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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par :

Mlle KHEIR Noussaiba

Sur le thème

Formulation de composites hybrides et leurs applications au traitement des eaux

---

Soutenu publiquement le 03 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme ABDOUNE F. Zohra	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mr BENABADJI K. Ismet	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr CHABANE SARI Sidi Mohammed	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur

Remerciements

Je tiens compte tout d'abord à remercie **Dieu** le tout puissant dans ce monde et le miséricordieux, qui nous accordé la force et la patience pour mener à bien ce modeste travail.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers le **BOURAS Brahim**, Professeur à l'université de Tlemcen et responsable du laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectolytes organiques (LAEPO), pour son soutien et son encouragement, ses conseils précieux et la confiance qu'il m'a accordé tout au long de mon travail de fin d'études.

Je tiens sincèrement à exprimer ma gratitude envers mon encadrant et mon enseignant pendant les cycles de licence et de master, Mr **BENABADJI Kamel Ismet**, Professeur à l'université de Tlemcen pour son soutien, son expertise, sa patience et son dévouement. Je souhaite exprimer mes sincères reconnaissances pour tout ce qu'il a accompli, son effort résolu et son soutien inestimable. Les années à venir seront marquées par votre impact monsieur.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers les membres du jury, notamment **Mme ABDOUNE Fatima Zohra,** Professeur à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'être la présidente de jury et de juger les recherches menées. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **Mr. CHABANE SARI Sidi Mohammed,** Professeur à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'être membre examinateur afin d'évaluer le contenu du mémoire.

Un grand merci pour **Mme**. **BOUAYAD Souhila**, technicienne supérieure au laboratoire, pour sa bienveillance, sa grande disponibilité remarquable, et son soutien professionnel. Et son suivie jusqu'à la dernière minute de mon travail.

Merci à tous les membres de l'équipe de formation de LAEPO notamment **Mr**. **TAYEB Hocine**, et ces étudiants **HOUBED Nadir et BEKHTI Mahmoud** pour sa patience et son assistance. Je souhaite exprimer aussi ma gratitude envers **Mr. SELLES Chaouki** pour tous les conseils qu'il m'a prodigué, son respect.

Merci infiniment aux **Drs**. **BELAID Abdelaali, KAHOUAJI Chaimaa** pour leurs grands aides, et leurs gentillesses. Je suis très chanceuse d'être parmi vous pour la réalisation de mon travai, aussi **Dr**. **BOURAS Oussama**. Sans oublier tout au long de ma rédaction de ce mémoire, mademoiselle **BELOUFA Safaa**, et en particulier mademoiselle **GHAFFOUR Amina**, vous avez été ma source inestimable de soutien et d'encouragement. Merci à vous chères sœurs.

Un grand merci à tous et à toutes

Dédicaces

J'écris ces phrases avec beaucoup de bonheur, rempli de respect et d'amour pour tous ceux qui m'ont soutenu lors des moments difficiles, des moments de fatigue et des moments de joie.

Tout d'abord à la mémoire de mes chers grands-parents **KECHAIRI Fethi**, **KHEIR Mohammed** et **BENBAKOURA Yamna** qui sont partit à le haut de la, j'espère que vous êtes fièrs de moi par ce travail.

Je dédie ce travail à ma très chère grande mère **ZERGUA Latifa**, une mère incomparable, je t'aime chère grande mère. A mes chères tantes. A mes chers oncles qui sont mes deuxièmes pères sans exception.
A mes chères cousines et cousins et particulièrement **Oussama**, et **Yassmine**

Je m'adresse en particulier à mes chers parents, que Dieu vous protège :
À mon cher père **KHEIR Boumedien**, un exemple de force, de sagesse et d'amour. Je veux prendre ce moment pour t'exprimer ma gratitude pour tout ce que tu as fait pour moi, papa.
A ma chère maman **KECHAIRI Samira** qui m'a donné la vie et l'effort qu'elle a fait pour moi, je suis chanceuse d'avoir une maman comme vous, un exemple d'une femme forte et indépendante. Je t'aime, mère.
Je fais ces mots à ma grande sœur **Hadjer**, qui est ma sœur remarquable, ma confidente précieuse et ma fidèle amie. Merci d'être toujours là pour moi. Je présente cela à mon cher petit frère **Zaid**. Je suis reconnaissant d'avoir été dans ma vie et je t'aime mon petit frère.

Je rends hommage à l'excellent ingénieur **BABA Ahmed Adil** qui m'a aidé dans mon travail. Je vous remercie pour votre expertise, votre patience et votre mentorat.

A mon cher présidant **BENCHOUK Amine**. A ma chère **Tata Faiza** membre de l'association cheikh Mohamed Bouali. A mes chères frères et sœurs aussi de l'association cheikh Mohamed Bouali pour tous les bons moments qu'on n'a partagé ensemble.

A mes chères meilleures amies : S. HEMCHE, R. BOUCHOUR, F. BENMANSOUR, F. BENGUELLA, D. GUERMOUCHE, G. SEBAIHI TANI, D. SEBAIHI TANI, R. KHEOUANI, R. BOUKLI, et F. HIDJAZI, et tous les autres chères amies que j'ai oubliées. Un grand merci pour leurs aides, leurs soutient tout au long de mon cursus. Je vous aime énormément. Enfin, aucune dédicace ne peut exprimer le respect, la fidélité et l'amour que j'ai envers ma grande famille, et mes chers amis(es).

KHEIR Noussaiba

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles	
Liste du matériel et des produits utilisés	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. Généralités sur le κappa-Carraghénane	4
I.1. Les Carraghénanes	4
I.2. Source des Carraghénanes	4
I.3. Types des Carraghénanes	5
I.4. Le κappa Carraghénane	5
I.5. Applications du κappa-Carraghénane	5
II. Généralités sur les Polyacrylamides	7
II.1. L'acrylamide	7
II.2. Structure de l'acrylamide	7
II.3. Propriétés de l'acrylamide	7
II.4. Le Polyacrylamide	7
II.5. Polymérisation par voie radicalaire	8
III. Les argiles	9
III.1. L'argile	9
1) Les Phyllosilicates	9
2) Catégories des phyllosilicates	10
III.2. Généralité sur la bentonite	11
III.3. Propriétés de la bentonite	12
III.4. Bentonite activée	13
III.5. Activation de la bentonite	13
IV. Les composites	14
IV.1. Revue bibliographique	14
IV.2. Types de composites	15
IV.3. Applications des composites à base des polymères naturels/argile	16
V. Etude bibliographique sur les colorants	17
V.1. Historique	17
V.2. Définition	18
V.3. Classification des colorants	19
1) Classifications chimiques	19
2) Classification par domaines d'applications	21
V.4. Impacts sur l'environnement	22
V.5. Colorants utilisés dans la présente étude	22
1) Bleu de méthylène (BM)	22
2) Acide bleu 113 (AB113)	23
VI. Théorie de l'adsorption	25
VI.1. Définition	25

VI.2. Types d'adsorption	25
1) Adsorption physique	25
2) Adsorption chimique	25
VI.3. Mécanisme d'adsorption	26
VI.4. Modèles cinétiques d'adsorption	27
i. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	27
ii. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	28
iii. Modèle cinétique de diffusion intra particulaire	28
VI.5. Quantité d'adsorption	28
1) Calcul de la quantité adsorbée	28
2) Calcul de taux d'adsorption	29
VI.6. Thermodynamique d'adsorption	29
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	
I. Introduction	30
Partie A: Synthèse du composite bentonite activée/κappa-Carraghénane, acrylamide/	30
Partie B : Procédé expérimentale	35
1. Préparation des solutions colorées	35
2. Protocole de la rétention des colorants	35
Partie C : Etude l'influence des paramètres sur l'adsorption	35
1. pH de point isoélectrique (pH_z)	35
2. Cinétique d'adsorption du colorant BM	35
3. L'effet de masse sur l'adsorption du colorant BM	35
4. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant	35
Partie D : Techniques de caractérisations	36
I. Introduction	36
II. La spectrométrie ultraviolet visible (UV-Vis)	36
II.1. La loi de BEER-Lambert	37
III. Analyse thermogravimétrique (ATG)	37
IV. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	37
V. Diffraction des rayons X (DRX)	38
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
I. Introduction	39
II. Caractérisation du matériau	39
II.1. La diffraction des rayons X (DRX)	39
II.2. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	42
II.3. pH de point isoélectrique pH_z	49
II.4. L'analyse thermogravimétrie (ATG)	50
III. Spectre de UV-Visible des colorants BM et AB113	54
III.1. Détermination de la longueur d'onde maximale	54
III.2. Vérification de la loi de BEER- Lambert	56
IV. Choix du couple adsorbant/adsorbat	58
V. L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption	60
V.1. Cinétique de l'adsorption du BM	60
V.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	62
V.2.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	62
V.2.3. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire	64
V.2. Effet de la masse sur l'adsorption du colorant BM	65
V.3. Effet de la température sur l'adsorption du colorant BM	66

CONCLUSION GENERALE	69
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	70

❖ **Liste des figures :**

CHAPITRE I

Figure I. 1 : Algues rouges de types Eucheuma 4
Figure I. 2 : Texture du polysaccharide κ-Carraghénane (poudre blanche) 6
Figure I. 3 : Structure chimique de l'acrylamide 7
Figure I. 4 : Structure du polyacrylamide (PAM) 8
Figure I. 5 : Les couches des Phyllosilicates 9
Figure I. 6 : Structure de la Montmonrillonite [2 : 1] : T.O.T 12
Figure I. 7 : Texture de la bentonite activée BNA (poudre blanche fine) 14
Figure I. 8 : Composition du matériau composite 14
Figure I. 9 : Types des composites a base des polymères/argile 16
Figure I. 10 : Structute du premier colorant synthétique « Mauvéine » 17
Figure I. 11 : Structure du colorant bleu de mathylène BM 22
Figure I. 12 : Colorant bleu de méthylène BM [C]=20ppm 23
Figure I. 13 : Structure de l'acide bleu 113 (AB113) 24
Figure I. 14 : Colorant acide bleu 113 AB113 [C]=50ppm 24
Figure I. 15 : Adsdsorption en mono et multicouches 26
Figure I. 16 : Mécanisme d'adsorption 27

CHAPITRE II

Figure II. 1 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire au sein du composite (BNA/κ-C/AM) 33
Figure II. 2: Quelques étapes de la synthèse du composite (BNA/κ-C/AM) 34
Figure II. 3: Principe de la spectrophotométrie UV-Visible 37
Figure II. 4 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X 38

CHAPITRE III

Figure III. 1 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de la de la bentonite brute et activée 39
Figure III. 2 : Diffractogrammes de diffractions des rayons X de BNA, et des composites .. 40
Figure III. 3 : Spectre infra rouge de la BNR et BNA 42
Figure III. 4 : Structure du polysaccharide κ-Carraghénane 43
Figure III. 5 : Spectre infra rouge du polysaccharide κappa-Carraghénane 44
Figure III. 6 : Structure du polyacrylamide (PAM) 44
Figure III. 7 : Superposition des spectres infrarouge des composites préparés 45
Figure III. 8 : Spectre infra rouge du composite C_2 en présence du colorant BM 47
Figure III. 9 :Structure chimique du colorant bleu de méthylène 48
Figure III. 10 : Schéma proposé indiquant le mécanisme d'interaction possible entre le colorant BM et le composite C_2 49
Figure III. 11 : Détermination du pH_z pour le composite (BNA/κ-C/AM) 50
Figure III. 12 : Thermogramme ATG et DTG de la BNA 51
Figure III. 13 : Thermogrammes ATG et DTG de la matière organique 51
Figure III. 14 : Thermogrammes ATG et DTG du composite (BNA/κ-C/AM) 52
Figure III. 15: Spectre UV-visible du bleu de méthylène en fonction des concentrations 55
Figure III. 16 : Spectre UV-visible du colorant AB113 [C]= 50 ppm 55
Figure III. 17 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à λmax= 666 nm 56
Figure III. 18 : Courbe d'étalonnage du colorant AB113 à λ =565 nm. 57
Figure III. 19 : Histogrammes représentant les quantités adsorbées du BM et du AB113 en fonction de la nature du composite 58
Figure III. 20 : Histogrammes représentant les taux d'adsorption du BM et de l'AB113 en fonction de la nature du composite 59

Figure III. 21 :Influence de temps de contact sur l'adsorption du BM sur C_2. R (%) : taux d'adsorption (♦), Quantité d'adsorption q_t ($mg.g^{-1}$): (•) 61
Figure III. 22 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de BM sur le composite C_2 62
Figure III. 23 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo deuxième ordre de l'adsorption de BM sur le composite C_2 63
Figure III. 24 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du colorant BM sur le C_2 64
Figure III. 25 : Effet de la masse du composite C_2 sur la quantité adsorbée du colorant BM Quantité d'adsorption q_e ($mg.g^{-1}$) : (•), Taux d'adsorption R(%) : (►) 65
Figure III. 26 : Effet de la température de solution sur la quantité adsorbée du colorant Bleu de méthylène 66
Figure III. 27: Détermination de l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption du colorant BM sur C_2 67

❖ **Liste des tableaux** :

Tableau 1 : Structure des types du Carraghénane 5
Tableau 2 : Les propriétés du κ-Carraghénane 6
Tableau 3 : Les propriétés physico-chimique de l'acrylamide (AM) 7
Tableau 4 : Les étapes de la polymérisation radicalaire..... 8
Tableau 5: Les différents types d'argile et leurs structure en feuillets 10
Tableau 6: La composition chimique de la bentonite brute (BNR) 12
Tableau 7 : Les principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants 19
Tableau 8 : Classification par domaine d'applications des colorants naturels 21
Tableau 9: Classification par domaines d'applications les colorants synthétiques 21
Tableau 10 : les propriétés physico-chimiques du colorant BM..... 23
Tableau 11 : Les propriétés physico-chimiques du colorant AB113 24
Tableau 12 : Différence entre l'adsorption physique et chimique 26
Tableau 13 : Tableau récapitulatif des composites préparés..... 30
Tableau 14: Les distances interfoliaires de chaque composite, BNR , et BNA..... 41
Tableau 15: Récapitulatif des bandes présentes dans les spectres des quatre composites (C_1, C_2, C_3, C_4)..... 46
Tableau 16 : les bandes caractéristiques du colorant bleu de méthylène 48
Tableau 17 : pH_Z du C_2 (BNA/AM/κ-C) (1g/0.5g/1g) 50
Tableau 18: Pourcentage en poids de la BNA , PAM , et κ-C..... 53
Tableau 19 : Pourcentages en poids des composites en fonction de la masse initiale des composants vierges 54
Tableau 20 : Coefficients d'extinction molaire du BM 57
Tableau 21 : Coefficients d'extinction molaire de l'AB113 58
Tableau 22 : Montre la comparaison des quantités adsorbées pour les quatre composites sur les deux colorants 60
Tableau 23 : Montre la comparaison des taux d'adsorption pour les quatre composites sur les deux colorant..... 60
Tableau 24 : Constantes du pseudo d'adsorption premier ordre et pseudo d'adsorption deuxième ordre 25mg d'adsorbant, Vsol colorée = 40mL, T=20°C 63
Tableau 25 : Constante du modèle cinétique d'adsorption de diffusion intra-particulaire d'adsorption second ordre 25mg d'adsorbant, Vsol colorée = 40 mL, T=20° C..... 65
Tableau 26 : Paramètre thermodynamiques de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le composite 2 68
❖ **Tableau 27** : Tableau comparatif entre l'efficacité de notre adsorbant et d'autre adsorbants. 68

❖ **Listes des symboles :**

Symboles	**Signification**	**Unités**
BNR	Bentonite brute (naturelle)	/
BNA	Bentonite activée	/
M	La montmorillonite (constituant principale de la bentonite)	/
T-O	Une couche tétraédrique et une couche octaédrique	/
T-O-T	Deux couches tétraédriques et une couche octaédrique	/
T.O-T.O	Deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques	/
C_1	BNA/κ-C /AM (1g/0.5g/0.5g/)	/
C_2	BNA/κ-C /AM (1g/1g/0.5g)	/
C_3	BNA/κ-C /AM (1g/0.5/1g)	/
C_4	BNA/κ-C /AM (1g/1g/1g)	/
AM	Acrylamide	/
PAM	Polyacrylamide	/
κ-C	κappa-Carraghénane	/
PSA	Persulfate d'ammonium	/
MBA	Méthylène bis acrylamide	/
AG	Alginate	/
PVA	Poly alcool vinylique	/
UV-VIS	Spectrophotométrie Ultraviolet visible	/
A_0	Absorbance initiale	/
A	Absorbance après adsorption	/
I	Intensité incidente	/
I_0	Intensité transmise	/
FTIR	Spectrophotométrie infrarouge transformé de Fourrier	/
DRX	Diffraction des rayons X	/
n	Nombre de réflexion (nombre entier)	/
ATG	Analyse thermogravimétrique	/

DTG	Dérivé thermogravimétrique	/
pH_Z	Potentielle d'hydrogène du point isoélectrique	/
R^2	Coefficient de corrélation	/
d	Distance interatomique	A°
m	Masse	G
λ	Longueur d'onde d'absorbance	Nm
λmax	Longueur d'onde d'absorbance maximale	Nm
θ	Angle de diffraction	Degré (°)
L	Largeur de la cuve	Cm
$\mathcal{E}$	Coefficient d'extinction molaire	$L.mol^{-1}.cm^{-1}$
T	Transmittance	%
C_0	Concentration initiale	Partie par millions
SP	Surface spécifique	$m^2.g^{-1}$
CEC	Capacité d'échange cationique	$milli\ équivalents.100g^{-1}$
q_e	Quantité adsorbée par unité de masse	$mg.g^{-1}$
C_e	Concentration après adsorption	$mg.L^{-1}$
k_1	Constante de vitesse du modèle du pseudo premier ordre	min^{-1}
k_2	Constante de vitesse du modèle du pseudo deuxième ordre	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
k_{id}	Constante de vitesse du modèle de diffusion intra-particulaire	$mg.g^{-1}.min^{-1/2}$
ΔH°	Variation de l'Enthalpie	$Joule.mol^{-1}$
ΔS°	Variation de l'Entropie	$Joule.mol^{-1}.K^{-1}$
ΔG°	Variation de l'enthalpie libre standard	$Joule.mol^{-1}$
T	Température	Kelvin
R	Constante des gaz parfaits R=8.314	$J.moL.l^{-1}$

❖ Liste du matériels et produits utilisés :

Les matériels utilisés	
Les erlenmeyers	Micro pipette
Cristallisoir	Pipettes : 1mL, 2mL,5mL.
Bécher	pH mètre, de marque OHAUS instrument (type : pH 211) IV.1.3
Spatule	Agitateur multipostes marque WiseStar, modèle MS-MP8
Eprouvette	Étuve marque Haier HRDP-modèle 150AB
Tube à hémolyse	Centrifugeuse de marque Hettich
Montage a reflux	Thermomètre
Balance magnétique	Pipette pasteur
Pissette	Des flacons en verre
Papier filtre	Entonnoir
Boite pétrie	Fioles jaugés
Barreaux magnétiques	Bain thermostat
Agitateur magnétique chauffant, de marque Ika, laboratechnik, modèle D79219	

Produits utilisés	Texture	Abréviation
Bentonite sodique	Poudre beige fine	BNA
Acrylamide	Cristaux blanc	AM
Kappa-carragenane	Poudre blanche	κ-C
Persulfate d'ammonium	Cristaux blanc	PSA
Eau distillé	Liquide transparent	H_2O
Éthanol 90%	Liquide transparent	EtOH
Bleu de méthylène	Colorant : bleu foncé	BM
Acide bleu 113	Colorant : mauve foncé	AB113
Hydroxyle de sodium	Poudre blanche	NaOH
Chlorure de potassium	poudre blanche	KCl
Acide chlorhydrique 37%	Liquide transparent	HCl

INTRODUCTION GENERALE

Il est communément admis que même si de nombreux domaines et spécialités se sont développés, tels que la chimie, la physique, la médecine, l'intelligence artificielle, etc., ils ont souvent des conséquences néfastes sur la santé humaine, animale, végétale, etc. On peut donc poser la nature de ce problème. Cette problématique est simplement la pollution qui désigne un phénomène ou un élément perturbateur qui peut être provoqué par les êtres humains. Elle peut survenir de façon imprévue, intentionnelle, génétique ou chronique, et ainsi de suite. Ou peut-être provient-elle d'une source non anthropique (non humaine). On peut citer parmi les polluants les plus courants et les plus dangereux à l'échelle mondiale les phénols, les colorants, les produits cosmétiques et les médicaments. Certaines d'entre elles sont confrontées à des défis environnementaux importants, notamment les ressources vitales, comme l'eau, par exemple **[1].**

Elle revêt une importance capitale dans notre vie, dépassant ainsi un simple besoin humain. Elle représente un élément essentiel pour assurer la durabilité de la vie. Cependant, elle peut aussi provoquer des affections lorsqu'elle est contaminée ou polluée. Chaque année, des millions de nourrissons et d'enfants meurent de diarrhéies liées à la contamination des aliments ou de l'eau de boisson. (Louis et al., 1991) ; OMS, 1994 ; Nimri et al., 2004] **[2].**

D’autre part. Différentes industries (comme le plastique, la cosmétique, le papier et surtout le textile) produisent des rejets très riches en colorants, ce qui entraîne des troubles esthétiques et des conséquences toxicologiques préjudiciables pour l'environnement **[3].**

D'autres recherches ont démontré que la présence d'une faible quantité de colorant dans l'eau est très visible et nocive pour la vie aquatique. Les colorants ne nuisent pas seulement au système aquatique, ils empêchent également la transmission de la lumière dans l'eau, ce qui nuit à l'écosystème **[4].** Il y a actuellement plus de 10 000 colorants qui possèdent différentes structures chimiques, qui sont classés en anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique présente dans les molécules de colorant.

La toxicité des colorants cationiques est supérieure à celle des colorants anioniques. Par exemple, le colorant cationique bleu de méthylène est couramment employé dans la teinture du coton, du bois, et ainsi de suite. Il s'agit d'un des colorants synthétiques, cationique susceptibles d'avoir un impact négatif sur la photosynthèse **[3].** De nombreux chercheurs se sont penchés sur la décoloration d'eau et ont montré que l'éradication de cette pollution demeure un défi majeur. Depuis toujours, les colorants ont été utilisés dans les vêtements, les emballages, les voitures, la construction, etc. De plus, il existe deux types de colorants : naturels et synthétiques, mais ils ont un impact négatif sur l'environnement, tels que les colorants synthétiques azotiques qui sont

toxiques, non biodégradables et responsables de la coloration des eaux. Il est donc primordial d'arrêter cette pollution par un traitement adéquat **[5].**

D'après diverses recherches concernant les méthodes de traitement des eaux, telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, la précipitation et les procédés membranaires, etc. Cependant, la majorité de ces méthodes ont des frais d'exploitation élevés et, dans certains cas, sont limitées en ce qui concerne le rendement d'élimination des métaux. L'adsorption joue un rôle crucial dans le traitement de l'eau afin de résoudre cette problématique **[6].** Le phénomène d'adsorption a été prétendu être l'un des processus les plus efficaces pour éliminer et récupérer les matières colorées et les colorants présents dans les effluents. En raison de leurs bénéfices, tels qu'une surface élevée et un nombre accru de sites actifs, les nanomatériaux sont couramment employés dans le domaine de la purification des milieux aqueux. Ils facilitent ainsi un équilibre thermodynamique rapide entre l'adsorbant et l'adsorbat lors de l'adsorption et de l'élimination sélective des polluants.

L'adsorption des polluants provenant des déchets végétaux tels que le charbon actif (un super adsorbant, réputé pour son coût élevé, sa capacité d'échange cationique élevée et sa grande surface spécifique) est une méthode analytique privilégiée, bénéfique et facile à utiliser **[5].** Malgré sa simplicité, l'utilisation du charbon actif comme adsorbant demeure très onéreuse en raison de son coût. Les scientifiques se sont donc concentrés sur les matériaux argileux tels que la bentonite et d'autres adsorbants naturels de faible cout **[7].** Pour créer un nouvel élément qui servira d'adsorbant pour la dépollution des eaux.

Le présent travail a pour objectif dans une première étape, de préparer, un composite à base de bentonite sodique, de polysaccharide naturel et de polymère synthétique. Dans une deuxième étape, caractériser ce composite par différentes techniques d'analyse (DRX, IR et ATG) pour pouvoir cerner les différentes propriétés de ce type de matériaux.

Ce composite à matrice organique a été utilisé comme adsorbant. Il est principalement constitué de bentonite sodique, un phyllosilicate constitué de couches cristallines chargées négativement superposées de manière 2/1 qui se présente sous la forme de deux couches tétraédriques pour une couche octaédrique, séparées par une distance appelée distance interfoliaire. Des cations peuvent être échangés, comme l'ion Na^{+} ou Ca^{2+}. La partie organique de cet hybride est constituée de deux polymères, le κappa-Carraghénane, un polysaccharide naturel provenant des algues rouges (type Eucheuma), et le polyacrylamide qui est un composé amorphe, organique et synthétique.

En dernière étape, le composite préparé est appliqué comme adsorbant de deux types de colorants, le bleu de méthylène (BM), chargé positivement et l'acide bleu 113 (AB113), chargé négativement qui ont été utilisés comme modèles de polluants.

L'ensemble de ce travail intitulé « Formulation de composites hybrides et leurs applications au traitement des eaux » est décrit dans trois chapitres dont nous détaillons brièvement le contenu ci-dessous :

Une introduction générale.

Le premier chapitre décrit une synthèse bibliographique sur les cappa-carraghénan, les polyacrylamides et les argiles. Une partie de ce même chapitre décrut aussi les composites et les colorants. Ce chapitre aborde également la théorie de l'adsorption, en détaillant l'adsorption physique, l'adsorption chimique, les caractéristiques des deux types d'adsorption. Les effets influençant sur l'adsorption tels que la concentration, la température, la masse d'adsorbant sont aussi décrits dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des méthodes de caractérisation utilisées dans cette étude, telles que la spectrophotométrie UV-Vis, la diffraction des Rayons X, La spectrométrie Infra-Rouge et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les modes opératoires pour le suivi des tests d'adsorption sont aussi détaillés dans ce même chapitre.

Le troisième chapitre décrit les résultats obtenus lors de la caractérisation des composites. Une discussion de la caractérisation et des résultats des tests d'adsorption en fonction des différents paramètres est aussi détaillée dans ce même chapitre.

Enfin, une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralité sur kappa-Carraghénane

I.1. Les Carraghénanes :

Le mot "Carraghénane" trouve ses racines dans le mot irlandais "Carrageen", qui désigne une mousse qui se rassemble sur les rochers. Les Carraghénanes sont des polysaccharides linéaires, des polysulfatés qui ont une charge négative (en raison des groupes sulfates). Il s'agit de hétéropolysaccharides, c'est-à-dire une macromolécule qui comprend de nombreux disaccharides (deux unités de sucres distinctes) qui sont liés les uns aux autres par des liaisons glycosidiques (c'est-à-dire l'union des groupes hydroxyles et une perte d'une molécule d'eau). On obtient des polymères sulfatés de grande taille moléculaire, qui renferment des groupes d'esters de sulfate dans leur structure, à partir de l'extraction d'algues rouges **[8]**.

I.2. Source des Carraghénanes :

Les Carraghénanes proviennent de la famille des algues rouges (les Rhodophycée), qui sont des micro-organismes photosynthétiques à plusieurs cellules. Ils se distinguent par leur teinte rouge due à la présence d'un pigment appelé phycobilliprotéines, et leur paroi cellulaire renferme une grande quantité de polysaccharides **[8].**

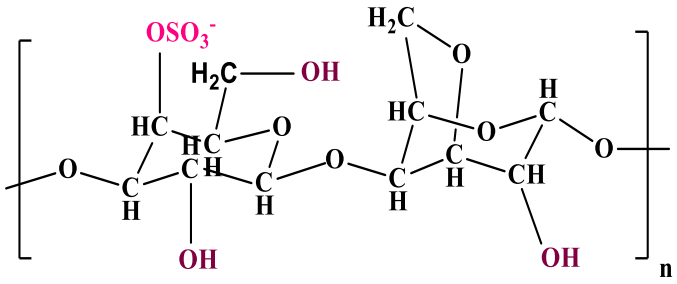
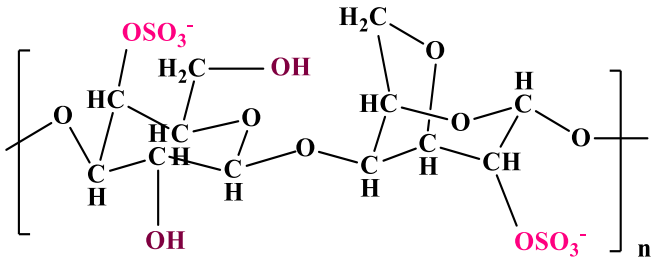
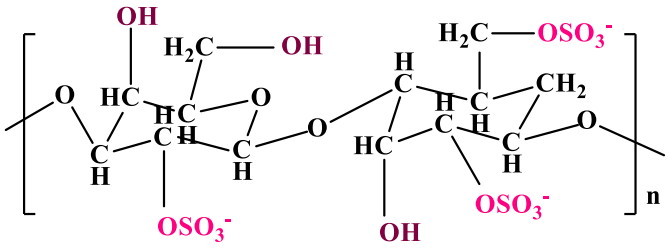
Figure I. 1 : Algues rouges de types Eucheuma

I.3. Types des Carraghénanes :

Les types de Carraghénanes varient selon le nombre et la position de groupes sulfates, on trouve trois principaux types qui sont rédigé dans un tableau

Tableau 1 :

Tableau 1 : Structure des types du Carraghénane

Types	Structures
κappa-Carraghénane (κ-C)	
Iota-Carraghénane (I-C)	
Lambda-Carraghénane (λ-C)	

I.4. Le κappa-Carraghénane :

Le κappa-Carraghénan est un polysaccharide sulfaté, naturel. Il est extrait d'algue rouge (type Eucheuma) de couleur blanche sous forme d'une poudre, sans saveur, et inodore, sa composition est la combinaison de deux unités de sucres (disaccharides) : d-galactose-4-sulfate et de 3,6-anydro-d-galactose lié entre eux par la liaison glycosidique (β(1 → 4)). Il est employé dans divers domaines d'application en raison de ses caractéristiques particulières **[9]** :

Figure I. 2 : Texture du polysaccharide κ-Carraghénane (poudre blanche)

- **Les propriétés du κ-Carraghénane** :

Tableau 2 : Les propriétés du κ-Carraghénane

Propriétés
1. Origine : Algue rouge (Eucheuma). **2.** Formule brute: $(C_{24}H_{34}O_{31}S)_n$ **3.** Gélification : Forte. **4.** Epaississant : Fort. **5.** Solubilité dans l'eau : A chaud [T=65° C]. **6.** Formation du gel : a. A froid b. En présence du K+ : gel rigide, élastique. c. En présence du Ca^+ : gel cassant, ferme. d. Thermoréversible. e. Ionoreversible.

I.5. Applications du kappa-Carraghénane :

- Dans l'industrie agroalimentaire : Le Carraghénane est présent dans de nombreux produits lactés, comme les chocolats grâce à leurs propriétés épaississantes **[10].**
- Dans l'industrie pharmaceutique : Il est fréquemment utilisé comme excipient dans les médicaments, mais il peut également servir d'agent d'enrobage pour les compositions pharmaceutiques **[10].**

- Dans l'industrie cosmétique : il est utilisé comme épaississant dans les pâtes dentifrices, les shampoings et même les crèmes **[10].**
- Dans la brasserie : Ils sont utilisés en tant que floculants afin de faciliter l'élimination du trouble protéotannique goût, ce qui en fait des auxiliaires technologiques **[10].**

II. Généralité sur le Polyacrylamide

II.1. L'acrylamide :

L'acrylamide est une substance organique utilisée dans divers secteurs, notamment dans la fabrication de polyacrylamides. Il se forme lorsque les aliments contenant de l'amidon tels que les pommes de terre, le café, les biscuits... etc, sont cuits à une température élevée (T>120° C). Il est soluble dans l'eau (204 g/L à 25° C) et dans différents solvants tels que l'éthanol, le méthanol, l'acétone... etc. Il est inodore, présent sous forme de cristaux blancs, toxique et neurotoxique **[11]**.

II.2. Structure de l'acrylamide :

Selon l'IUPAC, la nomenclature de l'acrylamide est : **«** 2-propèneamide **»**.

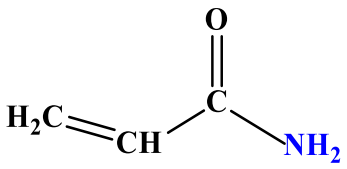


Figure I. 3 : Structure chimique de l'acrylamide

II.3. Propriétés de l'acrylamide :

Tableau 3 : Les propriétés physico-chimiques de l'acrylamide (AM)

Propriétés physico-chimiques de l'acrylamide	
Masse molaire	71.08 g. mol^{-1}
Formule brute	C_3H_5NO
solubilité	204 g. L^{-1} à 25 ° C
Temperature de fusion	84.5 °C
Temperature d'ébulition	192.6 °C
Masse volumique	1.13 g. $cm^{-}1$
Temperature d'auto-inflammation	424 ° C

II.4. Le Polyacrylamide :

Le polyacrylamide est un polymère amorphe organique et synthétique qui se forme en polymérisant le monomère acrylamide (l'enchaînement du monomère acrylamide permet de créer la macromolécule : polyacrylamide). La formation de polymères de haut poids

moléculaire de l'acrylamide peut être réalisée en utilisant des conditions telles que la chaleur, les rayons ultraviolets ou les ultrasons en présence d'amorceurs tels que les persulfates et les peroxydes ,La polymérisation peut également être réalisée par voie radicalaire ou anionique **[11]**.

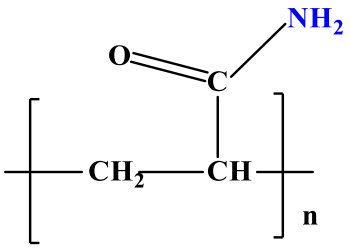


Figure I. 4 : Structure du polyacrylamide (PAM)

II.5. Polymérisation par voie radicalaire :

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive R• produite à partir d'un composé **A** appelé amorceur. Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison **C = C** pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. Ceci constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre réactif radicalaire soit par la terminaison par couplage de deux macromolécules, soit par la dismutation de deux macromolécules.

Tableau 4 : Les étapes de la polymérisation radicalaire

L'étape d'amorçage (Formation du premier radicale)	$A \xrightarrow[K_a]{} 2R^{\bullet}$ $R^{\bullet}+M \xrightarrow[K]{} R_1^{\bullet}$
L'étape de propagation	$R_1^{\bullet}+M \xrightarrow[K_p]{} R_2^{\bullet}$ $R_2^{\bullet}+M \xrightarrow[K_p]{} R_3^{\bullet}$ $R_n^{\bullet}+M \xrightarrow[K_p]{} R_{n+1}$ $R_j^{\bullet}+M \xrightarrow[K_p]{} P_{j+1}$

L'étape de terminaison **(**Par couplage**)** **(**Par dismutation**)**	$R_n^{\bullet} + R_n^{\bullet} \xrightarrow[K_t]{} R_{2n}$ $R_n^{\bullet} + R_j^{\bullet} \xrightarrow[K_t]{} R_n + R_j$

III. Les argiles

III.1. L'argile :

L'argile, est une ressource naturelle qui se forme en mélangeant des minéraux argileux et des impuretés cristallines provenant de la décomposition des roches principaux. Il est classé dans la catégorie des phyllosilicates, L'argile renferme principalement de la silice, de l'alumine, de l'eau et de faibles quantités de sodium (Na), de potassium (K), ainsi que des quantités importantes de fer et de magnésium (Mg) **[12]**.

1) Les Phyllosilicates :

Les Phyllosilicates proviennent du grec ancien "Phyllo" qui signifie "feuille" , tandis que "Silicate" désigne la catégorie des minéraux qui renferment du silicium et de l'oxygène, qui sont les principaux composants des phyllosilicates, Leur structure est un empilement de couches tétraédriques et octaédriques qui forment les feuillets (**Figure I.5**) **[13].**

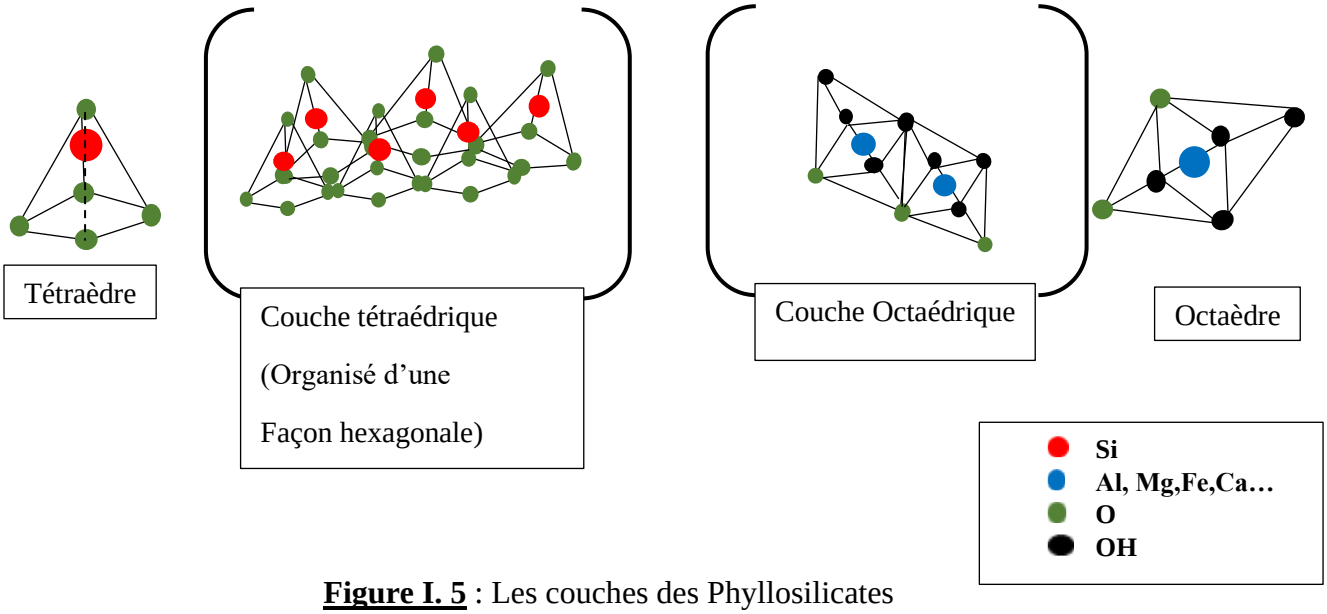


Figure I. 5 : Les couches des Phyllosilicates

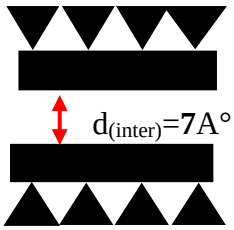
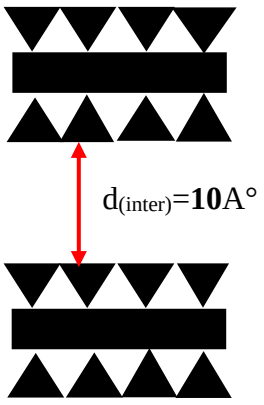
2) Les différentes catégories des Phyllosilicates :

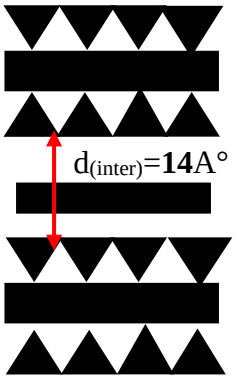
L'organisation des couches en feuillets permet d'identifier trois types de couches d'argile :

- **Type 1 :1** ou **T –O** (1 couche octaédrique et 1 couche tétraédrique) équidistance voisine de **7 Å**.
- **Type 2 :1** ou **T -O- T** (1 couche octaédrique entre 2 couches tétraédriques) équidistance variable entre **9** et **15 Å**, suivant le remplissage ou non de
- **Type 2 :1 :1** ou **T –O-T –O** est similaire au type précédent mais l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors de **14 Å**. **[14].**

Les groupes d'argile les plus fréquents sont rédiger ci-dessous dans un **Tableau 5**.

Tableau 5: Différents types d'argile et leurs structures en feuillets.

Nature des Couches	Types d'argile	Structure des couches
[1 :1] **T.O**	**Les Kaolinites** $\mathbf{Al_2O_3}$,$\mathbf{2S_iO_2}$,$\mathbf{2H_2O}$ CEC= 12 $m_{éq}$/100g	
[2 :1] **T.O.T**	**Les Smectites** $\mathbf{2Al_2O_3}$,$\mathbf{8S_iO_2}$,$\mathbf{2H_2O}$, $\mathbf{nH_2O}$ CEC=[80-150] $m_{éq}$/100g	
	Les Illites $\mathbf{K\ Al_2(OH)_2}$, $\mathbf{(AlSi_3(O,OH)_{10})}$ CEC= [20-50] $m_{éq}$/100g	

[2 :1 :1] **T.O-T.O**	**Les Chlorites** $\mathbf{Mg_5(Al,Fe)(OH)_8(Al,Fe)_4O_{10}}$ CEC=24 $m_{éq}$/100g	

III.2. Généralité sur la bentonite :

- **Bentonite :**

Une roche argileuse naturelle, connue sous le nom d'argile colloïdale, elle est inodore, très fine et douce au toucher. Sa teinte varie en fonction des minéraux et des impuretés qui sont situés dans la distance interfoliaire. Elle a une teinte de blanc, gris ou légèrement jaune. Elle se distingue par sa capacité élevée à adsorber, une surface spécifique grande (SP=800 (m^2/g) pour la montmorillonite), à échanger des ions (capacité d'échange cationique) ,et à gonfler **[15].**

- **Origine :**

La néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites, est causée par l'altération et la transformation hydrothermale des cendres volcaniques riches en verre. Le nom de bentonite vient du gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, États-Unis). La montmorillonite, qui est plus de 75 % de sa composition, a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) **[16].**

- **Structure de la bentonite** :

La bentonite est principalement composée de montmorillonite **Figure I.6**. Il s'agit d'un phyllosilicates [2 : 1] (de la famille des smectites) avec une capacité d'échange cationique élevée entre [80-150] $m_{éq}/100g$, la bentonite est chargée négativement. Les cations échangeables (Ca^{2+}, Mg^{2+}, H+, K +, NH_4^+ et Na+) se trouvent principalement entre ces couches silicates.

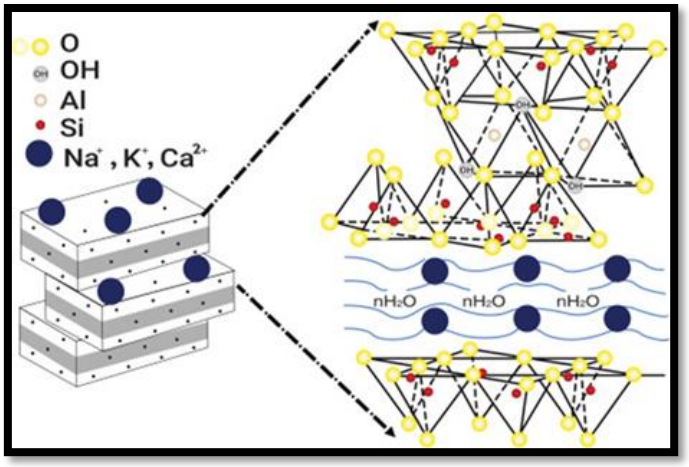


Figure I. 6 : Structure de la Montmonrillonite [2 : 1] : T.O.T

La composition chimique de la bentonite est donner dans le **Tableau 6 [17].**

Tableau 6: Composition chimique de la bentonite brute (BNR)

Composition	SiO_2	Al_2O_3	FeO_2	NaO	CaO	K_2O	MgO
Pourcentage (%)	58.61	21.18	2.22	1.50	1.23	1.05	5.33

III.3. Propriétés de la bentonite

1) Le Gonflement :

Le gonflement implique la séparation des feuillets jusqu'à atteindre une distance d'équilibre entre les feuillets sous une pression spécifique. Certains types de montmorillonites sodiques peuvent atteindre une distance de 100 Å **[18].**

2) La Capacité d'échange cationique (CEC) :

L'un des aspects les plus importants de la montmorillonite réside dans sa capacité d'échange cationique (CEC) élevée par rapport aux autres phyllosilicates. La CEC désigne la quantité totale de cations échangeables, ce qui correspond au nombre de sites négatifs présents dans les feuillets de montmorillonite. Elle est exprimée en milligrammes par 100 grammes d'argile (meq/100g). En général, la montmorillonite présente une CEC comprise entre 80 et 150 meq/100 g **[18].**

3) La Plasticité :

Sa structure faite de feuillets, confère à l'argile une propriété particulière qui est la plasticité. C'est l'eau qui permet à ces feuillets de glisser les uns sur les autres. Les argiles présentent une plasticité excessive qui résulte de deux propriétés principales :

- La malléabilité : facilité la transformation par moulage.
- La récité : permet à la bentonite de maintenir sa forme initiale **[18].**

III.4. Bentonite activée :

Le terme "activité" désigne une argile modifiée. Elle peut être activée par le chlorure de sodium NaCl (bentonite sodique), par l'acide (bentonite acidifiée) ou par le carbonate de sodium Na_2CO_3 (bentonite calcique), afin d'améliorer et d'augmenter ses caractéristiques de surface remarquables : gonflement, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs, cohésion, plasticité. Cette activité est en relation avec divers éléments physico-chimiques :

- Les particules sont extrêmement fines, ce qui se manifeste par une surface spécifique externe élevée.
- Une couche de particules argileuses en forme de feuillets permet de créer une surface spécifique importante.
- La charge de la surface où des forces électriques sont exercées est responsable d'une grande partie du phénomène d'activité **[19].**

Dans notre étude on a utilisé la bentonite de Maghnia (Hammam Boughrara), activée par chlorure de sodium. Elle est constituée de 75% la montmorillonite.

III.5. Activation de la bentonite :

Dans un premier temps, la bentonite est séchée et broyée. Cette étape permet d'éliminer les impuretés. Par la suite, on mélange la bentonite avec une solution de NaCl pendant une période déterminée. Une fois que le mélange a pris un certain temps de repos, il est séché dans deux séchoirs à rouleaux à des températures différentes. Finalement, l'étape du séchage consiste à broyer et filtrer la bentonite séchée pour obtenir la bentonite activée. Cette méthode d'activation s'est révélée efficace pour augmenter la quantité de cations de sodium qui peuvent être échangeables entre les différentes couches, tout en améliorant des caractéristiques telles que la surface spécifique, le gonflement et la capacité d'échange de cations **[20].**

Figure I. 7 : Texture de la bentonite activée BNA (poudre blanche fine)

IV. Les composites

IV.1. Revue bibliographique :

Un composite est un mélange d'un ou de plusieurs matériaux ayant des caractéristiques différentes qui permet de former un nouveau matériau avec des nouvelles propriétés, Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels, tels que la légèreté, la résistance mécanique et chimique, la maintenance réduite et la liberté de forme. De plus, grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques, ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements **[21]**. Il est constitué de deux principales phases :

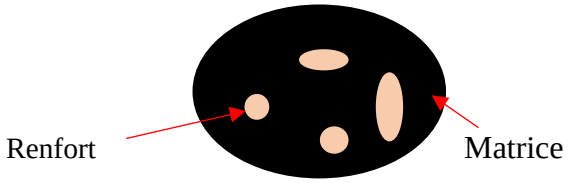


Figure I. 8 : Composition du matériau composite

- **Le renfort** : Pour assurer les propriétés mécaniques et la résistance d'un matériau composite, le renfort est une phase discontinue plus dure que la matrice. Il se présente généralement sous la forme de fibres, qui peuvent être longues (unidirectionnelles) ou courtes (réparties aléatoirement) **[21].**
- **La matrice** : est une phase continue qui est généralement une résine polymérique (organique), inorganique ou céramique. Elle lie les renforts et transfère les contraintes sur le matériau. Elle protège contre les agressions extérieures et donne la forme finale du matériau **[21, 22].**

Au cours des dernières années, les recherches se sont concentrées davantage sur la fabrication de composites à base des polymères naturels/argile, dans le but de dépasser les méthodes

respectueuses de l'environnement, rentables et disponibles dans la nature pour purifier et assainir l'eau **[23]**.

B.I. DOGARU (2020) et ses collaborateurs, pour des raisons écologiques et pour l'intérêt d'utilisation les matériaux naturels plutôt que de matériaux synthétiques, ils ont étudier la synthèse d'un biocomposite à base de κ-C renforcé par des nano-argile de bentonite, ainsi que son utilisation dans l'adsorption du colorant **[24]**.

A. POURJAVADI (2016) et ses collaborateurs**,** se sont basé sur l'étude de comportement de gonflement d'un composite superadsorbant dans l'eau distillée et à différents pH. Cette synthèse a été réalisée en utilisant une méthode de copolymérisation en greffant de l'acrylamide sur le κ-C, en ajoutant de la poudre de bentonite en présence d'un initiateur PSA, du MBA en tant qu'agent réticulant, et du carbonate de sodium **[25]**.

M.A. ALJAR (2021) et ses collaborateurs, se sont focalisés sur la création et l'expérimentation d'un nanocomposite par gélification ionique externe, en utilisant le PVA et de l'alginate (AG) renforcés par l'argile naturelle (BN) comme adsorbant **[23]**.

IV.2. Types de forme de composite (Polymère/bentonite) :

Lorsque le polymère est associé à l'argile, trois types de composites polymère/argile sont produits. Dans notre recherche, nous avons opté pour un composite à matrice organique CMO : kappa-Carraghénane, Acrylamide/bentonite activée. C'est pourquoi le kappa-Carraghénane est utilisé comme une matrice organique, tandis que la bentonite joue le rôle d'un renfort qui peut améliorer les caractéristiques d'un matériau polymère **[26]**. Les trois principaux types de composites ont été identifiés ci-dessous :

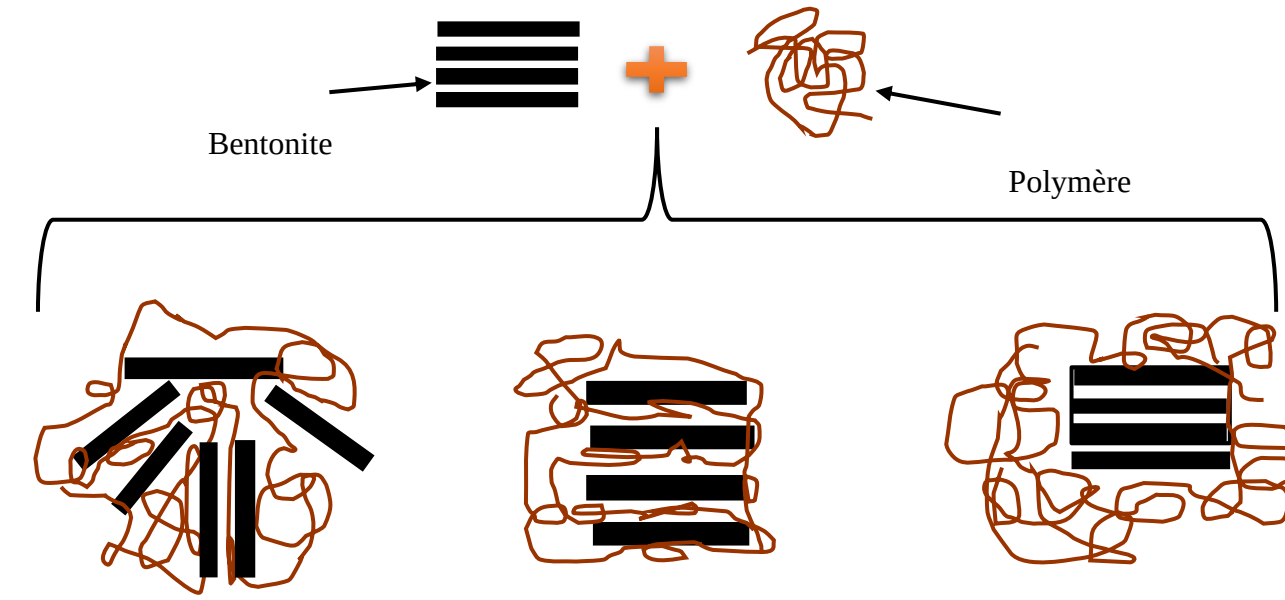


Figure I. 9 : Types des composites a base des polymères/argile

- **Intercalé :** Si les chaînes de polymère ont pénétré, l'espace entre les feuillets, on peut dire que le matériau est intercalé. Cela entraîne une hausse de la distance entre les lamellaires (entre les couches superposée de l'argile), tout en préservant leur organisation bien structurée **[27]**.
- **Exfolié :** Le matériau est appelé exfolié lorsque le polymère pénètre et provoque l'éclatement de la structure périodique des feuillets. On observe alors une dispersion totale des feuillets dans la matrice polymère**[27]**.
- **Le polymère ni intercalé ni exfolié :** c'est un système conventionnel, qui est non miscible on l'appelle microcomposite lorsque les chaines polymères sont dispersées à la surface de l'argile **[27].**

IV.3. Applications des composites des polymères naturels/argile :

Les nanocomposites à base de polymères naturels/argile sont utilisés dans les emballages alimentaires en raison de leur capacité à se dégrader, à être biocompatibles, à ne pas être toxiques et à être respectueux de l'environnement, ce qui les rend parfaits pour assurer la sécurité alimentaire. En raison de leur capacité d'adsorption et de gonflement élevés, la montmorillonite est parfaite et efficace pour les systèmes d'administration de médicaments, la

biotechnologie et comme plastifiants pour les films, offrant ainsi des alternatives durables aux plastiques traditionnels **[28].** En raison de leurs caractéristiques améliorées, de leur durée de vie plus longue et de leur résistance mécanique accrue par rapport aux matériaux vierges, ainsi que de leur légèreté et de leurs propriétés de barrières aux gaz, ils sont utilisés dans l'industrie automobile. Cela leur permet d'être compatibles avec cette application. Les composites polymères naturels/argile sont également utilisés dans le domaine de l'aérospatiale comme matériaux de haute performance, de la construction, du pétrole, du traitement des eaux usées et du biomédical en raison de leurs caractéristiques améliorées telles que la résistance, l'ignifugation et les capacités thermogravimétriques **[28]**.

V. Etude bibliographique sur les colorants

V.1. Historique :

D'un point de vue sociale et artistique, l'histoire de la couleur est captivante car elle met en évidence la façon dont elle a été utilisée et son importance. Les couleurs sont utilisés depuis l'âge de pierre, elles ont joué un rôle essentiel dans le social et symbolique des civilisations **[29]**.

En chimie, la création des colorants est principalement liée à l'industrie de la teinture pour des raisons économiques évidentes.

Au milieu du XIXème siècle, l'émergence de la chimie bouleverse l'emploi des colorants. Les colorants naturels sont progressivement remplacés par les colorants synthétiques**.** En 1856, William Perkin, un jeune chimiste anglais, invente la méthode industrielle de fabrication d'un premier colorant synthétique mauve nommé mauvéine, qui est obtenu par oxydation de l'aniline **[30].**

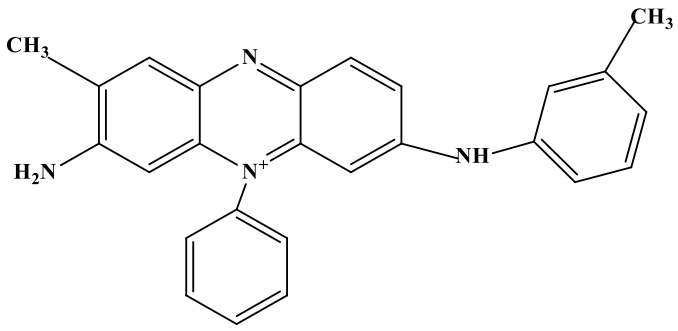


Figure I. 10 : La structute du premier colorant synthétique « Mauvéine »

V.2. Définition :

Les colorants se réfèrent à des substances colorées qui sont employées pour donner une couleur à différents matériaux tels que les textiles, les cosmétiques et les produits médicaux. Leur composition est constituée de groupes appelés chromophores (sont des fonctions insaturées c'est-à-dire contiennent des doubles liaisons ou triple liaison conjuguées) et auxochromes (qui sont des groupes liés aux chromophore), qui jouent un rôle dans la coloration et les rendent solubles dans l'eau. Les colorants sont des substances organiques qui absorbent la lumière dans le spectre visible**.** Cependant, ces colorants participent à la pollution une fois qu'ils sont envoyés dans l'environnement, ce qui implique que ces colorants ne sont pas parfaitement bénéfiques. Ils peuvent également être toxiques, donc il faut des traitements physico-chimiques pour les décomposer**.** Dans l'univers des couleurs, il existe différents types de colorants qui varient en fonction de leur nature, de leur structure et de leur couleur (c'est-à-dire des groupes chromophore présents sur la structure), et aussi selon leurs domaine d'application **[31].**

Les colorants naturels et synthétiques sont les deux principales familles. D'où l'homme selon l'antiquité a commencé à fabriquer des colorants pour des applications pratiques, esthétiques et cosmétiques. Les premiers colorants étaient principalement le rouge, le jaune, le bleu ou le noir (colorants primaire), tandis que les autres colorants comme l'orange, le violet (colorants secondaire), etc. ont été créés en mélangeant ces colorants primaires. Les colorants naturels proviennent de sources naturelles telles que les animaux, les végétaux et les minéraux. Cependant, les possibilités naturelles ont limité ces colorants naturels , c'est pour cela que à travers les années les colorants synthétiques ont pris la place des colorants naturels dans divers applications**[32].** Les colorants synthétiques sont des colorants fabriqués par synthèse chimique, plus précisément par réaction. Contrairement aux colorants naturels, ces colorants ne sont pas limités en raison de leur synthèse. Ils sont utilisés dans tous les secteurs du textile, c'est pourquoi les industries de transformation du textile sont les principaux consommateurs (Keharia, & Madamwar, 2003) **[33].**

Les colorants comprennent des chromophores qui éliminent habituellement des électrons et des auxochromes qui libèrent habituellement des électrons. Ainsi, les groupes chromophores et auxochromes principaux sont classés par intensité croissante dans un tableau ci-dessous **[34].**

Tableau 7 : Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants.

Groupes Chromophores	**Groupes Auxochromes**
Azo ($-\mathbf{N}=\mathbf{N}-$)	Amine primaire ($-\mathbf{NH_2}$)
Nitorozo ($-\mathbf{N}=\mathbf{O}$)	Amine secondaire ($-\mathbf{NHR}$)
Carbonyl ($=\mathbf{C}=\mathbf{O}$)	Amine tertiaire ($-\mathbf{NH_2}$)
Vinyl ($-\mathbf{CH}=\mathbf{CH}-$)	Hydroxyle ($-\mathbf{OH}$)
Nitro ($-\mathbf{NO_2}$)	Alkoxyl ($-\mathbf{OR}$)
Sulfure ($-\mathbf{C}=\mathbf{S}$)	Groupements donneurs d'électrons

V.3. Classification des colorants :

On peut classer les colorants en fonction de différentes raisons : ils peuvent être naturels (ils proviennent de végétaux, d'animaux, etc.), synthétiques (ils sont synthétisés par une réaction chimique), classés en fonction de leurs compositions chimiques (les composés aromatiques, les laissons conjuguées, les groupes chromophore) et en fonction du domaine d'application **[35].** On peut trouver deux types de classifications, classification chimique et selon le domaine d'applications :

1) **Classifications chimiques** :

Cette catégorie est fortement influencée par les compositions chimiques des colorants, comme la nature des groupes chromophores, la structure générale du colorant, et ainsi de suite **[36].** Dans cette classe on trouve :

a. Les colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes sont des colorants organiques tricycliques avec une forte fluorescéine. Ils sont largement utilisés dans divers domaines de la chimie et des sciences connexes en raison de leurs propriétés fluorescentes distinctives. Ils sont utilisés comme colorants pour les cosmétiques, les aliments et les textiles, etc **[37]**. Un exemple de colorant xanthènes le **jaune orangé (CI 45370)**.

b. Les colorants au soufre :

Vidal a créé le premier colorant de cette classe en 1893. Les colorants au soufre sont des colorants synthétiques, coûteux, complexes et la plupart d'entre eux sont inconnus. Ils sont utilisés pour teindre et ils ont une bonne résistance à l'humidité et à la lumière **[38].** Un exemple de colorant au soufre le **noir de soufre**.

c. Les colorants azoïques :

C'est en 1863 que Mitscherlich a fait la découverte de l'azobenzène $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$. Les colorants azoïques sont la famille la plus importante, tant en termes d'applications, qui représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, soit 800 000 tonnes (Bauer et al., 2001) **[31]**. En raison de la présence du groupe azo (-**N=N**-) qui leur confère une résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène **[39]**. Un exemple de colorant azoïque est le **tartrazine**.

d. Colorants anthraquinoniques :

Ces colorants sont les deuxièmes classements commerciaux après les colorants azoïques, représentant 15 % des colorants synthétiques. Ces colorants sont utilisés pour colorer des fibres telles que le polyester, l'acétate et d'autres matériaux. Ils sont basés sur le noyau anthraquinone, qui présente le groupe chromophore carbonyle C=O sur le noyau quinone, qui est le chromogène **[40].**

e. Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés sont des colorants artificiels, soluble dans l'eau, ils ont un effet anionique. Ils se distinguent par un phénol remplacé : un groupe nitro (-NO_2) situé en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) **[41]**. Un exemple de colorant nitré et nitrosé le **jaune de plomb**.

f. Les colorants indigoïdes :

Ce sont des colorants synthétiques, anioniques, insoluble dans l'eau. Les colorants indigoïdes sont utilisés pour colorer les textiles, dans la confiserie, dans les produits pharmaceutiques et dans les diagnostics médicaux **[41]**. Un exemple de colorant indigoïde le **bleu indigo.**

g. Les colorants triphénylméthanes :

Par rapport aux colorants azoïques, les triphénylméthanes sont des colorants synthétiques. Les industries papetières et textiles les utilisent fréquemment pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Ils peuvent également être utilisés en pharmacie comme antifongiques pour le poisson **[42].**

2) Classification par domaines d'applications :

Tableau 8 : Classification par domaine d'applications des colorants naturels.

Les colorants naturels [43]		
Colorants	Exemple d'un colorant	Exemple d'application
Colorants acides (anioniques)	Safran	La soie, etc.
Colorants basiques (cationiques)	Curcuma	La laine, etc.
Colorants directs	Berbérine	Coton, etc.

Tableau 9: Classification par domaines d'applications les colorants synthétiques.

Les colorants synthétiques [43]		
Colorants	Exemple d'un colorant	Application
Colorants acides (anioniques)	Rouge Congo	La soie, nylon, la laine, etc.
Colorants de cuve	Indigo	La laine, le lin, etc.
Colorants réactifs	Jaune réactifs	Polyamide nylon, etc.
Colorants basiques	Bleu de méthylène	Nylon, la laine, etc.
Colorant au souffre	Noir de soufre	Fibres : fibre de coton, fibre de chanvre, etc.
Colorants dispersés	Orange	Nylon, fibre polyester, etc.
Colorants directs	Violet	Coton, lin, la laine, etc.

V.4. Impacts sur l'environnement :

Les colorants synthétiques présentent des avantages par rapport aux colorants naturels, mais leur utilisation entraîne des problèmes environnementaux et sanitaires en raison de leur faible biodégradation naturelle. Cependant, il existe plusieurs colorants synthétiques qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, comme les composés d'imine **[44].**

Dans le secteur du textile, les colorants utilisés dans les rejets d'eaux usées peuvent avoir un effet néfaste sur les plantes et les animaux, ainsi que sur les différents micro-organismes qui vivent dans ces eaux **[45].**

V.5. Colorants utilisés dans la présente étude :

Dans notre étude, nous avons employé deux colorants utilisés comme des polluants (des adsorbats) chargés de manière différente : le bleu de méthylène cationique, également connu sous le nom de BM, et l'autre colorant, l'acide bleu 113 anionique, également connu sous le nom d'AB113 ou bleu d'erionyl.

1) Bleu de méthylène (BM) :

- Définition :

En 1876, le chimiste allemand Heinrich Caro chez BASF a créé pour la première fois le bleu de méthylène (BM+), une phénothiazine substituée **[46].**

Le colorant bleu de méthylène est un colorant organique basique, hétérocyclique aromatique et cationique qui possède l'indice de couleur CI 52015, c'est le colorant le plus fréquemment utilisé pour teindre le coton, le bois et la soie **[47].** Il est soluble dans l'eau, cette solubilité permet de créer une solution stable dans l'eau à une température ambiante **[48].**

- Structure de bleu de méthylène **:**

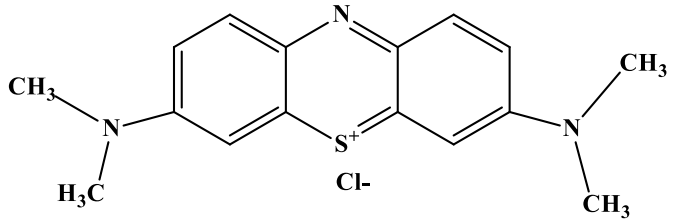


Figure I. 11 : Structure du colorant bleu de méthylène BM

Figure I. 12 : Colorant bleu de méthylène BM [C]=20ppm

- Propriétés physico-chimiques **:[48]**

Tableau 10 : les propriétés physico-chimiques du colorant BM.

Les propriétés physico-chimique	**Colorant bleu de méthylène**
• Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
• Le nom (IUPAC)	Chlorure [3,7-bis (diméthylamino) phénothiazine tétra méthyl thionine]
• Solubilité	50 $g.L^{-1}$ à T=20° C
• Masse molaire	319.85 $g.mol^{-1}$
• Longueur d'onde max	612nm (faible) 666nm (intense)
• Apparence	Cristaux bleus foncés

2) Acide bleu 113 (AB113) **:**

- Définition **:**

L'acide bleu 113, également appelé bleu d'erionyl, est un colorant anionique présent sous forme de poudre mauve foncé (presque noir). Il fait partie de la catégorie des colorants azoïques (en raison de son groupe chromophore (N=N)), et il est soluble dans l'eau et dans les solvants organiques tels que l'éthanol, et l'acétone et insoluble dans les autres solvants organiques. La

présence de groupes réactifs dans l'acide bleu 113 permet de créer des liaisons covalentes avec les fibres textiles **[35].**

- Structure de colorant Acide bleu AB113 :

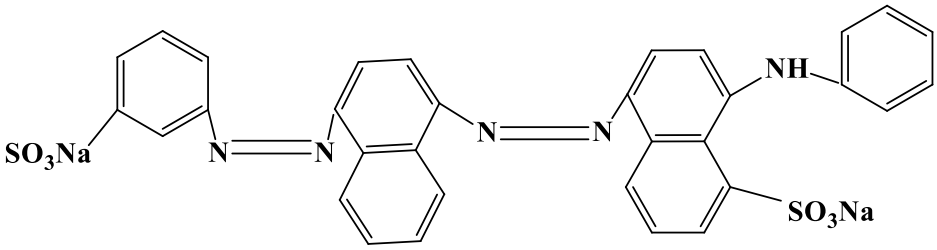


Figure I. 13 : Structure de l'acide bleu 113 (AB113)

Figure I. 14 : Colorant acide bleu 113 AB113 [C]=50ppm

- Propriétés physico-chimiques de l'acide bleu 113 **:**

Tableau 11 : Propriétés physico-chimiques du colorant AB113.

Les propriétés physico-chimiques	**Colorant Acide bleu 113**
• Formule brute	$C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$
• Nom (IUPAC)	Disodium, 8-anilino-5-[(4-[(3-sulfonatophenyl) diazenyl] naphtalen-1-yl] diazenyl] naphthalene-1-sulfonate
• Solubilité	Meilleure solubilité dans éthanol 40 $g.L^{-1}$, soluble dans l'eau
• Masse molaire	618,64 $g.mol^{-1}$
• Longueurs d'onde max	565 nm
• Apparence	Poudre mauve foncé

VI. Théorie de l'adsorption

VI.1. Définition :

L'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide→adsorbat/adsorbant), (gaz-liquide), (liquide-solide), est appelés « Adsorption » **[6]**.

L'adsorption est une opération physique ou chimique, qui se produit avec une rapidité considérable. Elle concerne toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou non, ainsi que toutes les surfaces solides. L'adsorption est couramment employée dans divers secteurs tels que les secteurs du pétrole, de la pétrochimie et de la chimie, ainsi que dans les domaines de l'environnement et de la pharmaceutique. L'adsorption demeure une méthode efficace pour éliminer les substances organiques toxiques telles que les colorants des eaux usées, Pour traiter les eaux usées, l'adsorption implique l'extraction de l'eau et des polluants résiduaires solubles en exploitant les caractéristiques absorbantes des matériaux argileux (comme la bentonite) ou d'autres matériaux tels que les charbons actifs, etc **[18].**

Cependant la substance qui joue le rôle d'un d'adsorbant pour l'élimination de ce genre de polluants doit présenter certaines conditions tels que : insolubilité, surface spécifique, nature (l'origine d'adsorbant), et l'activité (l'activation d'adsorbant).

VI.2. Types d'adsorption

La présence d'une molécule ou d'un atome près d'une surface peut entraîner une attraction qui peut entraîner la formation d'une liaison par deux moyens, soit physiques, soit chimiques :

1) Adsorption physique :

L'adsorption physique ou la physisorption se distingue par de faibles forces d'interaction, tandis que la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant est de type Van Der Waals ou pont hydrogène. La physisorption est un processus qui nécessite seulement environ 10 Kcal par mole d'énergie (est faible), il est réversible et favorisé par la baisse de température **[49].**

La physisorption se produit dans une ou plusieurs couches superposées, et la cinétique d'adsorption est rapide.

2) Adsorption chimique :

L'adsorption chimique se distingue par des liaisons adsorbat/adsorbant d'une forte intensité spécifique. En effet, ces liaisons sont de nature covalente (forte) ou ionique, présentant des similarités avec les liens chimiques.

D'habitude, l'adsorption chimique requiert une énergie importante, allant de [10 à 100] Kcal par mol, ainsi qu'une température élevée varie entre [160 à 300]°C, ce qui favorise une

adsorption irréversible **[49].** Elle se fait souvent en monocouche, et la cinétique d'adsorption chimique et très lente**.**

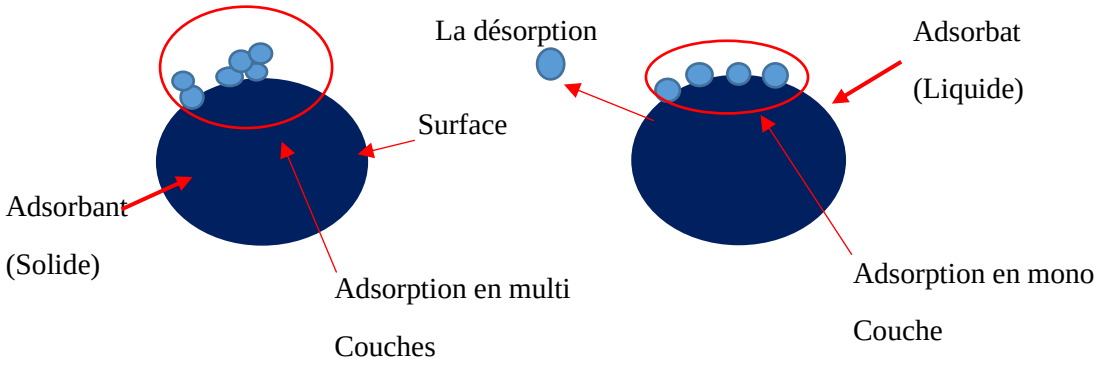


Figure I. 15 *:* Adsorption en mono et multicouches

Tableau 12 : Différence entre l'adsorption physique et chimique.

• **Paramètres caractéristiques**	• **Adsorption physique**	• **Adsorption chimique**
Type de liaison	Liaison faible de type van der Waal	Liaison forte covalente ou ionique
Nature d'adsorption	Réversible	Irréversible
Etat de surface	Formation d'une monocouche	Formation de multicouche
La désorption	Facile	Difficile
Température	Faible	Elevée
L'effet de chaleur	Endothermique	Exothermique
La cinétique d'adsorption	Très rapide	Très lente
Energie d'adsorption	Faible 10Kcal.mol^{-1}	Elevée [10-100] Kcal.mol^{-1}

VI.3. Mécanisme d'adsorption

Différents mécanismes permettent l'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide.

On peut mentionner parmi ces mécanismes (Adamson et Bowden, 1978): Par exemple, l'adsorption par échange d'ions.

L'adsorption se déroule généralement en quatre étapes principales :

- Diffusion externe : L'adsorbant se diffuse de la phase liquide externe vers celle située à proximité de la surface de l'adsorbant. Une étape très rapide**.**
- Diffusion interne : La matière se disperse en dehors des grains (le soluté se déplace à travers le film liquide vers la surface des grains).

- La troisième étape est diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant (vers les sites actifs) est effectuée en suivant deux voies, comme illustré dans la **Figure I.16**. (2) à l'état adsorbé, par diffusion à la surface, et (3) à l'état libre, par diffusion dans les pores. Elle est une étape très lente.
- La quatrième étape est effectuée une adsorption en contact avec les sites actifs **[50].**

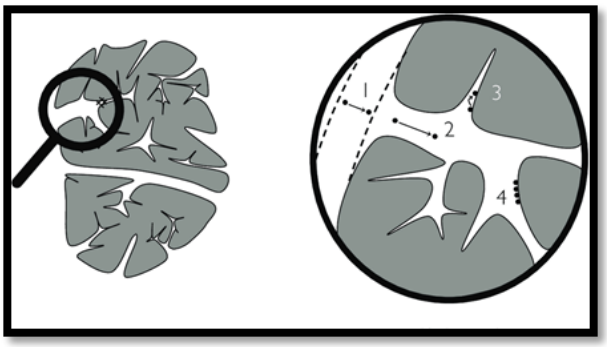


Figure I. 16 : Mécanisme d'adsorption

VI.4. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est influencée par l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que par la configuration du système. Les deux éléments clés d'évaluation d'une unité d'opération de processus sont le mécanisme et le taux de rétention, qui déterminent le temps de séjour nécessaire pour effectuer la réaction d'adsorption.

La capacité de fixation q_t en fonction du temps est déterminée pour étudier la cinétique d'adsorption de l'adsorbat, ce qui peut être énuméré à partir de l'analyse cinétique. La fixation est presque parfaite après un certain temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. On obtient la constante de vitesse en utilisant des modèles mathématiques **[18].**

Différents modèles ont été créés pour étudier le processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide. Parmi ces modèles, on peut citer certains :

i. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

On utilise fréquemment le modèle cinétique du pseudo-premier ordre dans les études d'adsorption. L'un des modèles empiriques couramment employés pour l'adsorption est le modèle du pseudo-premier ordre, surtout pendant les premières périodes de la cinétique d'adsorption. Il joue un rôle crucial dans l'évaluation du taux d'adsorption initial et de la constante de vitesse d'un processus de capture **[51].** En 1889, Lagergren a présenté ce modèle en supposant que la vitesse d'adsorption à un instant t est liée à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t. la forme linéaire du pseudo du premier ordre est :

$$\ln(q_t - q_e) = \ln(q_e) - k_1 t$$ Équation 1

q_e : la quantité retenue du colorant à l'équilibre en $mg.g^{-1}$.

q_t : la quantité retenue du colorant aux temps en $mg.g^{-1}$.

k_1 : La constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de premier ordre en min^{-1}.

ii. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

HO et McKay ont proposé ce modèle. La réaction de fixation des adsorbats sur l'adsorbant est décrite à l'aide de l'équation du pseudo du deuxième ordre. Le modèle de pseudo-second ordre offre la possibilité de Le déplacement du soluté de la couche limite vers la surface absorbante **[52]**, l'équation est sous la forme suivante :

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

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo du deuxième ordre en $g.mol^{-1}.min^{-1}$.

t : le temps en min.

q_e**:** quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant en $mg.g^{-1}$.

iii. Modèle cinétique de diffusion intra particulaire :

La diffusion au sein des particules est souvent l'étape critique dans de nombreux processus d'adsorption. On peut mettre en évidence la possibilité de diffusion intra-particulaire en utilisant le modèle qui repose sur la théorie de Weber et Morris **[53].**

$$q_t = k_{id} \times \sqrt{t} + C$$ Équation 3

k_{id}**:** constant de vitesse de diffusion intra particulaire en $mg.g^{-1}.min^{-1/2}$.

C : constante en $mg.g^{-1}$.

VI.5. Quantité d'adsorption

Lorsqu'il y a une adsorption, la quantité de l'adsorbat qui a été fixée sur la surface de l'adsorbant est appelée la quantité retenue, noté par (**q**). Sa valeur exprimée en $mg.g^{-1}$, et le calcul de cette valeur est effectué en utilisant la relation suivante :

1) Calcule de la quantité adsorbée :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$ Équation 4

q_e : quantité de l'adsorbat fixé à la surface par unité de masse de l'adsorbant.

$\mathbf{C_0}$ **:** concentration initiale en mg.L^{-1}.

$\mathbf{C_e}$ **:** concentration à l'équilibre en mg. L^{-1}.

V : volume de l'adsorbat en L.

m : la masse de l'adsorbant en g.

2) Calcule de taux d'adsorption **:**

$$\mathbf{R}\ (\%) = \left(\frac{\mathbf{C_0} - \mathbf{C_t}}{\mathbf{C_0}}\right) \times \mathbf{100} \qquad \text{Équation 5}$$

R : le taux de fixation d'adsorption du l'adsorbat sur l'adsorbant en %.

$\mathbf{C_0}$: concentration initiale du l'adsorbat.

$\mathbf{C_t}$: concentration de l'adsorbat après adsorption à l'instant t.

VI.6. Thermodynamique d'adsorption

La nature de l'adsorption peut être physique ou chimique, ce qui signifie que la réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat peut être exothermique ou endothermique. Donc la simulation thermodynamique illustre la possibilité et la nature naturelle du processus d'adsorption. On peut estimer des paramètres tels que l'énergie libre ΔG°, la variation d'enthalpie ΔH° et la variation d'entropie ΔS° en utilisant les constantes d'équilibre à diverses températures différentes **[3]**.

D'où, la variation d'enthalpie ΔH° permet de distinguer entre à chimisorption et la physisorption. Elle est donnée par le relation suivante :

$$\ln \mathbf{k_{id}} = \frac{\Delta \mathbf{S}^{\circ}}{\mathbf{R}} - \frac{\Delta \mathbf{H}^{\circ}}{\mathbf{RT}} \qquad \text{Équation 6}$$

$$\mathbf{k_{id}} = \frac{\mathbf{q_e}}{\mathbf{C_e}} \qquad \text{Équation 7}$$

$\mathbf{k_{id}}$: constante de distribution en $L.g^{-1}$.

$\Delta \mathbf{H}^{\circ}$: variation de l'enthalpie en KJ. mol^{-1}.

$\Delta \mathbf{S}^{\circ}$: Variation de l'entropie en $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

T : Température en kelvin (K).

R : constante des gaz parfait = 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ **.**

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

I. Introduction :

Ce chapitre décrit la synthèse des différents composites et leur application à l'adsorption du colorant bleu de méthylène. Une partie est dédiée aux techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation des matériaux préparés.

Partie A : Synthèse des composites Bentonite activée/ κappa-Carraghénane, acrylamide :

Le mode opératoire pour la préparation des quatre composites est le suivant :

A l'exemple du rapport C_2 nous avons procédé à la dissolution d'une masse de 1g de κ-C dans 25 mL d'eau distillée, dans un erlenmeyer rodé chauffé dans un bain thermostaté à 65° C. Ensuite, nous avons ajouté 3 mL d'une solution préalablement préparée contenons 100 mg de PSA. Cette étape consiste à préparer des radicaux susceptibles d'amorcer la réaction de la polymérisation radicalaire de l'acrylamide.

Par ailleurs, une masse de 1g de la BNA est dispersée dans 12 mL d'eau distillée.

Dans un autre bécher, une masse de 0.5g d'acrylamide est dissoute dans 5 mL d'eau distillée.

La dispersion de la BNA et la solution d'acrylamide sont ajoutées dans l'erlen contenons la solution de κ-C, le mélange est porté au reflux pendant 1h.

Après 24h le contenu de l'erlenmeyer est précité dans 200mL d'éthanol absolu. Par la suite nous avons procédé à la centrifugation pendant 20min avec une vitesse de 4000 tr/min pour la séparation d'un solide séché à l'étuve (T= 75° C) pendant 24h.

Après séchage, un lavage du solide obtenu à l'eau chaude est réalisé pour éliminer la masse du κ-C qui n'a pas réagi avec le mélange BNA/AM. Après séparation par centrifugation, nous avons séché le solide une dernière fois à l'étuve (T=75 ° C) pendant 24h.

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des composites préparés

Rapport	Symbole	Masse de la bentonite activée (g)	Masse du κ-Carraghénane (g)	Masse de l'acrylamide (g)
C_1	(BNA/κ-C/AM) (1/0.5/0.5)	1	0.5	0.5
C_2	(BNA/κ-C/AM) (1/1/0.5)	1	1	0.5
C_3	(BNA/κ-C/AM) (1/0.5/1)	1	0.5	1
C_4	(BNA/κ-C/AM) (1/1/1)	1	1	1

Remarque :

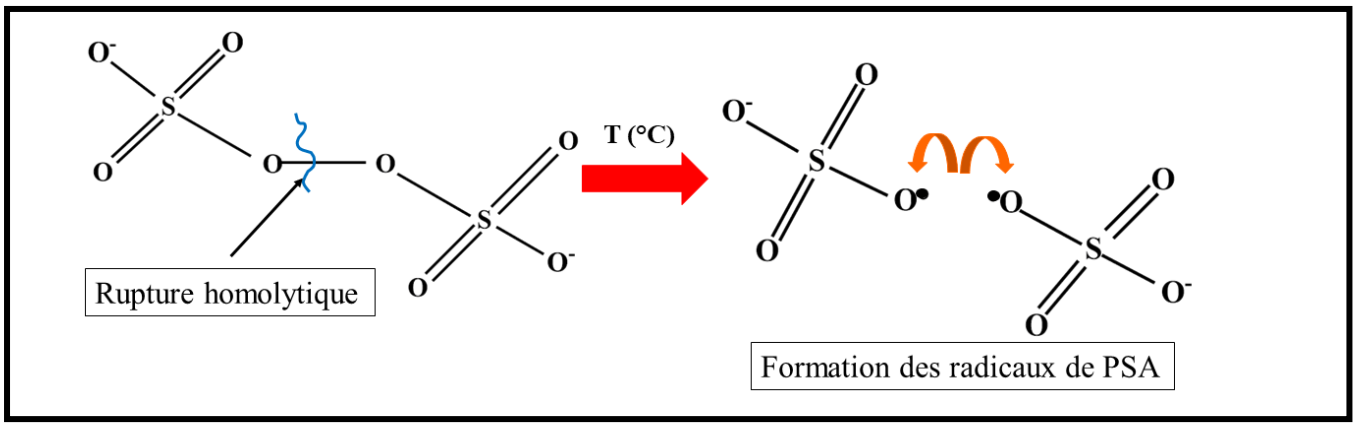
- Une même masse de **0.1g** de l'amorceur PSA est utilisée pour la préparation de tous les composites.
- Les composites préparés ont été stocké dans des flacons hermétique, pour les caractérisé par la suite.

1. Mécanisme réactionnel de la synthèse des composites :

Le processus de synthèse de ce composite a été réalisé par polymérisation radicalaire en présence d'un amorceur, le persulfate d'ammonium (PSA). Le mécanisme est détaillé dans les étapes suivantes :

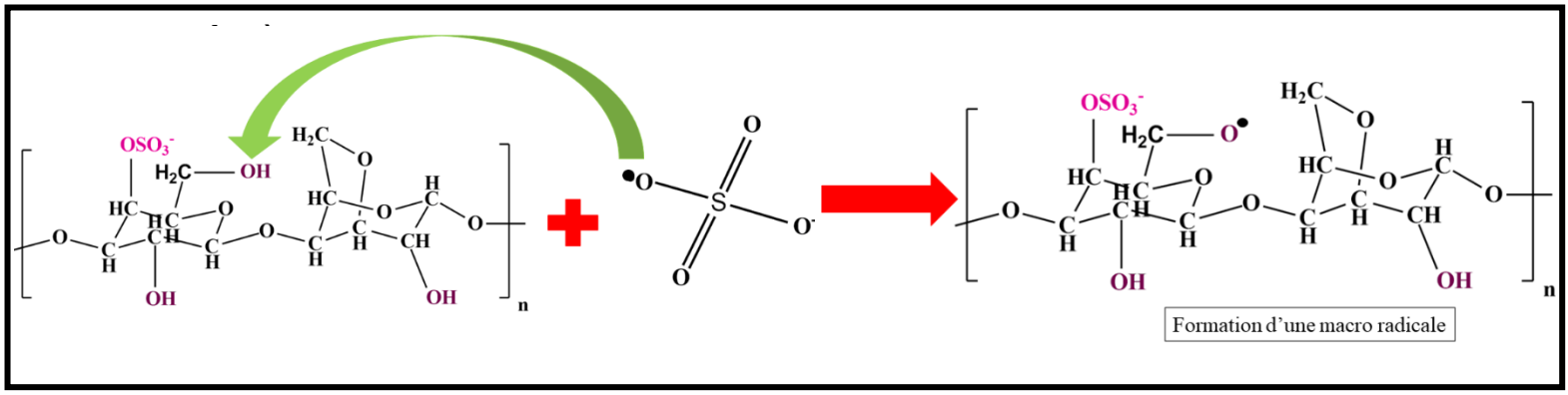
- **1ère étape : Initiation**

La formation d'un premier radical par la décomposition de l'amorceur sous l'effet de la température T (° C).



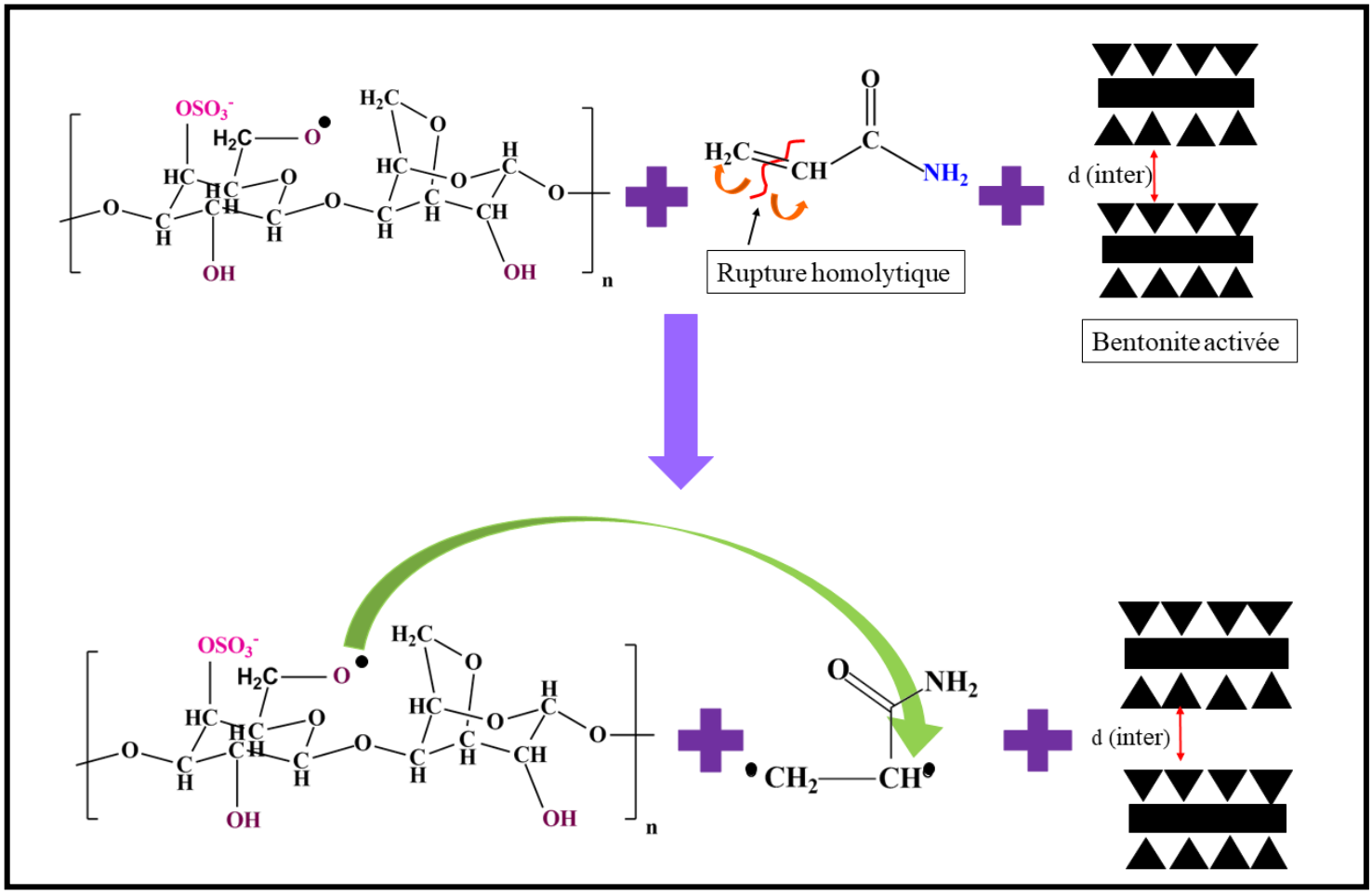
- **2ème étape : Amorçage**

L'activation du monomère, le κ-Carraghénane par le radical PSA crée dans la première étape. L'activation consiste à former une macro radicale par réaction sur les groupes hydroxyle du



- **3ème étape : Propagation**

Propagation du centre actif (macro radical) à d'autres monomères acrylamide désactivés.



- **4ème étape : Terminaison**

C'est la réaction entre une chaine portant un monomère activé avec une autre espèce activée. Cette méthode de terminaison appelée par couplage désactive la propagation des chaines et la réaction de polymérisation s'arrête.

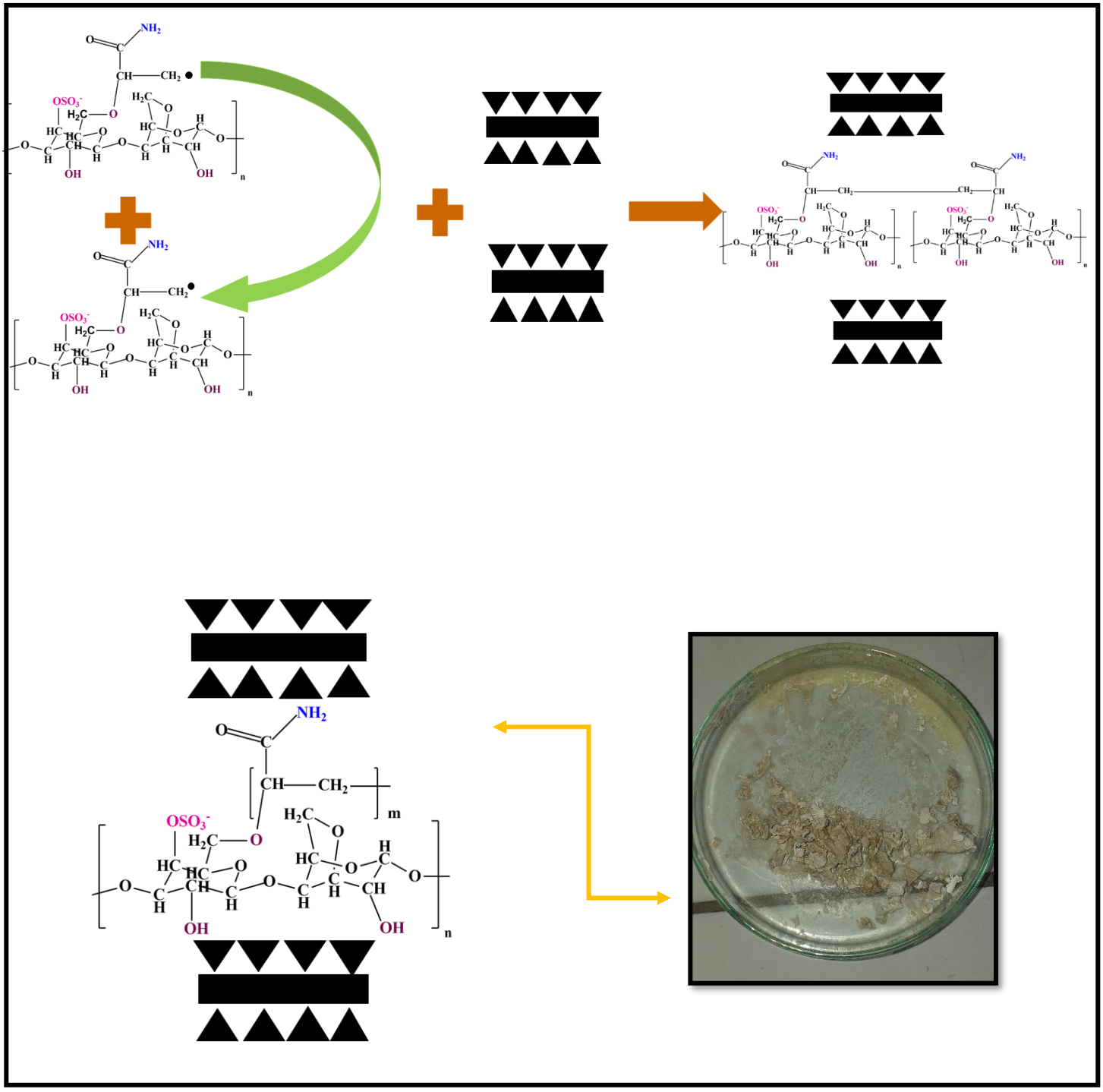


Figure II. 1 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire au sein du composite (BNA/κ-C/AM)

Figure II. 2: Quelques étapes de la synthèse du composite (BNA/κ-C/AM)

Partie B : Procédé expérimentale :

1. **Préparation des solutions colorées** :

Pour analyser les divers effets et identifier les conditions optimales pour une adsorption optimale, des solutions de colorant BM ont été préparées en diluant la solution mère de 1g. L^{-1} préalablement préparée. Nous avons préparé la solution de concentration de 1g. L^{-1} dissolvant 250 mg de colorant dans 250 mL d'eau distillée.

2. **Protocole de la rétention des colorants** :

Afin d'évaluer la quantité de colorant conservée au fil du temps, il est nécessaire de doser la solution à l'aide de la spectrophotométrie visible après avoir été interactionnée avec les différents adsorbants. Ainsi, on centrifuge le mélange adsorbant/solution de colorant à une vitesse de 4000 tr/min pendant une durée de 10 minutes. La longueur d'onde d'adsorption maximale est utilisée pour mesurer le surnageant et son absorbance.

Partie C : Etude l'influence des paramètres sur l'adsorption :

1. **pH de point isoélectrique** ($\mathbf{pH_z}$) :

Il est possible d'évaluer les charges reçues par la surface des adsorbants pour prédire la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat à différents pH. Pour cette étude, le pH des solutions de chlorure de potassium (concentration, volume) (0.1 M, 100 mL) a été ajusté de [1-6] (milieu acide) et de [8-12] (milieu basique) en ajoutant des solutions de HCl (0.1 M) ou (0.1 M) de NaOH. Ces solutions ont ensuite été mélangées avec 25mg d'adsorbants (BNA/κ-C/AM) pendant une agitation de 24 heures. Le pH final a été mesuré et la courbe pH= f ($pH_f - pH_i$) est présentée dans le **chapitre III**.

2. **Cinétique d'adsorption du colorant BM** :

Le délai de contact requis pour l'équilibre entre le colorant bleu de méthylène et les différents adsorbants a été calculé en fonction des conditions opératoires disponibles : La solution de colorant BM de 40 mL, à une concentration de 20 ppm, est placée en contact avec 25 mg d'adsorbant pendant 5 minutes, 10 minutes, 15 minutes, 20 minutes, 30 minutes, 45 minutes, 60 minutes, 120 minutes, 180 minutes, 240 minutes à une température de 20° C.

3. **L'effet de la masse sur l'adsorption du colorant BM** :

La capacité d'adsorption a été analysée en utilisant une solution de colorant de 40 mL avec une concentration de 20ppm en contact avec différentes masses d'adsorbant telles que 10mg, 15mg, 25mg, 50mg, 70mg, 90mg pendant une période d'agitation de 3 heures.

4. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant :

La température joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption. En analysant l'impact de la température sur la capacité d'adsorption, nous pouvons évaluer les températures d'adsorption. L'isotherme d'adsorption du colorant sur l'adsorbat a été analysée à des températures de 293.15 K, 303.15 K, 308.15 K, 314.15 K et 323.15 K, en prenant en compte des solutions colorées de 40 mL et à une concentration de 20 ppm. La dose d'adsorbant a été fixée à 25 mg. On a calculé les grandeurs, l'énergie libre, l'entropie et la chaleur d'adsorption.

Partie D : Techniques de caractérisations :

I. Introduction :

Différentes méthodes ont été employées dans cette étude afin d'évaluer les caractéristiques physico-chimiques de nos composites, à savoir :

- L'analyse UV-Visible (UV-VIS) : L'appareil Optizen V 1412 est utilisé.
- L'utilisation de l'instrument TA SDT Q600 pour l'analyse thermogravimétrique (ATG) : permet de surveiller le comportement thermique du composite.
- L'utilisation de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : le spectromètre FTIR de la série Agilent Technologies cary 600 permet de repérer les groupements structuraux présents.
- La diffraction des rayons X (DRX) : Model Le Rigaku Annexe 4 utilise pour évaluer la minéralogie des composites.

II. La spectrophotométrie ultraviolet visible UV-Visible :

De nombreux avantages sont offerts par la spectrophotométrie UV-Vis pour analyser les structures électroniques des molécules insaturées. L'absorption lumineuse se produit lorsque les photons de la source lumineuse interagissent avec les ions ou les molécules de l'échantillon. En absorbant une onde lumineuse monochromatique de longueur d'onde comprise entre [400-800] nm, un électron d'une molécule passe d'un état fondamental à un état excité à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. Les groupes chromophores présents dans la structure d'une espèce chimique sont responsables de la coloration, car ils absorbent la longueur d'onde lumineuse dans le domaine visible. La couleur absorbée par la couleur complémentaire (la couleur visuelle) est détectée à l'aide d'un cercle chromatique. **Figure II.3**. L'UV-vis est utilisé dans divers domaines **[54].**

II.1. La loi de BEER Lambert :

La spectroscopie UV-Vis est une méthode de mesurage quantitatif car elle respecte la loi de BEER-Lambert **[Equation 8]**.

$$A = L.C.\mathcal{E}$$ Équation 8

$$A = \log(T) = \log(\frac{I_0}{I})$$ Équation 9

A : Absorbance (sans unité), dépend de la concentration.

L : La largeur de la cuve en cm [L =1cm].

C : Concentration molaire de la solution en mol.L^{-1}.

$\mathcal{E}$: Coefficient d'extinction molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

T : Transmittance exprimé en pourcentage (%).

$\mathbf{I_0}$: L'intensité de la lumière incidente.

I : L'intensité transmise par la cuve.

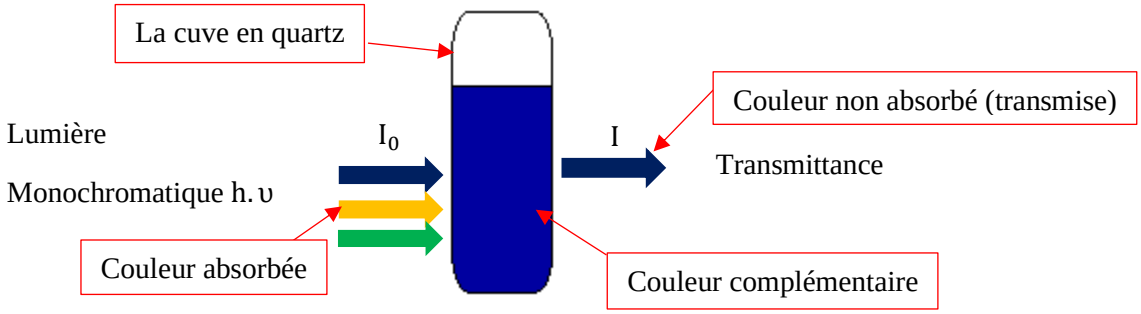


Figure II. 3: Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

III. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La technique de l'analyse thermogravimétrique permet de mesurer la diminution de masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement. Cela lui donne la possibilité de surveiller les réactions chimiques qui pourraient se produire au sein de la substance. Dans notre recherche, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques en utilisant un appareil analyseur thermogravimétrique de type TA. Le traitement thermique effectué sur l'échantillon varie de 50° C à 800° C, avec une vitesse constante programmée à 10° C par minute. Le débit d'azote est de 100 mL par minute.

IV. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

L'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons est mesurée par la spectrométrie infrarouge. Les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques sont à l'origine de l'adsorption de la matière. Selon la longueur d'onde des radiations émises par la source, l'adsorption de l'échantillon varie, ce qui est illustré par le spectre infrarouge obtenu avec le

spectromètre. Le rapport des intensités transmises est représenté par l'ordonnée du graphe en (%), tandis que le nombre d'onde en abscisse est exprimé en (cm^{-1}) **[55].**

V. Diffraction des rayons X (DRX) :

En utilisant la diffraction des rayons X, pour obtenir des informations sur la structure cristalline, la taille des domaines cristallins et le taux de cristallinité par polymère. Les rayons X diffractent lorsque ceux-ci pénètrent dans la matière cristalline et interagissent avec les atomes de l'échantillon, comme illustré dans la **Figure II.4**. Les phases sont principalement identifiées par diffraction sur poudres. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative, car elle respecte la loi de BRAGG **[Equation 10]** pour les échantillons contenant des cristaux. Il s'agit d'une méthode basée sur les réactions de la structure cristalline d'un échantillon à des radiations de courte longueur**[56]**.

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta$$ **Équation 10**

n : nombre réflexion (nombre entier).

d: distance interatomique en A°.

λ: longueur d'onde en A°.

θ: demi angle de déviation entre le faisceau incident et direction du détecteur exprimé en degré (°).

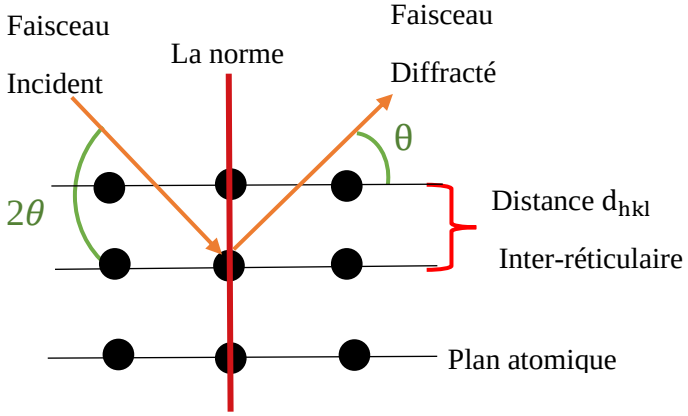


Figure II. 4 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous nous somme focaliser sur les caractérisations du composite (bentonite activée/acrylamid/kappa-Carraghénane), leur application à l'adsorption de deux colorants, le bleu de méthylène et l'acide bleu 113, ainsi que sur l'étude de l'impact des différents paramètres sur leur adsorption a été étudier.

II. Caractérisation du matériau :

II.1. La diffraction des rayons X (DRX) :

Dans notre étude, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour évaluer la distance interfoliaire entre les couches cristallines de la bentonite en utilisant la loi de BRAGG **$n.\lambda=2.d.\sin\theta$ [Equation 10]** représentée par (d_{hkl}). Elle offre la possibilité d'examiner la nature de nos systèmes, selon qu'ils soient en structures exfoliées ou intercalées formant des nanocomposites, ou simplement formant des microcomposites, où les polymères sont situés seulement à la surface de la structure de l'argile **[57].**

- **Bentonite :**

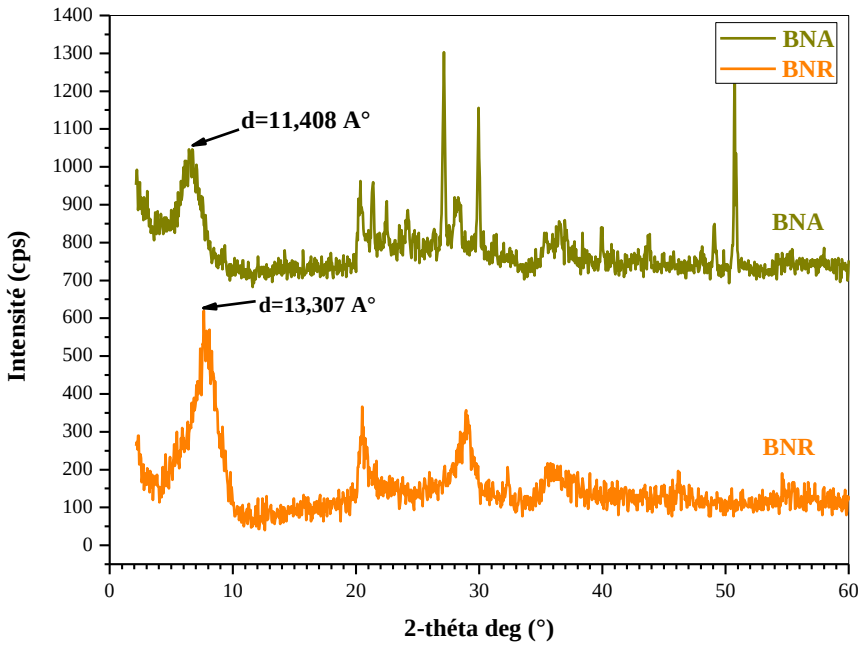


Figure III. 1 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de la de la bentonite brute et activée

Le pic de la BNR se situe autour de 2θ = 7.740 °, d_{hkl}=13.307 A° ce qui correspond à l'espacement entre les couches de la bentonite. Ce pic représente celui de la phase de la montmorillonite **[58] .**En ce qui concerne Le diffractogramme de BNA, on observe une diminution de l'intensité du pic avec des valeurs plus faible des angles de diffraction de la montmorillonite. Le pic principal est représenté à angle de 2θ = 6.634°**, d_{hkl}=11.408 A°**. Le diffractogramme de BNA **Figure III.1** montre clairement que l'activation de la bentonite brute par le chlorure de sodium a un impact sur l'intensité du pic de BNR, ce qui est visible sur le diffractogramme de BNA (une diminution de l'espace interfoliaire vers d_{hkl} =11,40 A°).

- **Les composites :**

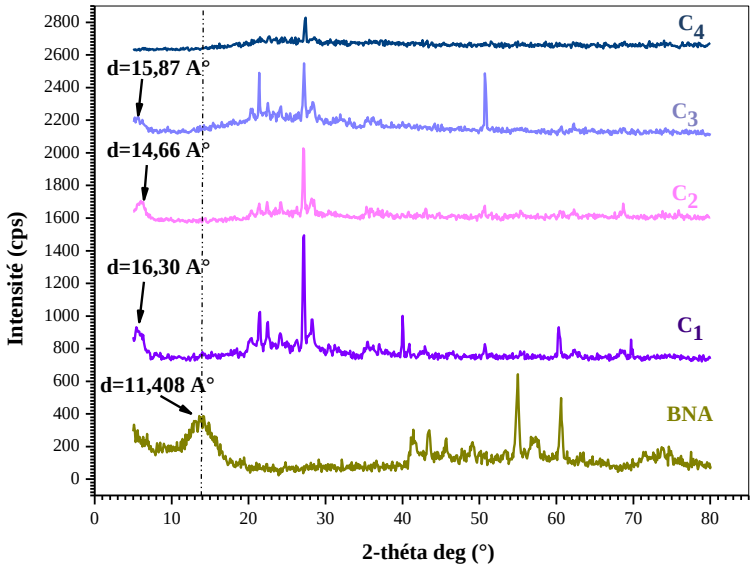


Figure III. 2 : Les diffractogrammes de diffractions des rayons X de BNA, et des composites

D'après la théorie, les couches de l'argile devraient :

1. Exfoliation de couches de la bentonite : ce qui favorise la formation d'un nanocomposite.
2. L'intercalation de couches de la bentonite : ce qui favorise la création d'un nanocomposite.
3. Les couches maintient ces positions constantes (y'a pas l'exfoliation, ni l'intercalation des couches) : ce qui favorise la formation d'un microcomposite **[24].**

Le premier composite (C_1): BNA/κ-C/AM (1g/0.5g/0.5g)

Un pic à environ 2θ = 5.414° est représenté par une distance interfoliaire de d_{inter} = 16.30 A°, conformément à la loi de BRAGG. Le pic se déplace dans le sens des plus faibles angles et

vers des distances interfoliaires plus grandes en même temps. Cela confirme que l'intercalation des couches de BNA.

Le deuxième composite (C_2): **BNA/κ-C/AM (1g/1g/0.5g)**

Un pic est observé à 2θ = 6.02 °, ce qui correspond à une distance interfoliaire de d_{inter} = 14,66 A°. On voit bien que le pic est déplacé vers les valeurs les plus basses de l'angle de diffraction, Cela confirme que l'intercalation des couches de BNA.

Le troisième composite (C_3): **BNA/κ-C/AM (1g/0.5g/1g)**

On observe un pic de faible intensité vers 2θ = 5.56 °, ce qui correspond à une distance interfoliaire d_{inter}=15.87 A°. Ce composite C_3 met en évidence l'intercalation, mais avec une valeur de distance interfoliaire plus faible par rapport aux composites C_1 et C_2.

Le quatrième composite (C_4): **BNA/κ-C/AM (1g/1g/1g)**

Le pic représentant la montmorillonite sur le diffractogramme de la BNA observée à 2θ = 7.740° a complètement disparu dans ce rapport. Cela confirme que l'intercalation des couches de BNA.

Tableau 14: les distances interfoliaires de chaque composite, BNR, et BNA

	BNR	BNA	C_1	C_2	C_3	C_4
2θ deg (°)	7.740	6.634	5.414	6.02	5.560	/
θ deg (°)	3.87	3.317	2.707	3.01	2.78	/
d_{inter} (A°)	**13.307**	**11.408**	**16.30**	**14.66**	**15.87**	/
Type de composite	/	/	Nanocomposite intercalé	Nanocomposite intercalé	Nanocomposite intercalé	Nanocomposite exfolié

- **Conclusion :**

En utilisant la technique de diffraction des rayons X, nous avons pu identifier le type de composite lors de l'association du polymère et de la bentonite. Un matériau intercalé est un matériau où des molécules sont placées entre les feuillets de BNA, créant ainsi une structure multicouche bien organisée avec une alternance de couches de polymère et de couches de BNA Cela entraîne une distance du pic inférieure à celle bentonite brute. Un matériau en structure exfoliée est un matériau dans lequel les couches de bentonite BNA sont totalement éparpillée Cela crée une structure exfoliée, ce qui indique la disparition de la distance interfolaire. En revanche, il est possible que le polymère ne soit ni intercalé ni exfolié, ce qui entraîne une distance similaire à celle du phyllosilicate d'origine. Ainsi, la BNA est non-intercalée (les

couches de la BNA restent inchangeables) et le composite est considéré comme un microcomposite **[27].**

Après analyse des diffractogrammes on a conclu que :

- L'activation de la bentonite brute par NaCl affecte la distance interfoliaire de la bentonite activée ce qui est montré par la diminution de BNA.
- Les trois premiers composites **(C_1, C_2, C_3)** ont été observés comme étant intercalés (des nanocomposites), tandis que le quatrième composite est exfolié (nanocomposite).
- L'intensité des pics de la montmorillonite sur les diffractogramme, diminue avec l'augmentation de la proportion des κ-C, AM. Cela suggère que la taille des polymères a un impact sur la distance entre les couches cristallines dans la bentonite activée.

II.2. La spectrométrie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) :

- **Bentonite** :

Pour distinguer les structures chimiques de la bentonite activée et de la bentonite brute, une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée. Les spectres infrarouges sont présentés dans la **Figure III.3**.

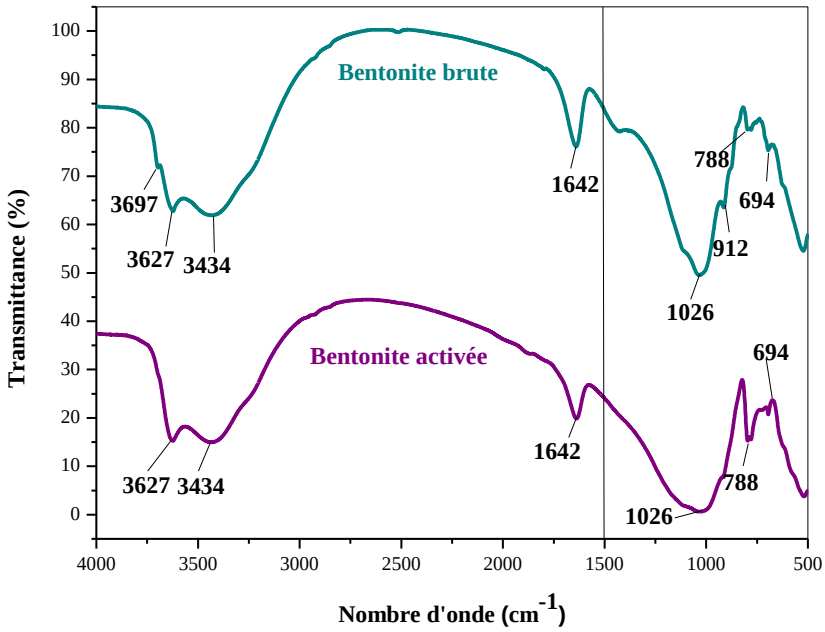


Figure III. 3 : Spectre infra rouge de la BNR et BNA

Les bandes caractéristiques sur le spectre de la bentonite brute sont identiques à celles de la bentonite activée, à l'exception des bandes à 3697 cm^{-1} et 912 cm^{-1}. Cela peut s'expliquer par

l'influence de l'activation de la BNR par NaCl sur les couches cristallines superposées. La bande à 912 cm^{-1} correspond à la présence de l'unité octaèdre M-OH-M qui caractérise les smectites octaédriques. (M peut être Al, Mg, Fe, etc.).

[3627-3434] cm^{-1}: une bande massive avec deux épaulements caractérisant la montmorillonite et correspondant aux vibrations d'élongations des groupes hydroxyles présent dans les couches d'octaèdres.

1642 cm^{-1}: correspond aux vibrations d'élongations des molécules d'eau H_2O adsorbées entre les feuillets de la bentonite.

1026 cm^{-1}: correspond aux vibrations de déformations de la liaison $(Si - O)$ (silicium naturel de la montmorillonite).

[788-694] cm^{-1} : correspond aux vibrations de déformations des liaisons présentes sur les molécules du ($Si - O - M$) (M = Mg, Al, Fe, etc.).

- **κappa-Carraghénane** :

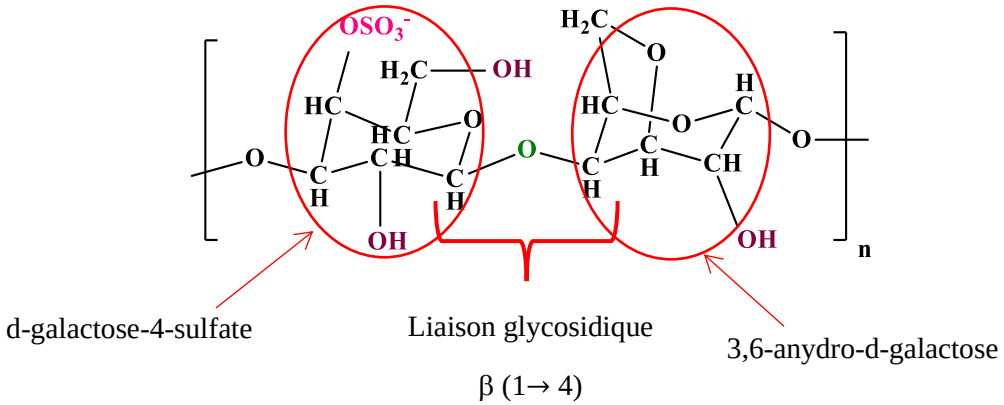


Figure III. 4 : Structure du polysaccharide κ-Carraghénane

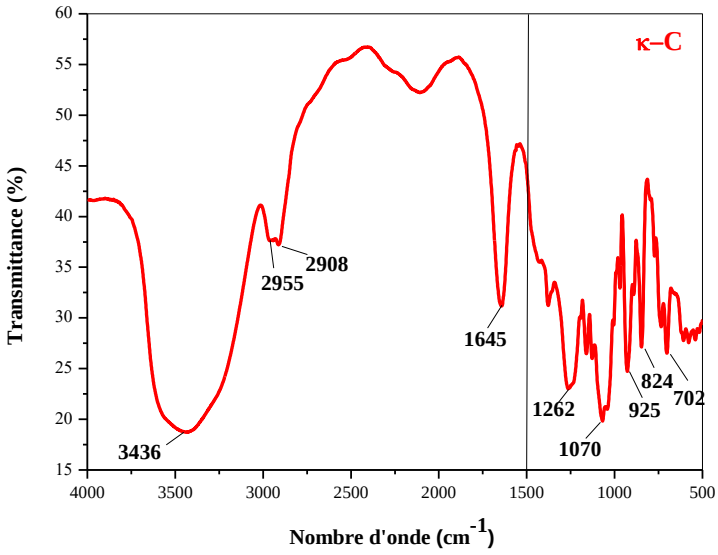


Figure III. 5 : Spectre infra rouge du polysaccharide κappa-Carraghénane

3436 cm^{-1}: une bande large correspond aux vibrations d'élongations des groupes hydroxyles OH liés.

[2955-2903] cm^{-1} : correspond aux vibrations d'élongations des liaisons de type C-H.

1645 cm^{-1} : correspond aux vibrations d'élongations des molécules d'eau adsorbées.

1262 cm^{-1} : correspond aux vibrations d'élongations des liaisons C-O.

1070 cm^{-1}: correspond aux déformations de CH_2 présent dans le 3,6-anydro-d-galactose.

925 cm^{-1}: correspond aux vibrations d'élongations de la liaison glycosidique (C-O-C) du peroxyde présent dans 3,6-anydro-d- galactose.

[702-824] cm^{-1} : correspond aux vibrations de déformations des liaisons présentes dans le groupe $(C-O-SO_3)$ de la partie d-galactose-4-sulfate du polysaccharide.

- **Polyacrylamide** :

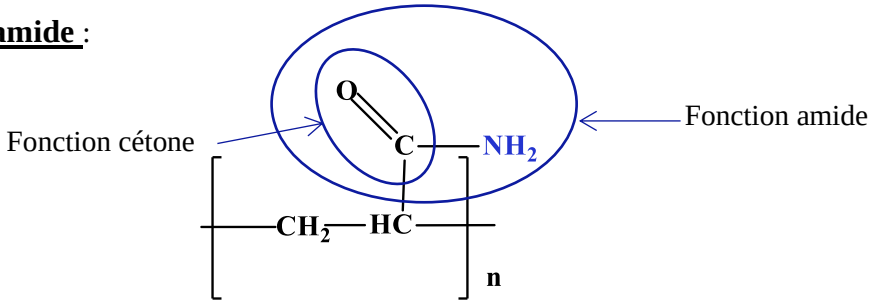


Figure III. 6 : Structure du polyacrylamide (PAM)

[3426-3199] cm^{-1}: correspond aux vibrations d'élongations des liaisons N-H.

2929 cm^{-1} : correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-H.

[1453-1412] cm^{-1} : correspond aux déformations des liaisons C-N.

1319 cm^{-1} : correspond aux déformations des groupements CH_2.

1655 cm^{-1}: correspond aux déformations du C=O.

1116 cm^{-1}: correspond aux déformations de C-C.

- **Les composites** :

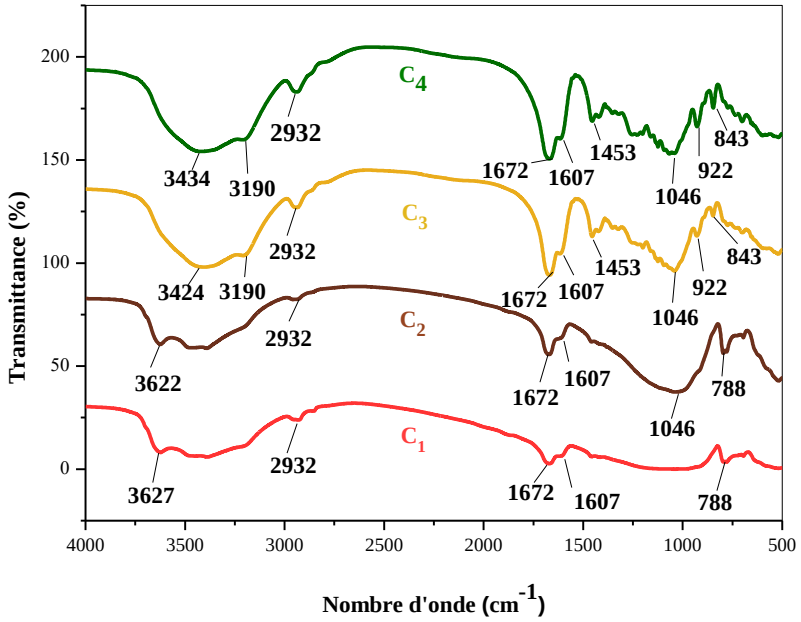


Figure III. 7 : Superposition des spectres infrarouge des composites préparés

Chaque composite est identifié par un spectre infrarouge afin d'observer la différence et la similarité des bandes, comme indiqué dans la **Figure III.7**.

On remarque la présence de bandes similaires sur les quatre spectres :

2932 cm^{-1} : correspond aux vibrations d'élongations de C-H présent dans le 3,6-anydro-d-galactose.

1672 cm^{-1}: correspond aux vibrations d'élongation du carbonyle C=O présent dans le polyacrylamide.

1607 cm^{-1} : correspond aux vibrations d'élongations des molécules d'eau H_2O adsorbées dans la entre les feuillets de l'argile sodique.

Pour les bandes qui sont différentes dans les quatre spectres, on remarque :

[3627-3622] cm^{-1}: les bandes présentes sur les spectres des deux composites C_1, C_2 respectivement, correspondent aux vibrations d'élongations des groupes hydroxyle OH de la couche octaédrique.

[3424-3434] cm^{-1} : les bandes présentes sur les spectres des deux composites C_3, et C_4, correspondent aux vibrations d'élongations des groupes hydroxyles OH liés dans le polysaccharide κappa-carraghénane.

3190 cm^{-1} : correspond aux vibrations d'élongations de la liaison N-H présente dans le polyacrylamide.

1453 cm^{-1}: correspond aux déformations de la liaison C-N présente dans le polyacrylamide.

1046 cm^{-1} : la bande présente sur les spectres des composites C_2,C_3 et C_4 correspond aux déformations du CH_2 présent dans le 3.6-anydro-d-galactose du kappa-carraghénane.

922 cm^{-1} : la bande présente sur le spectre des composites C_3, et C_4 est attribuée à la liaison glycosidique C-O-C du κappa-carraghénane.

843 cm^{-1}: la bande présente sur les spectres des composites C_3, et C_4 correspond au

$C-O-SO_3$ du d-galactose-4-sulfate.

[788] cm^{-1} : la bande présente dans les composites C_1, et C_2 correspond au

S_i-O-M (M= Al, Mg, Fe, etc.) de la BNA.

Tableau 15: Récapitulatif des bandes présentes dans les spectres des quatre composites (C_1, C_2, C_3, C_4)

C_1	C_2	C_3	C_4	Nature de la bande	Attribution de la bande
3627	3622	/	/	Vib. D'élongation	Groupe OH de la couche octaédrique
/	/	3424	3434	Vib. D'élongation	Groupe OH liés du kappa-C
2932	2932	2932	2932	Vib d'élongation	C-H (3,6-anydro-d-galactose)
1672	1672	1672	1672	Vib. D'élongation	C=O du polyacrylamide

1607	1607	1607	1607	Vib. D'élongation	Molécule H_2O adsorbée entre les couches de la BNA
/	/	3190	3190	Vib. D'élongation	Liaison N-H du polyacrylamide
/	/	1453	1453	Déformation	Liaison C-N du polyacrylamide
	1046	1046	1046	Déformation	CH_2 (3,6-anydro-d-galactose)
/	/	922	922	Déformation	C-O-C (liaison glycosidique)
/	/	843	843	Déformation	$C-O-SO_3$(d-galactose-4-sulfate)
788	788	/	/	Déformation	S_i-O-M (M : Al, Mg, Fe, etc.) de la BNA

- **Composite + BM** :

Selon la **Figure III.8** en comparant les spectres du composite C_2 en présence et en absence du BM, on retrouve les mêmes bandes caractéristiques. Ce résultat montre que la formation de liaisons entre le composite et les molécules du BM est peu probable. Une exception est faite pour la bande située à 3390 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des hydroxyles OH et du groupe NH. Cela signifie peut-être que les interactions entre le composite 2 avec les molécules de colorant BM sont faibles de types van der Waals.

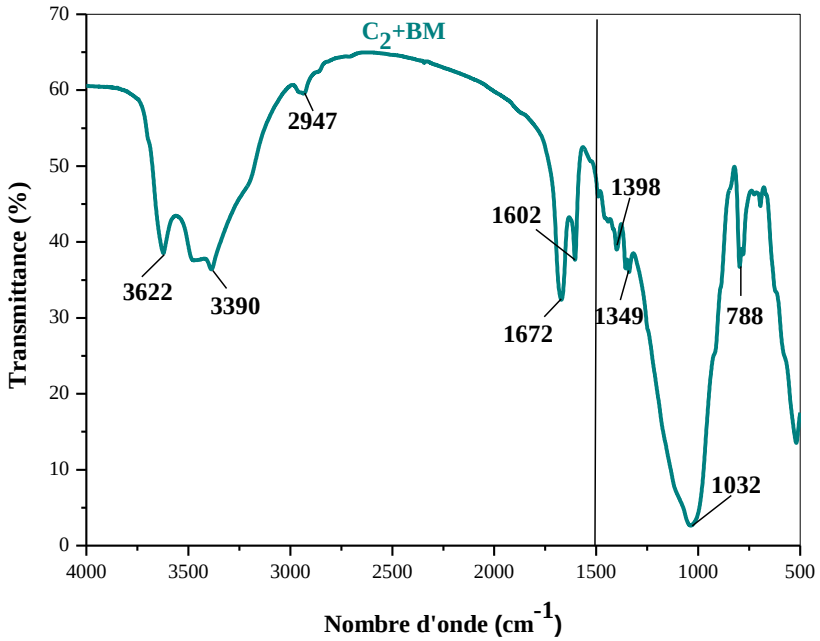


Figure III. 8: Spectre infra rouge du composite C_2 en présence du colorant BM

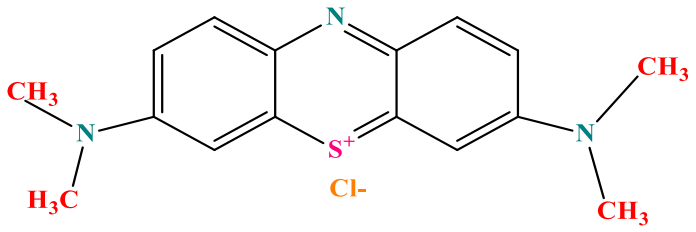


Figure III. 9 *:* Structure chimique du colorant bleu de méthylène

Tableau 16: Bandes caractéristiques du colorant bleu de méthylène

Les bandes caractéristiques du BM [48]	**Attribution des bandes [48]**
$3410cm^{-1}$	Vibration d'étirement NH
$2928cm^{-1}$	Etirement symétrique C-H
$1600cm^{-1}$	Etirement C=N de l'anneau central
$1482cm^{-1}$	Etirement C=C de l'anneau latéral
$1384cm^{-1}$	Etirement de l'anneau multiple
$1590cm^{-1}$	Vibration d'étirement du squelette benzénique
$1486cm^{-1}$ et $1389cm^{-1}$	Vibration d'étirement du C-N des amines aromatiques
$1320cm^{-1}$	Etirement de C-Ar-N
$1572cm^{-1}$	Bande d'étirement de C-N
$1240cm^{-1}$ et $1182\ cm^{-1}$	Etirement de $N-CH_3$
$1143cm^{-1}$	Vibration d'étirement de $N-CH_3$
$1140cm^{-1}$	Bande de flexion de N-H et C-H
$880cm^{-1}$	Absorption de la vibration de flexion dans le plan de C-H
$665cm^{-1}$	Vibration du squelette du C-S-C

On peut conclure alors de l'adsorption des molécules de colorant BM sur le composite C_2 est plus régie par des interactions de type électrostatique. Selon le mécanisme proposé, les molécules de colorant BM chargées positivement peuvent interagir de manière électrostatique avec les charges négatives portées par le groupe sulfate OSO_3^- présent sur le polysaccaride κ-C. comme il peut être interagir avec la surface de la bentonite activée, ainsi avec le polyacrylamide de manière électrostatique. La **Figure III.10** représente le mécanisme proposé sur les interactions possibles entre le composite C_2 et le molécule de colorant basique BM **[23]**.

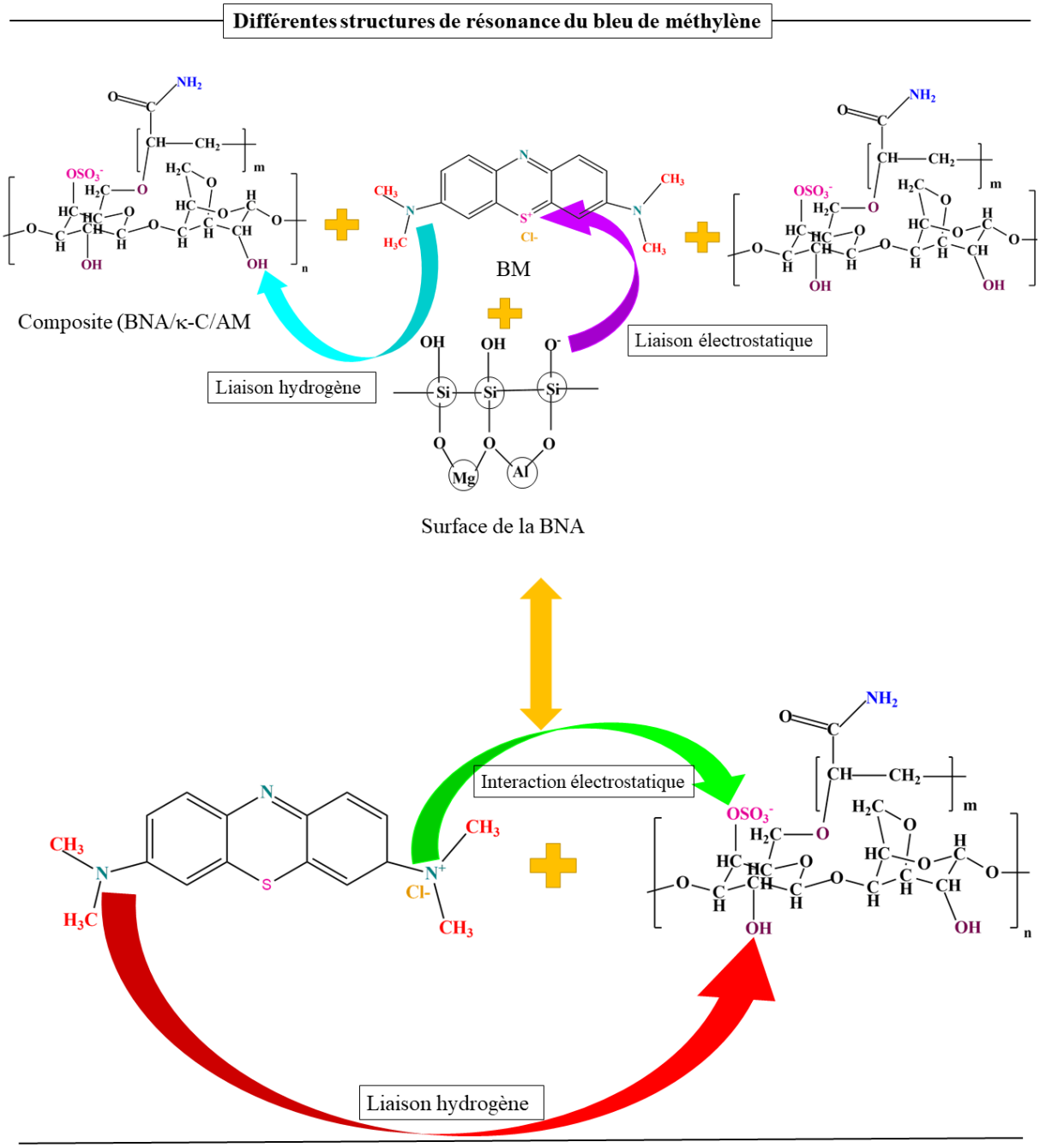


Figure III. 10 : Schéma proposé indiquant le mécanisme d'interaction possible entre le colorant BM et le composite C_2

II.3. pH du point isoélectrique (pH_z) :

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_Z. Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Le pH_Z est très important dans les phénomènes

d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les polymères de type électrolyte. Ainsi, pour déterminer le pH_Z, des essais de pH ont été réalisés par une méthode détaillée dans le **CHAPITRE II [59]** .

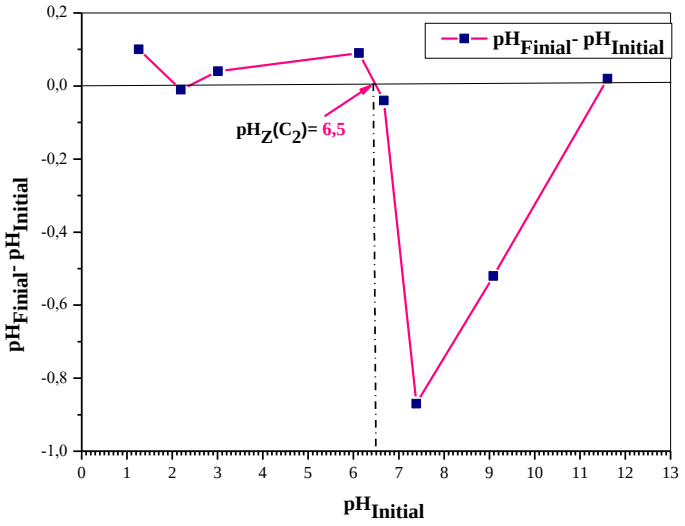


Figure III. 11 : Détermination du pH_z pour le composite (BNA/AM/κ-C)

$\mathbf{m_{C_2}}$ = 25mg, $[\mathbf{C}]_{\mathbf{HCl}}$ = 0.1M , $[\mathbf{C}]_{\mathbf{KCl}}$ = 0.1M, **Temps d'agitation** = 24h, **T**=20 °C

La **Figure III.11** montre la courbe représentant du la variation du pH en fonction du pH initial. La valeur du pH_Z de qui déduite de l'intersection de la courbe avec l'axe des y montre que la composite C_2 à un pH_Z de **6.5**.

Tableau 17: pH_Z du C_2 (BNA/κ-C/AM) (1g/1g/0.5g)

Adsorbant	**pH_i**	**pH_Z**
C_2 (BNA/κ-C/AM): 1g/0.5g/1g	6.12	**6.5**

- Si le $\mathbf{pH_i}$ est inférieure au $\mathbf{pH_Z}$ $(\mathbf{pH_i < pH_Z})$ **:** y'a un excès de protons (H^+) compétitifs en solution entraînera des sites actifs chargés positivement des groupes fonctionnels de surface des adsorbants **[17].**
- Si le $\mathbf{pH_i}$ est supérieure au $\mathbf{pH_Z}$ $(\mathbf{pH_i > pH_Z})$: La rétention croit rapidement ce qui peut s'expliquer par la diminution de nombre de protons (H^+) en solution et les sites d'adsorption deviennent de plus en plus chargés négativement **[17].**

II.4. L'analyse thermogravimétrique (ATG) :

La technique de l'analyse thermogravimétrique (TGA) revêt une importance capitale pour évaluer les la nature des composites (polymères/argile). Il s'agit donc de déterminer les quantités

de composés volatils adsorbés ou combinés dans la matière en fonction de la température. Les données thermiques liées aux pertes de masses fournissent des renseignements supplémentaires à ceux obtenus par ATD. Par cette technique, on peut avoir une idée sur la stabilité thermique des composites.

- **Bentonite :**

La **Figure III.12** ci-dessous montre deux pertes de masse, la première est à 50 - 380 °C (5.939 % perte de masse), la deuxième est à 380-780 °C (4.599 % perte de masse).

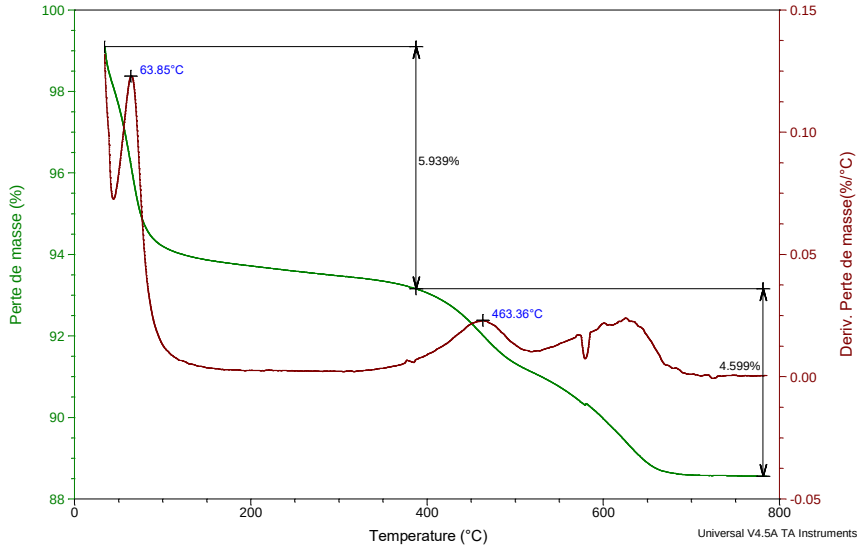


Figure III. 12 : Thermogramme ATG et DTG de la BNA

- **Matière organique :**

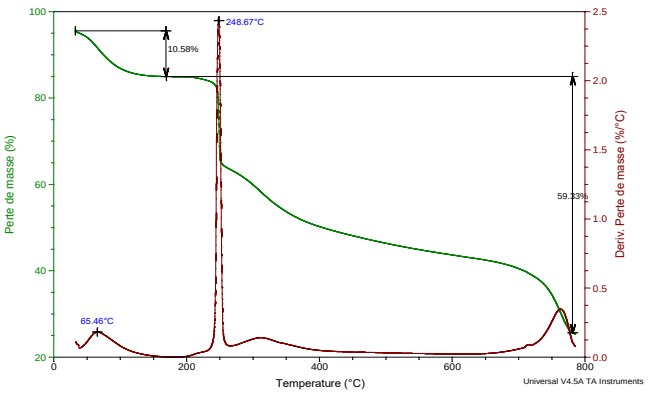


Fig. a : Thermogramme ATG et DTG du polysaccaride κ-Carraghénane (κ-C)

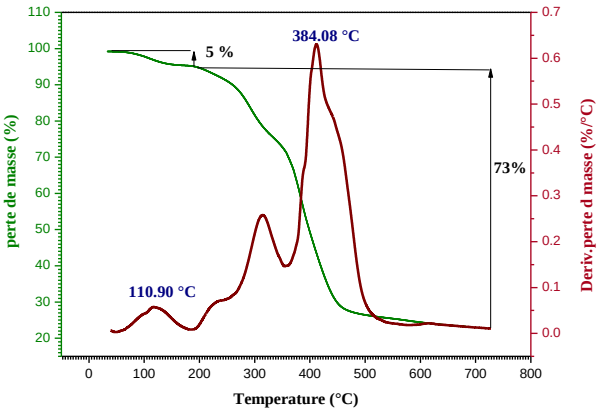


Fig. b : Thermogramme ATG et DTG du Polyacrylamide (PAM)

Figure III. 13 *:* Thermogrammes ATG et DTG de la matière organique

Fig. III. 13.a monté le thermogramme de l'ATG et DTG du polysaccaride κ-Carraghénane, d'où on observe bien deux étapes de perte de masse, la première est à 50-150 °C (perte de mase 10.58%) température de dégradation est 65.46 °C, et la deuxième perte de masse à 150-750 °C (perte de masse 59.33%), la température de dégradation est 248.67 °C.

Fig. III.13. b montre le thermogramme ATG et DTG du polyacrylamide, sur le thermogramme on n'a deux étape de perte de masse, la première est à 50-200 °C (perte de masse 5%), la température de dégradation est 110.90 °C, la deuxième est à 200-750 °C (perte de masse 73%), la température de dégradation est 348.08 °C.

- **Les composites :**

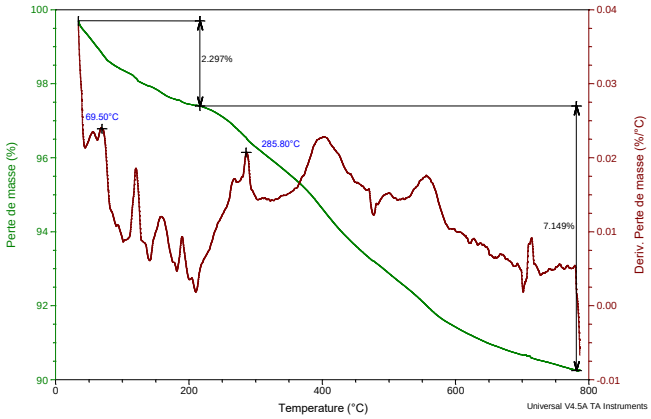


Fig. c : Thermogramme ATG et DTG du C_1 : (1g/0.5g/0.5g)

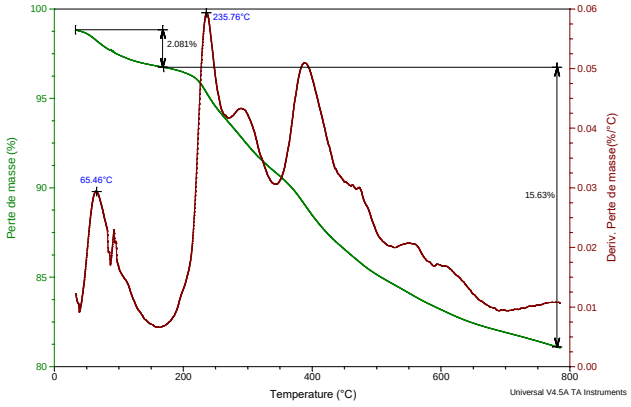


Fig. d : Thermogramme ATG et DTG du C_2 : (1g/0.5g/1g)

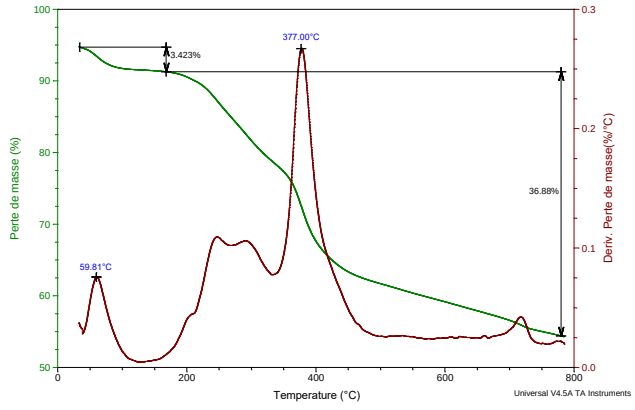


Fig. e : Thermogramme ATG et DTG du C_3 : (1g/1g/0.5/g)

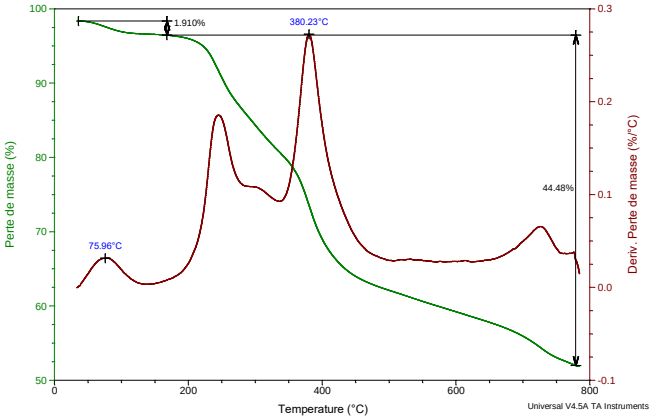


Fig. f : Thermogramme ATG et DTG du C_4 : (1g/1g/1g)

Figure III. 14 : Thermogrammes ATG et DTG du composite (BNA/AM/κ-C)

Fig.III.14. c montre deux étapes de perte de masse, la première est à 50-220 °C (perte de masse 2.297%), la température de dégradation est 69.50 °C, la deuxième est à 220-750 °C (perte de masse 7.149%), la température de dégradation est 285.80 °C.

Pour la **Fig. III.14.d** nous observons deux étapes de perte de masse, la première est à 50-150 °C (perte de masse 2.081 %), la température de dégradation est 65.46 °C, et la deuxième est à 150-750 °C (perte de masse 15.63 %), la température de dégradation 235.76 °C.

La **Fig. III.14.e** montre deux étapes de perte de masse, la première est à 50-150 °C (perte de masse 3.423 %), la température de dégradation est 59.81 °C, et la deuxième est à 150-750 °C (perte de masse 36.88 %), la température de dégradation 377.00 °C.

La **Fig. III.14. f** montre deux étapes de perte de masse, la première est à 50-150 °C (perte de masse 1.910 %), la température de dégradation est 75.96 °C, et la deuxième est à 150-750 °C (perte de masse 44.48 %), la température de dégradation 380.23 °C.

Donc l'analyse thermogravimétrique permet d'estimer la perte de masse due à la décomposition d'une matière organique. Ainsi, il est observé que le thermogramme de la bentonite, une matière argileuse, ne présente pas une décomposition optimale. Par exemple pour le composite 1 la perte de masse de la matière organique n'es pas claire en raison de l'égalité de la masse initiale du polymère (0.5g AM/0.5g κ-C↔ 1g (matière organique) et de la masse de la bentonite activée (1g BNA).

Pour les composites C_2, C_3 et C_4, on remarque qu'il y'a des décompositions en raison de la masse importante de la phase organique (κ-C et PAM) par rapport à celle de la bentonite. On note que la première décomposition est toujours due à l'évaporation des solvants, soit l'eau et l'éthanol utilisés lors des opérations de lavage et de précipitation.

Tableau 18: Pourcentage en poids de la BNA, PAM, et κ-C

Echantillon	1ère perte de masse (%)	Température de dégradation (°C)	2ème perte de masse (%)	Température de dégradation (°C)
BNA	5.939	63.85	**4.5999**	463.36
κ-C	10.58	65.46	**59.33**	248.67
PAM	5	110.90	**73**	384.08

Tableau 19 : Pourcentages en poids des composites en fonction de la masse initiale des composants vierges

Adsorbant	Composant vierge	Masse initial (g)	Perte de masse en (%)		L'intervalle de la température de dégradation (°C)	
			1ère perte (évaporation de l'eau)	2ème perte (matière organique)	1ère dégradation	2ème dégradation
C_1	BNA	1	2.297	**7.149**	50-220	220-750
	κ-C	0.5				
	PAM	0.5				
C_2	BNA	1	2.081	**15.63**	50-150	150-750
	κ-C	1				
	PAM	0.5				
C_3	BNA	1	3.423	**36.88**		
	κ-C	0.5				
	PAM	1				
C_4	BNA	1	1.910	**44.48**		
	κ-C	1				
	PAM	1				

III. Spectre de UV-Visible des colorants BM et AB113 :

Pour déterminer la longueur d'onde maximale de chaque colorant (BM et AB113), on a utilisé la spectrophotométrie UV-Visible dans le domaine spectral entre 400 à 800 nm.

III.1. Détermination de la longueur d'onde maximale :

La détermination de la longueur d'onde maximale pour chaque colorant est cruciale pour déterminer la longueur d'onde maximale pour laquelle les colorants ont une absorption maximale. Cette étude est réalisée pour mesurer les absorbances avant et après adsorption à cette même longueur d'onde.

- Bleu de méthylène (BM) :

Afin d'étudier la variation de l'absorbance en fonction de la concentration, on a mesuré les absorbances en fonction de la variation de la longueur d'onde pour les concentrations de 5, 10, 15 et 20 ppm en BM. Le spectre UV-Vis est montré sur la **Figure III.15**.

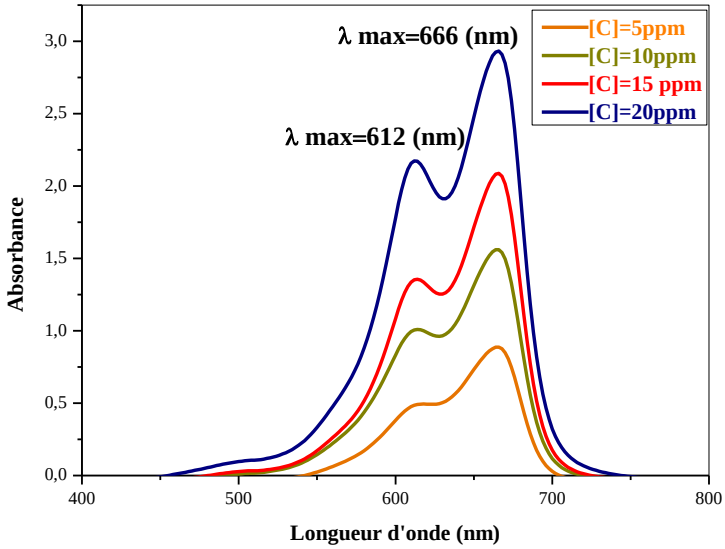


Figure III. 15: Spectre UV-visible du bleu de méthylène en fonction des concentrations

Sur les spectres, deux bandes sont observées : une bande moins à 612 nm et une autre bande à 666 nm. Selon la loi de Beer Lambert, l'intensité de l'absorbance des bandes augmente avec la concentration. Lors de l'étude de l'adsorption, les absorbances ont été mesurées à **λmax =** 666nm.

- Colorant Acide bleu 113 (AB113) :

Dans même but de déterminer la longueur d'onde maximale du colorant AB113, on a analysé une solution de colorant AB113 à une concentration de 50 ppm. Le spectre obtenu est représenté sur la **Figure III.16**.

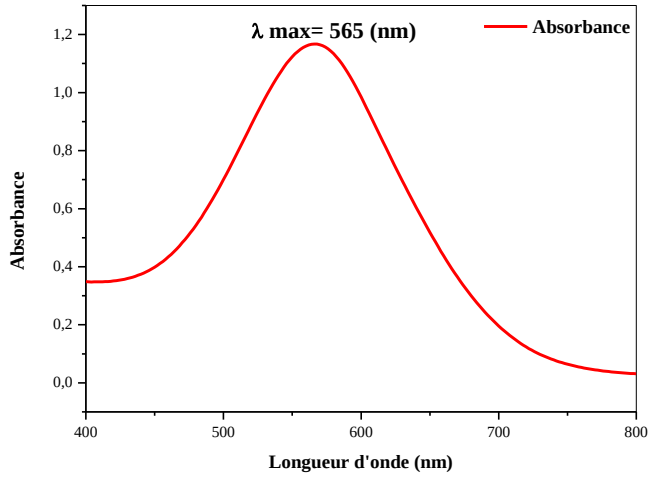


Figure III. 16 : Spectre UV-visible du colorant AB113 [C]= 50 ppm

La **Figure III.16** montre une large bande et une absorption maximale à 565 nm.

III.2. Vérification de la loi de BEER-Lambert :

L'équation de la loi de BEER-Lambert est une droite linéaire qui passe par l'origine. Elle s'écrit sous la forme de : $\mathbf{A = L.\ C.\ \varepsilon}$.

La pente (**a**) est le coefficient d'extinction molaire **(ε)** ppm^{-1}. Cm^{-1}

A : Absorbance (sans unité).

L: la largeur de la cuve (L = 1cm).

C : la concentration initiale de la solution colorée en ppm

ε : Coefficient d'extinction molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

Nous pouvons vérifier la loi de c en utilisant les courbes d'étalonnage A=f(C) des deux colorants (BM, AB113).

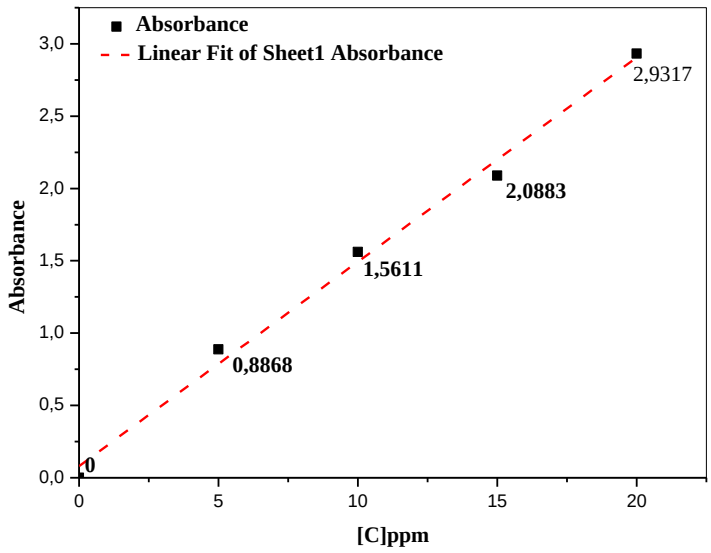


Figure III. 17 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à λmax= 666 nm

La **Figure III. 17** montre une droite qui passe par l'origine et obéit à la loi de BEER-Lambert dans l'intervalle de concentration de 0 à 20 ppm.

- L'équation obtenue par la courbe est sous la forme : **A=0. 1467. C**
- Coefficient d'extinction molaire : $\varepsilon = 0.1467\ ppm^{-1}.cm^{-1}$

- Le coefficient de corrélation $\mathbf{R^2} = 0.9911$
- 1ppm=10^{-3} g.L^{-1}
- Masse molaire du BM = 319.85 g. mol^{-1}

Tableau 20 : Coefficients d'extinction molaire du BM

Concentration en ppm	Concentration en mol.L^{-1}
$\mathcal{E} = 0.1467$	$\mathcal{E} = 0.1467 \times 10^3 \times 319.8 = 46921$ **L. mol^{-1}. cm^{-1}**

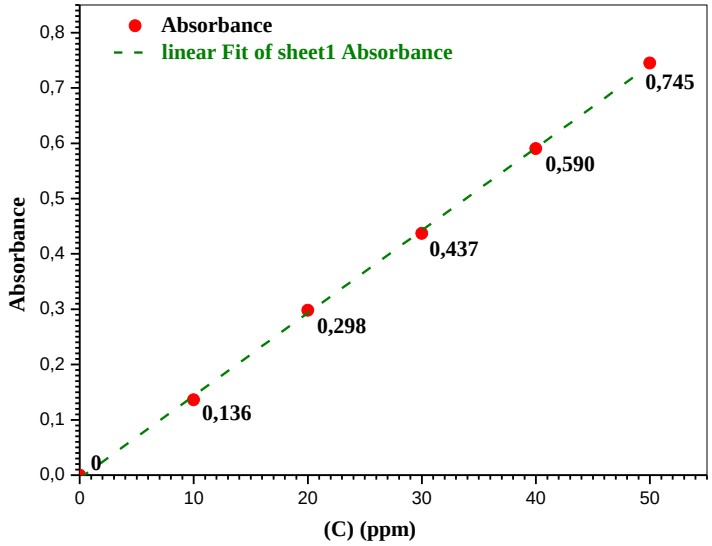


Figure III. 18 : Courbe d'étalonnage du colorant AB113 à λ =565 nm.

- Colorant acide bleu 113 (AB1113) :

La **Figure III.18** montre une droite qui passe par l'origine et suit la loi de BEER- Lambert dans l'intervalle de concentration de 0 à 50 ppm.

- L'équation obtenue par la courbe est sous la forme : **A=0. 0148. C**
- Coefficient d'extinction molaire : $\mathcal{E} = 0.0148$ ppm^{-1}. cm^{-1}
- Le coefficient de corrélation $\mathbf{R^2} = 0.9994$
- Masse molaire de l'AB113 = 681 g. mol^{-1}

Tableau 21 : Coefficients d'extinction molaire de l'AB113

Concentration en ppm	Concentration en mol. L^{-1}
$\mathcal{E} = 0.0148$	$\mathcal{E} = 0.0148 \times 10^3 \times 681 = 10078.8\ \mathbf{L.mol^{-1}.cm^{-1}}$

IV. Choix du couple adsorbant /adsorbat :

On a testé la rétention des deux colorants sur les quatre types de composites afin de désigner le couple adsorbant/adsorbant idéal pour l'étude. Le protocole adopté pour les tests d'adsorption est décrit dans le **CHAPITRE II**.

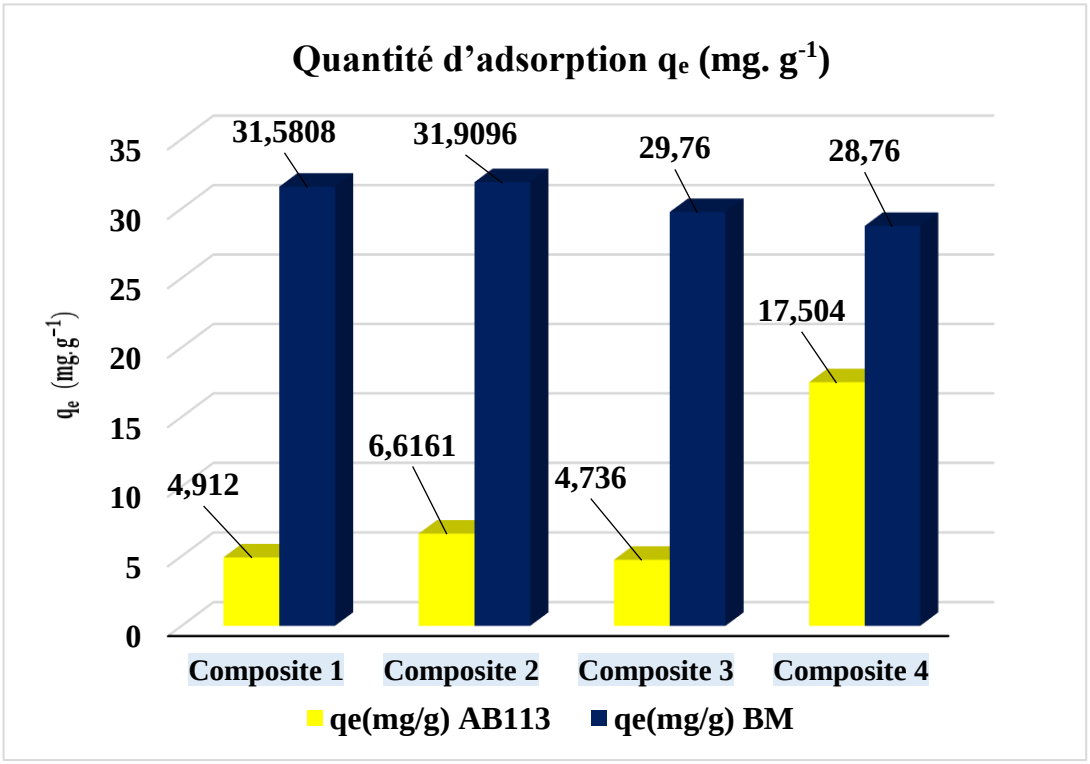


Figure III. 19 : Histogrammes représentant les quantités adsorbées du BM et du AB113 en fonction de la nature du composite

$\mathbf{m_{composite}} = 25\mathrm{m_g}$, $\mathbf{V_{solution\ colorée}} = 40$ mL, $\mathbf{C_{BM}} = 20$ppm, $\mathrm{A_{avant\ adsorption\ (BM)}}(\mathrm{A_0}) = 0.29317$, $\mathbf{C_{AB113}} = 50$ppm, $\mathrm{A_{avant\ adsorption\ (AB113)}}(\mathrm{A_0}) = 0298$, **temps d'agitation** :3 heures, $\mathbf{V_{d'agitation}} = 400\ \mathrm{tr/min}$, **T**=20°C

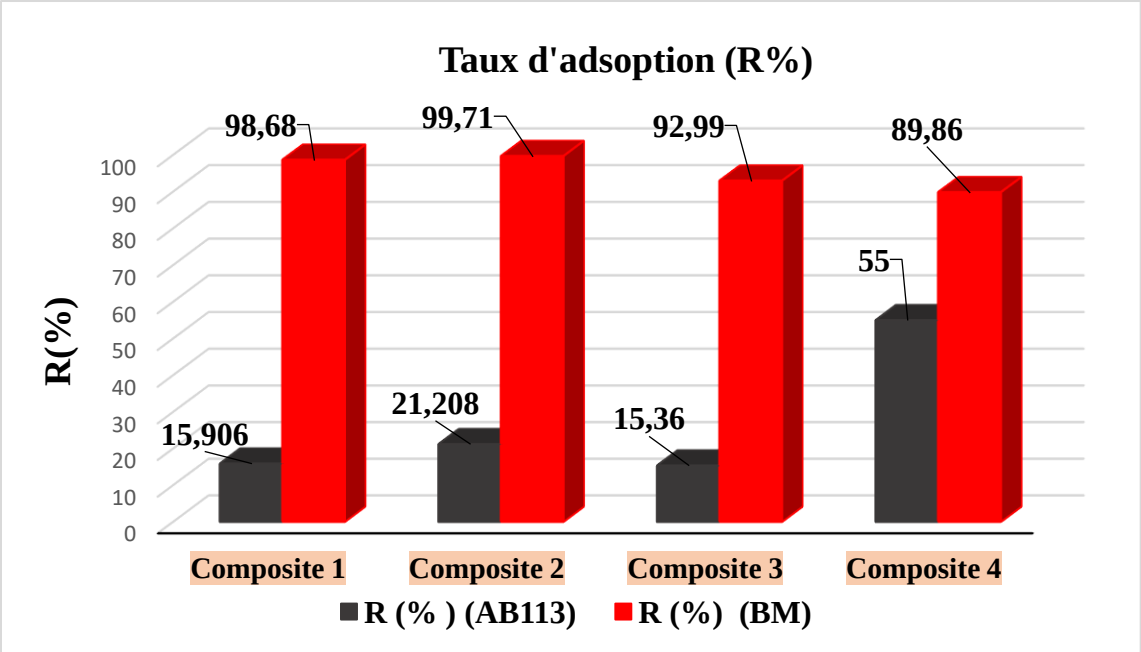


Figure III. 20 : Histogrammes représentant les taux d'adsorption du BM et de l'AB113 en fonction de la nature du composite

$\mathbf{m_{composite}} = 25\mathrm{m_g}$, $\mathbf{V_{solution\ colorée}} = 40$ mL, $\mathbf{C_{BM}} = 20$ppm, $\mathrm{A_{avant\ adsorption\ (BM)}}(\mathrm{A_0}) = 0.29317$, $\mathbf{C_{AB113}} = 50$ppm, $\mathrm{A_{avant\ adsorption\ (AB113)}}(\mathrm{A_0}) = 0298$, **temps d'agitation** :3 heures, $\mathbf{V_{d'agitation}} = 400\ \mathrm{tr/min}$, **T**=20°C

Interprétations des histogrammes :

Les quantités d'adsorption sont nettement plus élevées pour le BM que pour l'AB113. Cette remarque est valable pour les quatre types de composites. La capacité d'adsorption la plus élevée passe par un maximum à 31.9 $\mathrm{mg.g^{-1}}$. Dans le cas du composite C_2 Ceci peut être expliqué par la présence de forces électrostatiques entre le composite chargé négativement, plus précisément celle du κappa-carraghénane portant les charges anioniques et les molécules de colorant BM chargés positivement. La Dans ce cas et en plus des charges négatives portées par la BNA, la masse initiale du κappa-C est plus importante que celle de l'acrylamide.

Pour le colorant AB113 portant les charges négatives, la quantité adsorbée dans le cas du composite C_4 est la plus élevée. Ceci peut être expliqué par la répulsion électrostatique présente entre les anions de l'AB113 et les charges principalement négatives portées par les différents composites. Cependant, les autres composites n'ont pas adsorbé efficacement les colorants AB113. En général, et pour les quatre types de composites, l'adsorption du BM est meilleure par rapport à celle de l'AB113.

Tableau 22 : montre la comparaison des quantités adsorbées pour les quatre composites sur les deux colorants

Comparaison des quantités adsorbées	
Colorants BM	$q_e\,(C_2) > q_e\,(C_1) > q_e\,(C_3) > q_e\,(C_4)$
Colorant AB113	$q_e\,(C_4) > q_e\,(C_2) > q_e\,(C_1) > q_e\,(C_3)$

Pour l'histogramme représenté sur **Figure III.17**, contient les taux d'adsorption des composites sur les colorants en pourcentage. Le taux d'adsorption du composite 2 sur le colorant BM est élevé à 99,71 %, tandis que le taux d'adsorption du composite C_1 est proche de celui du composite C_2. Le taux d'adsorption de l'AB113 sur le composite C_4 est de 55 %, c'est le plus élevé par rapport à ceux des autres composites. Ce résultat montre que les composites C_2 et C_4 sont les plus efficaces pour retenir les colorants BM et AB113.

Tableau 23 : montre la comparaison des taux d'adsorption pour les quatre composites sur les deux colorant.

Comparaison des taux d'adsorption	
Colorants BM	$R(C_2) > R(C_1) > R(C_3) > R(C_4)$
Colorant AB113	$R(C_4) > R(C_2) > R(C_1) > R(C_3)$

En conclusion, lors de l'étude de l'adsorption, les interactions ne s'arrêtent pas aux forces électrostatiques, mais d'autres, inductives, de dispersion de London, de liaisons par ponts d'hydrogènes, et celles de transfert de charges peuvent intervenir. A ce stade de l'étude, il n'est pas encore possible de définir un mécanisme précis pour l'adsorption.

On note aussi que la préparation des composites de différents rapports BNA/Acrylamide/cappa-carraghénane demande de bonnes maitrises de la synthèse, en passant par l'amorçage de type radicalaire et par la technique de ciblage des nanocomposites. C'est pour cette raison, que le choix s'est porté uniquement sur l'étude des interactions entre le composite C_2 et le BM. Par ailleurs, il a été prouvée que les colorants de types anioniques sont beaucoup moins toxiques que ceux cationiques **[60]**. Une concentration de 20 ppm en BM a été choisie pour le reste de l'étude.

V. L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption

V.1. Cinétique d'adsorption du BM:

Pour décrit la cinétique d'absorption et savoir le temps de contact entre le colorant BM et le composite C_2, on n'a utilisé trois model de cinétique d'adsorption : Model cinétique du pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre, et diffusion intra-particulaire. La **Figure III.21** ci-

dessous montre l'influence du temps de contact sur l'adsorption, et sur le taux d'adsorption du BM sur C_2.

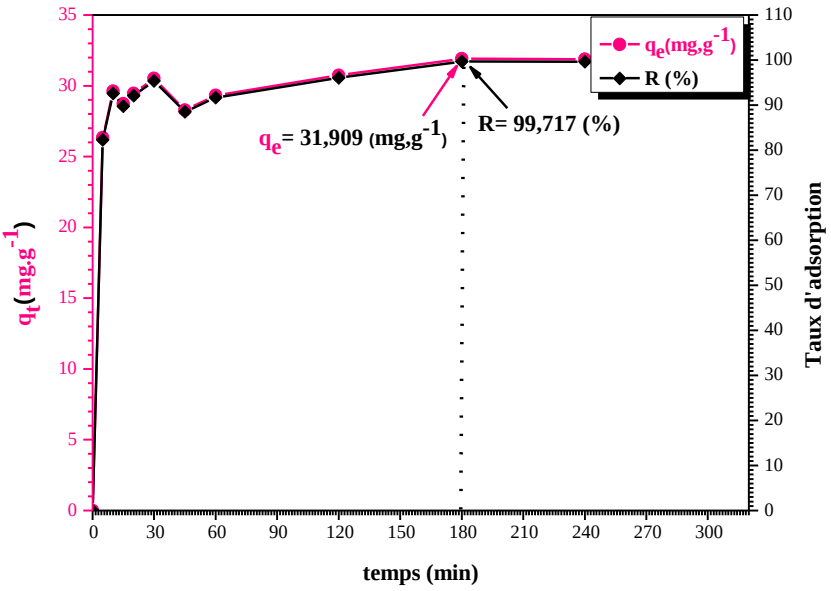


Figure III. 21 : Influence de temps de contact sur l'adsorption du BM sur C_2. R (%) : taux d'adsorption (♦), Quantité d'adsorption q_t ($mg.g^{-1}$): (●)

$\mathbf{m_{C_2}} = 25\text{mg}$, $[\mathbf{C}]_{\mathbf{BM}} = 20\text{ppm}$, $\mathbf{V_{Sol\ colorée}} = 40\text{mL}$, $\mathbf{V_{d'agitation}} = 400\ \text{tr/min}$, **temps d'agitation**= 3h, **T**=20°C

Pour étudier l'impact du temps de contact sur l'adsorption du colorant, il est essentiel de déterminer le temps de contact requis, qui correspond à l'équilibre d'adsorption, ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat. Les tests d'adsorption de ce colorant ont été effectués sur une période initiale de 5 à 240 minutes, à une température de 20°C et à une vitesse d'agitation de 400 tours/min.

D'après la **Figure III.21**, après 180min, l'équilibre d'adsorption est atteint et le composite est saturé.

A t = 180min : la quantité d'adsorption à l'équilibre est de 31.9 ($mg.g^{-1}$), et le taux d'adsorption est de 99.717 %.

Un temps d'agitation est de 3 heures pour le reste de l'étude.

Pour bien décrire le mécanisme qui contrôle le processus de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant, plusieurs modèles peuvent être utilisés. De même la modélisation de la cinétique d'adsorption est importante pour l'étude des mécanismes d'adsorption **[17].**

V.2.1. Model cinétique du pseudo premier ordre :

La détermination du pseudo premier se fait graphiquement en traçant **ln (q_e-q_t)** en fonction du temps (min) pour déterminer **k_1**. La **Figure III.22** ci-dessous représente le model cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du colorant bleu de méthylène sur le composite C_2.

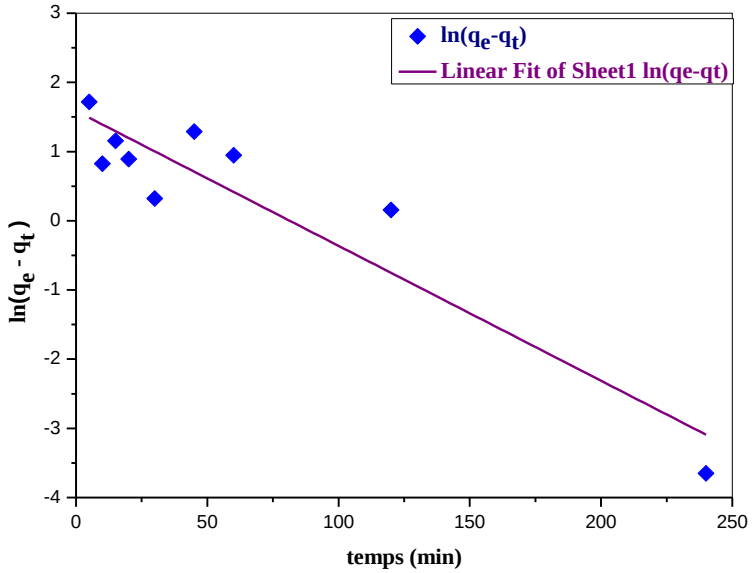


Figure III. 22 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de BM sur le composite C_2

V.2.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

La détermination du pseudo deuxième se fait graphiquement en traçant $\frac{t}{q_t}$ (min.mg.g^{-1}) en fonction du temps (min) pour déterminer **k_2**. La **Figure III.23** ci-dessous représente le model cinétique d'adsorption du pseudo deuxième ordre du colorant bleu de méthylène sur le composite C_2.

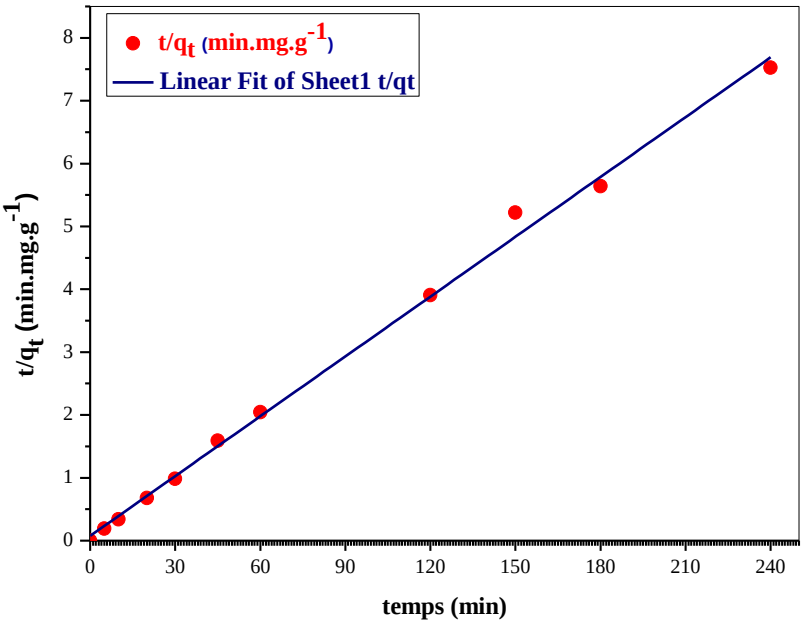


Figure III. 23: Détermination des constantes de vitesse du pseudo deuxième ordre de l'adsorption de BM sur le composite C_2

Tableau 24 : Constantes du pseudo d'adsorption premier ordre et pseudo d'adsorption deuxième ordre 25mg d'adsorbant, $V_{sol\ colorée} = 40mL$, T=20° C

		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
Adsorbant	q_e (expérimentale) $(mg.g^{-1})$	q_e (calculée) $(mg.g^{-1})$	$k_1.10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	q_e (calculé) $(mg.g^{-1})$	$k_2.(g.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2
C_2	**31.909**	**4.8905**	**0.0195**	0.8457	**31.625**	**0.0132**	0.9983

Le choix du modèle qui décrit le modèle l'adsorption dépend du coefficient de corrélation, R^2. Plus le coefficient de corrélation est proche de 1, plus le model sera utilisée pour l'adsorption. Si on compare entre les deux modèles cinétiques, le coefficient de corrélation du modèle d'adsorption du pseudo premier ordre est $R^2 = 0.8457$, et le coefficient de corrélation du modèle d'adsorption du pseudo deuxième ordre est $R^2 = 0.9983$. La quantité d'adsorption q_e $(mg.g^{-1})$ calculée selon ce modèle est 31.62 $mg.g^{-1}$, une valeur très proche à celle expérimentale (31.9 $mg.g^{-1}$). Selon ces résultats, on peut dire que le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre décrit mieux les résultats expérimentaux de l'adsorption du BM par le composite C_2. On peut alors dire que l'adsorption du BM n'exprime pas un processus de

diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergreen **[3].**

Le mécanisme d'adsorption du BM est donc fait selon l'hypothèse du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre qui suit deux étapes :

i. Fixation rapide des molécules du BM sur les sites les plus réactifs.

ii. Fixation lente sur les sites de faibles énergies.

V.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Ce modèle a pour but d'étudier le mécanisme d'adsorption, qui se déroule généralement en quatre étapes :

- Diffusion externe : L'adsorbant diffuse de la phase liquide externe vers celle située à proximité de la surface de l'adsorbant. Cette étape est très rapide**.**
- Diffusion interne : La matière se disperse en dehors des grains (le soluté se déplace à travers le film liquide vers la surface des grains.
- La troisième étape est une diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant vers les sites actifs est effectuée en suivant deux voies, comme illustré dans la **Figure III.24**. (2) à l'état adsorbé, par diffusion à la surface, et (3) à l'état libre, par diffusion dans les pores. Et une étape très lente.
- La quatrième étape est d'effectuer une adsorption en contact avec les sites actifs **[50].**

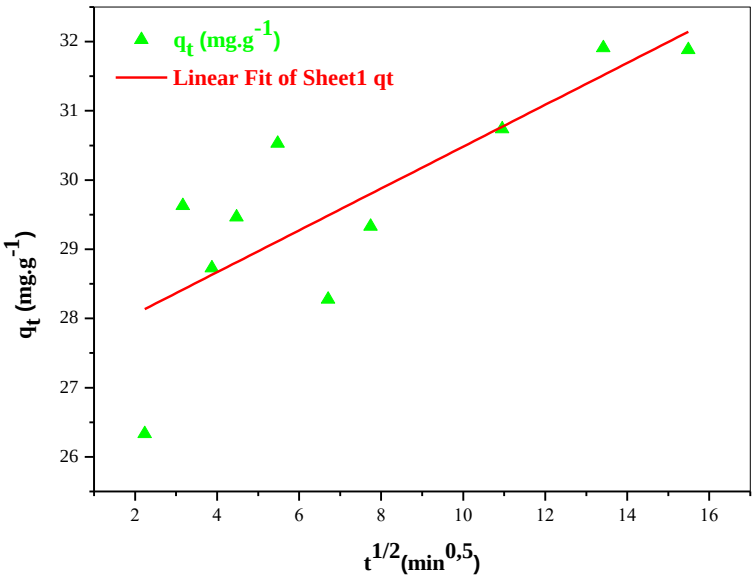


Figure III. 24 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du colorant BM sur le C_2

Tableau 25 : Constante du modèle cinétique d'adsorption de diffusion intra-particulaire d'adsorption second ordre 25mg d'adsorbant, $V_{sol\ colorée} = 40\ mL$, T=20° C.

Diffusion intra-particulaire			
Adsorbant	k_{id} $(mg.g^{-1}.min^{\frac{1}{2}})$	R^2	C $(mg.g^{-1})$
C_2	0.3023	0.6065	27.458

On peut facilement constater que la diffusion intraparticulaire joue un rôle essentiel dans l'adsorption du BM sur le composite 2. Cependant, la réaction chimique de surface, qui débute dès les premières minutes de contact et dont les points expérimentaux sont en ordre pseudo-second avec des coefficients de régression R^2 très élevés, suggère que le processus de diffusion intraparticulaire demeure l'étape la plus importante dans l'adsorption du colorant sur le composite 2, et peut être considéré comme une étape limitative qui régule le taux de transfert du colorant à chaque instant t **[61].**

V.2. Effet de la masse sur l'adsorption du colorant BM :

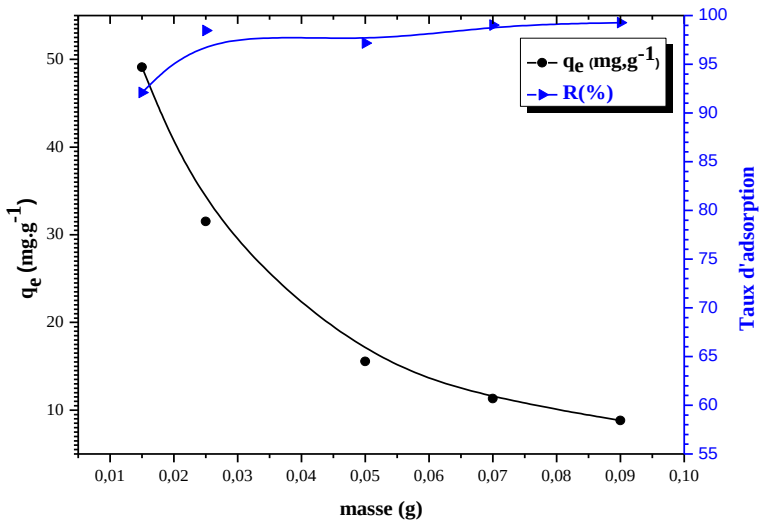


Figure III. 25: Effet de la masse du composite C_2 sur la quantité adsorbée du colorant BM

Quantité d'adsorption q_e $(mg.g^{-1})$: (•) , Taux d'adsorption R(%) : (▶)

$[C]_{BM}$ =20ppm, $V_{sol\ colorée} = 40$ mL, $V_{d'agitation} = 400$ tr/min, **temps agitation**=3h, **T**=20°C

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée pour des masses de composite allant de **15 à 90 mg**. La courbe de la **Figure III.25** montre qu'une masse de 25 mg de C_2 est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de 98 %. Les quantités de colorant fixées doivent être

en accord avec les doses d'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption **[3].** Lorsque la dose d'adsorbant augmente, le taux d'adsorption augmente jusqu'à la dose 25 mg où l'équilibre est atteint.

Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de **0,025 g [3].** On remarque aussi que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, cela peut indiquer que les quantités retenues sont plus élevées pour les faibles masses d'adsorbant. Et cette diminution à des masses plus élevés est due à la diminution de la concentration de la suspension d'adsorbant ce qui entraine la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbants seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité à un grand nombre de sites du support aux molécules.

V.3. Effet de la température sur l'adsorption du colorant BM :

L'effet a été réalisé à l'aide d'un bain thermostat, pour contrôlée bien la température.

L'adsorption est un phénomène qui peut être physique, endothermique ou chimique exothermique comme il est indiqué dans le premier chapitre, donc l'effet de la température nous aide à déterminer la nature de l'adsorption par calcul des trois paramètres suivants : l'enthalpie libre standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre.

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle de 20 à 50 °C. Les essais ont été réalisés sur des mélanges de composite C_2 en présence de BM. Une solution de colorant de 40 mL et de concentration de 20 ppm a été mise en contact avec une masse de 25 mg de composite.

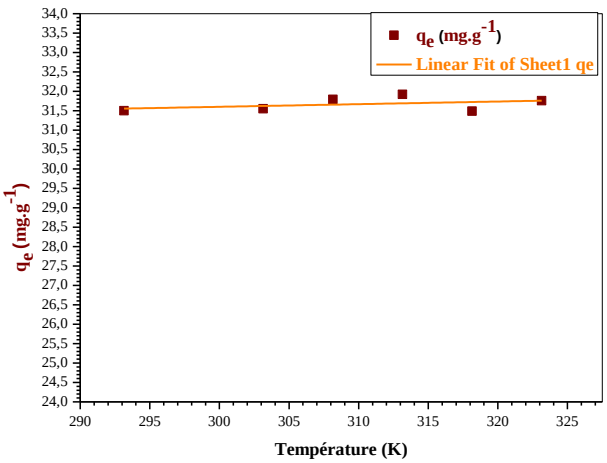


Figure III. 26: Effet de la température de solution sur la quantité adsorbée du colorant Bleu de méthylène

$[C]_{BM}20 = ppm$,$m_{C_2} = 25\ m_g$ A=0. 1467.C, $V_{sol\ colorée} = 40$ mL, $V_{d'agitation} = 400$ tr/min, temps d'agitation : 3 heures

On remarque sur la **Figure III.26** que lorsque la température est supérieure à 20° C, on n'a pas d'effet notable et clair sur le processus d'adsorption.

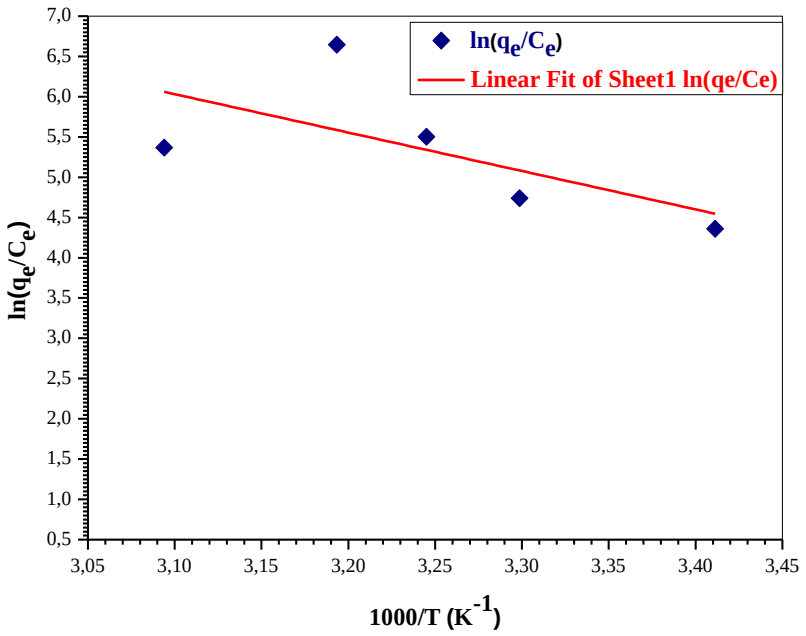


Figure III. 27: Détermination de l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption du colorant BM sur C_2

$[C]_{BM}20 = ppm$,$m_{C_2} = 25\ m_g$ A=0. 1467.C, $V_{sol\ colorée} = 40$ mL, $V_{d'agitation} = 400$ tr/min, temps d'agitation : 3 heures

La **Figure III.27** montre l'influence de la température sur la quantité d'adsorption du colorant BM sur l'adsorbant C_2. Nous remarquons que la quantité diminue avec l'augmentation de la température.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG°, l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés graphiquement

ΔH° et ΔS° sont déterminés graphiquement par la courbe $\mathbf{ln}\ (\mathbf{k_{id}}) = \mathbf{f}(\frac{\mathbf{1000}}{\mathbf{T}})$ sous forme de **Y=aX+b** d'où la pente est $\mathbf{a} = -\frac{\mathbf{\Delta H^\circ}}{\mathbf{R}}$ et $\mathbf{b} = \frac{\mathbf{\Delta S^\circ}}{\mathbf{R}}$.

Tableau 26 : Paramètre thermodynamiques de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le composite 2

	$-\Delta G^{\circ}(\mathbf{KJoule.mole^{-1}})$						ΔH° KJoule/mol	ΔS° Joule/mol.K	R^2
T(K)	293.15	303.18	308.15	313.15	318.15	323.15	**39.6586**	**173.089**	**0.4167**
C_2	**11.284**	**11.944**	**14.098**	**17.303**	**12.180**	**14.424**			

- La valeur déterminée graphiquement de l'enthalpie ΔH°positive nous indique que l'adsorption du BM par C_2 est endothermique. Il est admis que les énergies de liaisons d'une adsorption physique est inférieure à 80 KJ.mol^{-1}, alors que pour une adsorption chimique est de l'ordre de [80-120] KJ.mol^{-1}. Dans notre cas a trouvée ΔH°= 39.6586 KJoule.$mole^{-1}$, la valeur est positive et inférieur à 80 KJ.mol^{-1} donc l'adsorption est de nature physique (adsorption physisorption).
- L'entropie ΔS° est positive cela indique que l'adsorption du bleu de méthylène sur le C_2 est accompagnée par un désordre du milieu (les molécules de colorant adsorbées sur la surface du composite sont réparties de façon aléatoire.
- La variation d'enthalpie libre ΔG° est négative, l'adsorption est donc faisable et le processus est spontané.

Dans notre cas, l'adsorption du BM par le C_2 est favorable. On remarque aussi l'augmentation de la température favorise une bonne adsorption.

❖ **Tableau 27** : Tableau comparatif entre l'efficacité de notre adsorbant et d'autre adsorbants.

Adsorbant	Adsorbat	q_e (Calculée)	R^2	ΔH°	Références	Etude
κ-C/gel d'oxyde de graphène	BM	**666.67**	0.9997	15.65	**[62]**	**Autres Études**
κ-C/ poly (méthacrylate de glycidyle)	BM	**15.80**	0.985	-38.79	**[63]**	
Hydrogel composite PVA/Agar/bentonite	BM	**107.15**	0.989	/	**[64]**	
BNA/κ-C/AM	BM	**31.62**	0.9983	39.65	/	**Notre étude**

CONCLUSION GENERALE

Ce projet fait partie d'une étude pratique visant à préparer un composite à partir d'une matrice organique composée de polysaccharide (κ-carraghénane) et de polyacrylamide, renforcé par la bentonite activée. Cette matrice sera utilisée pour éliminer les polluants organiques tels que le bleu de méthylène (BM) et l'acide bleu 113 (AB113). Nous avons opté pour l'élimination du colorant cationique BM en étudiant les effets influençant la capacité d'adsorption.

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser le composite préparé, telles que l'ATG, la FTIR et la DRX. Ces méthodes ont confirmé la formation du composite avec des nouvelles propriétés absentes sur l'argile sodique seule et sur les deux polymères utilisés seuls. En étudiant la variation du pH en fonction du pH initial, pour déterminer le pH de zéro charge, il a été montré que le composite est positivement chargé pour des pH inférieurs à 6.5 et négativement chargé pour des pH supérieurs à 6.5. Ce résultat anticipe les interprétations quant à l'utilisation de ce même composite dans l'adsorption du BM.

L'adsorption du bleu de méthylène par le composite C_2 (BNA/κ-C/AM) (1g/1g/0.5g) est influencée par le temps, la masse d'adsorbant et la température.

La cinétique d'adsorption a révélé que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 180 minutes. Pendant cette période, la quantité d'adsorption maximale est de $31.90\ \mathrm{mg.\,g^{-1}}$ et le taux d'adsorption atteint 99.7 %.

Lors de l'étude des modèles cinétiques, il a été montré que le modèle de pseudo second ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption.

Les résultats de l'étude de l'effet de masse ont montré que la dose d'adsorbant a un impact sur la capacité d'adsorption du BM. Une masse de 25 mg d'adsorbant était largement efficace pour adsorption optimale des molécules de BM.

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption du BM est démontré. L'adsorption du BM est une réaction endothermique, au vu de la valeur positive de l'enthalpie. La valeur de ΔH° inférieure à $80\ \mathrm{KJ.\,mol^{-1}}$ suggère une adsorption de type physique. Selon les valeurs d'entropie ΔS°, il est évident que le composite présente une bonne affinité pour le colorant BM.

Les valeurs négatives de $\Delta G°$ ont montré que la réaction d'adsorption de BM sur le composite C_2 est spontanée.

Ainsi, cette étude offre de nouvelles perspectives quant aux matériaux étudiés. Il a été montré que le composite C_2 (1g, 1g, 0.5g) (BNA, κ-C, AM) représente un adsorbant efficace pour les molécules de BM. Ce type de matériaux hybrides constitue à l'heure actuelle de l'étude,

un candidat idéal pour l'adsorption des molécules de BM ainsi que toutes molécules similaires chargées positivement.

REFERENCES BIBLIOGRAPGIQUES

[1]. S.OUELKHEIR, F.KHAIR." Modélisation de l'adsorption: Application à la dépollution des eaux", Mémoire de master, Université Mohammed KHIDER de Biskra, (2019).

[2]. H. ELHAISSOFI, S. BERRADA, M. MERZOUKI, M. AABOUCH, Y. BENNIS, A.EL OUALI LALAMI, Pollution des eaux de puits de certains quartiers de la ville des Fes, Maroc, Rev. Microbiol. Ind. San et Environn, 5, p 37-68, (2011).

[3]. N. FAYOUND, S. ALAMIYOUNSI, S. TAHIRI, A. ALBIZANE, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois, J. Mater. Environ. Sci, 6(11), p 3295-3306, (2015).

[4]. M. JOUDI,M. NASSERLAH, H. HAFDI, J.MOULDAR,B. HATIMI, M.A.EL MHAMMEDI, M.BAKASSSE, Synthesis of an efficient hydroxyapatite-chitosanes-montmorillonite Thin film for the adsorption of anionic and cationic dyes: adsorption isotherm,kinetic and thermodynamic study, SN Applied Sciences, 2, p 1-13, (2020).

[5]. M.DAOUD, O. BENTURKI, Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsortpion d'un colorant de Textile, Revue des Energies Renouvelables SIENR'14 Ghardaïa ,14 , p 155-162, (2014).

[6]. S.AZIRI, "Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants", Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, 4, p 1-103, (2012).

[7]. I. BELBACHIR, "Modification de la Bentonite de Maghnia et Application dans l'adsorption de colorants Textilles et de métaux lourds", Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 4, p 1-131, (2018).

[8]. K.M.ZIA, S. TABASUM, M.NASIF,N.SULTAN, N. ASLAM, A.NOREEN, M.ZUBER, A review on synthesis, Properties and applications of natural polymer based carrageenan blends and composites, International journal of biological macromolecules, 96, p 282-301, (2017).

[9]. M.BOISSIERE, "Elaboration et caratérisation de microsphère hybrides Kappa-Carraghénane/Silice", Thèse de doctorat, Université de Montpellier I, p1-180, (2004).

[10]. E.VERHAEGHE, "Carraghénane et cancer du colon: étude éxpérimental chez des rats à flore humaine, mécanismes d'action", Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier de Toulouse, p 1-66, (2002).

[11]. H.BENHADJOUBA, L.MOHAMMED, "Synthèse et la caractérisation de polyacrylamide en vue de son utilisation dans la dépolution de eaux usées", Mémoire Master, Université IBN Khaldoun-Tiaret, p 1-91, (2018).

[12]. A. BELGHAZI, B. ZOURGUI, "Adsorption du bleu de méthylène par l'argile illite-Montmorillonite de la région de naima-Tiaret-Algérie chimiquement modifiée", Mémoire Master, Université de Tissemsilt, p 1-82, (2022).

[13]. A.ABAKAR, "Caractérisation mécaniques et techniques de l'argile stabilissées par la gomme arabique et renforcée par la paille de Riz", Thèse de doctorat, Université de Lorraine, p 1-182, (2018).

[14]. C.TRUCHE, "Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spéctroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du Terrain", Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul-Sabatier (UT3 Paul Sabatier), p 1-222, (2010).

[15]. R.KANOURI, A.LABIDE, "Adsorption du phénol sur la Bentonite de Maghnia", Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah OUARGLA, p 1-22, (2013).

[16]. N. BABAHOUM, M. OULD MALEK, Caracterisation and purification of algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosemtic application, Adsorption Datasets. Water,15, p 1-11, (2021).

[17]. AK. OUAKOUAK, L.YOUCEF, Adsorption des ions Cu^{+2} sur un charbon actif en poudre et une Bentonite sodique, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680 , 27, p 39-81, (2016).

[18]. A.TICHOUDAD, F.TATOUM, "Préparation et caractérisation d'une argile modifiée. Aplication à l'adsorption d'un colorant", Mémoire de Master, Centre universitaire Ahmed Ben Yahia El Wancharissi, pages:1-68, (2019).

[19]. B.MARCHAL, J.BARRET, A.MAUJEAN. Relation entre les caratéristiques physico-chimiques d'une benonite et son pouvoir d'adsoprtion, Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin ,28, p, 27-24, (1995).

[20]. J.A.ROSAROA, R.F.MIGUEL, D.A. do ROSARIO. Factorial design applied to sodium activation of a Brazilian bentonite, Cerâmica, 65, p 185-189, (2019).

[21]. M. TAQIYDDINE. "Les composites", Cours, Université Ibn Khaldoun-Tiaret, p 1-22, (2022).

[22]. G. LAURENT. Généralité sur les matériaux composites, École Centrale de Nantes, 2, p 1-49, (2011).

[23]. M.A.AZIZ ALJAR, S.RASHDAN, A. Abd EL FATTAH. Environmentaly Friendly polyvinyl alchohol-alginat/bentonite Nanocomposite hydrogel Beads as Efficient Adsorbants for Removal of Toxic Methylene bleu from Aqueous Solution, Preprints, 6, p 1-21, (2021).

[24]. B-I. DOGARU, B. SIMIONESCU, M-C. POPESCU, Synthesis and characterization of κ-carrageenan bio-nanocomposite films reinforced with bentonite nanoclay, International journal of biological macromolecules, 154, p 9-17, (2020).

[25]. A.POURJAVADI, Z. S. BASSAMPOUR, H. GHASEMZADEH, M. NAZARI, L. ZOLGHADAR, S.H.HOSSEINI, Porous Carrageenan-g-polyacrylamide/bentonite superabsorbent composites: swelling and dye adsorption behavior, J Polym Res , 23, p 1-10, (2016).

[26]. A. SEBASTIEN, F. NADEGE, B. SERGE, S. JEREMIE, S. MARAIS, Nanocomposites polyamide 6/Montmorillonite: Effet sur les propriétés barrière aux gaz et à l'eau.Laboratoire, Comptes Rendus des JNC , 17 , p 1-8, (2011).

[27]. T. DO, "Matériaux composite à fibres naturelles polymère biodégradables ou non", Thèse de doctorat, Université de grenoble, 16, p 1-190, (2011).

[28]. N. SIMINEL, Structure of polymer/clay Nanomcomposites, A molécular modelling perspective Technical University of Moldova, Journal of Engineering Science, 1, p 56-64, (2023).

[29]. L.D.ARDILA-LEAL, R. POUTOU-PINALES, A.M. PEDROZA-RODRIGUEZ, B.E.QUEVEDO-HIDALGO, A brief History of colour, the environmental impact of synthetic Dyes and Removal by using loccases, Molecules, 26, p 1-40, (2021).

[30]. J.KIRBY, M.HACKE, S. NORREHED, J.DYER, A.P. GAIBOR, I.DEGANO. Dyes in History and Archaeology 41: Reflections on the conference and its assembly of articles. Independent researcher, 6, p 5107-5115, (2023).

[31]. H. BEN MANSOUR, O. BOUGHZALA, D. DRIDI, D. BARILLIER , L. CHEKIR-GHEDIRA, R.MOSRATI. Les colorants Textilles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de Traitement, Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science , 24, p 209-238, (2011).

[32]. N. GABORRIAUD- KOLAR, S. NAM, A. LEANDROS SKAITSOUNIS, A colorful History: The Evolution of Indigoids, POGRCHEM, 99, p 69-145, (2014).

[33]. M. ROY, R. SAHA, Dyes and their removal technologie from waster water: A critical review. Intelligent Data-Centric systems, Intelligent Data-Centric Systems, 16, p 127-160, (2021).

[34]. K. AHMOUDA, M. BOUDIAF ,B.BENHAOUA, A novel study on the preferential attachment of chromophore and auxochrome groups in azo dye adsorption on different greenly synthesized magnetite nanoparticles: inverstigation of the influences of the

mediating plant extract's acidity, Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science, 4, p 3250-3271, (2022).

[35]. H. BENNACER, " Modification de la P4VP par allkylation Application à la rétention des micro-polluants", Mémoire de Master, Université Abou BEKR Belkaid, p 1-73, (2016).

[36]. A.NOUHR, Z. SLIMANI, "Etude d'adsorption de quelque colorants anioniques", Mémoire de Mster, Université Ahmed DRAIA, p 1-56, (2021).

[37] O. MOSKAIEVA,"Structure Moléculaire et équilibres ionique des colorants fluorégènes dans les solvants aprotiques polaires", Thèse de doctorat, Université de Lille, pages: 1-182, (2023).

[38]. S. BENKHAYA, S. EL HARFI, A.EL HARFI, Classifications, properties and applications of textile dyes: A review, J. Envir. Eng. Sci,3, p 311-320, (2017).

[39]. C. DERRADJI," Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoiques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique", Thèse de doctorat, Univertsité FARHAT ABBES, p 1-187, (2018).

[40]. N. BOUCHERIT," Traitement des colorant textiles par procédés de couplage: Fenton-enzyme", Thèse de doctorat, Université Mouloud MAMMERI TIZI OUZOU, p1-190, (2016).

[41]. S. BOUSBAA, O. METRAFI, C. MILLAT," Elimination d'un colorant "Rouge Terasil" par électrocoagulation ", Mémoire de Matser, Université SALAH BOUBNIDER constantine 03, p 1-50, (2023).

[42]. DJ. AIT SALEM," Adsoprtion d'un colorant sur un matériau naturel ", Mémoire de Master, Université Mouloud de TIZI-OUZOU, p1-40, (2018).

[43]. S. AFFAT, Classifications, Advantages, Disadvantages, Toxicity Effects of Natural and Synthetic Dyes: A review, University of Thi-Qar Journal of Science (UTsci), 8, p 1 130-135, (2021).

[44]. S. YADAV. K.S TIWARI , C. GUPTA , M. K. TIWARI , A. KHAN , S. P. SONKAR, A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives, Results in Chemistry, 5, p 1-17, (2023).

[45]. S. AMRANI, A. FOUGER, "Optimisation du processus d'adsorption à l'aide d'un plan d'expérience", Mémoire de Matser, Université Ahmed Draïa Adrar, p 1-52, (2023).

[46]. P. WAGLER, J. SCHEIBLE, A.HABEKOST, Methylene Blue - New Chemistry Experiments, World Journal of Chemical Education, 10, p 137-148, (2022).

[47]. A. BENNANI , M. BADIA, M. HACHKAR, M. BAKASSE, A. YAACOUBI, Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science, 23, p 375-388, (2010).

[48]. I. KHAN, K. SAEED, I. ZEKKER, B. ZHANG, B. ZHANG, A.H. HENDI, A. AHMAD, S. AHMAD, N. ZADA, H. AHMAD, L.A. SHAH, T.SHAH, I. KHAN, Review on methylene blue: Its properties, Uses, Toxicity and photodegradation, Water, 14, p 1-30, (2022).

[49]. K. CHIKHI. Adsorption du Zinc sur la bentonite de Maghnia", Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah OURGLA, p 1-19, (2013).

[50]. F.ERRASSIFI, "Mécanisme d'adsorption du risédronate par des phosphates de calcium biologiques: Applications aux biomatériaux", Thèse de doctorat, Université CADI AYYAD, p1-232, (2011).

[51]. E.D. REVELLAME, D. L. FORTELA, W.SHARP, R.HERNANDEZ, M. E. ZAPPI, Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review, Cleaner Engineering and Technology, 1 , p 1-13 , (2020).

[52]. H.N. TRAN, Applying Linear Forms of Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Feasibly Identifying Errors in the Initial Periods of Time-Dependent Adsorption Datasets, Water, 15 , p 1-13 , (2023).

[53]. A. BENNACEUR, A. NAHOUI," Valorisation des déchets agro-alimentaire cas des pétioles de pallemier (Kornaf)", Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah OURGLA, p 1-62, (2019).

[54]. F. ROUESSAC, A. ROUESSAC, D. CRUCHE, C. DUVERGER-ARFUSO, A. MARTEL. Analyse chimique: Méthodes et Techniques instrumentaes. Edition DUNOD, Paris. Edition: 7ème , Chpitre 9, p1-511. (2009).

[55]. F. ROUESSAC, A. ROUESSAC, D. CRUCHE, C. DUVERGER-ARFUSO, A. MARTEL. Analyse chimique: Méthodes et Techniques instrumentaes. Edition DUNOD, Paris. Edition: 7ème , Chpitre 10, p 1-511, (2009).

[56]. F. SERNA, J.LAGNEAU, J-M.CARPENTIER, La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, CHIMIE NOUVELLE ,116, p 1-12, (2014).

[57]. I. CHENAFA, A. AHMED BELKACEM," Préparation d'un Nouveau Composite à Base du Copolymères Dérivés du Poly (4-vinylpyridine) et la Bentonite", Mémoire de Master, Centre Universitaire Belhadj Bouchaib, pages: 1-69, (2017).

[58]. R.R. PAWAR, Lalhmunsiama, P. G. INGOLE, S-M LEE, Use of activated bentonite-alginate composite beads for efficient removal of toxic Cu2+ and Pb2+ ions from aquatic environment, International Journal of Biological Macromolecules,164, p3145-3154, (2020).

[59]. G. MACOVESCU, C. CHELARU, M. IGNAT, L. ALBU, D.GURĂU, Validation of method for detremining the isoelectric point of protein solutions, Revista de Pielarie Incaltaminte I, 18, p 53-66, (2018).

[60]. N. BEN MESSAOUD, "Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) par coagulation-floculation", Mémoire de Master, Université Mohamed khider –Biskra, p 1-48 , (2019).

[61]. K.DJ. BELAID, S. KACHA. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science, 24, p 131.144, (2011).

[62]. Y.MEILING, L. XIAPLIN, Q. YUNCHUAN, S. WEN, M. YI, Preparation of κ-carrageenan/graphene oxide gel beads and their efficient adsorption for methylene blue, Journal of Colloid and Interface Science, 506, p 669-677, (2017).

[63]. L. SONGWUT, S. THANASAT, T. THANIDA, Adsorptive removal of cationic methylene blue dye by kappa-carrageenan/poly(glycidyl methacrylate) hydrogel beads: Preparation and Characterization, Journal of Environmental Chemical Engineering, 18 , p 6221-6230, (2018).

[64]. A. MOKHTAR, S. ABDELKRIM, A. SARDI, A. BENYOUB, H. BESNACI, R. CHERRAK, M. HADJEL, B. BOUHADJAR, Preparation and Characterization of Anionic Composite Hydrogel for Dyes Adsorption and Filtration: Non-linear Isotherm and Kinetics Modeling, Journal of Polymers and the Environment, 28, p 1710-1723, (2020).

ملخص

فـي هذه الدراسة، تم إعداد مركبات جديدة تعتمد على البنتونيت المنشط-(BNA)/ كاراجينان (κ-C)/أكريلاميد (AM) لإزالة امتصاصية للميثيلين الأزرق الموجبة (BM) والأزرق الحمضي الأنيوني 113 (AB113) كقوالب للصبغة. تمت دراسة بنية ومورفولوجيا الخرز المركب بواسطة الأشعة تحت الحمراء FT-IR وDRX، بينما تم اختبار الخواص الحرارية بواسطة ATG .كما تمت دراسة العوامل التي تؤثر على النسبة المئوية لإزالة BM ، مثل نسبBNA/κ-C/AM ، ووقت التلامس، وجرعة المادة الماصة ودرجة حرارة المحلول. وأظهرت النتائج أن نسبة إزالة BM (%) تجاوزت 99% بعد 180 دقيقة باستخدام BNA/κ-.C/AM. (1/1/0.5)بالإضافة إلى ذلك، أظهرت البيانات التي تم الحصول عليها من الدراسة الحركية أن الامتزاز اتبع نموذج الترتيب الثاني الزائف. أشارت الدراسة الديناميكية الحرارية إلى طبيعة تلقائية وماصة للحرارة لعملية الامتزاز بقيم $\Delta H° > 0$ و $\Delta G° < 0$. تشير النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة إلى أن المركب المحضر يمكن استخدامه بفعالية لإزالة الأصباغ الموجبة من المحاليل المائية .

الكلمات المفتاحية : الكابا الكار جينان. بانتونيت المنشط. الأكريلاميد. المركب. الاصباغ. الامتزاز.

Résumé

Dans la présente étude, de nouveaux composites basés sur la bentonite activée (BNA)/ κappa-Carrageenan (κ-C)/acrylamide (AM) ont été préparés pour l'élimination par adsorption du bleu de méthylène cationique (BM) et du bleu acide anionique 113 (AB113) en tant que modèles de colorants. La structure et la morphologie des billes composites ont été étudiées par FT-IR et DRX, tandis que les propriétés thermiques ont été testées par ATG. Les facteurs affectant le pourcentage d'élimination de BM, tels que les rapports BNA/κ-C/AM, le temps de contact, le dosage d'adsorbant et la température de la solution, ont également été étudiés. Les résultats ont montré que l'élimination de la BM (%) dépassait 99 % après 180 min en utilisant BNA/κ-C/AM (1g/1g/0,5g). En outre, les données obtenues à partir de l'étude cinétique ont montré que l'adsorption suivait le modèle du pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique a suggéré une nature spontanée et endothermique du processus d'adsorption avec des valeurs de $\Delta H° > 0$ et $\Delta G° < 0$. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude suggèrent que le composite préparé pourrait être utilisé efficacement pour éliminer les colorants cationiques des solutions aqueuses.

Mots clés : κ-Carraghénane, bentonite activée, acrylamide, composite, colorants, adsorption.

Abstract

In the present study, new composite based on activated bentonite (BNA)/ κappa-Carrageenan((κ-C)/acrylamide (AM) were prepared for adsorptive removal of cationic methylene blue (MB) and anionic acid blue 113 (AB113) as a dyes models. The structure and morphology of the composite beads were investigated by FT-IR and XRD, while the thermal properties were tested using TGA. Factors affecting the removal percent of MB such as BNA/κ-C/AM ratios, contact time, adsorbent dosage and solution temperature were also explored. Results demonstrated that BM removal (%) exceeded 99 % after 180 min using BNA/κ-C/AM (1g/1g/0.5g). Moreover, data obtained from kinetic study showed that adsorption followed pseudo-second order model. Thermodynamic study suggested spontaneous and endothermic nature of the adsorption process with values of $\Delta H° > 0$ and $\Delta G° < 0$. Results obtained from this study suggest that the prepared composite could be applied effectively for removing cationic dyes from aqueous solutions.

Key words: κ-Carrageenan, activated bentonite, acrylamide, composite, dyes, adsorption.