



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mr MERAD BOUDIA Ayoub

Sur le thème

Préparation et caractérisation de composite (argile modifiée /biopolymères), application à l'adsorption des colorants

Soutenu publiquement le 07 octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} BELKAID Soraya	Maître de Conférences B	ESSA- Tlemcen	Présidente
Mr BENABADJI K.Ismet	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr BOURAS Brahim	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr HOCINE Tayeb	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Examineur

Remerciements

Ce modeste travail a été effectué au laboratoire d'application des électrolytes et polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université ABOU BAKR-BELKAID Tlemcen, Algérie. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements au directeur de laboratoire, monsieur MEDJAHED Kouider.

Tout d'abord, je souhaite remercier spécialement mon encadrant Mr K.I .BENABADJI, maitre de conférence A à l'université de TLEMCEN, pour tout les efforts fournis tout au long de mon passage au laboratoire, ses précieux conseils et son dévouement pour la perfection dans le travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mme BELKAID Soraya, maitre de conférence B à L'Ecole supérieure des sciences appliquées TLEMCEN pour avoir accepté de présider le jury et examiner ce travail. Ainsi que messieurs BOURAS Brahim et HOCINE Tayeb pour leurs efforts fournis dans l'examen de ce manuscrit.

Aussi, j'exprime ma gratitude a l'encontre de l'équipe de formation et plus particulièrement à Mr TENNOUGA Lahcen , Mr ZIANI CHERIF , Mme KHEROUS et Mr GUENFOUD Fouad, pour leurs engagements, persévérance et leurs savoir qui nous sera que bénéfique dans notre carrière professionnelle.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance envers MERAD BOUDIA Sanaa pour son aide si précieuse, sa disponibilité, son sérieux, ses conseils et enfin sa contribution à l'élaboration de ce travail.

Avant de terminer, j'exprime un remerciement assez particulier au personnel du laboratoire d'application des électrolytes et polyélectrolytes Organiques (LAEPO) a sa tête l'ingénieur BOUAYAD Souhila, aux doctorants Ali BELAID, BAOUCH Zakariya, BENALI Ahmed et autres pour leurs aides et leurs orientations dans nos travaux.

Mes remerciements ne seront pas complets si je ne cite pas mes amis et collègues, qui ont été la les uns pour les autres, et avec qui j'ai pu passer deux années de master riche en travail, persévérance, solidarité estudiantine le tout dans la joie et le bonheur.

Dédicaces

Au Nom de Dieu Clément et Miséricordieux.

A la mémoire de mon grand père et ma grand-mère,
J'aurais tant aimé que vous partagiez ces moments avec moi.
Vous qui nous encouragez à étudier, apprendre et acquérir du savoir.
Que dieu vous accueille dans son vaste paradis.

Je dédie ce travail à mes chers parents,
En guise de reconnaissance, de gratitude pour tous les sacrifices dont vous avez fait
preuve dans le seul but de me permettre de progresser et d'aller au bout de mes rêves
Que ce travail soit le fruit de vos innombrables sacrifices
Que votre bénédiction m'accompagne pour toujours.

A mes chers frères Younes et Mohamed,
En signe du sentiment fort de fraternité que je ressens à votre égard

A tous les membres de ma famille grands et petits,
Veuillez trouver dans ce travail mon affection et mon respect pour vous.

A mes valeureux amis de tout le temps,
En souvenirs de notre profonde amitié et des moments agréables qu'on a passé
ensemble.

Ayoub

Sommaire

Chapitre I :	4
Partie bibliographique	4
Partie I : généralités sur les colorants	5
I.1 Historique sur les colorants :	5
I.2 Définition :	5
I.3 Classification des colorants :	7
a. Classification chimique des colorants :	7
b. Classification tinctoriale des colorants :	8
I.4 Toxicité :	9
I.5 Méthodes de traitement des eaux polluées par le colorant :	10
a. Méthodes physiques :	10
b. Méthodes chimiques :	11
c. Méthodes biologiques :	12
Partie B : Etude bibliographique du composite (Bentonite/Alginate/Chitosane)	12
I.1 Généralités sur les argiles :	12
a. La bentonite :	13
b. Bentonite activée :	14
I.2 Alginate :	15
a. Généralités :	15
b. Source d'alginate :	15
c. Structure d'alginate :	16
d. Principales applications de l'alginate :	17
I.3 Chitosane :	17
a. Généralités : Chitine et chitosane	17
b. Procédé d'obtention du chitosane à partir de la chitine :	18
c. Domaine d'utilisation de la chitosane :	19
Partie C : Théorie d'adsorption	19
I.1 Définition :	19
I.2 Types d'adsorption :	20
I.3 Mécanismes d'adsorption :	20

I.4 Thermodynamique d'adsorption :	21
I.5 Cinétique d'adsorption :	21
a. Modèle pseudo-premier ordre :	21
b. Modèle pseudo-second ordre :	22
c. Isotherme d'adsorption :	22
d. Modélisation des isothermes d'adsorption :	23
I.6 Paramètres influençant l'adsorption :	26
a. Taille des molécules adsorbées :	26
b. Solubilité :	26
c. pka :	26
d. Polarité de la molécule adsorbée :	26
e. Structure de l'adsorbant :	26
Chapitre II : Matériels et méthodes	27
Partie A : Méthodes d'analyses utilisées	28
I.1 Spectrophotométrie UV visible :	28
Partie B : Synthèse d'adsorbants utilisée	29
I.1 Activation de la bentonite brute :	29
I.2 Synthèse du composite Bentonite/Alginate :	30
I.3 Synthèse du composite Bentonite/Alginate/Chitosane :	30
Partie C : colorants utilisés	31
I.1 Le colorant Rouge Congo	31
a. Généralités sur le Rouge Congo :	31
b. Le spectre du colorant a différents pH :	31
c. Courbe d'étalonnage :	32
I.2 Colorant Bleu de méthylène :	34
Partie D : Procédé expérimental	35
I.1 Les produits chimiques et solutions qui ont été utilisés :	35
I.2 Préparation de la solution de colorant :	35
a. Rouge Congo :	35
b. Bleu de méthylène :	35
I.3 Utilisation du système Batch :	35
I.4 Objectif de l'étude :	36
I.5 pH du point de charge nulle PZC :	36

I.6 Influence du pH sur l'adsorption.....	37
I.7 Cinétique d'adsorption du colorant rouge congo	37
I.8 Influence de la masse d'adsorbant :	37
Chapitre III : Résultats et discussions	38
I.1 Synthèse des composites Bentonite/Alginate et Bentonite/Alginate/Chitosane :.....	39
I.2 Etude du pH de point de charge nulle (PZC):	41
I.3 Etude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption :	43
I.4 Etude de l'influence de la masse sur la capacité d'adsorption :	45
I.5 Etude de l'influence de la cinétique sur la capacité d'adsorption :	46

Liste des symboles

MA : Bentonite / Alginate

MAC: Bentonite / Alginate / Chitosane

CR : Colorant rouge congo

BM : Colorant bleu de méthylène

HCl : acide chlorhydrique

NaCl : Chlorure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

UV : Ultra-violet-Visible

IR : Infrarouge

PZC : pH de point de charge nulle

A : Absorbance

λ : longueur d'onde (nm)

ε : Constante d'extinction molaire (L.cm⁻¹.mol⁻¹)

qt : les quantités de colorant adsorbé aux temps t (mg/g)

qe: les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g)

C₀ : concentration de la solution du colorant initiale (mg. L⁻¹)

C_e : concentrations de la solution du colorant à l'équilibre (mg. L⁻¹)

C_t : Concentration de la solution du colorant après fixation au temps t. (mg. L⁻¹)

K₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de pseudo premier ordre (min⁻¹)

K₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

T : Température (K)

ΔH : variation de l'Enthalpie (Joule/mol)

ΔS : variation de l'Entropie (Joule/mole K)

ΔG : variation de l'enthalpie libre (Joule/mole)

E_a : Energie d'activation (kj/mol).

A : Le facteur d'Arrhenius

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ Joule/mole}^{-1} \cdot \text{K}$)

K : constante de Langmuir

K_f : constante de Freundlich

R_L : paramètre d'équilibre

Listes de figures

Figure I-1 : Représentation de la Formule chimique de la mauvéine (a) et celle de la Fuchsine (b).....	5
Figure I-2 : Exemple de colorant azoïque jaune mordant 10.....	6
Figure I-3 : Schéma illustrant une adsorption sur membrane.....	11
Figure I-4 : Représentation d'un empilement de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 2 :1	13
Figure I-5 : Structure d'une montmorillonite selon GRIM.....	14
Figure I-6 : Représentation de l'activation de NA-Bentonite par l'acide	15
Figure I-7 : Représentation d'une structure d'alginate	16
Figure I-8 : Structure de la chitine et chitosane.....	18
Figure I-9 : Réaction d'hydrolyse de la chitine.....	19
Figure I-10 : Allure des cinq types d'isotherme.....	23
Figure I-11 : illustration des phénomènes intervenants a la surface.....	25
Figure II 1 : Schéma illustratif du principe d'un spectrophotomètre UV-Vis.....	28
Figure II 2 : Structure chimique du colorant rouge congo	31
Figure II 3 : Spectre visible du colorant rouge congo à différents pH $\lambda_{max} = 500$ nm a pH basique et l'autre correspond à une longueur d'onde $\lambda_{max} = 570$ nm à pH acide.....	32
Figure II 4 : Courbe d'étalonnage du rouge congo à différentes concentrations avec un pH>5 et une $\lambda_{max} = 570$ nm.....	33
Figure II 5 : Courbe d'étalonnage du rouge congo à différentes concentrations avec un pH<5 et une $\lambda_{max} = 500$ nm.....	33
Figure II 6 : structure chimique du colorant Bleu de méthylène.....	34
Figure III 1 :Comparaison du pourcentage d'adsorption entre les composites MA (500/50),MA(500/25),Bentonite(Seul),MAC(500/25/25) dans le Bleu de méthylène(cationique)	39

Figure III 2 : Comparaison du pourcentage d'adsorption entre les composites MA (500/50),MA (500/25),Bentonite (Seul) ,MAC (500/25/25) dans le rouge congo (anionique).....	40
Figure III 3 : courbe de PZC pour le composite MAC	41
Figure III 4 : Variation de la capacité d'adsorption (mg/g)et du pourcentage d'adsorption du rouge congo en fonction du pH ,adsorbant :MAC	43
Figure III5: Variation de la capacité d'adsorption (mg/g) et du pourcentage d'adsorption du rouge congo en fonction du pH ,adsorbant :MA	43
Figure III 6 : Etude de l'effet de masse de MA sur le pourcentage d'adsorption % et la quantité adsorbée q_e (mg/g)	45
Figure III7 : Etude de l'effet de masse de MAC sur le pourcentage d'adsorption% et la quantité adsorbée q_e (mg/g)	46
Figure III 8 : Cinétique d'adsorption du rouge congo sur le composite MAC	47
Figure III 9 : Détermination de la constante de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption	48
Figure III 10: Détermination de la constante de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption.....	49

Liste de tableaux

Tableau I-1 : les groupes chromophores et auxochromes les plus fréquents	7
Tableau I-2 : Classification chimique des colorants	7
Tableau I-3 : Classification tinctoriale des colorants	8
Tableau I-4 : Les principaux groupes minéraux argileux.....	13
Tableau I-5 : Les principaux domaines d'application de l'alginate.....	17
Tableau I-6 : Les domaines d'application du chitosane.....	19
Tableau I-7 : Types de mécanismes d'adsorption.....	20
Tableau II-1 : propriétés physico-chimique du rouge congo.....	22
Tableau II-2 : propriétés physico-chimique du bleu de méthylène.....	31
Tableau III 1 : Paramètres expérimentaux des modèles cinétique du pseudo premier et second ordre	35

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, les colorants représentent un élément du quotidien dans nos vêtements, nos emballages, nos voitures ... etc.. A travers les époques, l'homme a pu utiliser les couleurs dans sa vie de tous les jours en faisant appel aux pigments de source végétale comme animale. [1]

Ces colorants sont de plus en plus synthétique, on retrouve majoritairement les colorants azoïques avec 60-70% de représentation. Leurs domaines d'application est vaste on peut citer a titre d'exemple : l'imprimerie, l'alimentaire, l'emballage, les produits cosmétiques, l'industrie textile grâce à leurs facilité de synthèse et le cout relativement bas. [1]

Actuellement, l'industrie textile rejette d'énormes quantités d'eau chargées en colorants dans la terre jusqu'à atteindre les nappes phréatiques. Cette pollution se présente comme un réel danger pour l'homme car les colorants montrent une stabilité inégalable et une faible biodégradabilité.[2]

Ces dernières décennies ont été marqué par un afflux des chercheurs vers les sujets de recherche portant sur l'élimination des colorants dans les eaux résiduaires en mettant en œuvre des méthodes très variées. Deux méthodes classiques peuvent être citées : la méthode physico-chimique qui est basée sur l'incorporation de réactifs chimiques (FeCl_3 , AlCl_2 ...) et l'autre biologique effectuée à l'aide des boues actives sous une aération suffisant. D'autres méthodes sont utilisées actuellement comme la chloration, l'ozonation et l'osmose inverse mais ces dernières restent différentes en termes d'efficacité mais de couts financiers aussi. [2]

L'adsorption représente un procédé d'élimination très attractif mais qui s'avère peu rentable dans le cas de l'utilisation du charbon actif à cause du cout mais aussi la difficulté de régénération de ce dernier. Une des alternatives mise en pratique est l'utilisation des argiles dans le processus d'adsorption couplées à des biopolymères.

La bentonite est une argile de type montmorillonite. Le feuillet de la montmorillonite est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T) ces feuillets sont séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables. Ces aspects procurent à l'argile une forte attractivité avec les charges que comporte le colorant. [2]

Introduction générale

Dans ce travail, nous nous sommes penchés à la préparation de matériaux composites à base de bentonite, alginate et chitosane dans le but d'étudier leurs interactions avec le colorant rouge congo.

Ce mémoire s'articule autour de 3 chapitres :

- I. Le premier chapitre comporte la partie bibliographique de notre mémoire et se consacre à l'étude des constituants de notre composite et le phénomène d'adsorption.
- II. Le second chapitre présente l'appareillage utilisé dans notre étude mais aussi les modes opératoires suivis et la présentation des différents tests appliqués.
- III. Le 3^{ème} et dernier chapitre comporte la discussion des résultats obtenus à partir de la pratique avec des interprétations adéquates.

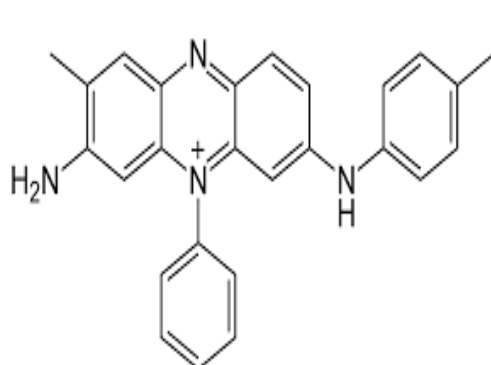
Chapitre I: Partie bibliographique

Partie I : généralités sur les colorants

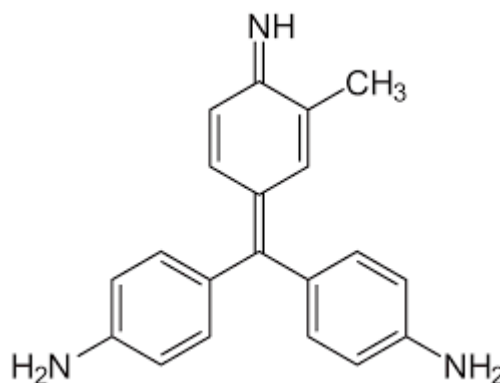
I.1 Historique sur les colorants :

L'apparition des colorants dans la vie de l'homme date de plusieurs décennies avant J C sous forme de teinture d'origine animale, végétale et minérale. On peut citer comme exemple l'indigo pour les bleus, la garance, l'orseille, la cochenille pour les rouges ou aussi le safran pour les couleurs jaunes. [3]

L'année 1856 a connu la découverte de la mauvéine, premier colorant de synthèse. Elle fut obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium. Tout juste après fut la découverte de la Fuchsine en France. D'autres découvertes suivirent jusqu'à arriver à un millier de colorants synthétiques de nos jours. [1]



(a)



(b)

Figure I1 : Représentation de la Formule chimique de la mauvéine (a) et celle de la Fuchsine (b)

I.2 Définition :

Un colorant est une substance soluble qui a la propriété d'absorber les rayonnements dans le domaine spectral du visible (de 400nm à 750nm), cela se produit après conversion de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. [1]

Ce phénomène de transformation de la lumière blanche en lumière colorée est expliqué par l'existence de groupes appelés : chromophores qui absorbent d'une façon sélective le rayonnement lumineux et la molécule colorante est définie par chromogène. Cette dernière contient d'autres groupes d'atomes qui interviennent afin d'intensifier la coloration appelés :auxochromes .[4]

Notons que Les chromophores ont des groupes non saturés présentant des électrons et ou des doublets libres d'électrons. Les auxochromes sont un groupement d'atomes ionisables donneur d'électrons pouvant changer la fréquence d'absorption d'un chromophore. Dès lors que ces groupes se trouvent sur un système aromatique conjugués joignent la conjugaison par leurs doublets et absorbent sur la grande longueur d'onde ce qui rend la coloration plus intense.[4]

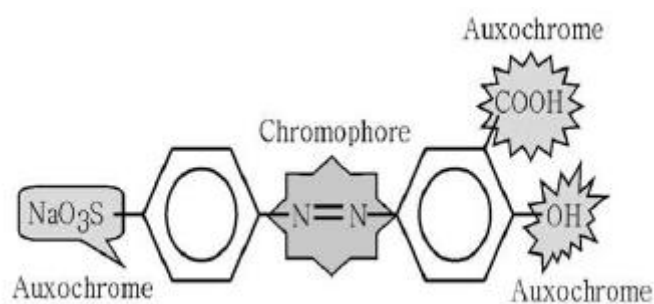


Figure I2:Exemple de colorant azoïque jaune mordant 10

Le tableau I-1 mentionne les principaux groupes chromophores et auxochromes. Ces groupes ont été classés par ordre décroissant d'intensité.[1]

Tableau I-1 : montre les groupes chromophores et auxochromes les plus fréquents

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.3 Classification des colorants :

a. Classification chimique des colorants :

Cette classification repose sur la nature du chromophore ainsi que la structure chimique.[5]

Tableau I-2 : montre les différents colorants classés chimiquement

Les colorants azoïques	Ce type de colorant a pour chromophore le groupe azo N=N- ,soluble dans l'eau.
Les colorants nitrés et nitrosés	La structure moléculaire de ces colorants est caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO ₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).
Les colorants au soufre	Colorants distingués par leurs poids moléculaires très élevé, insoluble dans l'eau, très utilisés dans la teinture des cotons.
Les colorants indigoïdes	Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants Textiles, ils sont issus de la couleur indigo
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants anthraquinoniques sont dérivée de l'anthracène, cette dernière

	montre que le chromophore est un noyau quinonique
Les colorants xanthènes	Colorants dérivés de la fluoresceine, très utilisés dans le domaine de la cosmétique, impression, alimentaire.
Les colorants phtalocyanines	Colorants dotés d'une structure complexe basé sur un atome central (Cu, Ni, Co, Pt)

b. Classification tinctoriale des colorants :

Tableau I-3 : Les différents colorants classés sur une base tinctoriale[6]

Les colorants acides (anioniques)	Des colorants comportant des fonctions acides ($-\text{SO}_3\text{H}$ et $-\text{COOH}$). Ils sont solubles dans l'eau, très utilisés pour la teinture de la laine, de la soie, des fibres de polyamides
Les colorants basiques (cationiques)	Ce sont des molécules cationiques qui contiennent un groupe amine quaternaire, et parfois un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplace l'azote.
Les colorants directs	Ce sont des colorants anioniques qui contiennent un ou plusieurs groupes de solubilisation (principalement des groupes acides). Ils sont solubles dans l'eau.
Les colorants à mordants	Ces colorants comportent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer
Les colorants dispersés	Ce sont des colorants non ioniques, peu solubles dans l'eau et solubles dans les phases organiques des fibres, ils ne contiennent pas de groupements acides ou basiques
Les colorants réactifs	Les colorants réactifs sont caractérisés par des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons chimiques stables, covalentes et solides avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides,

Les colorants à cuve	Ce sont des colorants insolubles dans l'eau, mais après réduction en milieu alcalin deviennent solubles, ils sont dotés d'une bonne solidité et stabilité à la lumière et au lavage c'est la raison pour laquelle on les utilise comme pigments.
----------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

I.4 Toxicité :

L'évaluation de la toxicité des colorants est très importante, principalement en raison des différents effets qu'ils exposent à l'environnement et à l'organisme.[7]. Dans ce registre, des études ont été menées pour déterminer les conséquences de dégradation des colorants azo dans le métabolisme.[7].

La majorité des colorants ne sont pas toxiques d'une manière directe mais les effets peuvent apparaître après leurs dégradations dans le métabolisme. L'effet cancérigène des colorants azoïques est exprimé indirectement par l'apparition de leurs dérivés aminés après réduction de la liaison azoïque, ces amines aromatiques sont toujours plus dangereux que les composés d'origine et peuvent être toxiques, mutagènes et cancérigènes.[1]. En outre, il a été vérifié que ces colorants azoïques avaient aussi des effets indésirables sur quelques organes comme le rein ou le foie en modifiant les marqueurs biochimiques de ces derniers à des doses très élevées.[7]

Dans les aliments, des études ont montré que les colorants azoïques sont des composés sulfonés hydrosolubles non cancérigènes grâce à leurs éliminations rapides tout en prenant compte de multiples facteurs. Par contre les colorants liposolubles qui sont interdits dans l'alimentation ont provoqué des hépatomes.[8]

La réaction de réduction produite dans le métabolisme ne nous donne pas forcément des dérivés toxiques mais peut dans des cas précis réduire la toxicité ou l'éliminer. En effet, 4 cas possibles sont à citer :

- Perte de la toxicité après dégradation d'un colorant toxique.
- Augmentation de la toxicité d'un colorant toxique.
- La non toxicité d'un colorant qui reste intacte même après métabolisation.
- Obtention d'un colorant très toxique après qu'il était non toxique et cela après métabolisation. [1]

La toxicité des colorants azoïques est augmentée en incorporant des substituants dans le noyau aromatique tels que groupes méthyles, nitro(-NO₂) et halogènes, plus spécialement le chlore. Par ailleurs, les groupes sulfonates (SO₃H) réduisent la toxicité tout en augmentant son hydrosolubilité et sa fixation sur le tissu. [1]

Enfin, la seule certitude à noter est que l'action toxique d'un colorant résulte des dérivés produits par le métabolisme et non pas de la molécule elle-même. [8]

I.5 Méthodes de traitement des eaux polluées par le colorant :

Les colorants sont les premiers contaminants reconnus de l'eau et doivent être enlevés des eaux usées avant d'être rejetés à nouveau. La majorité des colorants utilisés dans l'industrie résistent aux traitements de photo-dégradation, biodégradation et les agents oxydants. Actuellement plusieurs méthodes physiques/chimiques sont utilisées dans pour épurer les eaux contaminées. [9]

Cependant, ces méthodes physiques/chimiques présentent des avantages comme des inconvénients, à titre d'exemple le charbon actif est un bon adsorbant car il est très efficace sur beaucoup de colorants mais son utilisation est très coûteuse. [9]

a. Méthodes physiques :

-Filtration sur membrane :

Une membrane est une fine couche variant de quelques nanomètres à quelques millimètres qui permet ou pas le passage des composants entre les deux milieux qu'elle sépare. Cette méthode permet de purifier l'eau en éliminant le retentat (colorant) qui sera retenu.

Ce traitement efficace reste limité en matière d'application à cause de son coût qui revient très cher par rapport à d'autres méthodes. [10]

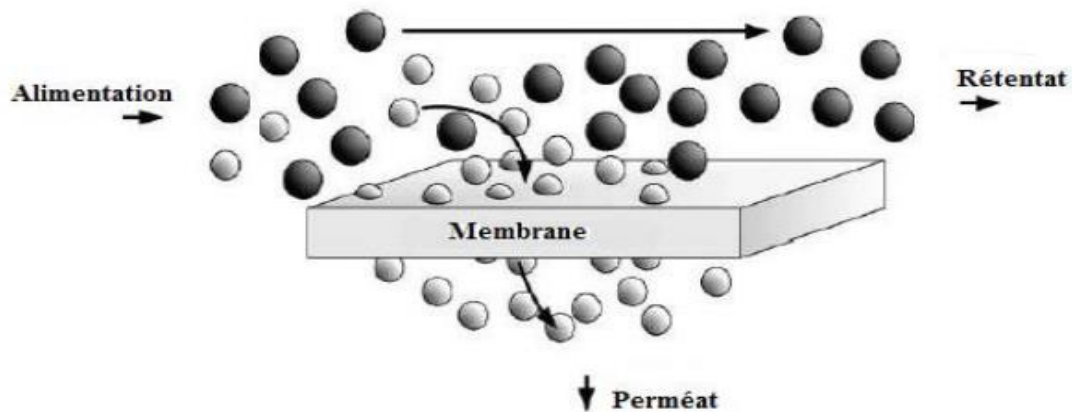


Figure I-3 : Schéma illustrant une adsorption sur membrane

-Adsorption (sur charbon actif) :

Le charbon actif est un des adsorbants les plus efficaces dans l'élimination d'une large gamme polluants et plus spécialement les colorants grâce sa grande surface spécifique .Cette méthode nécessite des opérations postérieures de régénération et d'après traitement.[11]

-Méthodes physico-chimique par coagulation-floculation :

La coagulation-floculation a pour rôle d'éliminer les floccs qui étaient sous forme de colloïdes en suspension suite a ça on a la séparation qui intervient par système de filtration. Des chercheurs ont étudié un coagulant qui est le chitosane pour l'élimination de la matière organique des eaux usées. Il a été trouvé que le biopolymère a permis d'éliminer 96% de la turbidité avec seulement 120mg/L.[12]

b. Méthodes chimiques :

Ces techniques chimiques d'oxydation sont utilisées comme prétraitement avant les procédés biologiques mais aussi comme traitement d'eaux polluées par des constituants qui résistent aux procédés de biodégradation .Parmi les méthodes d'oxydation les plus utilisées , on retrouve les procédés d'oxydation avancés(AOP) qui consistent a formé le radical hydroxyle (-OH) , ce dernier a une forte capacité a interagir avec beaucoup de composés organiques.[1]

C. Méthodes biologiques :

Ces procédés biologiques reposent sur l'élimination des polluant par l'intermédiaire des microorganismes, cela se fait grâce à des enzymes qui jouent le rôle de catalyseur pour les réactions chimiques et biochimiques.[11]

Les méthodes biologiques sont divisées en deux types :

-Les traitements aérobies : ce procédé nécessite l'oxygène afin d'oxyder la matière pour aboutir a la formation du dioxyde de carbone et de H₂O Ensuite la boue est séparée par sédimentation, une grande partie est recyclée et le reste est évacué.[2]

-Les traitements anaérobies : contrairement au précédent traitement, ce traitement se fait en absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, méthane et eau. Cela permet la décoloration du colorant par clivage de la liaison azo détruisant le groupe chromophore.[2]

**Partie B : Etude bibliographique du composite
(Bentonite/Alginate/Chitosane)****I.1 Généralités sur les argiles :**

Les minéraux argileux sont des silicates d'alumines empilés sous forme de feuillets dont la dimension ne dépasse pas les 4 µm. La structure cristalline des phyllosilicates repose sur deux éléments qui sont le silicium et l'aluminium entourés par des anions O₂⁻ ou OH⁻ pour former le réseau cristallin et des cations dispersés tout autour tels que K, Ca, Na... qui transitent dans la distance inter foliaire. [13]

Dans la nature , les argiles se forment a partir de l'altération physico-chimique d'une roche .Les propriétés de chaque argile (surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC) capacité de sorption, potentiel de gonflement...) dépendent de la nature de la roche , du climat et de la topographie du site. [13]

La classification des argiles est basée sur l'enchainement des couches tétraédrique et octaédrique.

Tableau I-4 : montre les principaux groupes minéraux argileux :[13]

Groupe minéral argileux	Structure	Caractéristiques
Kaolinite	Minéraux à 2 couches T-O T-O	Sa dimension est de 7Å Les feuillets sont liés par des liaisons hydroxyles et la distance inter foliaire ne contient pas de cations.
Smectite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T	Sa dimension est d'environ 10 Å.
Illite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T (H ₂ O dans la distance inter foliaire)	Son épaisseur est d'environ 14Å
Chlorites	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O	Son épaisseur est d'environ 14Å Les charges portées par les feuillets son neutraliser par la couche octaédrique

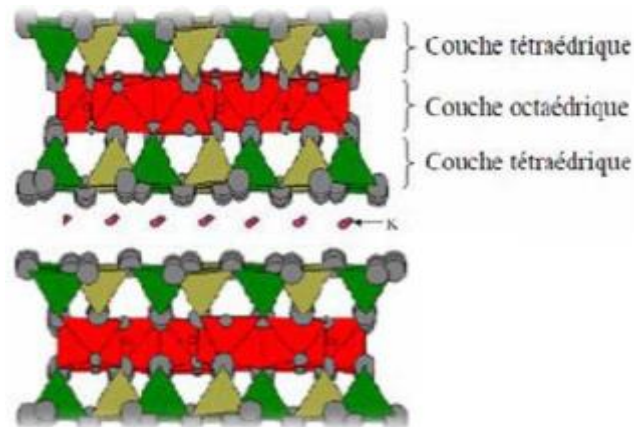


Figure I-4 :Représentation d'un empilement de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 2 :1[13]

a. La bentonite :

Ce type d'argile tient son appellation du gisement situé à côté du fort de Benton aux états unis qui est constitué en grande partie de montmorillonite.

La bentonite est utilisée dans un large domaine d'application grâce à sa capacité d'adsorption très élevée, gonflement, capacité d'échange cationique. Différents types de bentonite existent selon l'élément dominant présent : Na, K, Ca, Al..[14]

Sa formule de base est la suivante : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, elle fait partie de la famille des smectites qui correspond a des feuillets contenant 3 couches T:O: T d'épaisseur de 7 Å.

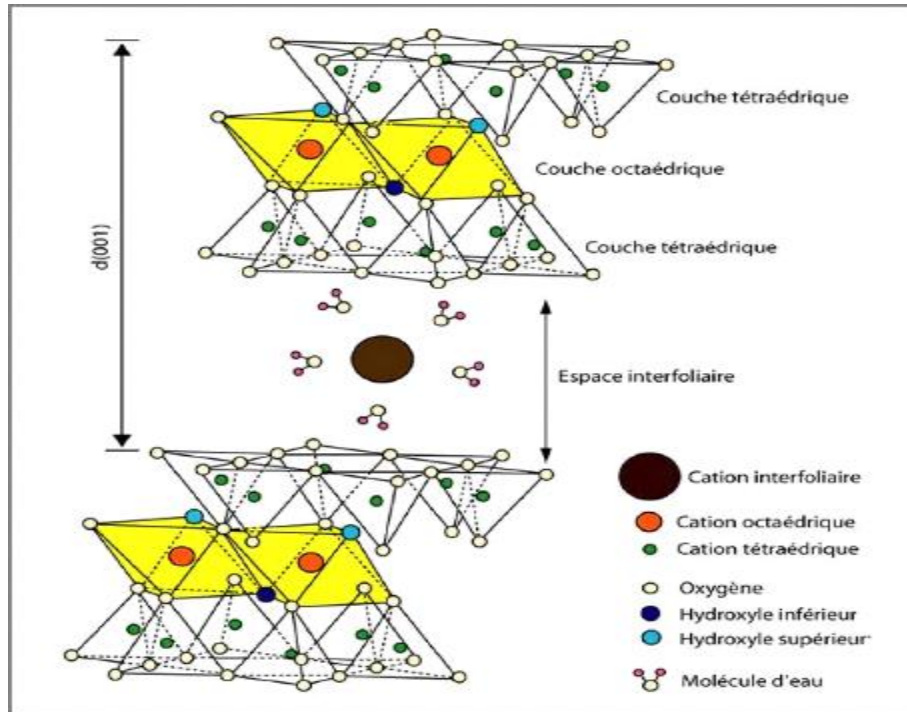


Figure I-5 :Structure d'une montmorillonite selon GRIM 1968[13]

b. Bentonite activée :

L'activation de la Bentonite par une solution d'acide minérale (HCl , H_2SO_4) est opérée dans le but d'obtenir une surface spécifique plus grande mais aussi la porosité .Le processus d'activation consiste a remplacer les cations se trouvant dans la distance inter foliaire par des protons H^+ mais aussi enlever l'aluminium, fer et magnésium de la couche octaédrique et les remplacer par les cations d' Al^{3+} et de H^+ .[15]

Selon une étude ou des chercheurs ont effectué l'activation par différentes concentration de HCl , ils ont trouvé que la surface spécifique augmente avec la concentration de l'acide jusqu'à 1M puis diminue après avoir atteint ce maximum.[15]

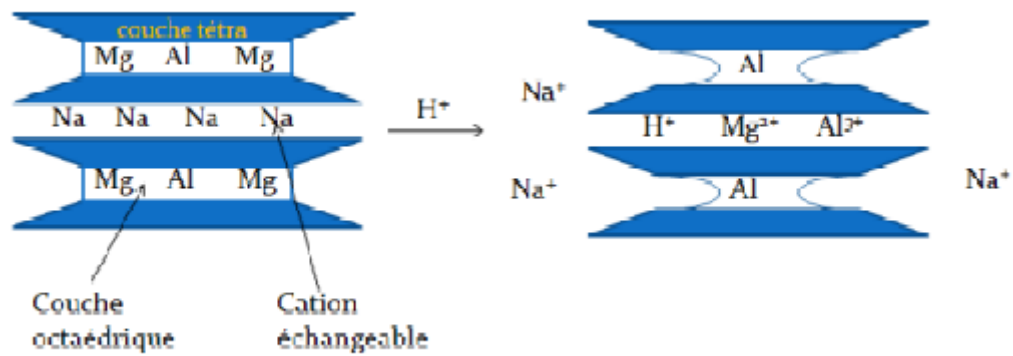


Figure I -7 : Représentation de l'activation de NA-Bentonite par l'acide

I.2 Alginate :

a. Généralités :

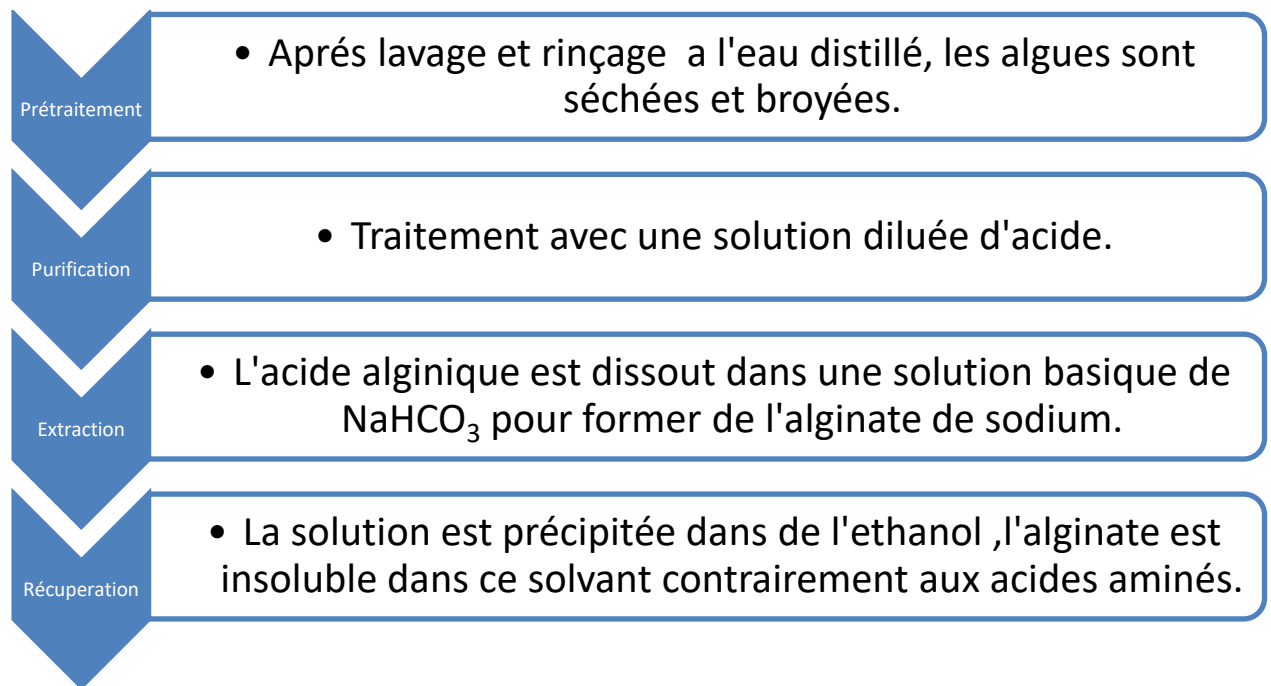
La découverte de l'alginate du nom de l'algue remonte à l'année 1883, par le chimiste E. C. Stanford qui effectuait des extractions faites sur les algues brunes et découvrit « LAMANARIA DIGITAL », une substance aux propriétés intéressantes. L'acide alginique est utilisé dans le domaine alimentaire et pharmaceutique en tant qu'agent épaississant, stabilisant et gélifiant.[16]

b. Source d'alginate :

L'alginate est un polymère de source naturelle marine, il est essentiellement produit par les algues brunes des espèces Laminaria, Macrocystis, Fucus, Phaeophyceae, Ascophylle, Ecklonie, Néréocystes, Durvillia, Chnoospora, Cystoseira et Turbinaria. Par ailleurs, certaines bactéries telles que Azotobacter vinelandii et quelques espèces de Pseudomonas sont capables de produire de l'alginate par des procédés de fermentation microbienne.[17]

Le processus d'extraction de ce biopolymère est basé sur la solubilité de ce dernier. En effet, l'acide alginique est insoluble dans l'eau par contre les sels de cations monovalents comme le sodium Na^+ ou aussi le potassium K^+ sont solubles, pour cela un changement de pH s'impose afin de séparer l'alginate des autres composants [18]

Le processus est décrit par le schéma suivant[18] :



C. Structure d'alginate :

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire formé de deux unités monosaccharidiques l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique. Ces derniers sont liés entre eux par une liaison glycosidique du type β -(1-4). L'acide alginique comporte une fraction riche en mannuronique et une autre fraction riche en guluronique et une fraction où les deux unités sont alternées.[19]

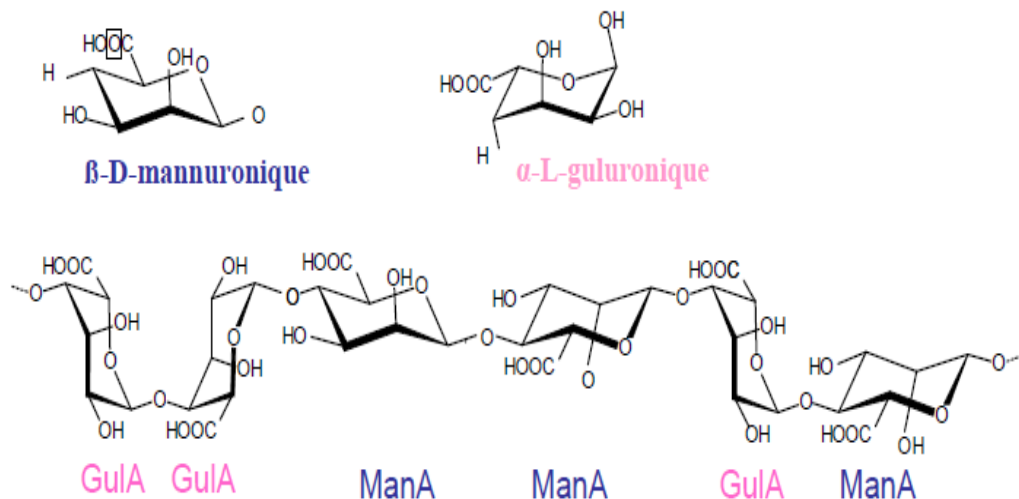


Figure I – 7 : Représentation d'une structure d'alginate

d. Principales applications de l'alginate :

L'alginate est utilisé dans différentes industries telles que, la production alimentaire pharmaceutique ainsi que toute industrie produisant des substances gélifiantes.

Tableau I-5 : montre les principaux domaines d'application de l'alginate

Domaine	Application
Alimentaire	Utilisé comme additif, il offre une solubilité a froid et une stabilité à chaud pour les crèmes les confitures ou les gelées
Textile	L'alginate de sodium agit comme agent épaississant afin de faciliter l'étalement et la suspension du colorant pour donner une meilleure brillance et netteté.
Pharmaceutique	L'alginate entre dans la composition de quelques médicaments. Ses propriétés émulsifiantes le font intégrer dans les produits cosmétiques.
Les techniques de moulage	L'alginate est un matériau de moulage avec excellence , on peut le retrouver dans la chirurgie dentaire pour servir a prendre les empreintes.

I.3 Chitosane :**a. Généralités : Chitine et chitosane**

La découverte de la chitine et le chitosane remonte au 18^{ème} siècle ,mais leurs véritable application commence dès les années 1970 .L'obtention des deux biopolymères est possible par les modification opérée sur les crustacés issus des déchets de l'agroalimentaire .Les proportions de la chitine varient selon la source d'extraction , dans le même registre on peut affirmer que les le crustacés contiennent entre 15% et 30% de chitine , les crevettes grises contiennent jusqu'à 40% de chitine mais aussi d'autres corps comme les insectes ou les champignons peuvent contenir de la chitine mais en très faible quantité.[20]

Le chitosane pour être le dérivé principal de la chitine, il est obtenu par hydrolyse en milieu fortement alcalin de la chitine. La principale différence entre les deux biopolymères est bien le degré d'acétylation (DA) ou le degré de désacétylation (DD).En effet la chitine présente jusqu'à 80% de DA par contre le chitosane ne dépasse pas les 30%. [21]

Depuis 1970, l'utilisation du chitosane ne cesse d'augmenter et touche dernièrement plusieurs domaines à savoir la pharmacie, agroalimentaire, textile, cosmétique mais aussi agriculture. Ses propriétés filmogènes, biologiques et antifongiques vont certainement l'introduire sur d'autres terrains inexploités jusqu'à maintenant.[22]

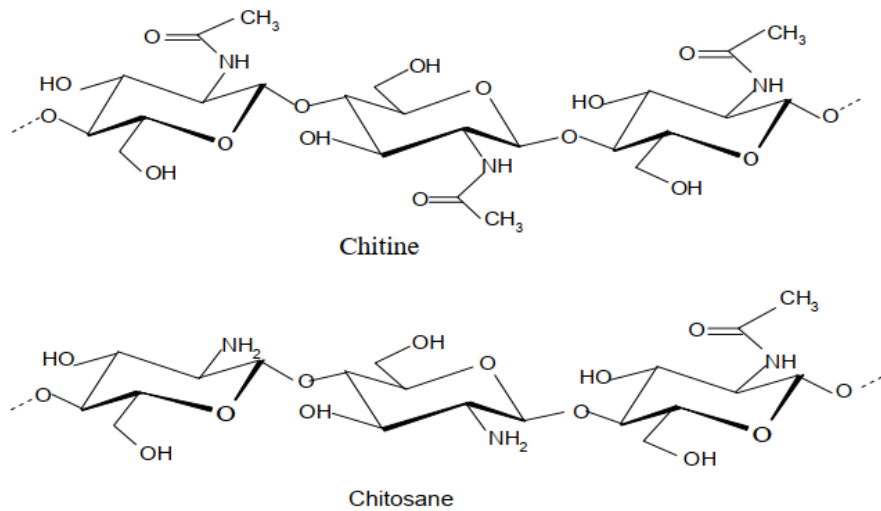
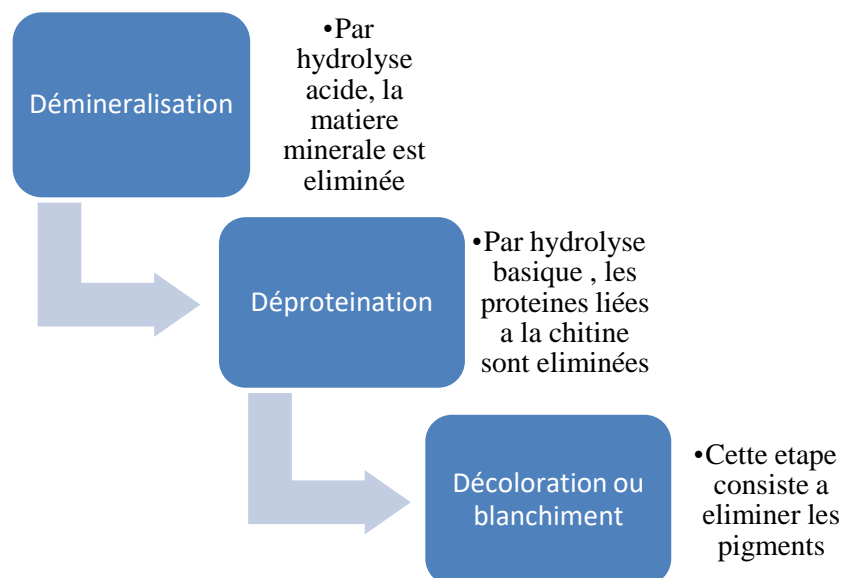


Figure I -8 :Structure de la chitine et chitosane

b. Procédé d'obtention du chitosane à partir de la chitine :

La première étape importante dans l'obtention du chitosane est l'extraction de la chitine par des traitements chimiques bien précis.[20]



Après purification de la chitine qui représente la matière première pour l'obtention du chitosane et cela par désacétylation selon la méthode suivante :

-Désacétylation chimique :

Dans un milieu fortement alcalin (KOH entre 40% et 50%) pendant 30 minutes au minimum et a haute température pour éliminer tous les groupements acétyle de la chitine .[23]

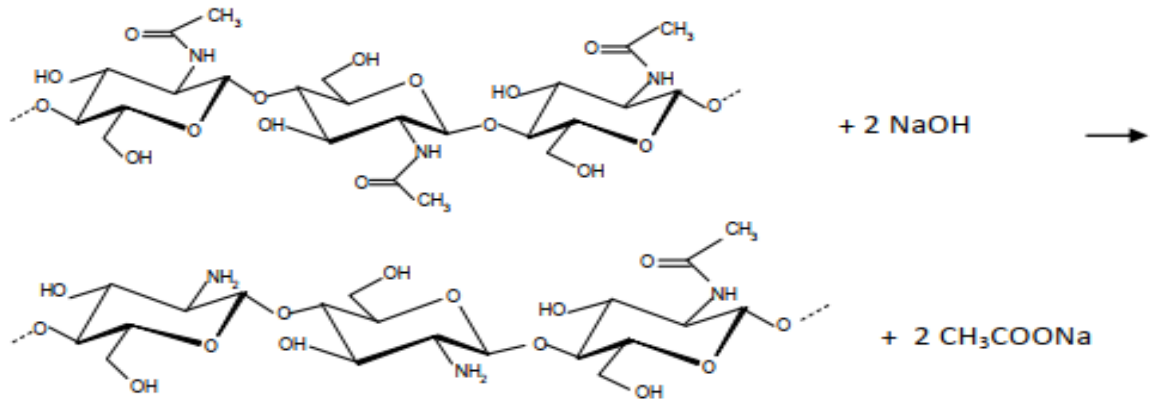


Figure I – 9 : Réaction d’hydrolyse de la chitine.

C. Domaine d’utilisation de la chitosane :

Le chitosane est utilisé dans chaque domaine selon les caractéristiques qu’il présente, a savoir : la matière dont il est issu, sa viscosité, son poids moléculaire, son degré désacétylation. Le tableau I-5 reflète le domaine d’application du chitosane et son rôle.

Tableau I-5 : montre les domaines d’application du chitosane

Domaine d’application	Rôle
Alimentation	-Agent de conservation. -Emulsifiant. -Epaississant -Film alimentaire. -Stabilisant.
Traitement des eaux	-Floculant/coagulant -Chélateur -Fertilisant -Traitement de surface
Biomédical	-Traitement des brulures -Hémostatique anti coagulant -Anti bactérien

Partie C : Théorie d’adsorption**I.1 Définition :**

L’adsorption est considérée comme une méthode de traitement afin d’éliminer les substances qui peuvent s’avérer toxiques à notre environnement notamment les polluants .Ce procédé repose sur la fixation de l’adsorbat (liquide, gaz) sur la surface d’un solide qui est

nommé l'adsorbant, au cours de ce processus un transfert de matière s'effectuera à partir de la phase liquide/gaz pour se déposer sur la phase solide, cela va permettre à ce dernier de gagner des propriétés superficielles qui vont pouvoir modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation).[24]

Les deux principaux types d'adsorption peuvent être distingués en se référant à la nature des liaisons formées lors de la rétention d'un polluant sur la surface de l'adsorbant : physisorption et chimisorption.[24]

I.2 Types d'adsorption :

-Adsorption physique : Ce type d'adsorption est réversible ce qui rend la molécule adsorbée facilement désorbable, cela est dû aux liaisons formées entre adsorbant et adsorbant qui sont de nature faible de type Van Der Waals et la chaleur de réaction résultante est faible.[24]

-Adsorption chimique : Ce type d'adsorption provoque la formation de liaisons chimiques entre adsorbant et adsorbant en créant des liaisons covalentes ou ioniques. Cette rétention met en jeu une enthalpie importante de l'ordre d'une centaine de kilocalories et peut se produire sur plusieurs couches.[25]

I.3 Mécanismes d'adsorption :

Pour pouvoir illustrer ce procédé et faire une quantification de la rétention, il est utile de voir de près les phénomènes qui s'effectuent à l'échelle moléculaire par le biais de mécanismes proposés. Les interactions se produisant entre adsorbant et adsorbant sont de deux types :

- ✓ liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons covalentes et ioniques.
- ✓ liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons de Van Der Waals, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes. [25]

Tableau I-6 : montre les 4 mécanismes qui peuvent être distingués :

Type d'adsorption	Mécanisme
Liaisons ioniques ou échange d'ions	C'est l'interaction entre la molécule de l'adsorbant et les groupements facilement ionisables de l'adsorbant. Ce mécanisme concerne les groupements cationiques ou ceux qui le deviennent, comme les bases faibles.

Liaison hydrogène	Ces interactions peuvent avoir lieu entre les fonctions (oxygénées, hydroxyles...) d'adsorbant et les molécules d'adsorbat adéquate. Ils peuvent rentrer en compétition avec les molécules d'eau.
Forces de Van Der Waals	C'est des forces de faible intensité et agissent a des distances réduites. Leur rôle peut devenir conséquent lorsqu'on est en présence d'une molécule volumineuse qui s'adapte à la surface de l'adsorbant
Forces hydrophobe	Ce type concerne les composés non ioniques et apolaires.

I.4 Thermodynamique d'adsorption :

Le processus thermique qui suit le phénomène d'adsorption peut être exothermique comme endothermique et c'est la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH qui permettra de distinguer entre la chimisorption et la physisorption. La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Van 't Hoff[13] :

$$\log k_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1)$$

Avec :

K_c : Constante d'équilibre

ΔH : L'Enthalpie (cal/mole)

ΔS : Variation de l'Entropie (cal/mole.K)

T : Température absolue (K).

I.5 Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption représente le taux de rétention de l'adsorbat en fonction du temps de contact. Deux modèles sont distingués mais en général on retrouve ceux du premier et second pseudo-ordre[13] :

a. Modèle pseudo-premier ordre :

Ce modèle cinétique est connu par l'équation de Lagergren qui suppose que le taux de rétention d'un soluté, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, on donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (2)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g⁻¹),

t : le temps de contact (min),

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).

b. Modèle pseudo-second ordre :

Ce modèle a été proposé par Ho et McKay et peut être exprimé comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Avec

K_2 constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g mol⁻¹ min⁻¹),

q_e : la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g⁻¹)

c. Isotherme d'adsorption :

Dans l'étude d'adsorption, des chercheurs ont proposé des molécules empiriques pour décrire la relation entre la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre. La relation est non cinétique $q_t = f(C_e)$ et on l'appelle isotherme. Les isothermes sont donnés en cinq types selon leurs forme [13].

Avec : $x = P / P_0$;

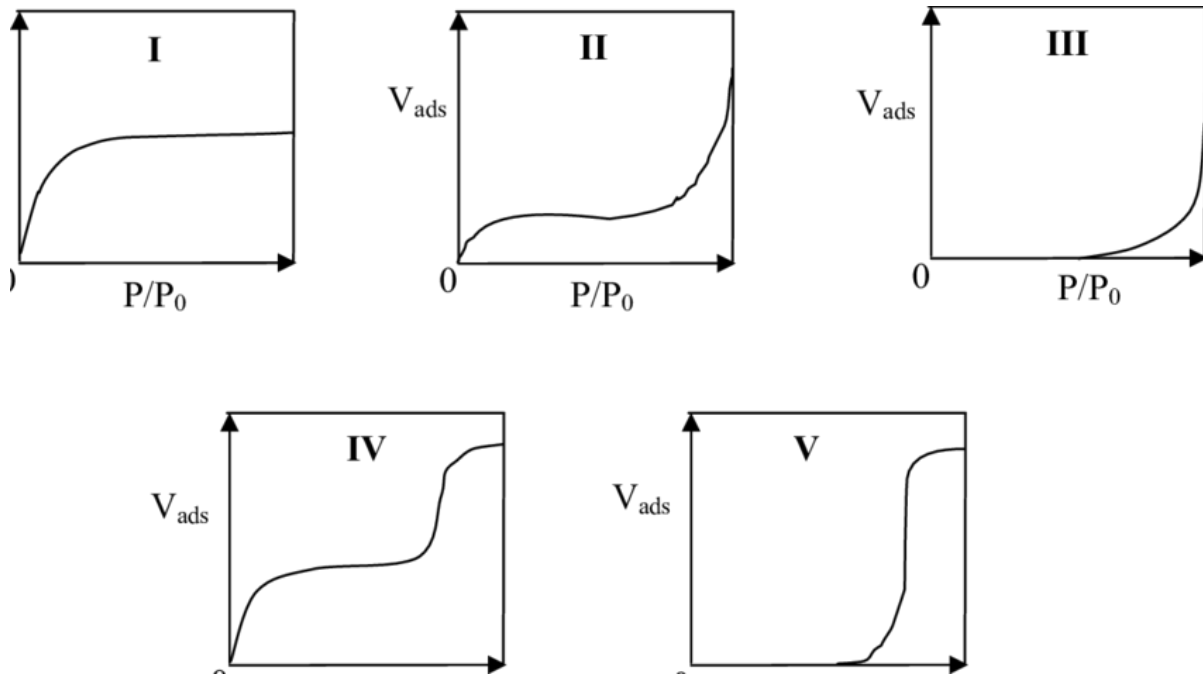
P : Pression à l'équilibre

P_0 : Pression de vapeur saturante

Tableau I-7 : Allure des cinq types d'isotherme

Isotherme	Aspect
Type I	<p>Dans ce type d'isotherme, le volume microporeux de l'adsorbant est élevé avec une saturation des sites d'adsorption concentration faible. L'allure du type I est caractérisée par un plateau qui indique la faible formation de multicouches. Cette forme ressemble à l'isotherme de Langmuir (Sites équivalents)</p>

Type II et III	Ce type existe dans le cas où le volume macroporeux est important et se traduit par une adsorption en monocouche suivie d'une adsorption en multicouche. Dans le type III, les interactions entre molécules adsorbates sont plus importantes que celles entre adsorbate et adsorbant.
Type IV	Ce type concerne les adsorbants mésoporeux et le remplissage de couches n'est possible que lorsque la couche qui précède est bien pleine. L'allure présente deux paliers qui indiquent la formation de deux couches d'adsorbate à la surface de l'adsorbant.
Types V	Sont distingués par les échantillons microporeux. Ce cas présente de fortes interactions entre molécules qu'entre les molécules et l'adsorbate avec formation de multicouches dans les faibles concentrations.



d. Modélisation des isothermes d'adsorption :

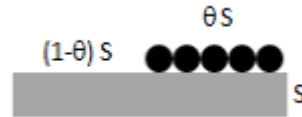
-Isotherme de Langmuir :

Ce modèle se base sur les équilibres chimiques qui interviennent en surface et a été développé au tout début par des réactions d'adsorption de gaz sur les sites d'adsorption. Il traduit la couverture d'une surface par une monocouche . [26]

Ce modèle est régi par trois conditions principales :

- L'équivalence d'énergie entre les sites.
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles
- Le site d'adsorption ne prend qu'une molécule.

Le modèle peut être schématisé comme suit :



Avec :

S :surface du solide.

θ: Taux de recouvrement

Et la relation est donné comme suit :

$$Q_{ads} = N \times \frac{(K \times C_{eq})}{1 + (K \times C_{eq})} \quad (4)$$

Avec :

C_{eq} (mmol/L): concentration d'adsorbat à l'équilibre,

Q_{ads} ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$): quantité d'adsorbat fixée par unité de surface d'adsorbant,

N ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$): le nombre maximum de sites d'adsorption occupé par unité de surface,

K (L/mmol): constante d'affinité de l'adsorbat pour la surface de l'adsorbant.

-Isotherme de Freundlich :

Ce modèle est caractérisé par la formation de plusieurs monocouches sur la surface et l'hétérogénéité des sites avec les énergies de fixation. Il s'applique lorsque les quantités adsorbées sont insignifiantes avec la possibilité qu'il y ait des interactions entre les molécules adsorbées[13]. Le schéma suivant montre bien les phénomènes intervenants à la surface :

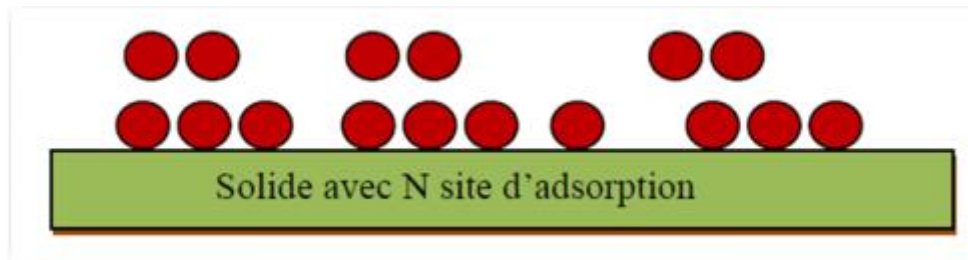


Figure I-9 : illustration des phénomènes intervenants a la surface

L'isotherme de Freundlich s'exprime par la relation suivante [24]:

$$Q_{ads} = K \times C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$n > 1$: une adsorption favorable .

$n < 1$: une faible adsorption.

-Isotherme de BET :

C'est un modèle qui présente une adsorption sur plusieurs couches, l'adsorbant est complètement recouvert et les molécules d'adsorbat sont adjacentes. [25]

La relation suivante exprime ce modèle :

$$\frac{P}{V \times (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (6)$$

Avec :

P : pression à l'équilibre,

P₀ : pression de vapeur saturante

v : volume de gaz adsorbé

V_m : volume d'adsorbant capable de former une monocouche

c : constante liée au système gaz-solide

I.6 Paramètres influençant l'adsorption :

a. Taille des molécules adsorbées :

La taille des molécules doit être inférieure aux pores d'adsorbant pour qu'elle puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption. La disposition des molécules peut aussi jouer un rôle important et affecter le processus.

b. Solubilité :

Plusieurs études ont montré que les constantes d'adsorption étaient plus importantes quand la solubilité diminuait.

c. pka :

Le pH est un facteur qui donne la forme à une molécule organique (acide/base) et ce dernier va intervenir dans le processus d'adsorption. Les chercheurs ont montré que la rétention est au pic lorsque le pH est égal au pka.

d. Polarité de la molécule adsorbée :

Les capacités d'adsorption peuvent être réduites à cause de la compétition qui peut avoir lieu à cause de la forte réactivité entre molécules à la surface de l'adsorbant. Ces réactions sont dues aux groupements fonctionnels (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) menant à des effets de polarisabilité.

e. Structure de l'adsorbant :

Son rôle est déterminant dans la fixation de substrat. En effet le pouvoir de rétention est augmenté lorsque la surface de contact l'est aussi et cela lorsque le support est poreux .[25]

Chapitre II: Matériels et méthodes

Partie A : Méthodes d'analyses utilisées

I.1 Spectrophotométrie UV visible :

L'étude faite au laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyelectrolytes Organiques (LAEPO) s'est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre à double cuve de type OPTIZEN 2120.

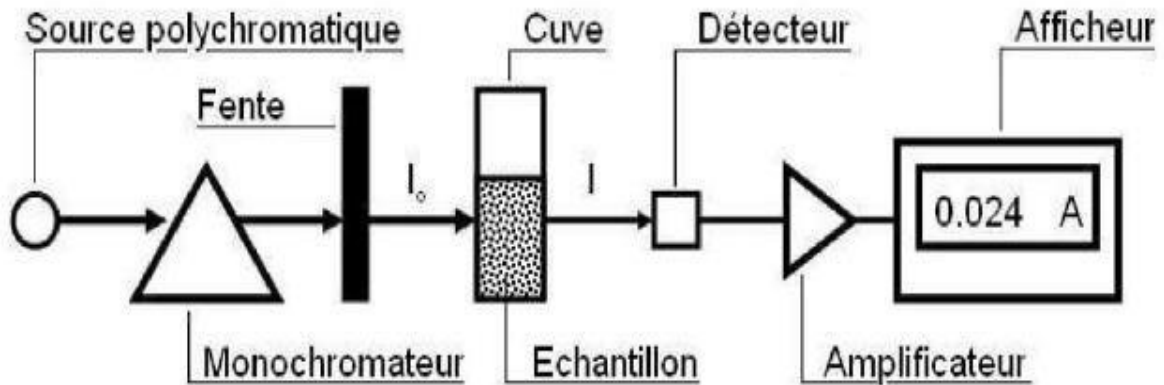


Figure II 1 : Schéma illustratif du principe d'un spectrophotomètre UV-Vis

La spectroscopie UV-Visible a pour rôle de déterminer l'aspect qualitatif de l'échantillon à travers les grandeurs λ_{\max} et ϵ_{\max} mais aussi la détermination de l'aspect quantitatif via la concentration de l'échantillon dans un domaine spectral bien précis grâce à la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (7)$$

Avec :

l : la largeur de la cuve contenant l'échantillon (donc la longueur du chemin optique)

C : la concentration molaire de l'échantillon

ϵ_{λ} : le coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Une autre grandeur peut être déterminée qui est la transmittance :

-La transmittance T est définie par :

$$T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda} \quad (8)$$

-La transmittance peut être reliée à l'absorbance par la relation suivante :

$$A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T \quad (9)$$

Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-VIS peut être décrit comme suit :

Un rayonnement polychromatique est émis par la source qui traverse le monochromateur qui a pour rôle d'irradier l'échantillon avec une longueur d'onde bien précise et d'éliminer les autres. Le photodétecteur quant à lui aura pour tâche de mesurer l'intensité du rayonnement traversé après le passage par la solution.

Afin de neutraliser l'effet du solvant, un blanc est réalisé c'est-à-dire en mesurant l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la cuve ne contenant que du solvant.

Partie B : Préparation des matériaux

I.1 Activation de la bentonite brute :

La bentonite brute subit un traitement acide afin de l'activer. Le protocole suivant décrit cette activation acide: Peser 5g de Bentonite brute et la mettre dans un Erlenmeyer fermé en contact avec une solution une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.05N) pendant 4 heures avec une agitation avoisinant 500 tr/min à une température ambiante.

Une fois la durée d'agitation terminée, on procède à un lavage à l'eau distillée plusieurs fois afin d'éliminer toutes traces d'acide, puis survient l'étape de séchage à une température de 105 °C. La dernière étape consiste à broyer le produit obtenu en particules très fines

I.2 Synthèse du composite Bentonite/Alginate :

- Selon le protocole opératoire suivant, nous avons préparé le premier composite bentonite/alginate:

Peser 500 mg de bentonite activée et l'introduire dans un ballon contenant 100 mL d'eau distillée. Entre temps, une masse d'alginate de 25 mg ou de 50 mg selon les proportions pour les deux échantillons de composite préparés est dissoute dans 20 mL d'eau distillée. Après 24 heures d'agitation, la solution d'alginate est ajoutée à la dispersion de bentonite et le mélange est laissé sous agitation pour une durée de 2 heures.

En deuxième étape, le mélange est précipité à l'aide d'une seringue dans 100 mL d'une solution de chlorure de calcium (CaCl_2 0.1N).

Le produit obtenu est lavé 2 fois à l'eau distillée puis filtré et séché dans l'étuve pendant 24 heures.

Le composite obtenu de Bentonite/Alginate est nommé **MA** pour un rapport massique bentonite alginate de (500/25) et **MA*** pour celui du rapport (500/50).

I.3 Synthèse du composite Bentonite/Alginate/Chitosane :

-Selon le protocole opératoire suivant, nous avons préparé le deuxième composite contenant la bentonite, l'alginate et le chitosane:

Peser 500mg de bentonite activée la disperser dans 100 mL d'eau distillée.

Dans un autre Erlenmeyer introduire 25 mg et laisser dissoudre dans 20 mL d'eau distillée. Après 24 heures, cette solution est ajoutée goutte à goutte en utilisant une seringue à la dispersion d'argile.

Le biopolymère chitosane est dissout dans 50 mL d'acide acétique à 5%. Après dissolution du chitosane, cette solution est versée graduellement dans le premier mélange contenant la bentonite et l'alginate.

Après 2 heures d'agitation, le mélange est précipité de la même façon que le premier composite dans une solution de chlorure de calcium.

En dernier lieu, le produit obtenu est lavé 2 fois à l'eau distillée puis séché dans l'étuve pendant 24 heures.

Le composite obtenu est nommé **MAC** avec les proportions massiques (500/25/25).

Partie C : colorants utilisés

I.1 Le colorant Rouge Congo

a. Généralités sur le Rouge Congo :

Le rouge congo est un colorant diazo qui est rouge en solution alcaline et bleu en solution acide et utilisé notamment comme indicateur coloré et comme colorant biologique. Le rouge congo est un indicateur bleu-violet à pH=3 et rouge à pH= 5 [26]

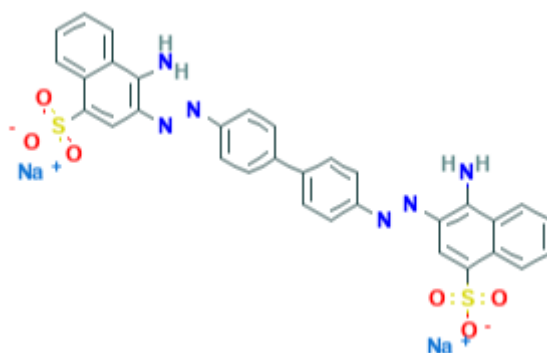


Figure II 2 : Structure chimique du colorant rouge congo

Tableau II 1 : propriétés physico-chimique du rouge congo[27]

Nom IUPAC	acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Masse molaire	696 ,6 g/mol
Formule brute	<u>C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂</u>
Point de fusion	>360 °C
Apparence	Poudre rouge foncée
Solubilité	Soluble dans l'éthanol et l'eau , très légèrement soluble dans l'acétone et pratiquement insoluble dans l'éther

b. Le spectre du colorant a différents pH :

Une analyse par spectrophotomètre UV visible faite sur une solution de colorant rouge congo de concentration 20 mg/L pour des valeurs de pH variant de (2,6 à 11) a montré les

courbes suivantes

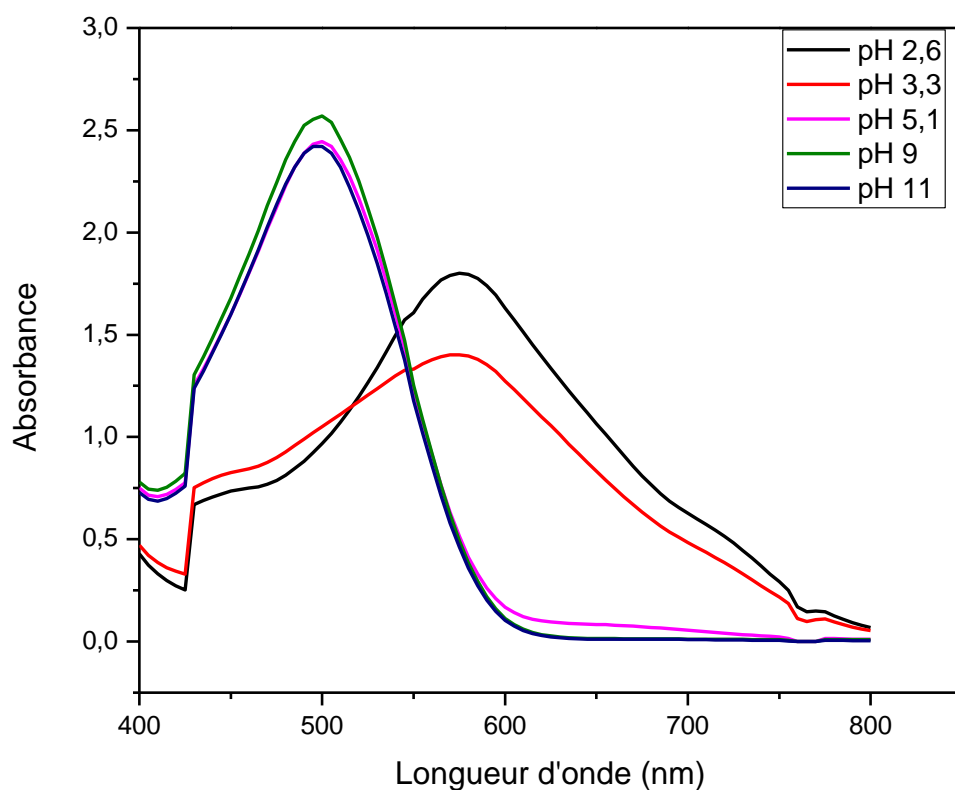


Figure II 3 : Spectre visible du colorant rouge congo à différents pH (C = 20mg/L)

C. Courbe d'étalonnage :

Dans le but de vérifier la loi de BEER-LAMBERT, une analyse par spectrophotométrie UV a été réalisée sur des solutions de colorants rouge congo a différentes concentrations dans deux milieux de pH (pH=2) et (pH=6). Les résultats sont montrés dans les figures II 4 et II 5 :

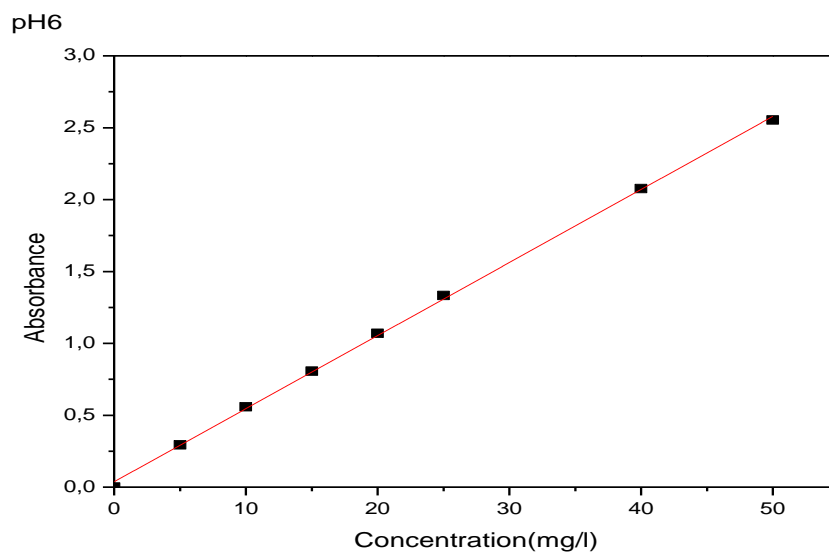


Figure II 4 : Courbe d'étalonnage du rouge congo à différentes concentrations avec un pH=6 et une λ_{\max} = 570 nm.

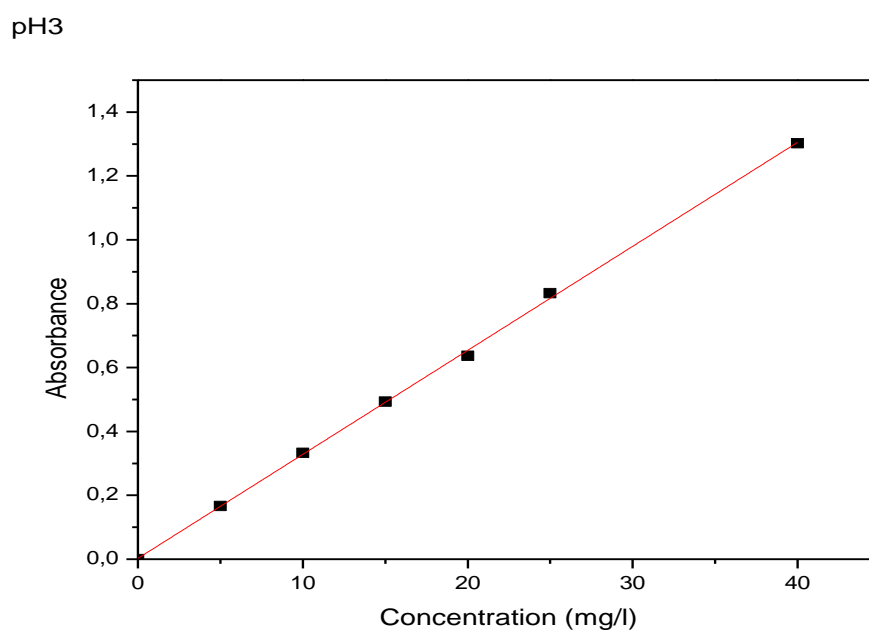


Figure II 5 : Courbe d'étalonnage du rouge congo à différentes concentrations avec un pH=3 et une λ_{\max} = 500 nm.

Dans les deux milieux pH acide et pH basique, on a fait varier les concentrations de 5 à 50 mg/L avec un pas de 5 tout en se basant sur les longueurs d'ondes maximales atteintes dans les deux milieux différents.

Les coefficients d'extinction molaire ont été déterminés à partir des droites tracées et la loi de BEER-LAMBERT qui s'écrit de la manière suivante :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Colorant Congo Red pH<5 λ_{\max} = 500 nm.	$\epsilon = 2,627 \cdot 10^4 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. l = 1cm R ² = 0,999
Colorant Congo Red pH>5 λ_{\max} = 570 nm.	$\epsilon = 3,742 \cdot 10^4 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. l = 1cm R ² = 0,999

I.2 Colorant Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi dénommé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium.. Le bleu de méthylène est très utilisé dans différents domaines tels que: la chimie, la médecine et l'industrie des colorants.

Parmi les usages du bleu de méthylène, on peut citer à titre d'exemple :

- Il accélère la réduction des méthémoglobines;
- Un antiseptique
- Coloration du coton, bois, soie et papier
- intensifs; un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [28]

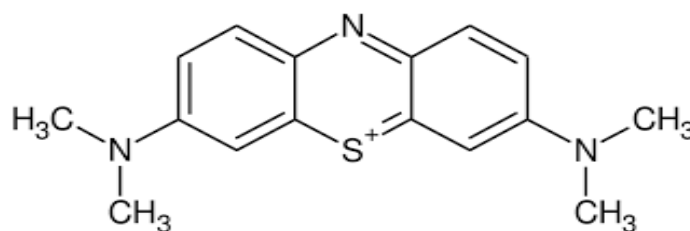


Figure II 6 : structure chimique du colorant Bleu de méthylène[28]

Tableau II 2 : propriétés physico-chimique du bleu de méthylène

Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
λ_{\max}	665
Masse molaire (mg/L)	319 .85
Point de fusion (°C)	190

Partie D : Procédé expérimental

I.1 Les produits chimiques et solutions qui ont été utilisés :

- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Acide chlorhydrique (HCl)
- Bentonite activée
- Composite Bentonite/Alginate **MA**
- Composite Bentonite/Alginate/Chitosane **MAC**
- Colorant rouge congo
- Colorant Bleu de méthylène

I.2 Préparation de la solution de colorant :

a. Rouge Congo :

Une solution mère d'une concentration de 500 mg/L a été préparée par dissolution d'une masse de 250 mg de colorant congo rouge dans un volume de 500 mL d'eau distillée. Le volume est ajusté dans une fiole de 500 mL. Par la suite, des solutions filles ont été préparées par la méthode de dilution [29] .

b. Bleu de méthylène :

Le même procédé a été adopté pour la préparation de la solution mère du bleu de méthylène.

I.3 Utilisation du système Batch :

Notre étude de l'adsorption est basée sur le système batch. En effet, dans une série d'Erlenmeyer de 100 mL, des volumes égaux de colorant Congo rouge sont mis en contact avec des quantités différentes d'adsorbant. Les mélanges sont placés sous agitation à 400 tr/min pendant des durées variant de 10 à 300 minutes. L'étape d'après, consistait à

centrifuger les solutions à 4000 tr/min et le surnageant est ensuite analysé par spectrophotométrie UV-VISIBLE pour pouvoir déterminer la quantité de colorant adsorbée par le composite.

Partie E : Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption

I.4 Objectif de l'étude :

Après avoir préparé les deux composites (MMT/Alginate **MA** et MMT/Alginate/Chitosane **MAC**), les tests d'adsorption sont réalisés sur deux colorants de charges globales différentes: le Bleu de méthylène (cationique) et le rouge congo (anionique).

Le composite **MA** composé de bentonite et d'alginate est chargé négativement puisque la surface de l'argile est négative ainsi que le biopolymère qui dispose de charges négatives produites par la présence des carboxylates en solution aqueuse. Ce type de matériau à une très grande affinité pour les espèces cationiques de type Bleu de Méthylène, mais l'adsorption reste faible pour les espèces anioniques. Dans ce contexte, la combinaison de ce type de matériau avec une espèce positive à l'exemple du chitosane comme biopolymère cationique favoriserait l'adsorption de deux espèces de charges opposées simultanément.

I.5 pH du point de charge nulle PZC :

Cette étude nous permet d'obtenir une évaluation sur le type de charges qui sont portées à la surface des adsorbants dans des milieux de pH différents.

L'étude a été faite dans les conditions opératoires suivantes:

- Une solution de NaCl est préparée (0.1 M, 100 mL)
- le pH de la solution de NaCl est ajusté par l'ajout de solutions d'acide chlorhydrique HCl (0.1M) ou de soude NaOH (0.1M).
- Une masse de 70 mg d'adsorbants (**MA ou MAC**) est mélangée avec la solution de NaCl à pH ajusté puis une agitation est imposée pour une durée de 24 heures.
- le pH final de la solution est mesuré.

Le but de cette étude est de prévoir les interactions possibles à l'interface adsorbat/adsorbant dans des milieux à différents pH.

$$\Delta\text{pH}=f(\text{pH initial})$$

I.6 Influence du pH sur l'adsorption

Les essais de l'adsorption du colorant sur les différents adsorbants ont été réalisés à différents pH. A cet effet, une masse de 20 mg d'adsorbant (**MA ou MAC**) est mise en contact avec un volume de 40 mL d'une solution de colorant à 50 mg/L.

Le pH des solutions a été ajusté par l'ajout de petits volumes de soude NaOH (0.1M) ou d'acide chlorhydrique HCl (0.1M). La variation de pH est comprise entre 2 et 12.

I.7 Cinétique d'adsorption du colorant rouge congo

Dans une adsorption, un temps de contact pour établir l'équilibre d'adsorption est important à déterminer. Pour optimiser le temps de contact, les conditions opératoires suivantes ont été adoptées:

Une quantité de 70 mg d'adsorbant (**MA ou MAC**) est mise en contact avec une solution de colorant rouge congo de volume $V = 40$ mL et de concentration $C = 50$ mg/L.

L'expérience a été réalisée à un pH de 5,5 et à une température de 293 K pendant 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 120 min, 180 min et 300 min.

I.8 Influence de la masse d'adsorbant :

La quantité d'adsorbant nécessaire pour atteindre le maximum d'adsorption est étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

-Dans une solution de colorant rouge congo de $V=40$ mL et $C=50$ mg/L , on met les quantités d'adsorbants suivantes : 10 mg, 20 mg, 30mg,40mg , 70mg,100mg. Avec un temps d'échange avoisinant les 18 heures.

Chapitre III: Résultats et discussions

I.1 Synthèse des composites Bentonite/Alginate et Bentonite/Alginate/Chitosane :

Beaucoup de travaux ont été déjà élaborés en utilisant le composite MA dans l'élimination des colorants cationiques et qui ont donné des résultats très convaincants.

Dans cette étude, l'intérêt était d'améliorer les propriétés du composite afin d'optimiser sa capacité d'adsorption non seulement vis-a-vis des colorants cationiques mais aussi des colorants anioniques

Pour cela, lors de la préparation du composite nommé MAC, on a utilisé un biopolymère cationique qui est le chitosane. Cette modification favoriserait l'adsorption des colorants anioniques à l'exemple du rouge congo choisi lors de cette étude tout en gardant la même efficacité lors de l'adsorption des colorants cationiques.

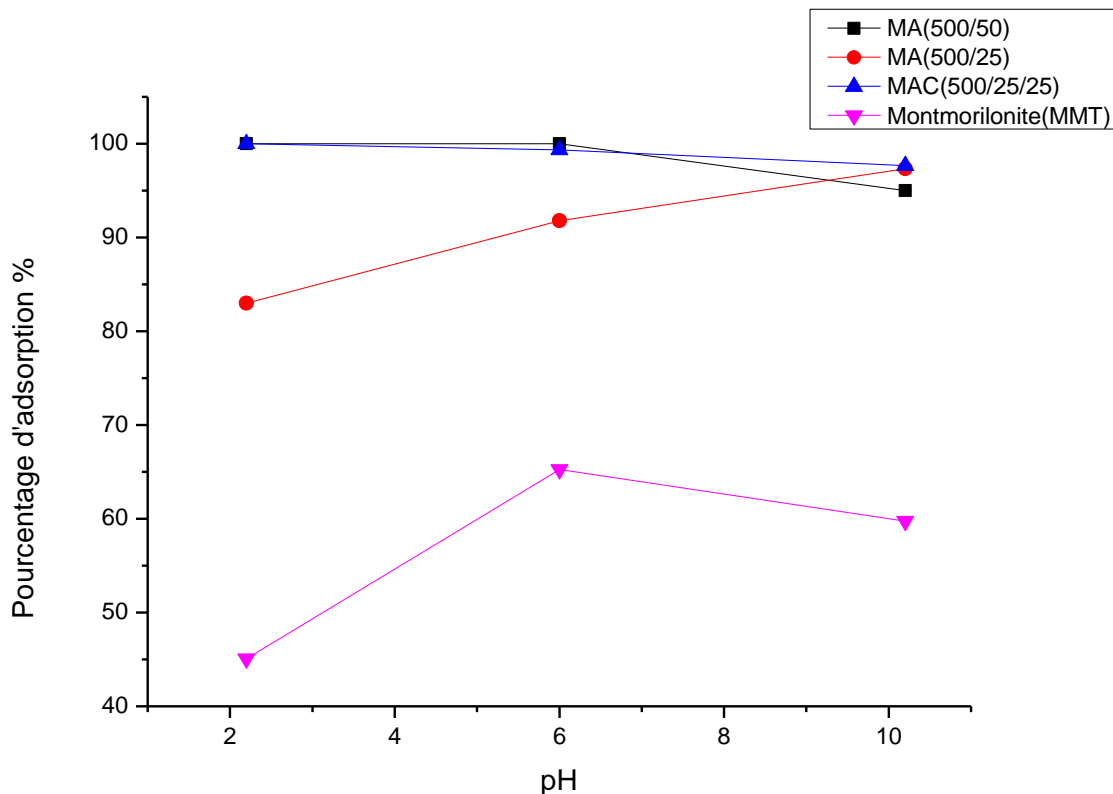


Figure III 1 : Comparaison du pourcentage d'adsorption entre les composites MA (500/50), MA(500/25), Bentonite activée (Seul), MAC (500/25/25) dans le Bleu de méthylène(cationique)

Avec : (masse MA ,MAC,Bentonite activée=20mg , C_{BM} =50 mg/L , V =40 mL)

Dans la **figure III 1**, l'utilisation de MMT seule a atteint une adsorption de 65 % du colorant Bleu de méthylène ce qui reste relativement faible face au composite MA ou MAC. La proportion de (500mg/50mg) du composite MA a donné un résultat assez remarquable en atteignant une adsorption de 100% sur toute la gamme du pH ($2 < \text{pH} < 10$). La proportion de (500mg/25mg) du même composite MA a atteint une adsorption avoisinant les 91% pour un $\text{pH} = 6$ et 97 % en pH basique. Le composite **MAC** avec les proportions (500mg/25mg/25mg) montre une très grande efficacité vis-à-vis du bleu de méthylène, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. La balance des charges positives et négatives en milieu acide et en milieu basique reste le phénomène principal qui gère les interactions entre le composite et le colorant.

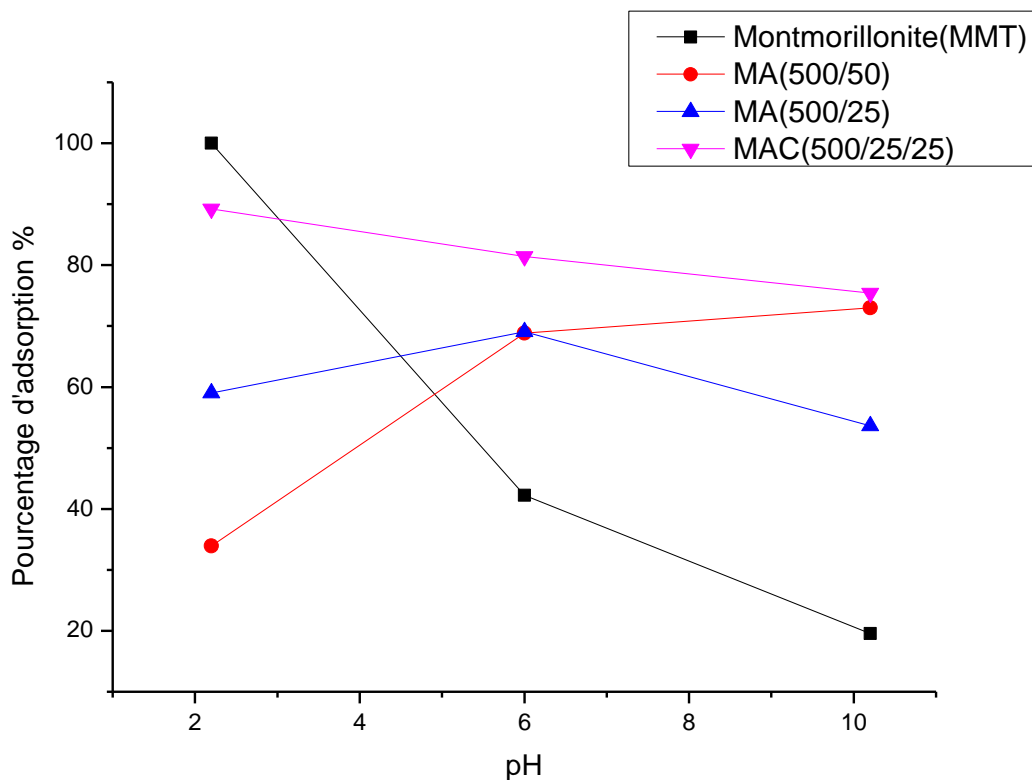


Figure III 2 : Comparaison du pourcentage d'adsorption entre les composites MA* (500/50), MA(500/25), Bentonite activée (Seul), MAC (500/25/25) dans le Rouge congo (anionique)
 Avec (masse_{MA}, MAC, Bentonite activée = 20 mg, $C_{CR} = 50 \text{ mg/L}$, $V = 40 \text{ mL}$)

Dans la **figure III2**, en milieu acide les composites ont affiché un pourcentage d'adsorption élevé par rapport au milieu neutre et au milieu basique en atteignant 89% pour le composite **MAC** avec les proportions (500mg/25mg/25mg) et d'environ 60% pour le composite **MA** avec les proportions (500mg/25mg).

Le choix s'est porté sur le composite **MA** (500/25) car il a donné des résultats quasi similaires au composite **MA*** (500/50) avec une quantité d'alginate en moins tout en gardant une efficacité égale ou presque.

On a donc procédé à une étude comparative entre le composite **MAC** (500./25/25) et le composite **MA** (500/25) afin d'évaluer la valeur ajoutée par le biopolymère chitosane.

I.2 Etude du pH de point de charge nulle (PZC):

Le point de charge nulle (PZC) est défini par le point pour lequel une charge nulle domine sur la surface des adsorbants. Ce point peut être déterminé graphiquement par l'intersection de la courbe avec l'axe passant par le zéro. [30]

Le graphe donnant le point de charge nulle ou le point isoélectrique est déduit du tracé de la fonction $(\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}) = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ [31]

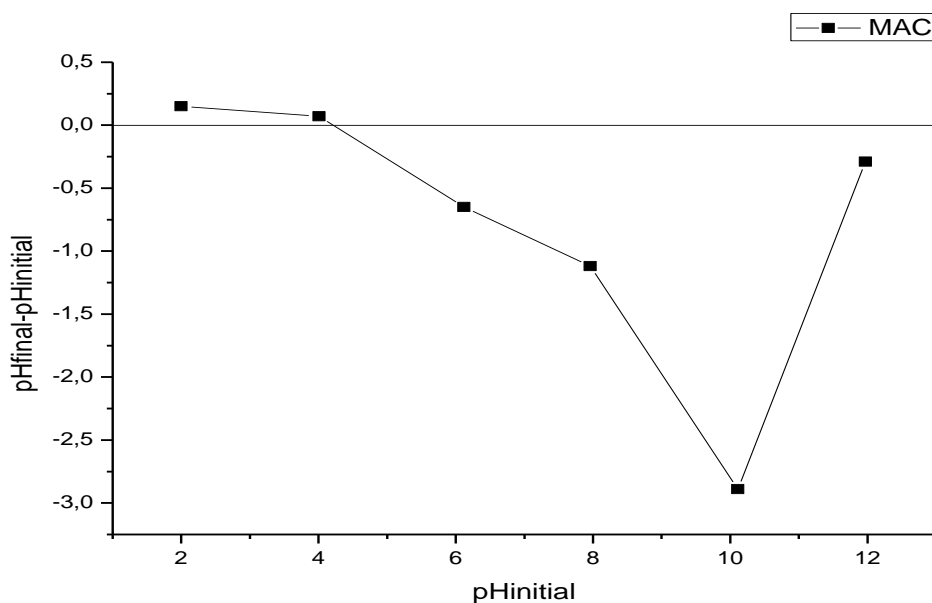


Figure III 3 : courbe de PZC pour le composite MAC

Avec : (masse MAC =70 mg , $[\text{NaCl}] = 0.1\text{N}$, $V=100$ mL)

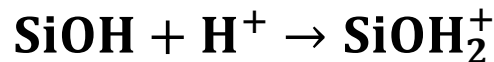
A partir de la Figure III3 , on peut déduire le point de charge nulle (PZC) pour l'adsorbant **MAC** : $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4,2$

La valeur de PZC déterminée signifie que :

***A $\text{pH} < \text{PZC}$**

l'adsorbant porte des charges positives en surface , cela peut être du a la forte protonation en milieu acide avec l'augmentation des groupes NH_3^+ [32]. La charge négative des sites de silice de la bentonite sont neutralisés par les ions H^+ . A noter aussi que la forte protonation neutralise les groupes hydroxyles.[33]

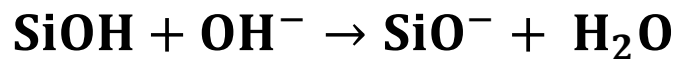
A un pH faible le groupe Si-O interagit avec H^+ qui sont présents dans le milieu acide selon la réaction suivante :



***A $\text{pH} > \text{PZC}$**

En augmentant le pH du milieu , les charges négatives augmentent aussi , le milieu substitue le H^+ par OH^- et ces derniers réagissent avec les groupes Si-O Ce phénomène est décrit sur la figure III 3 [34]

La réaction produite est la suivante :



Il est probable que les charges présentes sur la bentonite soient prédominantes par rapport à celles portés par les biopolymères. Cela peut être explique par les faibles quantités d'alginate et de chitosane introduites lors de la préparation des composites. On peut conforter ces explications par le fait que le composite **MAC** adopte un comportement qui s'approche de celui de la bentonite activée seule

I.3 Etude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption :

Le pH du milieu aqueux représente l'un des facteurs les plus influant sur la capacité d'adsorption a cause de son impact sur les interactions en surface de l'adsorbant mais aussi sur l'ionisation des molécules.

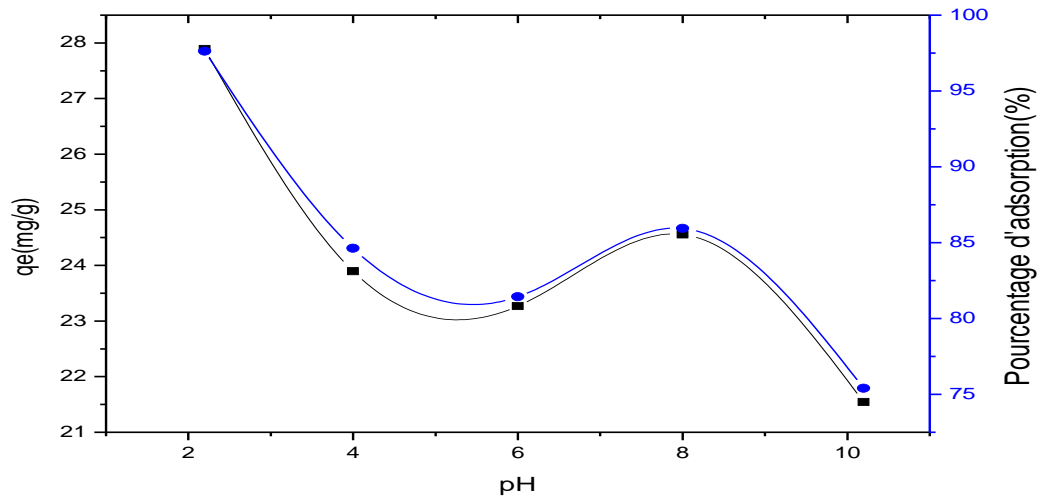


Figure III 4 : Variation de la capacité d'adsorption (mg/g)(■) et du pourcentage d'adsorption (●) du rouge congo en fonction du pH ,adsorbant :MAC

Avec (masse MAC = 20 mg , [Rouge Congo] =50 mg/L ,V=40 mL)

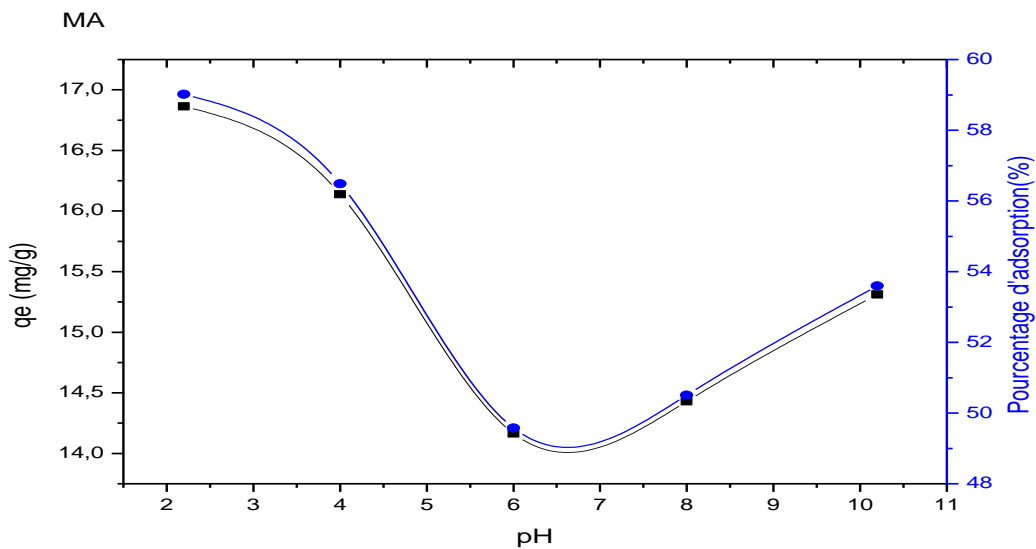


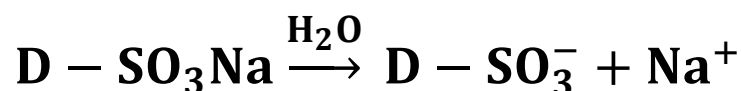
Figure III 5:Variation de la capacité d'adsorption (mg/g)(■) et du pourcentage d'adsorption (●) du rouge congo en fonction du pH ,adsorbant :MA

Avec (masse MA= 20 mg , [Rouge Congo] =50 mg/L ,V=40 mL)

- Les figures **III 4 et III 5** montrent que la capacité d'adsorption du composite MA est plus faible que celle du composite MAC sur tout le domaine de pH.
- A pH acide, les deux composites affichent une bonne capacité d'adsorption avec une capacité d'adsorption plus élevée pour le composite MAC qui atteint 28 mg/g à pH = 2. La capacité d'adsorption diminue à pH neutre et pH basique.

En se basant sur les résultats expérimentaux et la littérature [33][32], on suppose que :

- A pH acide. Les groupes ($-NH_2$) deviennent sous forme d'ammoniums chargés positivement, ce qui provoque de fortes interactions électrostatiques avec les formes négatives du colorants de types SO_3^- . [32]
- En milieu Neutre , l'adsorption diminue légèrement a cause de la perte des cations H^+ en faveur des ions $-OH^-$.
- Le caractère anionique du colorant rouge congo peut être reflété par la réaction suivante :



- L'augmentation du pH provoque une diminution en capacité d'adsorption a cause des répulsions électrostatiques entre les $-OH^-$ du milieu et le $-SO_3^-$ du colorant anionique CR
- Et aussi une répulsion électrostatique entre le biopolymère chitosane et ions ammonium de l'azote présent dans le CR. [33]
- D'autres études se sont penchées sur le colorant afin d'expliquer l'existence d'adsorption avec des composites a charge négative en surface tel que le composite MA .Selon PIGORSH et Coll [33], le colorant rouge congo est une molécule dipolaire (présence de $-NH_3^+$ et $-SO_3^-$) et aussi le CR présente deux espèces protonées avec une forme ammonium et une forme azonium , ainsi l'attraction s'avère possible avec la bentonite .[33]
- Les chercheurs FU et Viravaghan [33] ont suggéré que le mécanisme attraction/répulsion électrostatiques était le principal mécanisme tandis que d'autres

peuvent intervenir tel que la biosorption du CR .Les deux chercheurs ont parlé aussi de la protonation des groupes (-NH₂) présents aux extrémités de la molécule de CR attachés au naphthalène ce qui procure le caractère basique a la molécule dans un pH élevé et entrainer une attraction avec la surface chargée négativement du composite .[33]

- Les composites MA et MAC ont présenté le même comportement sur la gamme de pH mais les capacités d'adsorption ont différé, cela peut être expliqué par l'ajout du biopolymère chitosane qui a fait augmenter l'adsorption grâce à son groupement (-NH₂)

I.4 Etude de l'influence de la masse sur la capacité d'adsorption :

L'étude de l'influence de la masse des composites MA et MAC sur la capacité d'adsorption du colorant CR est illustré dans les figures III 6 et III 7.

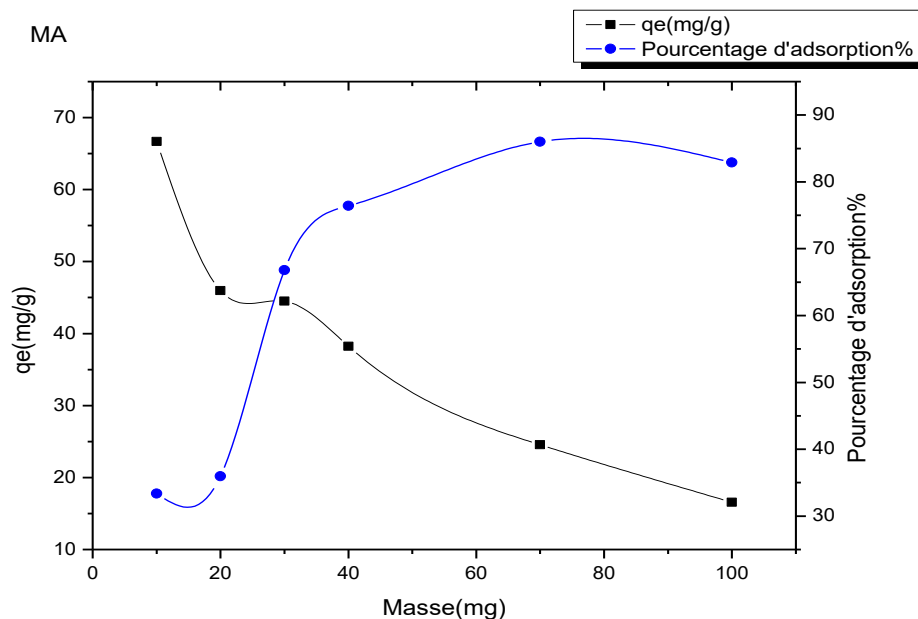


Figure III 6 : Etude de l'effet de masse de MA sur le pourcentage d'adsorption% et la quantité adsorbée qe (mg/g)

Avec : ([Rouge Congo] =50 mg/L , V=40 mL , temps de contact = 4 heures)

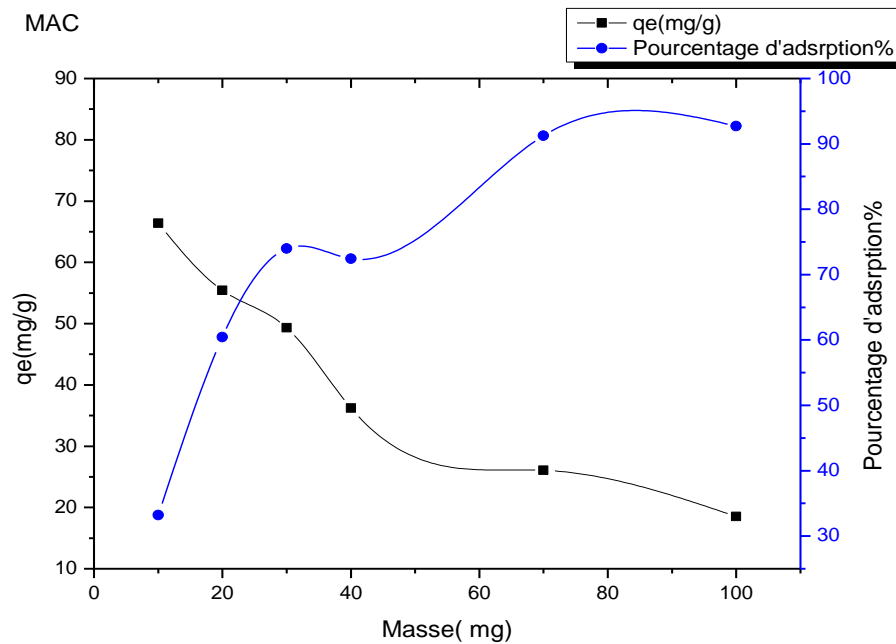


Figure III 7 : Etude de l'effet de masse de MAC sur le pourcentage d'adsorption% et la quantité adsorbée q_e (mg/g)

Avec : [Rouge Congo] = 50 mg/L , V= 40 mL , temps de contact =4 heures

L'effet de masse a été étudié avec des masses variant de 10 mg à 100 mg dans une solution de rouge congo a 50 mg/L à une température d'environ 25°C et un pH de 5.5 .

Comme le montre les figures 6 et 7 , le pourcentage d'adsorption a augmenté de 33% à 93% pour le composite MAC et de 32% à 84 % pour le composite MA .le maximum d'adsorption a été atteint a une masse de 70 mg en adsorbant qui a fait un pourcentage d'adsorption de 93% pour MAC et 87% pour MA.

Ce comportement peut être expliqué par la présence d'un grand nombre de sites actifs a chaque fois que la quantité d'adsorbants augmentait .En revanche , la capacité d'adsorption diminuait au fur et a mesure que la quantité d'adsorbant augmentait cela peut être du a la concentration de colorant qui diminue en provoquant une gêne au niveau des interactions adsorbant-adsorbat [35]

Pour la suite des expériences, une masse de 70 mg d'adsorbant a été choisit.

I.5 Etude de l'influence de la cinétique sur la capacité d'adsorption :

L'étude de l'adsorption du rouge congo par le composite MAC et MA implique la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre adsorption/désorption ou à la saturation par le substrat[31]

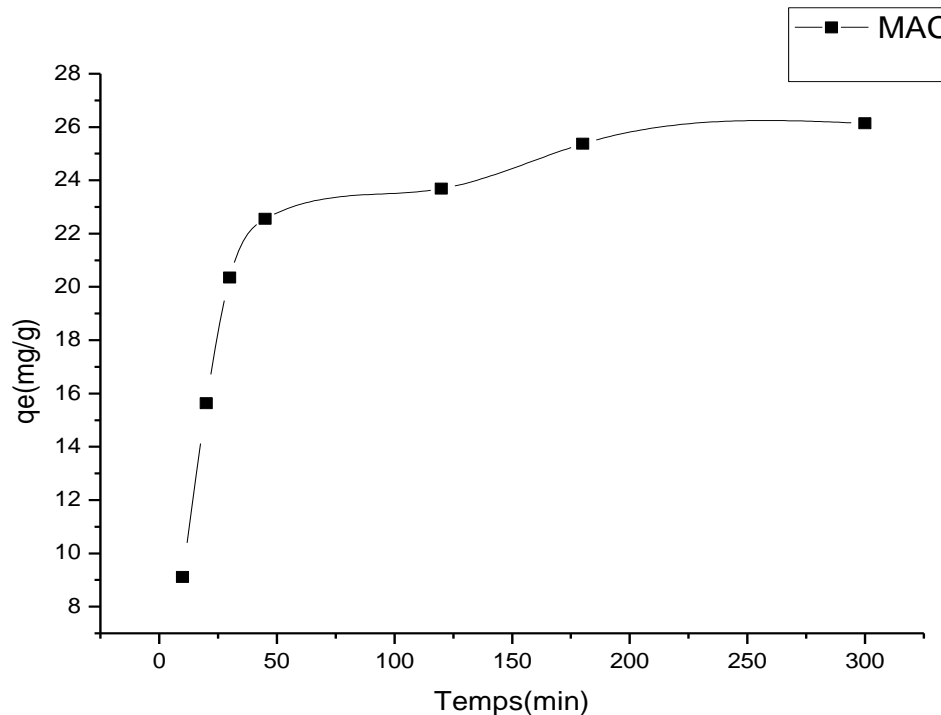


Figure III 8 : Cinétique d'adsorption du rouge congo sur le composite MAC

Avec (masse MAC =70 mg , [Rouge Congo] = 50 mg/L , V=40 mL)

La figure III 8 montre la variation de la quantité retenue par rapport au temps. Les temps choisis ont varié de 10 minutes à 300 minutes pour une masse d'adsorbant de 70 mg et une température de 25 °C dans un pH de 5,5.

On observe que l'équilibre a été atteint après 180 minutes et au-delà de cette durée la quantité adsorbée ne varie pas.

➤ **Détermination des constantes de vitesses :**

Afin d'étudier le comportement du composite MAC au cours du temps, on utilise les modèles cinétiques du premier et second ordre. Pour cela il est impératif de tracer les graphes suivants :

$\ln(q_e - q_t) = f(t)$ pour le pseudo premier ordre

$t/q_t = f(t)$ pour le pseudo second ordre

Le but du traçage de ces graphes est de déterminer graphiquement les coefficients de vitesse K_1 et K_2 appropriés à chaque modèle cinétique.

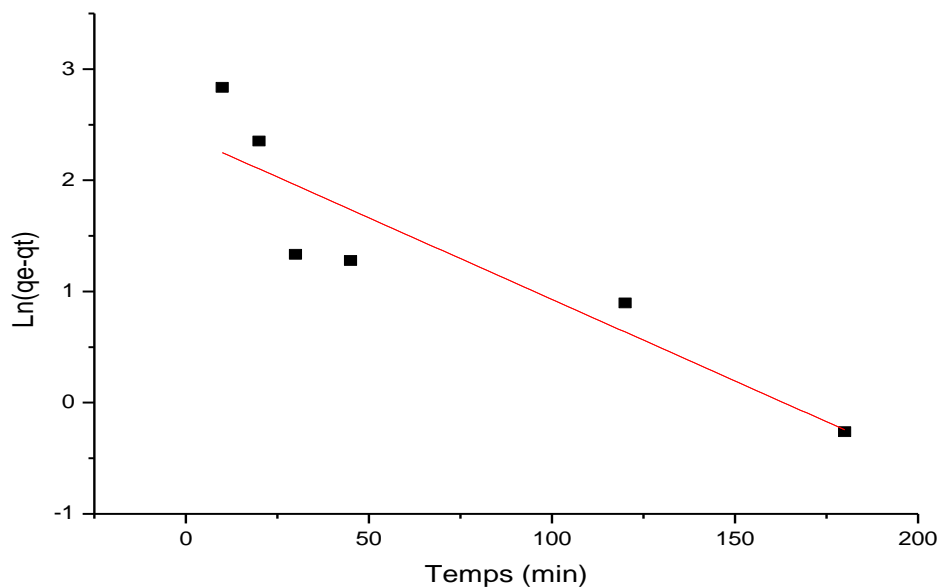


Figure III 9 : Détermination de la constante de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de Rouge Congo sur le MAC (■) avec(m adsorbant = 70 mg, V=40mL, [Rouge Congo] = 50mg/L à pH = 5.5)

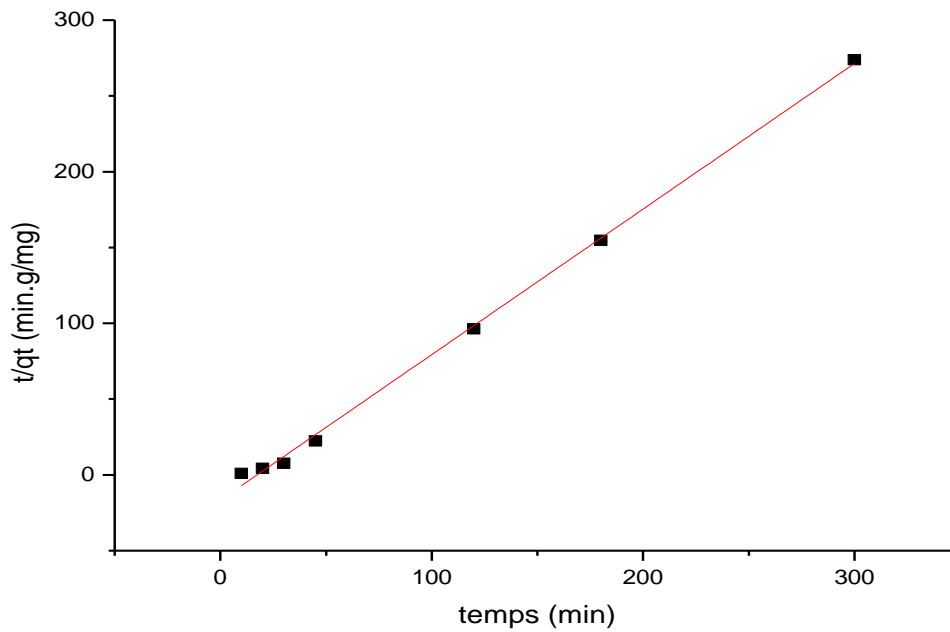


Figure III10 : Détermination de la constante de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de Rouge Congo sur le MAC (■) avec (m adsorbant = 70 mg, V=40mL, [Rouge Congo] = 50mg/L à pH = 5.5)

Tableau III 1 : Les paramètres théoriques et expérimentaux du pseudo premier et second ordre.

Adsorbant	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre		
	$q_{\text{expérimental}}$ (mg/g)	$K_1 \cdot 10^2$ (min^{-1})	$q_{\text{calculé}}$ (mg/g)	R^2	$K_2 \cdot 10^2$ (g/ mg.min)	$q_{\text{calculé}}$ (mg/g)	R^2
MAC	25.3686	1.46	27.8463	0.909	0.96	26.284 5	0.999

A partir du tableau III 1 , on peut dire que les modèles cinétique étudiés décrivent bien les résultats expérimentaux. Avec des coefficients de corrélation proche du 1.

La valeur de la capacité d'adsorption calculée(26,2845 mg/g) avec le modèle du pseudo second ordre est plus proche de la valeur de la capacité d'adsorption trouvée expérimentalement (25,3684 mg/g)

➤ Le mécanisme d'adsorption du CR par le MAC s'effectue selon le modèle du pseudo second ordre

Remarque :

Pour des raisons liées à l'arrêt des travaux pratiques, l'étude de la cinétique d'adsorption avec le composite MA n'a pas eu lieu.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] H. Ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau: CRI BLAGE de la toxicité et des methods detraitement,” *Rev. des Sci. l’Eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [2] B. Benguella and A. Yacouta-Nour, “Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 12, no. 6–7, pp. 762–771, 2009, doi: 10.1016/j.crci.2008.11.008.
- [3] A.WELHAM, “Dyers colour,” p. 140–143., 2000.
- [4] J. . S. R.PERRIN, “Chimie industrielle,” 2 ème édition, p. 1136 p, 2002.
- [5] INRS, “Colorants réactifs dans le secteur de l’ennoblissement textile,” *Doc. pour le Med. Trav.*, 2001.
- [6] J.SHORE, “Colorant and auxiliaries,” *Org. Chem. Appl. Prop.*, vol. 1-colorant, 1990.
- [7] B. D. C. Ventura-camargo and M. A. Marin-morales, “Azo Dyes: Characterization and Toxicity– A Review,” *Text. Light Ind. Sci. Technol.*, no. October, 2013.
- [8] P. M. R.ALBRECHT, “Métabolisme et toxicité des colorants azoïque,” *Ann. Nutr. Aliment.*, vol. 27, 1973.
- [9] A. G. BRITO, “Brewery and Winery Wastewater Treatment : Some Focal Points of Design and Operation, in : Oreopoulou,” *Util. By-Products Treat. Waste Food Ind. Springer US*, pp. 109–131, 2007.
- [10] G. S. SIMATE, “The treatment of brewery wastewater for reuse by integration of coagulation/flocculation and sedimentation with carbon nanotubes ‘sandwiched’ in a granular filter bed,” *Vol-2*, pp. 1277–1285, 2015.
- [11] A. T. JAIYEOLA, “Treatment technology for brewery wastewater in a water-scarce country,” *J. Sci.*, pp. 1–8, 2016.
- [12] CHENG, “Characterisation and application of a novel positively charged nanofiltration membrane for the treatment of textile industry wastewaters.,” *Water Res*, pp. 33–42, 2012.

Références bibliographiques

- [13] I.BELBACHIR, “Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l’adsorption de colorants textiles et de métaux lourds,” *Thèse Dr.*, pp. 3–9, 2018.
- [14] J. L. K.JASMUND, “Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, An Wendung und Einsatz in Industrie und Umwelt,” 1992.
- [15] F. W. and K. G. Satyanarayana, “Clay Surfaces Fundamentals and Applications,” *ELSEVIER*, 2004.
- [16] N. M. J. P. Delpech, M. A. Figueres, “Technique du moulage « Alginate et Bandes Platrées »,” *Ed. Eyrolles*, 2000.
- [17] F. . P. L. Payet, “Rhéologie caractérisation rhéologique de la gélification de l’alginate et de chitosane : effet de la température,” vol. Vol.2, 2002.
- [18] V. ROCHER, “Synthèse et caractérisation de billes d’alginate magnétiques pour l’élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique.,” pp. 49–50, 2008.
- [19] D. S. Diliانا, “Arsenic oxidation of *Cenibacterium arsenoxidans*: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water,” *water Treat.*, pp. 120–142, 2004.
- [20] N. MATHUR, “Chitin and chitosan,” *J. Chem*, pp. 938–042, 1990.
- [21] J. Desbrières, “Chitine et chitosane,” *Actual. Chim.*, no. 11–12, pp. 39–44, 2002.
- [22] E.ONSOYEN, “Chem technology biotechnology,” 1990.
- [23] MUZZARELLI, “Chitin in the polyssacharides,” *Aspinal*, 1985.
- [24] W. Brown, “Adsorption and Surface Chemistry of Hydroxyapatite,” *DN Misra, Plenum Press. New York.*, 1984.
- [25] Rill.C, “Kinetics and thermodynamics of adsorption on hydroxyapatite of the [160Tb]Terbium complexes of the bone-targeting ligands,” *J. Chem. Inf. Model.*, 2009.
- [26] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 1361–1403, 1918.
- [27] A. BOUCHEMAL N., MERZOUGUI Z., “Méthodes physico-chimique,” *J. la société Algérienne Chim.*, vol. Vol 21, p1, 2011.

Références bibliographiques

- [28] T. M. Wilson, "On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin," *J. Exp. Med.*, vol. 9, no. 6, pp. 645–670, 1907, doi: 10.1084/jem.9.6.645.
- [29] Y. Bentahar, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse Yassine Bentahar To cite this version : HAL Id : tel-01452518 Docteur en Sciences application à l'adso," *These Dr. ,Universite Abdelmalek Essaad*, 2017.
- [30] A. Arroussi, S. K. Slimane, A. Benosman, and S. Bensaha, "Traitement des Eaux Usées par des Adsorbants à Base du Chitosane (Wastewater Treatment using Chitosan-based Adsorbents)," vol. 5, pp. 2391–2396, 2014.
- [31] Y. Miyah, A. Lahrichi, M. Idrissi, S. Boujraf, H. Taouda, and F. Zerrouq, "Assessment of adsorption kinetics for removal potential of Crystal Violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite," *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, vol. 23, pp. 20–28, 2017, doi: 10.1016/j.jaubas.2016.06.001.
- [32] M. S. Chiou, P. Y. Ho, and H. Y. Li, "Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads," *Dye. Pigment.*, vol. 60, no. 1, pp. 69–84, 2004, doi: 10.1016/S0143-7208(03)00140-2.
- [33] E. Bulut, M. Özacar, and I. A. Şengil, "Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 613–622, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.071.
- [34] N. Djebri, M. Boutahala, N. Chelali, N. Boukhalifa, and Z. Larbi, "Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies," *Int. J. Biol. Macromol.*, 2016, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.08.013.
- [35] K. Litefti, M. S. Freire, M. Stitou, and J. González-álvarez, "Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark," pp. 1–11, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-53046-z.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le défi principal de ce travail était de préparer un composite à base d'argile et de biopolymère et étudier son comportement en contact d'un colorant le tout réalisé au sein du laboratoire LAEPO.

La recherche bibliographique a montré que :

- La bentonite est chargée négativement, ces charges sont dues aux hydroxyles qui se trouvent sur les extrémités des tétraèdres et qui deviennent chargés (-) en solution.
- Le biopolymère alginate porte des charges négatives aussi à cause des groupements (-OH) et (-COOH)
- Le composite bentonite / alginate a été synthétisé à mainte reprise pour des raisons de dépollution et plus spécialement avec des colorants cationiques.

L'existence du composite MA appliqué à la rétention des colorants cationique, nous a poussé à introduire un biopolymère qui est le chitosane afin d'améliorer l'adsorption et appliquer le nouveau composite à la rétention des colorants ioniques aussi.

L'utilisation du nouveau composite MAC a donné un taux d'adsorption proche du MA (avoisinant les 100 %) avec un colorant bleu de méthylène (cationique). Tandis que pour la rétention du colorant rouge congo (anionique), le MAC a donné un taux d'adsorption de 81% qui est supérieur à celui de MA 69% .

L'ajout du chitosane a amélioré le taux d'adsorption grâce à son groupement –NH₂ qui devient –NH₃⁺ en milieu alcalin et fait augmenter les forces d'attraction avec le colorant rouge congo (anionique).

Il a été démontré que l'attraction entre le rouge congo(anionique) et le MA (anionique) peut être expliqué par l'existence de deux espèces protonées avec une forme ammonium et une forme azoniumet l'atome d'azote (-N=N-) dans la structure du rouge congo.

- L'étude cinétique a montré que l'équilibre est atteint après 180 minutes.

-La masse suffisante d'adsorbant MAC pour atteindre une capacité d'adsorption maximale est de 70 mg.

- L'étude de PZC a montré que le composite est chargé positivement en dessous du point isoélectrique et chargé négativement au-dessus du point isoélectrique. Avec PZC= 4,2

Conclusion générale

- A partir de ces résultats, on peut dire que le MAC est un composite qui présente une sérieuse option dans la rétention des colorants aussi bien cationiques qu'anioniques.

- La fermeture des laboratoires universitaires a fait que l'étude n'aille pas au bout mais les fondements ont bel et bien été abordés.

ملخص

يدور هذا العمل حول وصف امتزاز صبغة أنيونية تكون حمراء الكونغو بواسطة مركبات تتكون من البنتونيت والألجينات في الحالة الأولى MA والبنتونيت والألجينات والشيتوزان لمواد الحالة الثانية MAC. أظهرت نتائج الدراسة أن قدرة امتصاص MA, MAC المواد المركبة بلغت 24.57 مجم / جم و 26.06 مجم / جم على التوالي عند درجة حموضة = 5 ودرجة حرارة 292.5 درجة مئوية. أوضحت الدراسة الحركية أن آلية امتصاص MAC تتبع نمط الرتبة الثانية ، علما أن زمن توازن امتزاز الكونغو الأحمر بمقدار 180 دقيقة. الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، بنتونايت ، ألجينات ، شيتوزان ، أحمر الكونغو ، مركب صبغانيوني.

Résumé

Le présent travail tourne autour de la description de l'adsorption d'un colorant anionique qui est le rouge congo (CR) par les composite MAC et MA qui sont composés de Bentonite, Alginate dans le cas de MA et de Bentonite, Alginate, chitosane pour les matériaux MAC.

Les résultats de l'étude ont montré que la capacité d'adsorption des composite MA et MAC ont atteint 24,57 mg/g et 26.06 mg/g respectivement a un pH=5 et une température de 292.5°C.

L'étude cinétique a montré que le mécanisme d'adsorption du CR par le MAC suit le modèle pseudo second ordre. Notons que le temps d'équilibre de l'adsorption du rouge congo par le MAC est de 180 minutes.

Mots clés : Adsorption , Bentonite , Alginate , Chitosane , rouge congo , composite colorant anionique .

Abstract

The present work revolves around the description of the adsorption of an anionic dye which is congo red (CR) by MAC and MA composites which are composed of Bentonite, Alginate for MA and Bentonite, Alginate, chitosan for the MAC material.

The results of the study showed that the adsorption capacity of the MA and MAC composites reached 24.57 mg/g and 26.06 mg/g respectively at a pH=5 and a temperature of 292.5°C .

The kinetic study showed that the mechanism of adsorption of the CR by the MAC follows the pseudo second order model. Note that the equilibrium time for the adsorption of congo red by the MAC is 180 minutes.

Key words : Adsorption , Bentonite , Alginate , Chitosan , congo red , anionic dye composite