 327-356.
- [65] M.Chaouki., (2016) : 'Evaluation spatio-temporelle et la vulnérabilité a la pollution des eaux souterraines de la région Ouargla'. *Thèse Doctorat*.

- [66] Miloudi.M W., (2018) : ‘Etude de l'adsorption de colorants textiles (le bleu et le rouge Bezathren) par des bentonites activées’. Mémoire de master, Université de Tlemcen.
- [67] Mittal. A, Mittal. J, Malviya. A et Gupta. V.K (2010) : Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials. *J. Colloid Interface Sci.* 344, 497-507.
- [68] Motyuki.S. (1990): ‘Adsorption engineering-professor, Institute of industrial science’, University of Tokyo 1-KODANSHA.
- [69] Mathlouthi M, Koenig JL (1986): Vibrational spectra of carbohydrates. *Adv carbohydr chem biochem* 44:7-89.
- [70] Naima.A., (2019) : ‘Etude les caractéristiques physico-chimique de charbon (brute et active) et l'application d'adsorption’. Mémoire de master, Université de Biskra.
- [71] N.Berkane., (2019) : ‘Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse’. Thèse doctorat, Université de Tizi Ouzou.
- [72] N. BOUGDAH., (2007) : ‘Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur le Bentonite’. [73] N.Chaouch., (2014) : ‘Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées’. Thèse de Doctorat en chimie.
- [74] Ncibi. M. C, Mahjoub. B et Seffen. M (2008) : ‘Etude de la biosorption du chrome (VI) par une 74 biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica*(L.) Delile. *Revue des Sciences de l'eau*’. 21(4). 441-449), Pan. X, Li. X, Yang. J, Sun. S, Tian. J et Kong. Z (2014): Litchipercarps used as adsorbents for methylene blue removal from solution. *Desalination and Water Treatment*.
- [75] Nadia.M.e., (2018/2019) : ‘Extraction, caractérisation et modification d'un bio polymère. Application dans l'élimination d'un polluant organique’. Mémoire de master, Université de Bouira.
- [76] N. Etlili., (2003) : ‘Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du Dioxyde de carbone en post-combustion’. Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. France, P. Llewellyn, J. Rouquerol, L. Luciani, R. Denoyel, & ?F. Rouquerol. *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*. Ed. Techniques Ingénieur. 2(1050), 1050-1.
- [77] N.K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas, *Water Research* (2003), 37, 3023.
- [78] Nourdine B. (2008) : ‘L'elimination des colorants de synthèse par adsorption sur phosphate naturel et dégradation photo catalytique sur TiO2 supporte’ Thèse de Doctorat de physico-chimie des matériaux a caractère appliques de l'Université IBN ZOHR Agadir-Maroc.
- [79] O. Smidsrod. *Faraday Dscuss, Chem. Soc.* (1974): Mémoire de master 2018/2019.
- [80] OUADAH et al (2024) : Activités biologiques d'un polysaccharide issu d'algue brune.

- [81] Oula, B.H.Z.e., Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchets organiques 2017, UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGL FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES valorisé à base de grignon d'olives", "Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès, 2006.DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES. Mémoire Master.
- [82] O. Ozdemir, B. Armagan, M. Turan, M. S. Aşık, *Dyes and Pigments* 2004, 62, 49. [83] Pagga et al. (1986): 'The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests'.
- [84] Perrin R., Scharef J.P., *Chimie industrielle. Tom 2. Edition Masson Paris* (1995).
- [85] PC., H.O., (2000): 'Decolorization of wastewater. *Environnemental sciences technologies*', pp30, 449-505.
- [86] Raissa.M. F., (2015/2016) : 'Etude de l'adsorption des colorants par la pouzzolane en milieu aqueux: cas du cristal violet'.
- [87] R.C. Wang, C.C. Kuo, C.C. Shyu, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.
- [88] R. I. Yousef, B. Ela•Eswed, *Separation Science and Technology*. (2007), 42, 3187.
- [89] Rivard. G (2011): Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines. Mémoire comme exigence partielle de la maîtrise en sciences des pâte et papiers. Université du Québec a TroisRivières, Canada. 51p.
- [90] Rosenberg et Rousseli.N. (1988). Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs.
- [91] Sauer et al, Galindo et al, (2002).
- [92] Sedira., (2013) : ' Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de 75 dattes'. Thèse de Doctorat, Université de Souk-Ahras.
- [93] Senthilkumaar S. Kalaamani P. Subburaam CV, (2006),"Liquid phase adsorption of Crystal violet on to activated carbons derived from male flowers of coconut tree", *Journal of Hazardous Mater*, 136, 800_8. [94] Silverstein RM, Clayton Bassier G, Morrill TC (1991): *Spectrometric identification of organic compounds*. Wiley, New York.
- [95] Smahi Z., (2017) : 'Essai de valorisation d'un déchet cellulosique: tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques'. Thèse de doctorat, Université Tlemcen.
- [96] Tragneg U.K., Suiclan M.T., *Water Res.* 23,267-273(1989).
- [97] T. R, W. (s.d.). Biological treatment of a synthetic dye water and an industriel textile wastewater.
- [98] Valiron.F., (1889) : 'Gestion des eaux, alimentation en eau, assainissement', Ed. Press de l'école nationale de ponts et des chaussées, p139.
- [99] V. Gomez, M. S. Larrechi, M. P. Callao, *Chemosphere* (2007), 69, 1151.

- [100] V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva, A. E. Rodrigues, Water Research (2001), 35, 3357.
- [101] Wallace T.R., (2001): 'Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds'. Thèse Master de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin.
- [102] Wang, X., Jiang.C., Hou, B., Wang, Y., Hao, C., Wu, J. (2018). 'Carbon composite ligninbased3adsorbents for the adsorption of dyes.' Memoire de master 2023/2024).
- [103] Weber W.J., Vavliet B.M., In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H Suffet, M.J. Mc Guire 1.)
- [104] W., H.S., (2010): 'Microwave induced catalytic degradation of crystal violet in nano-nickel dioxide suspensions'. Journal of Hazardous Materials 173, p. 393-400, Kumar A.Prasad B. Mishra IM. (2008)"Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial grade activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamics", Journal of Hazardous Mater, 152,589-600.
- [105] X. Li, B. Zhao, K. Zhu, X. Hao, Journal of Chemical Engineering (2011), 19, 938
- [106] Y. Park, G.A. Ayoko, R.b. Kurdi, E.b. Horváth, J. Kristóf, R.L. Frost, Journal of Colloid and Interface Science (2013), 406, 196.
- [107] Y. Yu, Y.Y. Zhuang, Z.H. Wang, Journal of Colloid and Interface Science (2001), 242,288. [108] Z. Liu, X. Yan, M. Drikas, D. Zhou, D. Wang, M. Yang, J. Qu, Journal of Environmental Sciences (2011), 23, 381.