



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Matériaux polymères et environnement*

Par :

***Mr BELAID Abdelaali***

Sur le thème

---

## **Préparation de nouveaux copolymères à base d'acrylamide, propriétés et applications**

---

Soutenue publiquement le 06 Juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme CHOUKCHOU-BRAHAM Esma	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mr BOURAS Brahim	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr TENNOUGA Lahcen	Professeur	ESSA-Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr ALI-DAHMANE Tewfik	MCA	ESSA-Tlemcen	Examineur
Mr ATTAR Tarik	Professeur	ESSA-Tlemcen	Examineur
Mr HOCINE Tayeb	MCA	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire d'application des électrolytes et des poly-électrolytes organiques  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

## *Dédicaces*

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que : Je dédie cette thèse de mémoire :*

*A Mon très cher Père : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.*

*A Ma tendre Mère : Tu représente pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.*

*A la mémoire de mon très cher frère Abdelakader, toujours vivant dans mon cœur.*

*A mes chers frères : Mohamed, Djamel et Islam. A mes chères sœurs : Touria, Fatiha et Ghizlen.*

*A mes beaux-frères : Ibrahim, Abdessamie et Mohammed.*

*A mes belles-sœurs : Samira et Sarra*

*A mes nièces Chahinez, Rahaf et Lina. A mes neveux Amir, Kadiro et Anis je vous aime.*

*A tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mon cursus et qui m'ont aidé, un grand merci à leurs soutient.*

*Abdelaali Belaid*

## *Remercîments*

*Nous exprimons notre gratitude en premier lieu envers notre créateur Allah, le Bienveillant et Miséricordieux, le tout-puissant, pour le courage, la patience et la foi qu'il nous a accordés afin de mener à bien ce travail.*

*La réalisation de cette thèse est le fruit d'un travail mené au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de la Faculté des Sciences à l'Université de Tlemcen, sous la supervision du Professeur **BOURAS Brahim**. Je souhaite à lui exprimer ma gratitude pour son acceptation de diriger cette thèse et pour l'honneur de m'avoir accompagné dans sa réalisation, pour sa disponibilité remarquable et pour sa confiance inébranlable. Son expérience considérable et ses conseils précieux.*

*Je tiens sincèrement à exprimer ma gratitude envers Messieurs Dr. **Tayeb HOCINE** et au Pr. **Kamel.I. BENABADJI** pour leur soutien constant, leur aide, leur disponibilité et leur accompagnement tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Je suis très reconnaissant aux membres de l'équipe de formation de LAEPO, Messieurs : Pr. **B. BOURAS**, Pr. **L. TENNOUGA**, Pr. **K.I. BENABADJI**, Dr. **T. HOCINE**, pour leurs aides, leur soutien moral et pour leurs encouragements.*

*À la mémoire d'un homme exceptionnel, le Professeur **MANSRI Ali**, dont nous avons été profondément tristes à l'annonce de son décès tragique. Une personne d'une gentillesse extrême, d'un cœur très bon, un modèle, compréhensif, modeste, à l'écoute de tous, qui a honoré et tant apporté à la communauté universitaire. Son humanité, sa simplicité et sa patience sont des qualités extraordinaires pour conquérir toute personne qu'il rencontrait.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame **CHOUKCHOU-BRAHAM Esma**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de présider du jury de cette thèse.*

*Je souhaite exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail. Mes vifs remerciements s'adressent à Messieurs : **ATTAR Tarik**, Professeur à l'ESSAT, **ALI-DAHMANE Tewfik** Maître de Conférences A à l'ESSAT, et **HOCINE Tayeb** Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en jugeant ce travail*

*Je souhaite exprimer ma gratitude particulière envers l'ingénieur du laboratoire, Mme **Bouayad Souhila**, pour sa disponibilité, son professionnalisme et sa gentillesse.*

*Mes remerciements vont également à tous mes collègues chercheurs du LAEPO, qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail : **Sanaa, Noussieba, Oussama, Amin et Chai-maa**... qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail qui restera un souvenir que je conserve de cette période.*

*Je ne peux oublier de remercier chaleureusement mes très chers amis : **Islam, Oussama, Youcef**.*

*Un grand merci pour ma mère, mon père, mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements et leur soutien.*

*Enfin, je ne peux pas finir sans exprimer ma gratitude envers tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à accomplir ce travail. Qu'ils puissent compter sur ma sincère amitié.*

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

AM : Acrylamide

CMC : Carboxyméthylcellulose

4VP : 4-vinylpyridine

NVP : N-vinylpyrrolidone

APS : persulfate d'ammonium

pH<sub>iso</sub> : pH isoélectrique

ppm : partie par million

NTU : unité de turbidité nuphléométrique

TU : Turbidité

rpm : tour/minute

BM : Le bleu de méthylène

ADD% : pourcentage d'adsorption

MES : les particules colloïdales

MAT : matière organique totale

DBO5 : la demande biochimique en oxygène

DCO : la demande chimique en oxygène

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE .....	1
Références bibliographiques .....	4

### **PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### CHAPITRE 1 : COPOLYMERES A BASE D'ACRYLAMIDE

I.1.1 Généralités sur les polyacrylamides .....	6
I.1.1.1 Danger de PAM .....	7
I.1.2 Généralités sur les poly4-vinylpyridines .....	7
I.1.2.1 Polymérisation de la 4-vinylpyridine .....	7
I.1.3 Généralités sur la polyN-vinylpyrrolidone .....	8
I.1.3.1 Polymérisation de la N-vinylpyrrolidone .....	9
I.1.4 Généralités sur la cellulose .....	9
I.1.4.1 Modification de la cellulose .....	9
I.1.4.2 Carboxyméthylcellulose .....	10
I.1.4.3 Modifications de CMC par les monomères vinyliques .....	11
I.1.5 Technique de copolymerisation .....	12
Références bibliographiques .....	13

#### CHAPITRE 2 : POLLUTION DES EAUX PAR LES COLORANT ET LES ARGILES

Introduction.....	17
I.2.1 Les colorants .....	17
I.2.1.1 Généralité sur les colorants .....	17
I.2.1.2 Classification des colorants .....	18
I.2.1.3 Procédés d'élimination des colorants textiles .....	19
I.2.1.4 Effet des colorants sur la santé et l'environnement .....	20
I.2.2 Les argiles .....	21
I.2.2.1 Introduction .....	21

I.2.2.2 Structure et classification des argiles.....	22
I.2.2.3 Propriétés des argiles .....	24
Références bibliographiques .....	27

### CHAPITRE 3 : TECHNIQUE DE DEPOLLUTIONS DES EAUX USEES

Introduction .....	30
I.3.1 Adsorption.....	30
I.3.1.1 Introduction.....	30
I.3.1.2 Définition .....	31
I.3.1.3 Type d'adsorption.....	31
I.3.1.4 Cinétique d'adsorption.....	32
I.3.1.5 Les isothermes d'adsorption.....	34
I.3.1.6 Modélisation des isothermes d'adsorption .....	36
I.3.1.7 Etude thermodynamique d'adsorption.....	38
I.3.1.8 Domaine d'application de l'adsorption .....	38
I.3.2 Coagulation-floculation.....	38
I.3.2.1 Introduction .....	38
I.3.2.2 Stabilité des suspensions colloïdales .....	39
I.3.2.3 Etape de la coagulation .....	40
I.3.2.4 Etape de la floculation .....	41
I.3.2.5 Les paramètres qui influe sur l'efficacité de la coagulation-floculation .....	42
I.3.2.6 Flocculants à base des polymères .....	42
Références bibliographiques .....	45

### PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 Infrarouge à transformé de fourrier FTIR .....	50
II.2 Calorimétrie différentielle à balayage - Analyse thermogravimétrique .....	51
II.3 Diffraction des rayons X .....	51
II.4 Spectrophotométrie Ultra -Violet –Visible .....	52
II.5 Microscopie Electronique à Balayage MEB .....	53
II.6 Potentiométrie .....	54

II.7 Turbidimétrie .....	55
II.8 Coagulation/Floculation sur Jar-Test .....	55
Références bibliographiques .....	56

### **PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

#### **CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COPOLYMERES**

Introduction.....	57
III.1.1 Produits et matériels utilisés .....	58
III.1.2 Mode opératoire .....	59
III.1.3 Résultats de synthèse .....	59
III.1.4 Test de solubilité des copolymères dans l'eau.....	59
III.1.5 Caractérisation des copolymères .....	61
III.1.5.1 Infrarouge à transformée de Fourier.....	61
III.1.5.2 Analyse Thermogravimétrique.....	63
III.1.5.3 Analyse par diffraction des rayons X .....	64
III.1.5.4 Microscopie électronique à balayage .....	65
III.1.6 Conclusion .....	66
Références bibliographiques .....	68

#### **CHAPITRE 2 : APPLICATION A L'ÉLIMINATION DE LA TURBIDITÉ DES SUSPENSIONS DE BENTONITE OU DE KAOLIN PAR COAGULATION/FLOCULATION.**

Introduction.....	70
III.2.1 Etude de la décantation naturelle des suspensions de bentonite ou de kaolin.....	70
III.2.2 Optimisation de la coagulation / floculation sur Jar-Test .....	71
III.2.2.1 Mode opératoire .....	72
III.2.2.2 Cas de la bentonite .....	72

III.2.2.2.1 Etude de la cinétique de floculation des suspensions de bentonite.....	72
III.2.2.2.2 Effet de pH et de concentration sur la décantation de bentonite.....	74
III.2.2.2.3 Conclusion .....	76
III.2.2.3 Cas de kaolin .....	76
III.2.2.3.1 Etude de la cinétique de floculation des suspensions de kaolin.....	76
III.2.2.3.2 Effet de pH et de concentration de floculant sur la décantation de kaolin.....	77
III.2.2.3.3 Conclusion .....	78
Références bibliographiques .....	79

### CHAPITRE 3 : APPLICATION A L'ELIMINATION DE COLORANT PAR ADSORPTION

Introduction.....	80
III.3.1 Etalonnage des solutions de colorant BM.....	80
III.3.2 Effet de pH sur l'absorbance de BM en UV-Visible.....	81
III.3.3 Etude de l'adsorption du colorant bleu de Méthylène.....	82
III.3.3.1 Détermination de point isoélectrique de copolymère CMC-AM-NVP .....	82
III.3.3.2 Effet de pH de solution de colorant sur la capacité d'adsorption.....	84
III.3.3.3 Etude de la cinétique l'adsorption du BM.....	85
III.3.3.4 Les modèles cinétiques d'adsorption.....	86
III.3.3.5 Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption.....	90
III.3.3.6 Effet de la concentration initial du colorant sur l'adsorption.....	91
III.3.3.7 Détermination de l'isotherme d'adsorption .....	92
III.3.3.8 Effet de température .....	95
III.3.3.9 Effet de la force ionique .....	96
III.3.3.10 Conclusion .....	97
Références bibliographiques .....	99

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....	102
---	-----

## LISTE DES FIGURES

### PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Figure I.1.1</b> : Polymérisation de l'acrylamide .....	6
<b>Figure I.1.2</b> : Polymérisation de 4-Vinylpyridine .....	7
<b>Figure I.1.3</b> : Synthèse de la N-vinylpyrrolidone à partir de l'acétylène et du formaldéhyde..	8
<b>Figure I.1.4</b> : Polymérisation de NVP .....	9
<b>Figure I.1.5</b> : Les modifications chimiques de la cellulose .....	10
<b>Figure I.1.6</b> : synthèse de CMC à partir de la cellulose .....	11
<b>Figure I.2.1</b> : Structure élémentaire de feuillet d'argiles .....	22
<b>Figure I.3.1</b> : Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles .....	35

### PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<b>Figure II.1</b> : spectrophotomètre Infra-Rouge à transformée de fourrier (FTIR) .....	50
<b>Figure II.2</b> : Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG .....	51
<b>Figure II.3</b> : Diffractomètre de rayon X (DRX) .....	52
<b>Figure II.4</b> : Spectrophotométrie Ultra -Violet –Visible (UV) .....	53
<b>Figure II.5</b> : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage MEB .....	54
<b>Figure II.6</b> : pH-mètre OHAUS 2C.....	54
<b>Figure II.10</b> : Turbidimètre HANNA .....	55
<b>Figure II.8</b> : Jar-test .....	55

### PARTIE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

<b>Figure III.1.1</b> : Spectre IRTF du CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP.....	61
<b>Figure III.1.2</b> : Thermogrammes du CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP .....	63
<b>Figure III.1.3</b> : Diffractogrammes DRX des polymères CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP.....	64
<b>Figure III.1.4</b> : Images au microscope électronique à balayage (MEB) de : a) CMC, b) CMC-	

AM, c) CMC-AM-NVP..... 65

**Figure III.2.1** : taux d'élimination de la turbidité des suspensions en fonction du temps de décantation de : (a) bentonite et (b) kaolin ..... 70

**Figure III.2.2** : l'élimination de la turbidité de bentonite ( $C_{\text{Bentonite}} = 150 \text{ mg/L}$ ,  $TU_i = 34.02 \text{ NTU}$ ,  $\text{pH} = 2,6$  ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en fonction de la  $C_{\text{floculant}}$  à différents temps de décantation, **A** : CMC-AM; **B** : CMC-AM-4VP(1); **C** : CMC-AM-4VP(2) ..... 72

**Figure III.2.3** : Pourcentage d'élimination de la turbidité en fonction de concentration de floculant pour différents de pH du milieu. **A**: CMC-AM; **B** : CMC-AM-4VP(1); **C** : CMC-AM-4VP(2) ( $C_{0B} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , temps de décantation : 10 min) ..... 74

**Figure III.2.4** : Turbidité éliminée de suspension de kaolin en fonction de concentration de floculant à différents temps de décantation, **A** : CMC-AM, **B** : CMC-AM-4VP. [ $C_{KAOLIN} = 100 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2,6$ ] ..... 75

**Figure III.2.5** : taux d'élimination de la turbidité en fonction de concentration de floculant à différents de pH du milieu, **A** : CMC-AM, **B** : CMC-AM-4VP. ( $C_{0K} = 100 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , temps de décantation : 60 min) ..... 76

**Figure III.3.1** : Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible ..... 80

**Figure III.3.2** : Spectres UV-Visible de solution de BM à différents pH ..... 81

**Figure III.3.3** : Détermination de pHPCZ pour le copolymère CMC-AM-NVP..... 82

**Figure III.3.4** : Variation de la quantité retenue du colorant en fonction du pH. (concentration initiale en Bleu de Méthylène=20 mg/L, masse de l'adsorbant=0,02 g, volume de la solution de colorant=40 mL, temps de contact= 120 min,  $T=293 \text{ K}$ ) ..... 83

**Figure III.3.5**. Effet du temps sur l'adsorption du colorant MB sur les copolymères utilisés (concentration initiale de MB =  $20 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $m = 0,02 \text{ g}$ ,  $V = 40 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 5,7$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ).... 85

<b>Figure III.3.6.</b> Modèle de Pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM sur les copolymères utilisés. (concentration initiale de MB = 20 mg l <sup>-1</sup> , m = 0,02 g, V = 40 ml, pH = 5,7, T = 293 K).....	86
<b>Figure III.3.7.</b> Modèle de Pseudo second ordre pour l'adsorption de BM sur les copolymères utilisés. (concentration initiale de MB = 20 mg l <sup>-1</sup> , m = 0,02 g, V = 40 ml, pH = 5,7, T = 293 K). .....	86
<b>Figure III.3.8.</b> Modèle de diffusion intraparticulire pour l'adsorption de BM sur les copolymères utilisés. (concentration initiale de MB = 20 mg l <sup>-1</sup> , m = 0,02 g, V = 40 ml, pH = 5,7, T = 293 K).....	88
<b>Figure III.3.9:</b> Effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée du colorant Bleu de Méthylène (volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=20 mg/L à pH=5.7, temps=60 min, T=293 K) .....	89
<b>Figure III.3. 10.</b> Effet de la concentration initiale en BM sur la capacité d'adsorption sur les copolymères. (m = 20 mg, temps de contact = 60 min, V = 40 ml, pH = 5,7, T = 293 K).....	90
<b>Figure III.3.11.</b> Linéarisation des isothermes pour l'adsorption du colorant BM sur les copolymères selon Langmuir. (m = 20 mg, temps de contact = 60 min, V = 40 ml, pH = 5,7, T = 293 K).....	91
<b>Figure 12.</b> Linéarisation des isothermes pour l'adsorption du colorant BM sur les copolymères selon Freundlich. (m = 20 mg, temps de contact = 60 min, V = 40 ml, pH = 5,7, T = 293 K). .....	92
<b>Figure III.3.12.</b> Linéarisation des isothermes pour l'adsorption du colorant BM sur les copolymères selon Temkin. (m = 20 mg, temps de contact = 60 min, V = 40 ml, pH = 5,7, T = 293 K).....	92
<b>Figure III.3.13 :</b> Graphiques de Van't Hoff pour l'adsorption. (concentration initiale de MB = 20 mg l <sup>-1</sup> m = 20 mg, temps de contact = 60 min, V = 40 ml, pH = 5,7).....	94
<b>Figure III.3.14 :</b> Effet de la force ionique sur l'adsorption de BM sur les copolymères. (concentration initiale de MB = 20 mg l <sup>-1</sup> , m = 20 mg, temps de contact = 60 min, V = 40 ml, pH = 5,7, T = 293 K).....	96

## LISTE DES TABLEAUX

### PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Tableau I.1.1</b> : Quelques propriétés et applications, les, les spécifiques et les plages de concentration du PAM.....	6
<b>Tableau I.1.2</b> : Quelques exemple de matériaux à base de la CMC.....	12
<b>Tableau I.2.1</b> : Quelques propriétés et application des colorants.....	18
<b>Tableau I.2.2</b> : La classification des phyllosilicates.....	23
<b>Tableau I.2.3</b> . Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux.....	25
<b>Tableau I.3.1</b> : Comparaison entre l'adsorption et l'absorption .....	31
<b>Tableau I.3.2</b> : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption .....	32
<b>Tableau I.3.3</b> : Quelques études des polymères en floculation .....	43

### PARTIE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

<b>Tableau III.1.1</b> : proportions en masse des copolymères préparés .....	60
<b>Tableau III.1.2</b> : Bandes de vibration de la carboxyméthylcellulose (CMC) et des copolymères modifiés (CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP) .....	62
<b>Tableau III.3.1</b> : Paramètres cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM sur les copolymères .....	87
<b>Tableau III.3.2</b> . Paramètres des modèles de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de BM sur les copolymères .....	88
<b>Tableau III.3.3</b> . Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de BM .....	93
<b>Tableau III.3.4</b> . Paramètres thermodynamiques pour le processus d'adsorption de BM à différentes températures .....	95

# *INTRODUCTION GENERALE*

## *INTRODUCTION GENERALE*

L'eau est incontestablement la source fondamentale de la vie sur terre. Elle est essentielle à la survie de la société moderne. L'utilisation des ressources en eau pour le développement urbain et l'agriculture a été l'un des principaux moteurs de la croissance économique et du développement dans de nombreuses régions du monde. En outre, selon un rapport des Nations unies, un certain nombre de pays de la région du Moyen-Orient sont confrontés à une insuffisance d'eau [1].

La pollution de l'eau est une préoccupation mondiale majeure, aggravée par le rejet de nombreux contaminants chimiques dans les sources d'eau environnementales au cours des dernières décennies. Les industries, l'agriculture et les sécheresses prolongées ont contribué à la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par des métaux lourds, des polluants inorganiques et des produits chimiques organiques tels que les colorants, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les pesticides. La haute toxicité de ces composés et leur potentiel de bioaccumulation ont de graves conséquences pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Il est donc urgent de mettre au point de nouveaux systèmes de traitement des eaux usées capables d'éliminer efficacement ces toxines [2].

Plusieurs technologies ont été mises au point pour éliminer les polluants des eaux usées notamment des méthodes physiques (sédimentation, filtration et centrifugation), chimiques, biologiques [3].

Parmi les différentes méthodes de traitement disponibles, l'adsorption est l'une des méthodes les plus prometteuses. Au cours des dernières décennies, l'adsorption a pris une importance croissante dans l'industrie et la protection de l'environnement. Les techniques d'adsorption sont largement utilisées pour la séparation et la purification en raison de leur grande fiabilité, de leur efficacité énergétique, de leur souplesse de conception, de leur maturité technologique et de leur capacité à régénérer les adsorbants épuisés [4].

La coagulation-floculation joue un rôle essentiel dans le traitement de l'eau en éliminant les MES, les particules colloïdales, les composés organiques (MAT, matière organique totale), la demande biochimique en oxygène (DBO5) et la demande chimique en oxygène (DCO). Le fonctionnement de ce processus repose sur la neutralisation des charges électriques des particules, la facilitation de leur agrégation (floculation) et la formation d'agglomérats plus volumineux qui peuvent être plus facilement éliminés par d'autres étapes de traitement comme la dégradation biologique et la filtration sur membrane [5].

## *INTRODUCTION GENERALE*

Un certain nombre de facteurs influencent les performances de l'élimination des polluants par les processus d'adsorption et de coagulation-floculation dans les stations d'épuration des eaux et des eaux usées. Il s'agit notamment de la sélection des adsorbants et des coagulants, des conditions hydrauliques, des conditions environnementales de l'eau et des qualités physico-chimiques des contaminants [6].

Actuellement, les polymères sont plus largement utilisés que d'autres matériaux pour faciliter et améliorer le processus de traitement. Cette préférence est attribuée à leur grande efficacité, ce qui fait que les polymères gagnent en importance dans les applications de traitement de l'eau et des déchets. Leur nature inerte en réponse aux variations de pH, leur grande efficacité de traitement à des doses minimales et leur facilité de manipulation contribuent à leur adoption croissante [7].

Les polyacrylamides et leurs copolymères hydrosolubles ont récemment émergé comme des matériaux essentiels dans de nombreux domaines d'application, tels que dans le traitement des eaux usées [8]. Ils peuvent être modifiés pour répondre aux besoins uniques de chaque application, ce qui les rend très populaires. Grâce à leur structure chimique flexible, ces polymères sont parfaits pour une variété de processus industriels et environnementaux.

La 4-vinylpyridine (4VP) et le N-vinylpyrrolidone (NVP) appartiennent à une classe de monomères vinyliques polaires qui sont importants dans de nombreuses applications en raison de la capacité de leurs polymères à former des complexes de l'anneau pyridinique riche en électrons et à former des polyélectrolytes par protonation ou quaternisation avec des halogénures d'alkyle ou d'aryle [9].

La cellulose est une option prometteuse pour le traitement de l'eau et des déchets, en raison de son abondance, de sa nature renouvelable, de sa durabilité et de son potentiel de modification des surfaces. Cependant, la cellulose non modifiée présente des limites car elle ne se dissout pas facilement dans l'eau. Pour relever ce défi, une grande partie de la recherche s'est orientée vers le développement des copolymères à base de la cellulose, dans le but d'améliorer ses propriétés de floculation et adsorption en modifiant sa surface [10].

Par un autre côté, les polymères synthétiques et les polymères naturels présentent tous deux des inconvénients importants. Les premiers sont considérés comme non biodégradables et non respectueux de l'environnement, tandis que les seconds sont moins efficaces que les polymères synthétiques. C'est pourquoi les recherches actuelles sur la modification des

## *INTRODUCTION GENERALE*

polymères naturels, ont été menées de manière intensive afin de combiner les caractéristiques des polymères synthétiques et naturels [7].

La modification de la carboxyméthylcellulose (CMC) par des monomères vinyliques contenant différents groupes fonctionnels afin d'accroître sa fonctionnalité a attiré l'attention des chercheurs [11]. Parmi les diverses méthodes de modification des polymères, la copolymérisation in situ semble très attirante et a apporté une contribution essentielle à l'amélioration des applications industrielles et biomédicales.

Dans ce contexte, nous envisageons dans ce travail d'élaborer une série des copolymères par modification de la carboxyméthylcellulose par des monomères d'acrylamide, 4-vinylpyridine et/ou N-vinylpyrrolidone, par la méthode de copolymérisation In situ. Les copolymères obtenus sont utilisés pour le traitement des eaux et des eaux usées par coagulation/floculation pour éliminer les suspensions de bentonite ou de kaolin, et par adsorption pour éliminer le bleu de méthylène.

Cette thèse sera divisée en trois parties principales :

➤ Dans la première section, trois chapitres sont consacrés à une analyse approfondie de la recherche sur les systèmes poly(acrylamide), poly(4-vinylpyridine), poly(N-vinylpyrrolidone) et leurs copolymères. De plus, nous présentons un résumé sur la carboxyméthylcellulose, ainsi que des informations sur leurs caractéristiques et leurs applications. Cette section décrit également la technique de coagulation/floculation et l'adsorption. Comme polluants présents dans les eaux usées, nous nous concentrons sur les colorants industriels et les argiles.

➤ Dans la seconde partie, nous tentons d'expliquer le fonctionnement et l'utilité des différentes techniques utilisées dans les différentes étapes de notre travail, tel que DRX, FTIR, ATG/DTG, DSC, UV-Visible et conductimétrie. Ainsi que la technique de Jar-test utilisée pour étudier la coagulation/floculation.

➤ Dans la troisième partie, nous discutons la synthèse de nos copolymères et de leurs caractéristiques physicochimiques. Cette section traite également les résultats de l'utilisation des copolymères dans le traitement des eaux usées par coagulation/floculation et par adsorption. Cette étude a examiné plusieurs polluants tels que la bentonite, le kaolin et le bleu de méthylène.

## INTRODUCTION GENERALE

### Références bibliographiques

- [1] U. Nations, Water for a sustainable world Water for a sustainable. 2015.
- [2] D. Huang, R. Wang, and Y. Liu, “Application of molecularly imprinted polymers in wastewater treatment: a review,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, pp. 963–977, 2014, doi: 10.1007/s11356-014-3599-8.
- [3] X. Yu, Y. Tang, J. Pan, L. Shen, A. Begum, and Z. Gong, *Physico-chemical processes. Water Environment Research*, 2020. doi: 10.1002/wer.1430.
- [4] J. Kandasamy, S. Vigneswaran, T. T. L. Hoang, and I. Technology, “Adsorption and Biological Filtration in Wastewater Treatment,” *WATER AND WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGIES*.
- [5] B. Hua, H. Xiong, G. Zhu, L. Wang, *Physico-Chemical Processes. Water Environment Research*, vol. 88, pp. 966-1000, 2016, doi:10.2175/106143016x1469640049
- [6] B. M. Adesanmi, Y. Hung, H. H. Paul, and C. R. Huhnke, “Comparison of dye wastewater treatment methods : A review Comparison of dye wastewater treatment methods : A review,” *GSC Adv. Res. Rev.*, vol. 10, no. 02, pp. 126–137, 2022, doi: 10.30574/gscarr.2022.10.2.0054.
- [7] M. H. Kurbangaleeva, “Cellulose in natural flocculant applications : A review,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2047, p. 12030, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/2047/1/012030.
- [8] V. S. Green and D. E. Stott, “Polyacrylamide : A Review of the Use , Effectiveness , and Cost of a Soil Erosion Control Amendment,” *Sustaining the Global Farm*. 384-389. 2001.
- [9] D. Baskaran and A. H. E. Müller, “Anionic Polymerization of Polar Vinyl Monomers,” *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, vol. 3, pp. 623–655, 2012,. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00078-9.
- [10] V. Vajihinejad, S. P. Gumfekar, B. Bazoubandi, Z. R. Najafabadi, and J. B. P. Soares, “Water Soluble Polymer Flocculants : Synthesis , Characterization , and Performance Assessment,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 1800526, pp. 1–43, 2019, doi: 10.1002/mame.201800526.

*INTRODUCTION GENERALE*

- [11] V. Mishra, R. Kumar, "Graft copolymerization of carboxymethylcellulose: An overview" Trends in Carbohydrate Research., vol. 4, no. 12, pp.1-17, 2012.

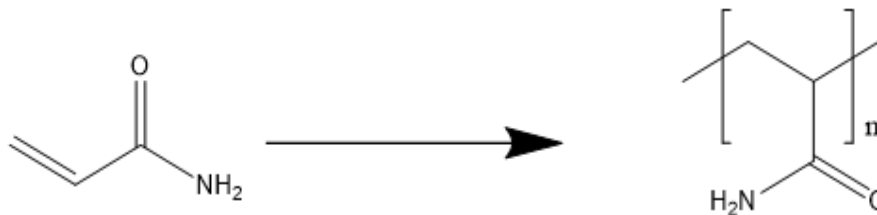
*SYNTHESE  
BIBLIOGRAPHIQUE*

## CHAPITRE 1 : COPOLYMERES A BASE D'ACRYLAMIDE

### I.1.1 Généralités sur les polyacrylamides

L'acrylamide (ou amide acrylique, prop-2-enamide) est un carbonyle  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturé de formule chimique  $C_3H_5NO$ , il est utilisé comme produit chimique industriel dans l'industrie du papier, le traitement de l'eau, la construction de barrages, de tunnels et d'égoûts à des fins différentes pendant des années [1].

Le polyacrylamide (PAM) pur est un homopolymère d'unités d'acrylique identiques [2]. Il est le résultat de l'ouverture de la double liaison ( $\pi$ ) qui se trouve dans la structure de l'acrylamide. Il est nécessaire d'activer cette polymérisation par l'un des nombreux procédés, qui produisent tous des radicaux libres en solution. Ces radicaux sont produits par hydrolyse de l'eau, soit par l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, ou par voie chimique en utilisant des catalyseurs. Une fois l'amorçage effectué, l'acrylamide se relie successivement, avec un dégagement de chaleur pour produire des chaînes linéaires qui se terminent lorsque les extrémités de chaîne activées sont neutralisées par collision avec d'autres radicaux libres.



**Figure I.1.1** : Polymérisation de l'acrylamide

**Tableau I.1.1** : Quelques applications du PAM.

Application	Propriétés	Mw (g/mol)	Concentration (mg/L)	Forme ionique
Extraction de pétrole et de gaz [3]	Amélioration de la viscosité pour l'EOR.	$10^6 - 3 \times 10^6$	30-3000	Non ionique, anionique et cationique.
Traitement des eaux [4]	Adsorption / flocculation	$10^5 - 2 \times 10^6$	<141	Non ionique, anionique et cationique
Conditionnement du sol pour le contrôle de l'érosion [5]	Adsorption	$10^6 - 2 \times 10^6$	<1033,42	Non ionique, anionique

### I.1.1.1 Danger de PAM

L'acrylamide a été détecté pour la première fois dans les aliments en 2002, il est produit dans de nombreux aliments, surtout lorsqu'ils sont cuits, grillés ou frits [6]. A cause de leur nature, l'acrylamide a été classé comme susceptible pour être un agent cancérigène pour l'homme [7].

En plus, Le polyacrylamide (PAM) est couramment utilisé comme flocculant dans le traitement de l'eau et des eaux usées [8], comme conditionneur de sol, et comme modificateur de viscosité et réducteur de friction dans la récupération assistée du pétrole et la fracturation hydraulique à haut volume [9]. Ces applications du PAM peuvent entraîner des défis environnementaux importants, tant au niveau de la gestion de l'eau que de la contamination des réserves d'eau locales après des déversements accidentels.

### I.1.2 Généralités sur la 4-vinylpyridine

La 4-vinylpyridine (4VP) appartient à une classe de monomères vinyliques polaires qui sont importants dans de nombreuses applications en raison de la capacité de leurs polymères à former des complexes du cycle pyridine riche en électrons. Ils peuvent aussi former des polyélectrolytes par protonation ou quaternisation avec des halogénures d'alkyle ou d'aryle. Cependant, les polymères à base de 4VP sont très utiles dans le domaines de traitement des eaux par le procédé de coagulation/floculation [10], ou par adsorption [11], et dans le domaine des inhibiteurs de corrosion [12].

#### I.1.2.1 Polymérisation de la 4-vinylpyridine

Le monomère 4VP peut se polymériser par un processus ionique ou radicalaire. Le monomère ressemble au monomère styrène en termes de structure et de propriétés. L'atome d'azote, qui donne au noyau pyridinique a un caractère basique et finit par neutraliser les amorceurs cationiques, empêche la 4VP de se polymériser cationiquement.

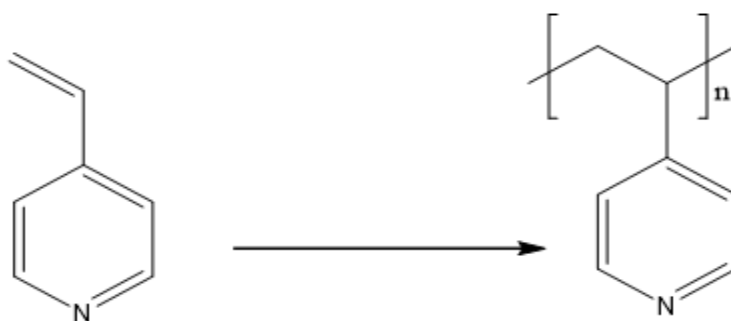


Figure I.1.2 : Polymérisation de 4-Vinylpyridine

➤ Polymérisation radicalaire

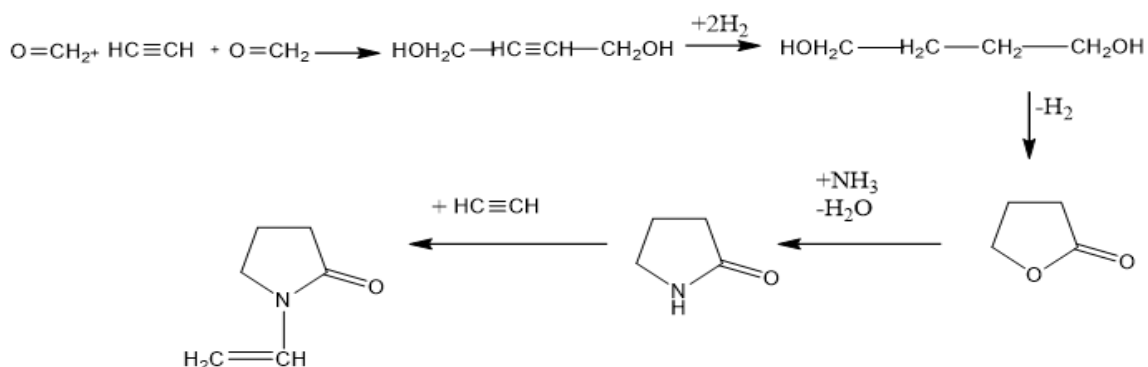
La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques doit être initiée par des radicaux libres, ces derniers sont les résultats de la rupture d'un initiateur radicalaire. Le radical qui est l'espèce active attaque la double liaison (C=C) du monomère, ce qui entraîne la formation des monomères actifs radicalaires. La répétition de cette procédure permet à la chaîne polymère portant un centre actif radicalaire de s'étendre. La disparition du centre réactif radicalaire indique l'arrêt de la polymérisation (phase de terminaison).

➤ Polymérisation anionique

Il est également possible de polymériser anioniquement les monomères de vinylpyridine (VP). Le problème dans ce cas est de trouver un solvant approprié pour la polymérisation car les solvants qui sont généralement utilisés pour la polymérisation anionique tels que le benzène, le toluène, le THF, et même le monomère ne sont pas des solvants pour la poly(4-vinylpyridine) (P4VP) à haut poids moléculaire [13].

### I.1.3 Généralités sur la Poly(N-vinylpyrrolidone) PVP

Le polyvinylpyrrolidone, également nommé Povidone ou plus simplement PVP, est l'un des différents résultats de la théorie de l'acétylène établie par Reppe [14]. Par réaction de l'acétylène avec le formaldéhyde, on obtient le 1,4-butine diol qui est hydrogéné en butane diol. Après une cyclisation oxydative en butyrolactone et sa réaction avec un alcali, la pyrrolidone est formée par l'évacuation de l'eau. Enfin, le bouquet de vinyle est connu avec la structure N-vinylpyrrolidone-2 (1-(2-oxo-pyrrolidinyl)-éthylène). Le déroulement de ces réactions est représenté sur la figure suivante :

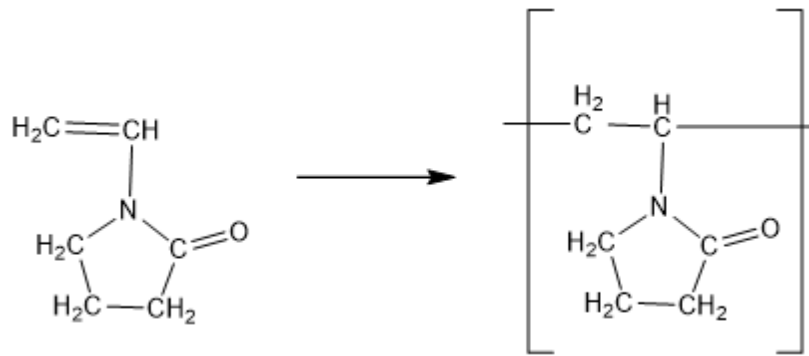


**Figure I.1.3** : Synthèse de la N-vinylpyrrolidone à partir de l'acétylène et du formaldéhyde [14].

Le PVP est un polymère non ionique, hydrosoluble et biocompatible qui a été largement utilisé dans les produits pharmaceutiques, les cosmétiques, les aliments, les encres d'imprimerie et les textiles, [15]. Le PVP offre un large éventail de possibilités dans ces divers secteurs. Trois différents types de PVP sont disponibles, à savoir les homopolymères de différents poids moléculaires, les copolymères et les PVP réticulés.

### **I.1.3.1 Polymérisation de la N-vinylpyrrolidone**

Le 1-vinyl-2-pyrrolidone est une substance qui est stable dans des conditions ordinaires de température et de pression. Il peut être polymérisé en masse, en solution ou en suspension. Cependant, il est possible qu'il se polymérise par polymérisation radicalaire conventionnelle pour atteindre un poids moléculaire élevé [16], ou en réponse à des produits acides (polymérisation cationique) [14].



**Figure I.4** : Polymérisation de NVP

### **I.1.4 Généralités sur la cellulose**

La cellulose est un polysaccharide qui, en raison des liaisons  $\beta$ -1,4 entre les unités de glucose, produit une structure en ruban fortement linéaire, très rigide et formant des fibres stables. Elle est l'une des ressources naturelles en abondance et est facilement extraite des plantes. Selon le type de cellulose, on distingue 4 catégories, à savoir : la cellulose de bois, la cellulose non-bois, la cellulose dérivée de la vie marine et la cellulose dérivée de l'activité bactérienne [17]. La cellulose peut être utilisée dans la vie quotidienne, comme la pâte à papier, le bioéthanol et le renforcement des composites [18].

#### **I.1.4.1 Modification de la cellulose**

Considérant le fait que le secteur des bioplastiques se développe rapidement et a connu un certain nombre de percées révolutionnaires, il est difficile pour les bioproduits à base de cellulose de remplacer complètement les polymères synthétiques dans leur forme brute. Les

problèmes d'extensibilité, les coûts de production élevés et, surtout, l'utilité limitée des matériaux celluloseux sont quelques-unes de ces difficultés. Pour concurrencer les plastiques synthétiques, les matériaux celluloseux doivent néanmoins présenter des qualités adaptées à l'utilisateur final et répondre à des normes de performance. Ainsi, la modification de surface des matériaux celluloseux préfabriqués préserve la composition chimique, les caractéristiques mécaniques et la biodégradabilité de la cellulose tout en élargissant la gamme des utilisations potentielles [19].

La modification chimique de cellulose consiste à modifier les groupes hydroxyle du squelette de la cellulose. Chaque unité de cellulose possède des groupes hydroxyle primaires et secondaires, le groupe hydroxyle en C6 étant le plus primaire et présentant le niveau de réactivité le plus élevé. Les réactions typiques des groupes hydroxyle dans la cellulose, telles que l'oxydation, l'estérification, l'éthérisation, l'uréthanisation, l'amidation et les modifications non covalentes [20], sont résumées dans la figure suivante :

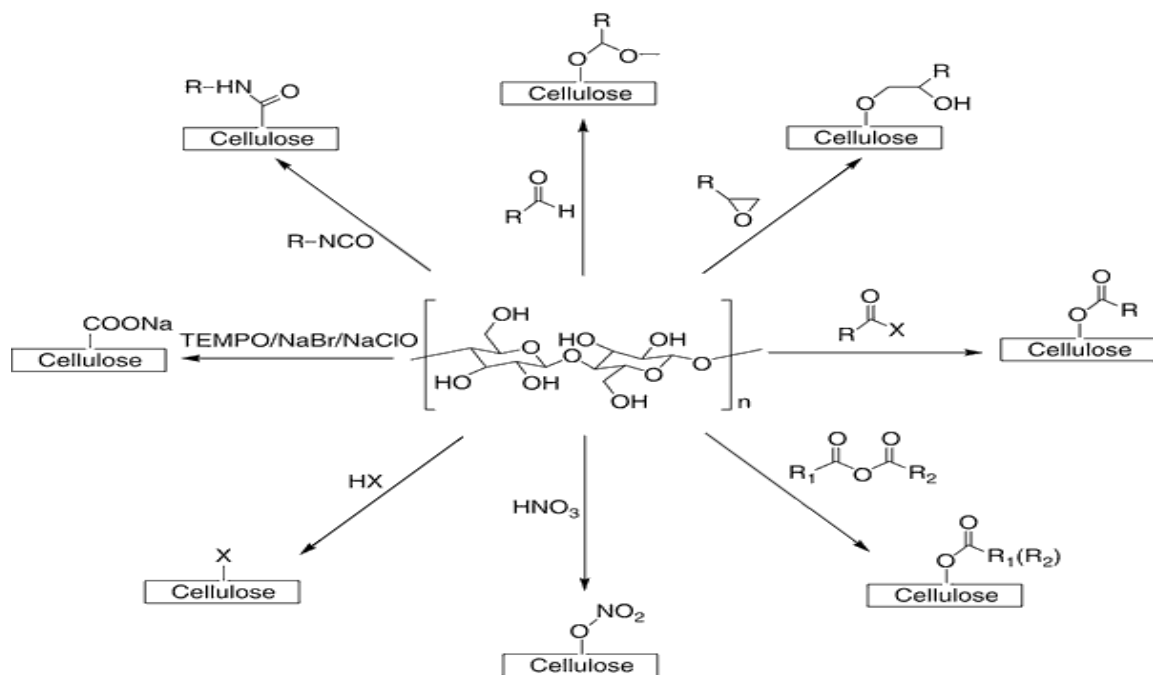
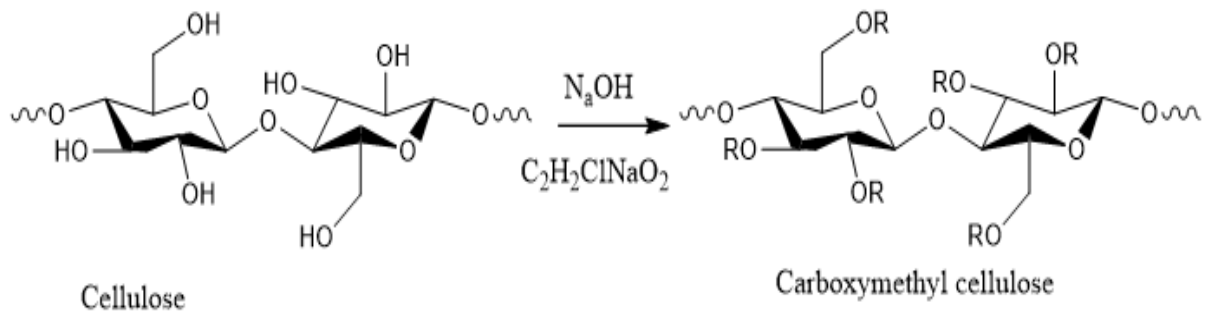


Figure I.1.5 : Les modifications chimiques de la cellulose [21].

#### I.1.4.2 Carboxyméthylcellulose

La carboxyméthylcellulose (CMC) est un polysaccharide linéaire anionique et hydrosoluble dérivé de la cellulose dont le poids moléculaire est de plusieurs milliers à plusieurs millions [22]. Les unités répétitives sont reliées par des liaisons glycosidiques -1,4. La principale différence moléculaire entre la cellulose et la CMC se résume à quelques groupes

carboxyméthyles anioniques (c'est-à-dire  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ) dans la structure de la CMC, qui prennent la place de certains groupes hydroxyles présents dans l'infrastructure de la cellulose pure [23]. La CMC a été préparée pour la première fois en 1918. En effet, les premières illustrations de la fabrication commerciale de ces matériaux polymères cruciaux remontent au début des années 1920 en Allemagne [24]. La figure suivante montre la réaction de synthèse et la structure chimique de la CMC.



**Figure I.1.6** : synthèse de CMC à partir de la cellulose [25].

La carboxyméthylcellulose (CMC) est l'un des dérivés de la cellulose les plus prometteurs. En raison de ses propriétés de surface caractéristiques, de sa résistance mécanique, de son hydrophilie réglable, de ses propriétés visqueuses, de leurs propriétés rhéologiques, de la disponibilité et de l'abondance de ses matières premières, de son procédé de synthèse peu coûteux et de ses nombreux autres aspects contrastés, elle peut être appliquée de manière polyvalente dans divers domaines tels que le traitement des eaux usées [26], les industries alimentaire [27], le génie biomédical et pharmaceutique [28, 29], la protection active contre la corrosion [30], les liants dans les céramiques [31], les films d'hydrogel [24].

#### **I.1.4.3 Modifications de CMC par les monomères vinyliques**

Récemment, les chercheurs se sont intéressés à la modification de la carboxyméthylcellulose (CMC) en utilisant des monomères vinyliques avec des groupements fonctionnels différents pour augmenter sa fonctionnalité [32]. La copolymérisation greffée, l'une des nombreuses techniques de modification des polymères, semble particulièrement intéressante et ses utilisations industrielles et biologiques se sont considérablement développées. En général, au cours de la copolymérisation, la formation de radicaux pour la réaction d'initiation peut se produire soit sur le squelette de la carboxyméthylcellulose, soit sur le monomère à greffer. La formation de radicaux sur le monomère entraîne l'homopolymérisation. C'est pourquoi les initiateurs capables de créer des radicaux à différents sites sur le squelette de la cellulose sont préférés [33]. De nombreux chercheurs ont étudié la

modification de CMC par copolymérisation greffée. Le tableau suivant rassemble de nombreux exemples des matériaux à base de CMC avec des greffons monomères d'acrylamide et des copolymères AM-NVP et leur application dans différents domaines.

**Tableau I.1.2:** Quelques exemple de matériaux à base de la CMC

<b>Copolymères</b>	<b>Amorceur</b>	<b>Application</b>	<b>Références</b>
AM-NVP	TMEDA	Stabilité thermique	[34]
AM-NVP-DAPB	APS	Adsorption des colorants anionique: Orange-II, Reactive Golden Yellow et Acid Yellow	[35]
CMC-AM	Irradiation gamma	Amélioration de taux de gonflement	[36]
CMC-PAM	KPS+NaHSO <sub>4</sub>	Elimination de la turbidité	[37]
AM-4VP	APS	Elimination de la turbidité	[10]
CMC-4VP	KPS	La libération contrôlée d'engrais	[38]
CMC-PVP	Irradiation gamma	Rétention et gonflement	[39]
CMC-AM-NVP	Redox	Activité biologique	[33]

### **I.1.5 Technique de copolymerisation**

La synthèse des polymères greffés fait essentiellement appel à des radicaux libres qui sont générés in situ par des initiateurs radicaux ou redox. Les chaînes de polymères sont greffées sur les polysaccharides selon trois stratégies principales : le "greffage à travers", le "greffage sur" et le "greffage à partir de". La technique du "greffage à travers" consiste à copolymériser un matériau polysaccharidique fonctionnalisé au vinyle avec des co-monomères. Outre les procédés radicalaires conventionnels, la technique du "greffage à partir de", qui implique la croissance de greffons directement à partir des squelettes des polysaccharides, est la technique la plus étudiée et la plus utilisée [32].

**Références bibliographiques**

- [1] F. Quality, V. Go, F. Mechanism, F. Affecting, and A. Formation, “Acrylamide : An Overview of the Chemistry and Occurrence in Foods,” no. October 1997, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-100596-5.21817-9.
- [2] V. S. Green and D. E. Stott, “Polyacrylamide: A Review of the Use , Effectiveness , and Cost of a Soil Erosion Control Amendment Polyacrylamide : A Review of the Use , Effectiveness , and Cost of a Soil Erosion Control Amendment,” no. December 2001, 2014.
- [3] A. Z. Abidin, T. Puspasari, and W. A. Nugroho, “Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology,” *Procedia Chem.*, vol. 4, pp. 11–16, 2012, doi: 10.1016/j.proche.2012.06.002.
- [4] B. J. Lee and M. A. Schlautman, “Effects of polymer molecular weight on adsorption and flocculation in aqueous kaolinite suspensions dosed with nonionic polyacrylamides,” *Water (Switzerland)*, vol. 7, no. 11, pp. 5896–5909, 2015, doi: 10.3390/w7115896.
- [5] D. C. Flanagan, L. D. Norton, J. R. Peterson, and K. Chaudhari, “Using polyacrylamide to control erosion on agricultural and disturbed soils in rainfed areas,” *J. Soil Water Conserv.*, vol. 58, no. 5, pp. 301–311, 2003.
- [6] Y. Xu *et al.*, “Risk assessment , formation , and mitigation of dietary acrylamide : Current status and future prospects,” vol. 69, pp. 1–12, 2014, doi: 10.1016/j.fct.2014.03.037.
- [7] NIEHS, “Report on Carcinogens, Fifteenth Edition: Formaldehyde,” *Natl. Toxicol. Program, Dep. Heal. Hum. Serv.*, <https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/content/profiles>, 2021, [Online].
- [8] E. TOSUN, C. Boztepe, A. Baysar, and A. Künkül, “Removal of Acid Dyes from Wastewater using poly(Acrylamide-Vinylimidazole) Hydrogel,” *Pamukkale Univ. J. Eng. Sci.*, vol. 25, no. 8, pp. 914–921, 2019, doi: 10.5505/pajes.2019.13914.
- [9] Z. Chen, “Polyacrylamide and its derivatives for oil recovery,” *Missouri Univ. Sci. Technol.*, p. 2532, 2016.

## PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- [10] T. Hocine, K. Benhabib, B. Bouras, and A. Mansri, “Comparative Study Between New Polyacrylamide Based Copolymer Poly ( AM-4VP ) and a Cationic Commercial Flocculant : Application in Turbidity Removal on Semi-Industrial Pilot,” *J. Polym. Environ.*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2017, doi: 10.1007/s10924-017-1049-7.
- [11] T. Hocine, K. I. Benabadji, B. Bouras, A. Zennaki, and A. Benali, “Enhanced Removal of Brilliant Orange by Poly(4-vinylpyridine)/Acid-Activated Bentonite Composite,” *Phys. Chem. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 327–339, 2023, doi: 10.22036/pcr.2022.340830.2096.
- [12] C. Das, E. Kastania, J. Witt, and O. Ozcan, “Corrosion protection properties of poly(4-vinyl pyridine) containing multilayer polymeric coatings on magnesium alloy AZ31,” *Mater. Corros.*, vol. 73, no. 3, pp. 427–435, 2022, doi: 10.1002/maco.202112708.
- [13] D. Baskaran and A. H. E. Müller, “Anionic Polymerization of Polar Vinyl Monomers,” in *Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set*, vol. 3, Elsevier, 2012, pp. 623–655. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00078-9.
- [14] F. HAAF, A. SANNER, and F. “STRAUB, Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses” *Polymer Journal*, Vol. 17, No. I, pp 143-152, 1985.
- [15] G. V. Padmaja, “A Review on Preparation of Poly -N -Vinyl Pyrrolidone Oxime and study of its Structural and Physicochemical properties,” no. August 2019, 2022.
- [16] N. Bailly, P. Prof, and B. Klumperman, “N -Vinylpyrrolidone - vinyl acetate block copolymers as drug delivery vehicles by,” no. March, 2012.
- [17] O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, and J. Bras, “Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances,” *Ind. Crop. Prod.*, vol. 93, pp. 2–25, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.02.016.
- [18] A. A. James O. O, Francisca Mbutitia, Mohammed, “International Journal of Education and Social Science Research,” *Int. J. Educ. Soc. Sci. Res.*, vol. 2, no. 05, pp. 35–47, 2019.
- [19] T. Aziz *et al.*, “A Review on the Modification of Cellulose and Its Applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 15, 2022, doi: 10.3390/polym14153206.
- [20] Y. Habibi, “Chem Soc Rev Key advances in the chemical modification of nanocelluloses,” pp. 1519–1542, 2014, doi: 10.1039/c3cs60204d.
- [21] B. S. H. and Hongyang Ma and B. Chu, *Modified Cellulose*. 2016. doi: 10.1021/ie801133f.
- [22] W. Zhang, Y. Liu, Y. Xuan, and S. Zhang, “Synthesis and Applications of Carboxymethyl Cellulose Hydrogels,” vol. 8, no. 9, 2022.
- [23] S. Rahman, S. Hasan, A. S. Nitai, S. Nam, and M. B. Ahmed, “Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose,” *Polymer (Guildf)*, vol. 13, no. 8, pp. 1345–1393, 2021.

- [24] A. K. Thomas Heinze, "Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch- A Review," vol. 223, no. 1, pp. 13–39, 2005, doi: 10.1002/masy.200550502.
- [25] V. Kanikireddy, K. Varaprasad, and T. Jayaramudu, "International Journal of Biological Macromolecules Carboxymethyl cellulose-based materials for infection control and wound healing : A review Cellulose Carboxymethyl cellulose," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 164, pp. 963–975, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.160.
- [26] C. B. Godiya, X. Cheng, D. Li, Z. Chen, and X. Lu, "Carboxymethyl cellulose / polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment / reuse of heavy metal ions in wastewater Carboxymethyl cellulose / polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment / reuse of heavy metal ions in wastewater," *J. Hazard. Mater.*, vol. 364, no. October, pp. 28–38, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.076.
- [27] O. Yulianti, K. H. Mei, Z. Kam, X. Ting, and K. Y. Yi, "Food Hydrocolloids Influence of combination carboxymethylcellulose and pectin on the stability of acidified milk drinks," *Food Hydrocoll.*, vol. 89, no. October 2018, pp. 216–223, 2019, doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.10.040.
- [28] S. Inphonlek, P. Sunintaboon, A. Durand, L. Umr, and A. Durand, *Chitosan/carboxymethylcellulose-stabilized poly(lactide- co -glycolide) particles as bio- based drug delivery carriers Supharat INPHONLEK. 2020.*
- [29] A. Koneru, K. Dharmalingam, and R. Anandalakshmi, "Cellulose based nanocomposite hydrogel films consisting of sodium carboxymethylcellulose – grapefruit seed extract nanoparticles for potential wound healing applications," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 148, pp. 833–842, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.018.
- [30] F. Calegari, C. Bruno, J. Tedim, M. G. S. Ferreira, M. A. C. Berton, and C. E. B. Marino, "Progress in Organic Coatings Benzotriazole encapsulation in spray-dried carboxymethylcellulose microspheres for active corrosion protection of carbon steel," *Prog. Org. Coatings*, vol. 138, no. September 2018, p. 105329, 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105329.
- [31] P. Rachtanapun, S. Eitssayeam, and K. Pengpat, "Study of Carboxymethyl Cellulose from Papaya Peels as Binder in Ceramics," vol. 94, pp. 17–21, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.17.
- [32] V. Mishra, R. Kumar, "Graft copolymerization of carboxymethylcellulose: An overview" *Trends in Carbohydrate Research.*, vol. 4, no. 12, pp.1-17, 2012.
- [33] E. M. Flefel, M. M. Ibrahim, W. K. El-zawawy, and A. M. Ali, "Graft Copolymerization of N -vinyl- pyrrolidone and Acrylamide on Cellulose Derivatives : Synthesis , Characterization and Study of Their Biological Effect," vol. 547, no. January, pp. 541–547, 2002, doi: 10.1002/pat.223.
- [34] L. Xu *et al.*, "Synthesis and thermal degradation property study of N-vinylpyrrolidone and acrylamide copolymer," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 63, pp. 33269–33278, 2014, doi: 10.1039/c4ra05720a.
- [35] Y. N. Patel and M. P. Patel, "Novel cationic poly[AAm/NVP/DAPB] hydrogels for removal of some textile anionic dyes from aqueous solution," *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 49, no. 6, pp. 490–501, Jun. 2012, doi: 10.1080/10601325.2012.676915.

*PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE*

- [36] S. Sultana, M. R. Islam, N. C. Dafader, and M. E. Haque, "PREPARATION OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE/ACRYLAMIDE COPOLY-MER HYDROGEL USING GAMMA RADIATION AND INVESTIGATION OF ITS SWELLING BEHAVIOR," 2012.
- [37] X. Feng *et al.*, "Preparation of acrylamide and carboxymethyl cellulose graft copolymers and the effect of molecular weight on the flocculation properties in simulated dyeing wastewater under different pH conditions," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 155, pp. 1142–1156, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.11.081.
- [38] R. R. Mohamed, M. E. Fahim, and S. M. A. Soliman, "Development of hydrogel based on Carboxymethyl cellulose / poly ( 4 - vinylpyridine ) for controlled releasing of fertilizers," *BMC Chem.*, pp. 1–12, 2022, doi: 10.1186/s13065-022-00846-6.
- [39] N. Roy and N. Saha, "PVP-based hydrogels: Synthesis, properties and applications," no. September 2012, 2016.

## **CHAPITRE 2 : POLLUTION DES EAUX PAR LES COLORANT ET LES ARGILES**

### **Introduction**

La dégradation d'un environnement naturel causée par l'introduction de composés dangereux dans le sol, l'air ou l'eau est connue sous le nom de pollution. Ces produits chimiques dangereux sont nocifs pour notre planète car ils provoquent des changements dans notre écosystème, mettant en danger non seulement les êtres humains et leur qualité de vie, mais aussi tous les espèces vivants (animales et végétales). Les sources de pollution et leurs implications varient en fonction du milieu contaminé (pollution de l'air, du sol ou de l'eau).

L'eau est largement utilisée dans l'industrie manufacturière ainsi que dans d'autres secteurs, y compris l'usage domestique. La majeure partie de l'eau utilisée se retrouve sous forme d'eaux usées ou d'effluents industriels qui doivent être traités avant d'être rejetés dans l'environnement. En fait, il devient de plus en plus essentiel de recycler et de réutiliser les eaux usées traitées en raison de la limitation des ressources en eau dans de nombreuses régions du monde.

### **I.2.1 Les colorants**

L'industrie textile occupe une place essentielle dans nos activités courantes et contribue à satisfaire les besoins primaires de l'homme en matière de vie (vêtements...). Au cours des dernières années, l'industrie textile s'est développée rapidement dans les pays en développement ce qui a suscité des inquiétudes croissantes concernant la pollution des eaux usées textiles. Ces derniers contiennent généralement divers produits chimiques tels que des colorants et des composés inorganiques (métaux lourds...).

#### **I.2.1.1 Généralité sur les colorants**

Les colorants sont définis comme des substances organiques qui, lorsqu'elles sont appliquées sur un substrat, modifient la structure cristalline, changeant ainsi l'interaction avec la lumière en réfléchissant une longueur d'onde visible différente qui reflète par conséquent la couleur du colorant.

La molécule de colorant contient des groupes particuliers connus sous le nom de "chromophore" (accepteurs d'électrons) qui sont un ensemble d'atomes qui donnent leur couleur aux colorants. Ils sont représentés par les radicaux suivants : azoïque (-N=N-), carbonyle (=C=O), carbone (=C=C=C=), carbone-azote (=C=NH ou -CH=N-), nitreux (-NO ou N-OH), nitrique (-NO<sub>2</sub> ou =NO-OH) et soufre (=C=S) [1].

## PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Un autre groupe d'atomes est responsable de la teinture appelés auxochromes (donneurs d'électrons) qui sont généralement des structures aromatiques contenant des anneaux de benzène, de naphthalène ou d'anthracène. Ceux-ci sont ionisables et responsables de la capacité de liaison des molécules de colorant sur le substrat. Les groupes auxochromes courants sont les suivants : -COOH (carboxyle), -NH<sub>2</sub> (aminé), -SO<sub>3</sub>H (acide sulfonique) et -OH (hydroxyle) [2].

En 1856, les colorants synthétiques ont été découverts. Avant cette période, les teintures textiles naturelles dérivées de sources végétales et animales étaient principalement utilisées pour colorer les textiles [3].

### I.2.1.2 Classification des colorants

Les colorants sont regroupés en fonction de leur chimie, de leur structure, de leur mode de liaison, de la source des matériaux, de leur composition chimique et de leurs performances industrielles. Selon la source de la matière utilisée pour les créer, ils peuvent être naturels ou synthétiques. Le curcuma (*Curcuma longa*), les oignons (*Allium cepa*) et l'indigo sont quelques exemples de colorants naturels (*Indigo era tinctoria*) [4]. Les colorants azoïques constituent la catégorie de colorants la plus fabriquée et la plus utilisée, représentant jusqu'à près de 70 % de la consommation mondiale de colorants. Parmi les colorants synthétiques utilisés par l'industrie, nous citons les colorants dispersés, acides, basiques, directs, mordants, réactifs, sculpturaux et de cuve. Le tableau suivant résume quelques classifications de colorants

**Tableau I.2.1** : Quelques propriétés et application des colorants [5]

Type de colorant	Solubilité dans l'eau	Groupes chromophores	Application	exemples
Acide	Soluble	Azo, anthraquinone, azine, nitroso, triphénylméthane, xanthène, nitro.	Alimentation, soie, cuir, laine, nylon, papier, cosmétiques, encre d'imprimerie, acryliques, fibres polyamides	Acid Yellow 36, Acid Orange 19
Basique	Soluble	Acridine, azo, oxazine anthraquinone, azine, cyanine, thiazine, diazahemicyanine, xanthene, triarylmethane	Soie, laine, encres, bois, médicaments, papier, paille coton, polyesters, cuir	Crystal violet, Methylene Blue
Azo	Soluble	Stilbene, pyrazoles, coumarin, anaphthalimides	Rayon, coton, plastiques, peintures, acétate, matériaux cellulose, détergents	Acid red 88, Acid orange 19
Disperse	Insoluble	Azo, anthraquinone, nitro, styryl, benzodifuranone groups	Polyester, nylon, plastic, cellulose acetate, acrylic fibers	Disperse Blue27, Disperse Yellow 3

## PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Direct	Soluble	Composés polyazoïques, stilbènes, oxazines, phthalocyanines,	,Coton et rayonne, papier, cuir, nylon, laine, soie cellulose, fibres, lin	Direct Orange39, Direct Blue 15
Fluorescent brighteners	Principalement soluble, mais aussi insoluble	Naphthylamides, coumarine stilbène, pyrazolos	Toutes les fibres, huiles, peintures, plastiques, savons, détergents	4,4'-bis (ethoxycarbonyl vinyl)stilbene
Mordant	Soluble	Anthraquinone and azo	Laine anodisée, cuir, aluminium,	Mordant3 Blue
Reactive	Soluble	Azo, anthraquinone, triarylméthane, formazan phthalocyanine, oxazine	Coton, laine, fil, soie cellulosique, peinture, impression polychrome	Reactive Blue 5
Vat	Insoluble mais soluble dans un milieu alcalin	Anthraquinone (y compris les quinones polycycliques), indigoïdes et carbazoles	Coton, fibres cellulosiques, polyester-coton, rayonne et laine	Vat Orange 1, indigo (vatblue1)
Sulfure	Insoluble	Groupes nitrés et aminés	Coton, rayonne, fibres polyamides, soie, cuir, papier,	Noir de soufre 1, indophénol

### 1.2.1.3 Procédés d'élimination des colorants textiles

Il existe plusieurs méthodes pour éliminer les colorants des effluents de textiles industriels. Néanmoins, en raison de la diversité des colorants disponibles et de la présence de produits chimiques supplémentaires dans les effluents industriels en plus du colorant, de nombreuses procédures de traitement peuvent ne pas être efficaces en elles-mêmes et doivent être combinées à d'autres méthodes de traitement pour obtenir une élimination optimale des colorants. Il existe trois types de méthodes de traitement des eaux usées contenant des colorants : chimique, physique et biologique.

#### a- Traitement chimique

Pour éliminer les colorants, cette procédure fait appel à des théories chimiques. Cette technologie n'est pas utilisée par les industries car elle est plus coûteuse à mettre en place et à exploiter que les autres procédures. Elle nécessite beaucoup d'énergie et d'argent pour acheter les produits chimiques et les réactifs. L'inconvénient de cette méthode est le problème de l'élimination des polluants secondaires (nocifs produits) au cours du processus d'élimination des couleurs. Cette méthode intègre l'oxydation avancée, la destruction électrochimique, l'élimination des colorants par la réaction de Fenton, l'oxydation, l'ozonation, la photochimie et l'irradiation ultraviolette [6].

**b- Traitement physique**

La coagulation-floculation, l'adsorption, l'échange d'ions, l'osmose inverse, la filtration sur membrane, la nanofiltration ou l'ultrafiltration sont des exemples de méthodes physiques traditionnelles d'élimination des colorants. Les méthodes physiques de traitement sont les plus utilisées parce qu'elles sont faciles à mettre en place et à utiliser et qu'elles sont généralement plus efficaces pour l'élimination des colorants [7].

**c- Traitement biologique**

La méthode biologique est une autre méthode simple et peu coûteuse d'élimination des colorants, largement utilisée dans la plupart des pays pour le traitement des eaux usées contenant des colorants. L'approche biologique implique la décomposition aérobie et anaérobie du colorant par des bactéries, des champignons, des levures et des algues [8]. Malgré son caractère économiquement viable, respectueux de l'environnement, produisant moins de boues et capable de traiter la demande chimique en oxygène (DCO) des eaux usées, cette technologie est malheureusement inefficace puisqu'elle ne peut pas éliminer les colorants et les substances nocives[9].

**I.2.1.4 Effet des colorants sur la santé et l'environnement**

En plus de colorer les matériaux, d'embellir et d'améliorer les produits de nombreuses industries, les processus de production et d'utilisation des colorants présentent plusieurs risques pour la santé et l'environnement. L'exposition à long terme des travailleurs aux colorants et autres produits chimiques utilisés dans la fabrication et l'utilisation des colorants peut présenter des risques pour la santé, c'est pourquoi les produits chimiques doivent être manipulés avec précaution. Les résines à base de formaldéhyde, l'ammoniac, l'acide acétique, les produits chimiques antirétrécissement, les blanchisseurs optiques, le carbonate de soude, la soude caustique et l'eau de Javel figurent parmi les produits chimiques utilisés. L'inhalation de particules de colorants réactifs provoque souvent des problèmes respiratoires (sensibilisation respiratoire) et altère fréquemment le système immunitaire d'une personne[10]. Démangeaisons, larmoiements, éternuements, toux, respiration sifflante, irritation de la peau et douleurs oculaires figurent parmi les symptômes et les effets secondaires [11]. Lors de la teinture de tissus avec de la liqueur bouillante, l'acide et les alcalis utilisés peuvent provoquer des brûlures et des échaudures chez les travailleurs exposés. Des risques supplémentaires peuvent survenir lorsque des copeaux de métal, tels que le chrome, heurtent les employés. Les amines aromatiques utilisées dans l'industrie de la teinture peuvent provoquer des mutations de

l'ADN (acide désoxyribonucléique). L'exposition à des substances réductrices, comme le formaldéhyde, peut provoquer des cancers du nez, des poumons et du cerveau lors de l'utilisation de colorants de sculpture [12]. Les industries textiles génèrent d'énormes quantités d'effluents liquides et de boues comprenant des produits chimiques organiques et inorganiques. Si ces effluents ne sont pas correctement traités, la lumière du soleil ne pourra pas pénétrer la surface de l'eau et fournir l'oxygène dont les créatures aquatiques ont besoin [13]. Il en résulte une couche visible au-dessus de l'eau, peu attrayante d'un point de vue esthétique et dégageant une odeur désagréable qui pollue l'air. Si les effluents de colorants pénètrent dans le sol, ils en réduisent la production.

### **I.2.2 Les argiles**

#### **I.2.2.1 Introduction**

Depuis l'Antiquité, l'homme utilise l'argile comme matière première pour créer des objets en céramique tels que des vases, des briques et des tuiles. Plus récemment ils sont devenus l'un des matériaux les plus utilisés dans de nombreux secteurs de la recherche et du développement. Les minéraux argileux sont de bons clarificateurs, absorbants et adsorbants. En raison de leur polyvalence, de leur abondance et de leur faible coût, ils sont utilisés dans diverses applications industrielles telles que le papier, la peinture, le pétrole, la céramique, le ciment, la colle, l'asphalte, ainsi que dans les secteurs de l'alimentation et des produits de santé.

La recherche de matériaux écologiques qui n'affectent pas l'environnement lorsqu'ils sont éliminés, la quantité de réserves mondiales et son coût peu élevé ont tous contribué à accroître l'intérêt pour l'utilisation des argiles [14]. La possibilité de modifier chimiquement les argiles permet de développer leur utilisation pour divers types d'applications technologiques, ajoutant ainsi de la valeur à cette ressource naturelle abondante. Les gisements d'argile brute sont rarement purs, et la plupart sont constitués de deux ou plusieurs minéraux argileux, ainsi que de proportions variables de minéraux non argileux sous la forme de minéraux apparentés, de matériaux amorphes et de matières organiques [15].

Les argiles sont des minéraux ou, plus précisément, des séries de minéraux qui appartiennent à une large famille des phyllosilicates, qui correspondent à des silicates structurés en feuillets. Bailey est le premier qui a suggéré cette description [16], Guggenheim et Martin ont étendu à tous les minéraux naturels composés de particules minérales finement fractionnées, ayant des caractéristiques de flexibilité lorsqu'ils sont hydratés et qui deviennent plus durs lorsqu'ils sont chauffés ou séchés [17]. Cette définition inclut donc les roches

sédimentaires et les sols composés de minéraux tels que les phyllosilicates, les silices et les hydroxydes de fer et d'aluminium.

### I.2.2.2 Structure et classification des argiles

#### 1. Structure

Les phyllosilicates sont des silicates en feuillets composés de deux structures : les feuillets tétraédriques et les feuillets octaédriques. Un feuillet tétraédrique continu (T) formé par des espèces  $[MO_4]^{4-}$  où M ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) est placé au centre du tétraèdre et les quatre atomes d'oxygène sont situés sur les bords, liés aux tétraèdres adjacents en partageant trois coins, obtenant un motif bidimensionnel avec une structure hexagonale. Dans le feuillet octaédrique (O), les octaèdres sont connectés en partageant les arêtes, ce qui permet d'obtenir des feuillets à symétrie hexagonale. Dans le feuillet octaédrique, les principaux cations sont  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ , et  $Fe^{2+}$  [18].

La répétition d'un feuillet tétraédrique (T) et d'un feuillet octaédrique (O) forme les phyllosilicates à structure TO avec un espacement basal de 0,7 nm. Cette structure est typique des minéraux argileux provenant des groupes du kaolin et de la serpentine. Les phyllosilicates à structure TOT sont formés d'un feuillet octaédrique pris en sandwich par deux feuillets tétraédriques face à face, ce qui permet d'obtenir des minéraux tels que la pyrophyllite (di-octaédrique) et le talc (tri-octaédrique) avec un espacement basal de 0,9 nm. Les structures TO et TOT sont toutes deux chargées de manière neutre et n'ont donc pas besoin de cations pour contrebalancer la charge. Elles interagissent entre elles par des interactions électrostatiques, principalement des liaisons H. Dans ces systèmes, la couche TOT interagit avec la couche adjacente par des interactions de van der Waals [19].

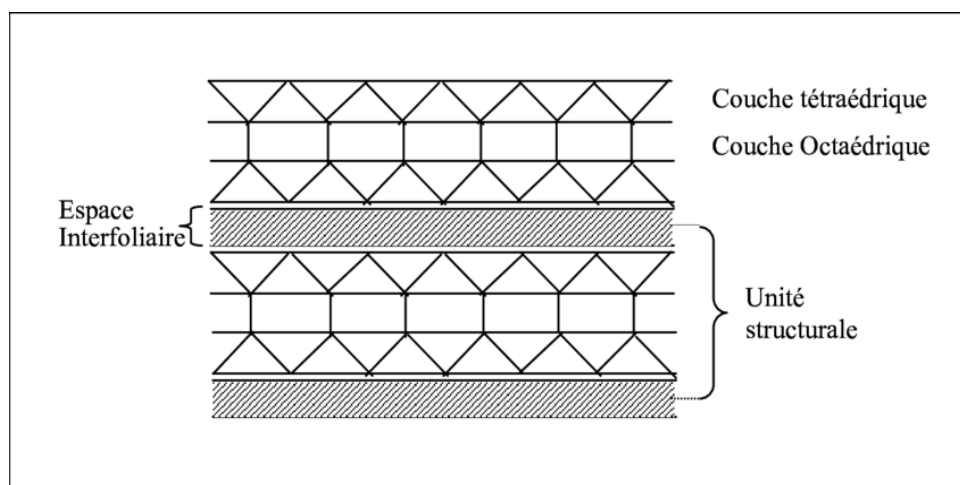


Figure I.2.1: Structure élémentaire de feuillet d'argiles [20].

*PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE*

2. Classification

L'argile peut être classée selon plusieurs critères, notamment le nombre de couches octaédriques et tétraédriques dans le feuillet élémentaire, la distance entre deux feuillets dans des conditions normales et la variabilité de la distance inter-feuillet sous différents traitements. Selon le nombre et la disposition des feuillets tétraédriques et octaédriques présents dans l'argile, les couches de silicate sont divisées en trois catégories :

- a) Type de minéral argileux 1:1
- b) Type de minéral argileux 2:1
- c) Type de minéral argileux 2:1:1

Le tableau suivant résume la classification des argiles

**Tableau I.2.2** : La classification des phyllosilicates [21].

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules chimiques
<b>1 1 :1</b>	Kaolinites	Kaolinites	Dichite, nacrite Kaolinite métahalloysite halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $4H_2O$
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Smectites	Smectites Diocataédriques	montmorillonite	$(Al_1, {}_{67}Mg_0, {}_{33}Si_4)O_{10}(OH)_2$
	Smectites trioctaédriques	saponite	$Mg_3(Si_3, {}_{67}Al_0, {}_{33}O)O_{10}(OH)_2$	
<b>2 :1</b>	Vermiculites	Vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al, Fe...)_2(Si, Al)_4 O_{10}(OH)_2$
		Micas Diocataédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al) O_{10}(OH)_2$
		Micas Trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al) O_{10}(OH)_2$
<b>2 :1 :1</b>	Chlorite	Chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(Mg, Fe...)_6(Si, Al)_4 O_{10}(OH)_8$

### **I.2.2.3 Propriétés des argiles**

Les argiles possèdent plusieurs propriétés importantes doivent être prises en compte : la capacité d'échange ionique, les capacités de gonflant causées par le phénomène d'hydratation, la charge de la surface, la surface spécifique, et enfin, les propriétés d'adsorption.

#### a) Capacité d'échange ionique

La capacité des minéraux argileux à adsorber certains cations/anions et à les retenir à l'extérieur de l'unité structurale dépend de l'absence de charge positive ou négative dans leur structure minérale. L'échange de ces ions adsorbés a lieu avec d'autres ions. La relation quantitative entre les différents ions réagissant rend la réaction d'échange complètement différente de la simple sorption. La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure du nombre de cations retenus à la surface des particules d'argile. Elle a été définie comme la quantité de cations disponibles pour l'échange avec d'autres cations à un pH donné et est généralement exprimée en milliéquivalents/100 grammes d'argile sèche [21].

#### b) Propriété de gonflement

Lorsque des minéraux argileux secs sont exposés à l'eau dans un environnement contrôlé, l'eau est absorbée dans l'espace intercalaire sous des formes plus ou moins distinctes, ce qui provoque un gonflement ou une expansion de l'espace intercalaire. L'élargissement de l'espace entre les couches des minéraux argileux est causé par les forces d'énergie d'hydratation associées au contact des particules [22]. La capacité de gonflement des minéraux argileux dépend des facteurs suivants :

- La densité de charge de la couche des minéraux argileux
- Le type d'ions intercalaires, qu'ils soient monovalents ou divalents.
- La concentration des ions présents dans la solution qui entoure les minéraux argileux.
- La quantité d'eau présente dans la couche intermédiaire des minéraux argileux.
- La quantité et les types de minéraux, c'est-à-dire la composition des minéraux argileux.

## PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### c) Propriétés de charge de surface

La charge de surface des minéraux argileux affecte de nombreuses propriétés chimiques en ajustant la densité de charge électrique et la surface. Les caractéristiques de la charge de surface des minéraux argileux sont essentielles au développement de composés organiques, au mouvement des ions, au gonflement et au rétrécissement. Le paramètre le plus important lié à la charge des minéraux argileux est le point de charge zéro (pH<sub>Z0</sub>), qui indique si les minéraux argileux ont une charge positive ou négative [23].

### d) La surface spécifique

La surface spécifique est définie comme la surface des particules de sol par unité de masse (ou de volume) de sol sec. Son unité est le m<sup>2</sup>/g ou le m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Les minéraux argileux présentent une surface spécifique élevée en raison de la forte interaction entre les contaminants du sol et de l'eau, qui se traduit par une réactivité élevée. La surface des minéraux argileux dépend principalement de la taille des particules et de la forme des constituants présents dans les minéraux argileux. La surface spécifique peut être augmentée par le traitement de l'activation acide, principalement avec des acides inorganiques [20]. Le tableau 3 regroupe quelques valeurs de surface spécifique des minéraux.

**Tableau I.2.3.** Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux [24]

Minéral	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface totale (m <sup>2</sup> /g)	C.E.C (mEq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Montmorillonite	750-800	80	880	50-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

e) Propriétés d'adsorption

Les minéraux d'argile présentent trois types de comportement d'adsorption non covalent pour différentes molécules, tant à l'état liquide que gazeux :

- L'adsorption physique se produit à la surface de l'argile, ce qui permet d'exploiter une surface importante dans des volumes réduits.
- L'adsorption par échange d'ions peut avoir lieu par interaction électrostatique ou par échange, ce qui permet l'adsorption d'ions et de petites molécules.
- L'adsorption zéolitique consiste à introduire des petites molécules dans les pores ou les cavités des minéraux argileux, ce qui facilite l'élimination partielle ou complète de grosses molécules grâce à l'action zéolitique efficace [23].

*Références bibliographiques*

- [1] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 115, no. March, p. 107891, 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [2] E. Oyarce, K. Roa, A. Boulett, S. Sotelo, Cantero-López "Removal of Dyes by Polymer-Enhanced Ultrafiltration: An Overview. *Polymers (Basel)*". 8;13(19):3450. 2021. doi: 10.3390/polym13193450. PMID: 34641265; PMCID: PMC8512745.
- [3] R. D. Saini, "Textile Organic Dyes: Polluting effects and Elimination Methods from Textile Waste Water," *Int. J. Chem. Eng. Res.*, vol. 9, no. 1, pp. 975–6442, 2017, [Online]. Available: <http://www.ripublication.com>
- [4] A. Tamilarasi and M. Banuchitra, "Classification and Types of Natural Dyes: A Brief Review," *Int. J. Creat. Res. Thoughts*, vol. 9, no. 11, pp. c527–c532, 2021, [Online]. Available: [www.ijcrt.org](http://www.ijcrt.org)
- [5] B. M. Adesanmi, Y. Hung, H. H. Paul, and C. R. Huhnke, "Comparison of dye wastewater treatment methods : A review Comparison of dye wastewater treatment methods : A review," *GSC Adv. Res. Rev.*, vol. 10, no. 02, pp. 126–137, 2022, doi: 10.30574/gscarr.2022.10.2.0054.
- [6] P. Parthasarathy, S. Sajjad, J. Saleem, M. Alherbawi, and G. Mckay, "A Review of the Removal of Dyestuffs from Effluents onto Biochar," *Separations*, vol. 9, pp. 139–169, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/separations9060139>.
- [7] D. Deng, M. Lamssali, N. Aryal, R. E. Samuel, A. Ofori-boadu, and M. K. Jha, "Textiles wastewater treatment technology : A review," no. 2019, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1002/wer.1437.
- [8] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, "A critical review on textile wastewater treatments : Possible approaches," *J. Environ. Manage.*, vol. 182, no. 1, pp. 351–366, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
- [9] D. Bhatia, N. R. Sharma, J. Singh, and R. S. Kanwar, "Biological methods for textile dye removal from wastewater : A Review," vol. 3389, no. October, 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1393263.

## *PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE*

- [10] F. Uddin, "Environmental Hazard in Textile Dyeing Wastewater from Local Industry," *cellulose*, vol. 28, no. 1, pp. 10715–10739, 2012, doi: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04228-4>.
- [11] M. A. Hassaan and A. El Nemr, "Health and Environmental Impacts of Dyes : Mini Review," *Am. J. Environ. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 64–67, 2017, doi: [10.11648/j.ajese.20170103.11](https://doi.org/10.11648/j.ajese.20170103.11).
- [12] O. F. Kayode, C. Luethi, and E. R. Rene, "Management Recommendations for Improving Decentralized Wastewater Treatment by the Food and Beverage Industries in Nigeria," *Environments*, vol. 5, no. 3, pp. 41–57, 2018, doi: [10.3390/environments5030041](https://doi.org/10.3390/environments5030041).
- [13] M. A. Shaikh et al., "An Assessment of Hazards and Occupational Health & Safety Practices for Workers in the Textile Industry : A Case Study An Assessment of Hazards and Occupational Health & Safety Practices for Workers in the Textile Industry : A Case Study," *Int. J. Acad. Res. Bus. Soc. Sci.*, vol. 8, no. 12, pp. 333–347, 2018, doi: [10.6007/IJARBSS/v8-i12/5016](https://doi.org/10.6007/IJARBSS/v8-i12/5016).
- [14] J. S. Nirwan, S. Farhaj, M. M. Chaudhary, Z. Khizer, and S. S. Hasan, "Exploration of a New Source of Sustainable Nanomaterial from the Koh-e-Suleiman Mountain Range of Pakistan for Industrial Applications," pp. 1–14, 2020, doi: [10.1038/s41598-020-57511-y](https://doi.org/10.1038/s41598-020-57511-y).
- [15] G. Silva-valenzuela et al., "Applied Clay Science Enrichment of clay from Vitoria da Conquista ( Brazil ) for applications in cosmetics," *Appl. Clay Sci.*, vol. 155, no. January, pp. 111–119, 2018, doi: [10.1016/j.clay.2018.01.011](https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.011).
- [16] C. S. W. BAILEY, "American Mineralogist, Volume 65, pages 1-7, 1980," *Am. Mineralogist*, vol. 65, pp. 1–7, 1980.
- [17] S. Guggenheim, M. L. L. Formoso, and D. L. Bish, "Definition of clay and clay mineral : Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees DEFINITION OF CLAY AND CLAY MINERAL : JOINT," *Clay Miner.*, vol. 30, no. April, pp. 257–259, 1995, doi: [10.1346/CCMN.1995.0430213](https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213).
- [18] J. Jime and J. A. Cecilia, "Synthesis , Characterization , Uses and Applications of Porous Clays Heterostructures : A Review," no. Scheme 1, pp. 1–21, 2018, doi:

*PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE*

10.1002/tcr.201700107.

- [19] M. F. Brigatti, E. Galan, B. K. G. Theng, and I.- Modena, "STRUCTURES AND MINERALOGY OF CLAY MINERALS," *Handb. Clay Sci.*, vol. 1, no. 05, pp. 19–86, 2006, doi: 10.1016/S1572-4352(05)01002-0.
- [19] Khemakhem, Sabeur. (2005). Thèse de Doctorat : "Préparation de membranes à base d'argile tunisienne".
- [21] Y.-L. Cheng et al., "Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties," *Intech*, vol. 11, no. tourism, p. 13, 2016, [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
- [22] M. Szkodo, "CLAY MINERALS – MINERALOGY AND PHENOMENON OF CLAY SWELLING IN OIL & GAS INDUSTRY," 2015, doi: 10.1515/adms.
- [23] M. Kosmulski, "The pH dependent surface charging and points of zero charge . IX . Update," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 296, pp. 102519–10544, 2021, doi: 10.1016/j.cis.2021.102519.
- [24] Yassine Bentahar. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Autre. COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019); Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc), 2016. Français. ffNNT : 2016AZUR4081ff. fftel-01452518f

## **CHAPITRE 3 : TECHNIQUE DE DEPOLLUTIONS DES EAUX USEES**

### **Introduction**

L'eau est essentielle à la vie. Elle est nécessaire à la survie, ce qui en fait l'un des éléments les plus importants et les plus puissants de la vie pour tous les êtres vivants. Malheureusement, l'industrialisation rapide, la modernisation et diverses activités anthropiques ont contaminé cette eau.

Qu'est-ce que la pollution de l'eau ? La pollution de l'eau peut être définie de plusieurs façons. Il y a pollution de l'eau lorsqu'une ou plusieurs substances modifiant l'eau de manière négative y sont déversées. Ces substances peuvent causer des problèmes aux personnes, aux animaux, ainsi qu'à l'environnement. Les causes de la pollution de l'eau sont multiples : déchets industriels, activités minières, eaux usées, pesticides et engrais chimiques, utilisation de l'énergie, déchets radioactifs, développement urbain, etc...

En général, le traitement conventionnel des eaux usées consiste en une combinaison de procédés et d'opérations physiques, chimiques et/ou biologiques visant à éliminer des effluents les matières solides, y compris les colloïdes, les matières organiques, les nutriments et les contaminants solubles (métaux, matières organiques, etc...). Les boues activées, la coagulation, l'adsorption, les procédés de séparation par membrane et les procédés électrochimiques sont quelques approches traditionnelles et nouvelles qui ont été étudiées au fil des ans.

Dans notre travail on s'intéresse à deux techniques très utiles dans ce domaine : l'adsorption et la coagulation/ floculation.

### **I.3.1 Adsorption**

#### **I.3.1.1 Introduction**

La technique d'adsorption remonte au 17<sup>ème</sup> siècle, lorsque C.W. Scheele a publié les premières études qualitatives sur l'absorption de gaz par le charbon de bois et les argiles en 1773. Les recherches de Lowitz ont porté sur l'utilisation du charbon de bois pour décolorer des solutions d'acide tartrique. Larvitz, en 1792, et Kehl, en 1793, ont obtenu des résultats similaires avec des charbons végétaux d'origine animale. Kayser a introduit le terme "adsorption" dans la littérature après que Bois-Reymond l'ait proposé [1]. Par la suite, la méthode d'adsorption est restée un sujet d'intérêt permanent grâce à son large champ d'applications pour l'élimination des solutés des solutions et des gaz de l'atmosphère.

### I.3.1.2 Définition

L'adsorption est une procédure de traitement physico-chimique qui s'est révélée être un moyen efficace et rentable d'éliminer les polluants des systèmes aquatiques ou gazeux. Le processus d'adsorption est simple à mettre en place et à utiliser. Les mécanismes d'adsorption se produisent par l'adhésion d'un matériau gazeux, liquide ou solide, appelé adsorbat, à la surface d'un solide ou d'un liquide, appelé adsorbant [1]. Il existe différents systèmes d'adsorption, liquide-gaz ou liquide-liquide. Si un matériau liquide est un adsorbant, la couche interfaciale est appelée film, micelle ou émulsion. L'autre système est solide-liquide ou solide-gaz ; l'adsorbant est un matériau solide, de sorte que le mécanisme approuvé pour le processus d'adsorption est le modèle de la couche interfaciale [2]. Le charbon actif, les zéolithes, l'argile et d'autres matériaux sont couramment utilisés pour l'adsorption des polluants.

Par ailleurs, il convient de noter que l'adsorption est différente de l'absorption. Les deux processus impliquent des mécanismes totalement différents.

**Tableau I.3.1** : Comparaison entre l'adsorption et l'absorption

<b>Adsorption</b>	<b>Absorption</b>
C'est le phénomène dans lequel les particules de gaz ou de liquide ne pénètrent pas dans le solide et se déposent à sa surface.	C'est le phénomène dans lequel les particules de gaz ou de liquide sont réparties de manière égale dans le corps du solide.
La concentration de la substance à l'intérieur du solide est presque négligeable.	La concentration des particules est la même dans tout le solide.
L'adsorption est assez rapide au début puisqu'elle est directement exposée à la surface du solide et le taux se ralentit avec le temps.	L'absorption se fait à un rythme constant.

### I.3.1.3 Type d'adsorption

Plusieurs mécanismes d'adsorption ont été proposés pour l'élimination des polluants. Le processus d'adsorption peut être classé en deux mécanismes principaux en fonction du type d'attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant :

a) Adsorption physique (physisorption)

La physisorption est due aux forces de van-der-waals, à l'interaction dipolaire et à la force de liaison d'hydrogène, à laquelle les ions passent de la solution à la surface de l'adsorbant où une charge de surface opposée a été trouvée [3, 4].

## PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### b) Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est due à la formation d'une liaison chimique entre le substrat et l'adsorbant, par réarrangement de la densité électronique entre eux. La nature de cette liaison étant une liaison ionique ou une liaison covalente.

Le tableau suivant résume la différence entre la physisorption et la chimisorption [5];

**Tableau I.3.2** : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [5]

<b>Physisorption</b>	<b>Chimisorption</b>
Elle est due aux forces de van der Waals, qui sont de nature physique.	Elle est due à la formation de liaisons chimiques à la surface de l'adsorbant.
Il s'agit d'un processus réversible	Il s'agit d'un processus irréversible
L'enthalpie d'adsorption est faible	L'enthalpie d'adsorption est élevée
Cette adsorption est un processus à multi couches	Ce type d'adsorption est presque un phénomène monocouche
Les basses températures sont favorables à l'adsorption, c'est-à-dire que l'adsorption augmente avec la diminution de la température.	Les températures élevées sont favorables à l'adsorption, c'est-à-dire que l'adsorption augmente avec la température.
Aucune énergie d'activation n'est nécessaire pour la physisorption	Une énergie d'activation élevée est parfois nécessaire pour la chimisorption.

#### I.3.1.4 Cinétique d'adsorption

Le processus de la cinétique d'adsorption est décrit par Bolis et al. en deux parties [6]. La première étape présuppose que l'adsorbat est transféré de la solution en vrac à la surface de l'adsorbant. La deuxième étape diffuse l'adsorbat et l'organise dans les pores de l'adsorbant. Le mécanisme d'adsorption est révélé par la vitesse du processus.

Les modèles utilisés pour expliquer la cinétique d'adsorption sont les suivants.

##### a) Modèle pseudo-premier ordre

Lagergren (1898) a proposé une équation de vitesse du premier ordre pour décrire le processus cinétique d'adsorption en phase liquide-solide de l'acide oxalique et de l'acide malonique sur le charbon de bois, qui est considéré comme le premier modèle de vitesse

d'adsorption basé sur la capacité d'adsorption [7]. Il est possible de la présenter comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{p1}(q_e - q_t) \quad eq. 1$$

Où :

$q_e$  et  $q_t$  (mg/g) sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps  $t$  (min), respectivement.  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse. L'intégration de l'Eq.1 avec les conditions aux limites donne :

$$\ln q_e - \ln q_t = \ln q_e - K_{p1} * t \quad eq. 2$$

La pente et l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  peuvent être utilisées pour calculer  $K_{p1}$  et  $q_e$ . En comparant les valeurs de  $q_e$  obtenues à partir des ordonnées du tracé à celles obtenues expérimentalement, il est démontré que le processus d'adsorption représente une réaction cinétique du pseudo-premier ordre.

#### b) Modèle pseudo-second ordre

En 1995, Ho a décrit un processus cinétique d'adsorption des ions métalliques bivalents sur la tourbe [8], dans lequel la liaison chimique entre les ions métalliques divalents et les groupes fonctionnels polaires de la tourbe, tels que les aldéhydes, les cétones, les acides et les composés phénoliques, sont responsables de la capacité d'échange de cations de la tourbe. Il a supposé que le processus d'adsorption suit une cinétique de réaction du pseudo-second ordre, qui est manipulé avec les équations mathématiques suivantes :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{p2} * (q_e - q_t)^2 \quad eq. 3$$

Si l'on intègre l'équation 3, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_{p2} * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \quad eq. 4$$

Où :

$K_{p2}$  est la constante de réaction du second ordre ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  et  $q_t$  sont la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre et au temps  $t$ , respectivement.

## PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les valeurs de  $q_e$  et de  $K_{p2}$  sont calculées en traçant  $t / q_t$  en fonction de  $t$ . On obtient une ligne droite, les valeurs expérimentales de  $q_e$  étant comparées à la valeur calculée.

### c) Modèle de diffusion intra-particulaire

Un modèle de diffusion intra-particulaire typique est le modèle de diffusion solide homogène (HSDM), qui peut décrire le transfert de masse dans une sphère amorphe et homogène [7]. Weber-Morris a constaté que dans de nombreux cas d'adsorption, l'absorption du soluté varie presque proportionnellement avec  $t^{1/2}$  plutôt qu'avec le temps de contact  $t$  [9]. Il est possible de la présenter comme suit :

$$q_t = K_{id} * t^{1/2} + C \quad eq.5$$

Où :

$K_{id}$  : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $g/g.mn^{1/2}$ )

$K_{id}$  peut être obtenu à partir de la pente de la droite en traçant  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$ . Sur la base de ce modèle, on a trois suppositions [10]:

(1) si la diffusion intra-particulaire est incluse dans le processus d'adsorption, le tracé devrait être linéaire.

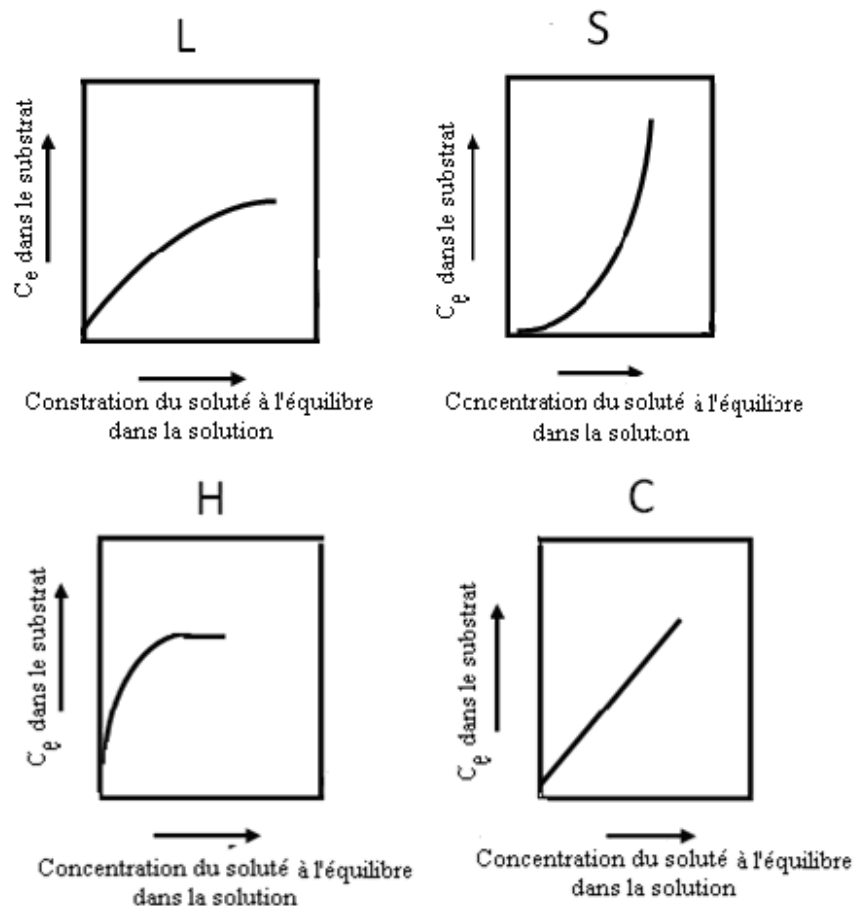
(2) lorsque la diffusion intra-particulaire est l'étape qui contrôle la course, la droite passe par l'origine.

(3) dans un processus d'adsorption à plusieurs étapes, deux pentes ou plus sont observées.

### I.3.1.5 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent l'interaction d'un substrat entre la solution et la surface de l'adsorbat. Elles indiquent une relation entre la quantité de substrat adsorbé par unité de masse d'adsorbant et la concentration ou la pression du substrat dans la solution à une température constante [11].

Le rôle de la température est de définir une méthode qui décrit le fonctionnement du processus d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat et de déterminer si la température a un effet sur le processus d'adsorption. Les isothermes d'adsorption ont été divisés en quatre catégories : L (type Langmuir), H (haute affinité), S (coopératif) et C. Lorsque la solution d'adsorbat est très diluée, la classification est basée sur la section la plus basse de la courbe.



**Figure I.3.1:** Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles [12].

- Isotherme de type S : montre une adsorption coopérative, qui se produit lorsque l'interaction entre l'adsorbate et l'adsorbate est plus forte que l'interaction entre l'adsorbate et l'adsorbant. Par conséquent, les molécules d'adsorbate se regroupent à la surface parce qu'elles entrent plus fortement en contact les unes avec les autres qu'avec la surface.
- Isotherme de type L : indique une forte affinité de l'adsorbate pour l'adsorbant, ce qui suggère une chimisorption. Ce type d'isotherme se produit lorsque l'interaction entre l'adsorbate et la solution est plus faible que l'interaction entre l'adsorbate et l'adsorbant.
- Isotherme de type H : il s'agit d'un cas étendu de type L qui suggère une affinité extrêmement élevée de l'adsorbate pour l'adsorbant, de sorte qu'en solution diluée, l'adsorbate est presque entièrement adsorbé.
- Isotherme de type C : indique une affinité proportionnelle constante des molécules d'adsorbate pour l'adsorbant et n'est toujours observée qu'à faible concentration d'adsorbate.

### I.3.1.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'adsorption est généralement décrite par des isothermes. Cela est dû au fait que la température joue un rôle important ou qu'elle a un grand effet sur l'ensemble du processus. En outre, il existe plusieurs modèles isothermes utilisés pour décrire la technique d'adsorption. Il s'agit notamment des modèles suivants :

#### a) **Modèle de Langmuir:**

L'isotherme de Langmuir est le modèle d'isotherme le plus fondamental, découvert en 1916 lors de l'étude de l'adsorption de gaz par des solides. Il représente une couche d'adhésion unique sur une surface homogène [13], dans laquelle l'attraction entre les molécules adsorbées sur l'adsorbant et les analytes non adsorbés dans la solution en vrac diminue au fur et à mesure qu'ils s'éloignent de la surface de l'adsorbant.

L'équation de Langmuir est limitée car elle suppose que l'adsorption est monocouche et qu'il n'y a pas d'attraction entre les molécules à la surface de l'adsorbant. Par conséquent, ce modèle s'applique aux systèmes gazeux à faible concentration ou à faible pression. L'isotherme de Langmuir est définie selon les équations mathématiques suivantes :

$$q_e = \frac{q_m * K_L * C_e}{1 + C_e * K_L} \quad eq.6$$

Où :  $q_e$  est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g),  $C_e$  est la concentration de soluté à l'équilibre (mg/L),  $q_m$  est la capacité d'adsorption de la monocouche (mg/g), et  $K_L$  est la constante de Langmuir liée à l'énergie et à l'affinité des sites de liaison de l'adsorption (L/mg).

D'autres formes linéaires de Langmuir résultent de la prise en compte de l'inverse de l'équation (6), pour obtenir la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m * K_L} \quad eq.7$$

Les valeurs de  $q_m$  et  $K_L$  peuvent être évaluées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé des formes linéaires de l'équation de Langmuir.

L'une des caractéristiques fondamentales du modèle d'isotherme de Langmuir peut être exprimée par une constante sans dimension appelée paramètre d'équilibre  $R_L$ , qui est définie comme suit [14] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_1 * C_i} \quad eq. 8$$

où  $R_L$  est le paramètre d'équilibre et  $C_i$  la concentration initiale ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Les valeurs de  $R_L$  indiquent le type d'adsorption auquel on peut s'attendre.  $R_L > 1$  est défavorable,  $R_L = 1$  l'adsorption est linéaire,  $R_L = 0$  est irréversible, et si  $0 < R_L < 1$ , l'adsorption est favorable [15, 16].

#### b) Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un cas particulier de Langmuir, utilisé pour modéliser les multicouches adsorbées sur des surfaces hétérogènes ; il peut être expliqué par les équations suivantes [17] :

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad eq. 9$$

Où  $q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant ( $\text{mg/g}$ ),  $C_e$  est la concentration d'équilibre de l'adsorbat en solution ( $\text{mg/L}$ ) ;  $K_F$  est la constante de l'isotherme de Freundlich, et  $n$  est l'intensité de l'adsorption.

L'équation (9) peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} * \ln C_e + \ln K_F \quad eq. 10$$

Les valeurs des constantes  $K_F$  et  $n$  sont déterminées par l'ordonnée et la pente de la ligne graphique sur l'ordonnée  $\ln q_e$  et l'abscisse  $\ln C_e$ , respectivement. La plage de valeurs de  $1/n$  est comprise entre 0 et 1, ce qui indique le degré de non-linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption. Si la valeur de  $1/n$  est égale à 1, l'adsorption est linéaire [18]. Des valeurs élevées de  $n$  indiquent une surface relativement uniforme, alors que des valeurs faibles signifient une adsorption élevée à de faibles concentrations de solution. En outre, de faibles valeurs de  $n$  indiquent l'existence d'une proportion élevée de sites actifs à haute énergie [18].

#### I.3.1.7 Etude thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre ( $\Delta G^0$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^0$ ) sont des paramètres essentiels pour déterminer le processus d'adsorption, on peut les estimer à l'aide des équations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad eq. 11$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{eq. 12}$$

Où :

R est la constante des gaz (8,3145 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), T est la température en Kelvin et K<sub>d</sub> est le coefficient de distribution thermodynamique, comme dans l'équation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{eq. 13}$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la variation linéaire de ln K<sub>d</sub> en fonction de la température réciproque. Le ln K<sub>d</sub> a été calculé à partir de l'ordonnée à l'origine de ln (q<sub>e</sub>/C<sub>e</sub>) en fonction de q<sub>e</sub> [19].

### **I.3.1.8 Domaine d'application de l'adsorption**

L'adsorption joue un rôle important dans la lutte contre la pollution de l'environnement et dans les systèmes de maintien de la vie ou les bases planétaires, où les adsorbants peuvent être utilisés pour traiter l'air de l'habitat ou pour récupérer des substances utiles dans l'environnement local. Les processus d'adsorption sont de bons candidats pour la séparation et la purification en raison de leur grande fiabilité, de leur efficacité énergétique, de leur souplesse de conception, de leur maturité technologique et de leur capacité à régénérer le processus en régénérant l'adsorbant épuisé [1].

## **I.3.2 Coagulation-floculation**

### **I.3.2.1 Introduction**

Le trouble visible a été le moteur des premiers traitements de l'eau, car de nombreuses sources d'eau contenaient des particules dont le goût et l'aspect étaient désagréables. Pour clarifier l'eau, les Égyptiens auraient utilisé un produit chimique, l'alun, afin de décanter les particules en suspension dans l'eau. Ce procédé, appelé coagulation, aurait été utilisé dès 1500 av. J.-C. et constitue encore aujourd'hui l'une des principales étapes du traitement de l'eau [20].

Aujourd'hui, la coagulation-floculation de l'eau est mise en œuvre dans le but d'agglomérer les particules fines et les colloïdes en particules plus grandes afin de réduire la turbidité, la matière organique naturelle ainsi que d'autres polluants organiques et inorganiques solubles dans les eaux usées [21]. Ce processus comprend deux étapes distinctes : (1) le mélange rapide du coagulant dispersé dans l'eau/les eaux usées à traiter par une agitation violente, et (2) la floculation pour l'agglomération des petites particules en floes bien définis par une agitation

douce. Enfin, on laisse les floccs se déposer ou flotter et on les élimine sous forme de boues, tandis que l'eau/les eaux usées traitées (surnageant) est transférée dans un processus de traitement ultérieur ou pour être rejetée dans un cours d'eau [22]. Cependant, la coagulation est généralement définie comme une déstabilisation de la suspension, donnant lieu à des agrégations. D'autre part, la floculation décrit le processus au cours duquel les particules déstabilisées sont amenées à entrer en contact pour former des agrégats plus importants [23].

### **I.3.2.2 Stabilité des suspensions colloïdales**

Un système colloïdal est composé de deux phases : la phase dispersée, ou le soluté, et le milieu de dispersion, ou le solvant. Ces deux phases peuvent présenter les trois états de la matière : solide, liquide et gazeux. Par exemple, le milieu de dispersion peut être un liquide et la phase dispersée peut être un solide. Ce système s'appelle un sol liquide, dont la turbidité de l'eau est un exemple[24].

Dans l'eau, le comportement des particules colloïdales est fortement influencé par leur charge électrocinétique. Chaque particule porte une charge similaire et presque toutes les impuretés colloïdales présentes dans l'eau sont chargées négativement. Pour les colloïdes hydrophiles, ces charges primaires sont principalement apportées par des groupes polaires tels que les groupes carboxyliques et aminés. En raison de la taille des particules colloïdales (environ 0,01 à 1 $\mu$ m), les forces d'attraction entre les particules sont inférieures aux forces de répulsion des charges électriques. Ces particules ont donc tendance à rester discrètes et dispersées dans la suspension. Pour éliminer les particules colloïdales par décantation, il faut qu'elles se déposent rapidement, de l'ordre de plusieurs centaines de millimètres par heure [25]. La stabilité des particules colloïdales peut être expliquée de manière quantitative en utilisant la théorie DLVO (du nom de Derjaguin, Landau, Verwery et Overbeek). Cette théorie implique l'estimation de l'énergie d'attraction (forces de van der Waals) et de l'énergie de répulsion (chevauchement des doubles couches électriques) en fonction de la distance entre les particules. L'énergie d'interaction nette, également appelée barrière énergétique, est la différence entre les forces de répulsion et d'attraction. Les particules qui s'approchent doivent surmonter cette importante barrière d'énergie pour entrer en contact. Dans des conditions normales, comme la hauteur de la barrière est généralement beaucoup plus grande que l'énergie thermique moyenne des particules, il est presque impossible pour les particules qui entrent en collision de surmonter la barrière et la suspension reste stable. Lorsque l'énergie cinétique des particules est suffisamment importante pour surmonter la barrière énergétique, les particules fusionnent [24].

### **I.3.2.3 Etape de la coagulation**

La déstabilisation des particules colloïdales peut être causée par quatre mécanismes : la compression de la double couche, la neutralisation de la charge, le piégeage des colloïdes et le pontage intra-particule [26]. Les additifs utilisés dans le processus sont classés comme coagulants ou flocculants en fonction de leur mode d'action.

#### a) Compression de la double couche

Lorsque la concentration de contre-ions dans le milieu de dispersion est plus faible, l'épaisseur de la double couche électrique est plus importante. Deux particules de colloïde qui se rapprochent ne peuvent pas s'approcher l'une de l'autre en raison de l'épaisseur de la double couche électrique, ce qui rend le colloïde stable. Imaginons maintenant que l'on ajoute des contre-ions. Lorsque la concentration est augmentée, la force d'attraction entre les charges primaires et les contre-ions ajoutés augmente, ce qui entraîne un rétrécissement de la double couche. On dit alors que la couche est comprimée. Lorsque la couche est suffisamment comprimée par l'ajout continu de contre-ions, il arrive un moment où la force de van der Waals dépasse la force de répulsion et la coagulation s'ensuit.

#### b) La neutralisation de la charge de colloïde

La charge d'un colloïde peut également être directement neutralisée par l'ajout d'ions de charges opposées qui ont la capacité de s'adsorber directement à la surface du colloïde. Par exemple, le dodécylammonium, chargé positivement, a tendance à être hydrophobe et, en tant que tel, pénètre directement à la surface du colloïde et le neutralise. On dit qu'il s'agit d'une neutralisation directe de la charge, puisque le contre-ion a pénétré directement dans les charges primaires. Une autre méthode de neutralisation de la charge directe consisterait à utiliser un colloïde de charge opposée. La neutralisation directe des charges et la compression de la double couche peuvent être complémentaires.

#### c) Le piégeage des colloïdes

Certains cations de sels métalliques tels que le Al(III) et Fe(III) ont pour caractéristique de former un précipité lorsqu'ils sont ajoutés à l'eau. Pour que cette précipitation se produise, une particule colloïdale peut servir de germe pour un site de nucléation, piégeant ainsi le colloïde lors de la formation du précipité. En outre, si plusieurs de ces particules sont piégées et proches les unes des autres, la coagulation peut résulter d'une liaison directe en raison de la proximité.

d) Le pontage intra-particule

La dernière méthode de coagulation est le pontage intraparticulaire. Une molécule pontante peut attacher une particule colloïdale à un site actif et une deuxième particule colloïdale à un autre site. Un site actif est un point de la molécule où les particules peuvent s'attacher soit par liaison chimique, soit par simple attachement physique. Si les deux sites sont proches l'un de l'autre, la coagulation des colloïdes peut se produire ; ou bien, le mouvement cinétique peut faire tourner l'assemblage du pont autour de lui, ce qui permet aux colloïdes attachés de se lier parce qu'ils se heurtent l'un l'autre, provoquant ainsi la coagulation.

Les électrolytes et les polyélectrolytes sont généralement utilisés pour coaguler les colloïdes. Les électrolytes sont des matériaux qui, lorsqu'ils sont placés dans une solution, rendent celle-ci conductrice d'électricité en raison des charges qu'ils possèdent. Les polyélectrolytes sont des polymères possédant plus d'un site électrolytique dans la molécule. En raison de leurs charges, les électrolytes et les polyélectrolytes coagulent et précipitent les colloïdes. Le pouvoir coagulant des électrolytes est résumé dans la règle de Schulze-Hardy qui stipule que la coagulation d'un colloïde est affectée par l'ion d'un électrolyte ajouté qui a une charge opposée en signe à celle de la particule colloïdale ; l'effet d'un tel ion augmente sensiblement avec le nombre de charges portées[27, 28].

#### **I.3.2.4 Etape de la floculation**

En complément de la déstabilisation, la floculation est nécessaire comme étape suivante pour induire l'agrégation et la décantation de grands agglomérats à partir de particules déstabilisées. Le processus global de floculation est divisé en deux étapes : (1) la floculation péri-cinétique (micro-échelle) et (2) la floculation ortho-cinétique (macro-échelle) [28].

a) La floculation péri-cinétique

La première étape de la floculation se produit immédiatement après la déstabilisation et tout au long de l'agitation thermique aléatoire des molécules de fluide connue sous le nom de mouvement brownien. Dans ce cas, le taux de floculation dépend de la température et de la concentration des particules, comme le présente la théorie de Smoluchowski[29]. Normalement, la floculation péri-cinétique se produit automatiquement. Le floc formé pendant cette floculation a de mauvaises caractéristiques de décantation car le processus est limité par la taille du floc et n'est capable d'éliminer que de minuscules particules.

b) La floculation ortho-cinétique

Contrairement à la floculation péri-cinétique, la floculation ortho-cinétique, au cours de la deuxième étape, induit le contact des particules par le biais d'un mouvement de solution (mouvement doux du fluide). En général, le mouvement de solution peut être provoqué par une agitation mécanique afin d'induire des gradients de vitesse dans le liquide pour améliorer le contact entre les particules. Le taux de floculation basé sur l'action ortho-cinétique dépend de la nature des particules (c'est-à-dire de leur taille et de leur concentration) et du gradient de cisaillement de la vitesse du liquide[30].

Les deux étapes de la floculation sont importantes en fonction de la nature des particules. Par exemple, la floculation péri-cinétique est importante pour l'élimination des virus, car l'agrégation des virus (de petite taille ;  $<1 \mu\text{m}$ ) par l'action ortho-cinétique est difficile à moins qu'ils ne soient absorbés ou enchevêtrés dans de grosses particules avant l'agrégation. Les chances de collision sont proportionnelles à la concentration des particules, c'est pourquoi la floculation péri-cinétique est plus rapide dans les suspensions concentrées[30]. Dans l'ensemble, la floculation ortho-cinétique constitue une étape de conditionnement dans la phase ultérieure de la floculation, afin de former des macros floes pour une décantation efficace des floes.

#### **I.3.2.5 Les paramètres qui influent sur l'efficacité de la coagulation-floculation**

L'efficacité du traitement par coagulation-floculation dépend fortement des paramètres du processus. L'optimisation des paramètres importants, tels que le pH, le dosage du coagulant ou du floculant, le temps de décantation, la concentration initiale de contaminants et la température, est nécessaire pour garantir une performance plus efficace de ce procédé.

#### **I.3.2.6 Flocculants à base des polymères**

La floculation est un phénomène essentiel dans le traitement des eaux usées industrielles. Les coagulants inorganiques (sels de métaux multivalents) sont couramment utilisés en raison de leur faible coût et de leur facilité d'utilisation. Cependant, l'un des principaux problèmes liés au processus de coagulation-floculation en utilisant ces sels est la toxicité et les risques pour la santé. L'utilisation de coagulants conventionnels, tels que l'alun, a fortement attiré l'attention sur l'augmentation de la concentration de métaux dans l'eau. Bien que l'utilisation de fortes doses d'alun dans le traitement des eaux usées puisse réduire efficacement la DCO, elle peut également entraîner une augmentation des espèces d'aluminium présentes dans l'eau, ce qui peut conduire à la maladie d'Alzheimer en cas de consommation [31].

## PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Actuellement, les flocculants polymères sont plus largement utilisés que les coagulants métalliques inorganiques pour permettre et faciliter la séparation des processus en raison de leur grande efficacité, de sorte que les flocculants polymères synthétiques et naturels sont de plus en plus utilisés dans le traitement de l'eau et des eaux usées en raison de leur nature inerte en cas de changement de pH, de leur grande efficacité de traitement à faible dose et de leur facilité d'utilisation[32]. Les flocculants à base de polymères synthétiques et les flocculants naturels présentent tous deux des inconvénients importants. Les premiers sont considérés comme non biodégradables et non respectueux de l'environnement, tandis que les seconds sont moins efficaces que les polymères synthétiques[33]. Par conséquent, la recherche actuelle sur la modification des flocculants naturels, également connus sous le nom de flocculants biosourcés, a été menée de manière intensive afin de combiner les caractéristiques des polymères synthétiques et naturels[34].

Le tableau 3 résume quelques études qui ont utilisé un biopolymère, un polymère synthétique ou un polymère naturel modifié.

**Tableau I.3.3** : Quelques études des polymères en floculation

Polymère	Suspension	pH	Taux d'élimination (%)	Ref
poly(acrylamide-co-(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide))	Bentonite	2	97	[35]
Poly(acrylamide-co-(p-phenylenediamine))	Bentonite	2.6	95.67	[36]
Poly(AM-4VP)	Bentonite		89	[37]
Chitosan	Noir réactif 5	5	/	[38]
	Bentonite	7	/	
2,3,6-Tricarboxylate Cellulose- Al <sup>3+</sup>	Kaolin	6	95.3	[34]
Alginate-carboxymethylcellulose	Pb <sup>2+</sup>	5	99	[39]

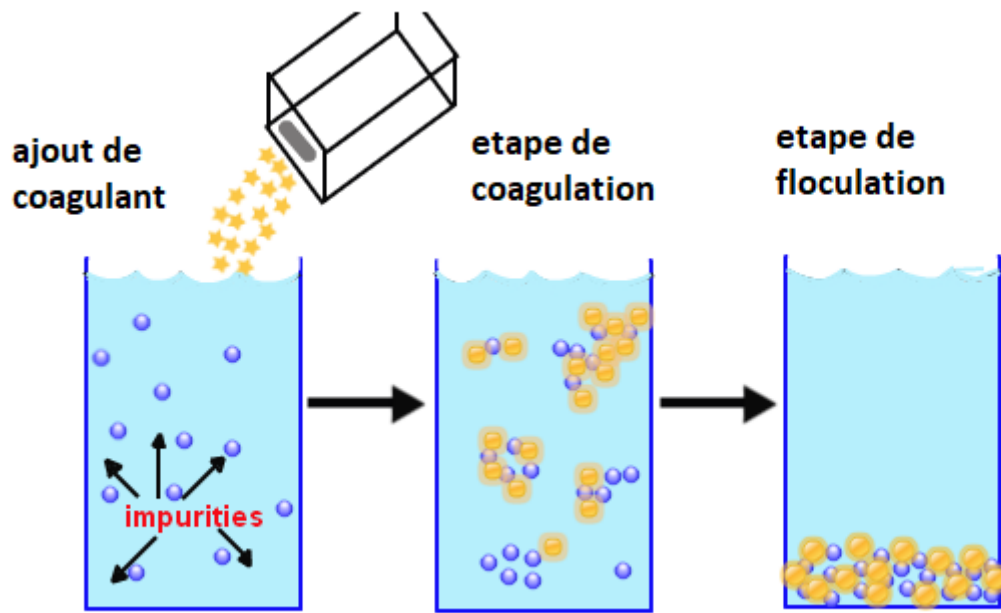


Schéma de coagulation/floculation

Références bibliographiques

- [1] A. Da, “Adsorption  $\mathfrak{T}$  from theory to practice  $\mathfrak{S}$ ,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, 2001.
- [2] M. Alaqrbeh, “Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review,” *Green Appl. Chem.*, vol. 13, pp. 43–51, 2021, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- [3] V. G. Ruiz, W. Liu, and A. Tkatchenko, “Density-functional theory with screened van der Waals interactions applied to atomic and molecular adsorbates on close-packed and non-close-packed surfaces,” vol. 035118, pp. 1–17, 2016, doi: [10.1103/PhysRevB.93.035118](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.035118).
- [4] A. A. El-baz, I. A. Hendy, A. M. Dohdoh, and M. I. Srour, “The Egyptian International Journal of Adsorption technique for pollutants removal ; current new trends and future challenges – A Review,” vol. 32, pp. 1–24, 2020.
- [5] Q. Ibrahim and L. Creedon, “A Literature Review of Modelling and Experimental Studies of Water Treatment by Adsorption Processes on Nanomaterials,” *Membranes (Basel)*, vol. 12, no. March, pp. 360–398, 2022, doi: [10.3390/membranes12040360](https://doi.org/10.3390/membranes12040360).
- [6] V. Bolis, “Fundamentals in Adsorption at the Solid-Gas Interface. Concepts and Thermodynamics,” in *Springer Series in Materials Science*, vol. 154, 2013, pp. 3–50. doi: [10.1007/978-3-642-11954-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5_1).
- [7] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, and Q. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models \*,” *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, 2009, doi: [10.1631/jzus.A0820524](https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524).
- [8] Y. S. Ho and G. Mckay, “A COMPARISON OF CHEMISORPTION KINETIC MODELS APPLIED TO POLLUTANT REMOVAL ON VARIOUS SORBENTS,” vol. 76, no. November, 1998.
- [9] M. Alkan, “Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 101, pp. 388–396, 2007, doi: [10.1016/j.micromeso.2006.12.007](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.12.007).
- [10] H. Salari, M. Erami, M. H. Dokoochaki, and A. R. Zolghadr, “New insights into

- adsorption equilibrium of organic pollutant on MnO<sub>2</sub> nanorods : Experimental and computational studies,” *J. Mol. Liq.*, vol. 345, pp. 117016–11028, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117016.
- [11] J. Wang and X. Guo, “Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method,” *Chemosphere*, vol. 258, pp. 12729–12808, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [12] I. Theoretical, “A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 755–777, 1974.
- [13] E. Fern, F. A. Vega, and M. L. Andrade, “Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, pp. 419–430, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.047.
- [14] F. C. W. & R. L. T. R. S. Juang, “The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions,” *Environ. Technol.*, vol. 18, pp. 37–41, 2010, doi: 10.1080/09593331808616568.
- [15] S. A. Sadeek, N. A. Negm, H. H. H. Hefni, and M. M. Abdel, “International Journal of Biological Macromolecules Metal adsorption by agricultural biosorbents : Adsorption isotherm , kinetic and biosorbents chemical structures,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 81, pp. 400–409, 2015, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031.
- [16] I. Humelnicu, U. Alexandru, I. Cuza, and M. Ignat, “The Removal of Basic Blue 41 Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Natural Zeolitic Tuff : Kinetics and Thermodynamics The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff : Kinetics and th,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 105, pp. 274–287, 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.11.016.
- [17] D. M. Manohar, B. F. Noeline, and T. S. Anirudhan, “Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt ( II ) from aqueous phase,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 31, pp. 194–206, 2006, doi: 10.1016/j.clay.2005.08.008.
- [18] M. Arshadi, M. J. Amiri, and S. Mousavi, “Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash,” *Water Resour. Ind.*, vol. 6, pp. 1–49, 2014, doi: 10.1016/j.wri.2014.06.001.

*PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE*

- [19] H. K. Boparai, M. Joseph, and D. M. O. Carroll, "Cadmium ( Cd 2 + ) removal by nano zerovalent iron : surface analysis , effects of solution chemistry and surface complexation modeling," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, pp. 6210–6221, 2013, doi: 10.1007/s11356-013-1651-8.
- [20] S. A. Parsons and B. Jefferson, "Coagulation and Flocculation 3," in *Introduction to Potable Water Treatment Processes*, 2006, pp. 26–42.
- [21] B. Hua, *Physico-Chemical Processes*, vol. 88, no. 10. 2016. doi: 10.2175/106143016X14696400494452.
- [22] C. Y. Teh, P. M. Budiman, K. Pui, Y. Shak, and T. Y. Wu, "Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment Corresponding author : Ta Yeong Wu," *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 1–101, 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04703.
- [23] John Bratby, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment second edition*. 2006.
- [24] J. Gregory, *Particles in Water Properties and Processes*. 2006.
- [25] N. Tzoupanos and A. Zouboulis, "COAGULATION-FLOCCULATION PROCESSES IN WATER / WASTEWATER TREATMENT : THE APPLICATION OF NEW GENERATION OF CHEMICAL REAGENTS," in *6th IASME/WSEAS International Conference on HEAT TRANSFER, THERMAL ENGINEERING and ENVIRONMENT (HTE'08) R*, 2008, no. January, pp. 309–317.
- [26] G. A. Sincero, A. P.; Sincero, *PHYSICAL–CHEMICAL TREATMENT OF WATER AND WASTEWATER*. 2000.
- [27] S. J. Kulkarni, "Coagulation for Wastewater Treatment : A Review on Investigations and Studies," *Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 501–505, 2017.
- [28] John Bratby, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. 2016.
- [29] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stensel, "Wastewater Engineering," *Polym. J*, vol. 4, pp. 217–229, 1972.

## PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- [30] S. A. A. N. Almutkar, S. N. Abed, and M. Scholz, "Wetlands for wastewater treatment and subsequent recycling of treated effluent : a review," 2018.
- [31] M. Guida, M. Mattei, C. Della, and G. Melluso, "Optimization of alum-coagulation / flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater," vol. 211, pp. 113–127, 2007, doi: 10.1016/j.desal.2006.02.086.
- [32] V. Vajihinejad, S. P. Gumfekar, B. Bazoubandi, Z. R. Najafabadi, and J. B. P. Soares, "Water Soluble Polymer Flocculants : Synthesis , Characterization , and Performance Assessment," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 1800526, pp. 1–43, 2019, doi: 10.1002/mame.201800526.
- [33] W. Xing *et al.*, "Enhancement of the performance of anaerobic fluidized bed bioreactors ( AFBBRs ) by a new starch based flocculant," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 72, no. 2, pp. 140–146, 2010, doi: 10.1016/j.seppur.2010.01.015.
- [34] K. Chen *et al.*, "2,3,6-Tricarboxylate Cellulose as a Fully Biodegradable Flocculant: Efficient Synthesis and Flocculation Performance," *Bioresource*, vol. 11, no. 3, pp. 5918–5930, 2016.
- [35] A. Mansri, T. Hocine, B. Bouras, and K. Ben-habib, "Synthesis of a new flocculant based on bromide )) [ AM5 / VP5C8Br ] -application for the turbidity removal from clay suspension," *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 56, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1080/10601325.2018.1549947.
- [36] B. Bouras, T. Hocine, K. Benhabib, R. Zair, and A. Mansri, "TURBIDITY REMOVAL FROM BENTONITE SUSPENSION BY COAGULATION / FLOCCULATION USING MODIFIED," *Rev. Roum. Chim.*, vol. 64, no. 11, pp. 985–991, 2019, doi: 10.33224/rch.2019.64.11.07.
- [37] T. Hocine, K. Benhabib, B. Bouras, and A. Mansri, "Comparative Study Between New Polyacrylamide Based Copolymer Poly(AM-4VP) and a Cationic Commercial Flocculant: Application in Turbidity Removal on Semi-Industrial Pilot," *J. Polym. Environ.*, vol. 26, pp. 1550–1558, 2018, doi: 10.1007/s10924-017-1049-7.
- [38] P. Taylor, E. Guibal, M. Van Vooren, B. A. Dempsey, and J. Roussy, "A Review of the Use of Chitosan for the Removal of Particulate and Dissolved Contaminants," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 41, pp. 2487–2514, 2006, doi: 10.1080/01496390600742807.

*PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE*

- [39] H. Ren, Z. Gao, D. Wu, J. Jiang, Y. Sun, and C. Luo, “Efficient Pb(II) Removal Using Sodium Alginate–Carboxymethyl Cellulose Gel Beads: Preparation, Characterization, and Adsorption Mechanism,” *Carbohydr. Polym.*, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.11.002.
- [40] A. Belaid, B. Bouras, T. Hocine, and L. Tennouga, “Flocculation of Clay Suspensions Using Copolymers Based on Acrylamide and Biopolymer,” *Phys. Chem. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 221–230, Jun. 2023, doi: 10.22036/PCR.2022.331188.2036.

*PARTIE II :*  
*TECHNIQUES*  
*EXPERIMENTALES*

## **PARTIE II: RAPPELS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

Dans cette partie, on va présenter les méthodes expérimentales utilisées pour les caractérisations spectrales, thermiques et photochimiques des différents polymères synthétisés et modifiés. De plus, nous présentons les méthodes utilisées pour l'application des copolymères dans le domaine du traitement des eaux usées par coagulation/floculation pour éliminer la turbidité, et par adsorption pour éliminer les colorants industriels.

### **II.1 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

Le fonctionnement général de l'IRTF est basé sur l'absorption et l'interaction du rayonnement infrarouge avec les liaisons chimiques du matériau étudié. Un faisceau infrarouge est émis vers l'échantillon et active certaines liaisons chimiques dans ses molécules, qui commencent à vibrer à des fréquences spécifiques. Ainsi, la modification de la liaison ou de la structure au niveau moléculaire est représentée par l'absorption infrarouge pendant la vibration, qui est liée à une fréquence spécifique pour chaque liaison. Les vibrations de ces liaisons sont essentielles pour identifier le type de groupes fonctionnels dans un matériau, ce qui constitue une sorte d'"empreinte chimique". Ces vibrations peuvent être soit un étirement des atomes d'une molécule, soit une flexion par le biais d'un changement d'angle entre deux liaisons [1].

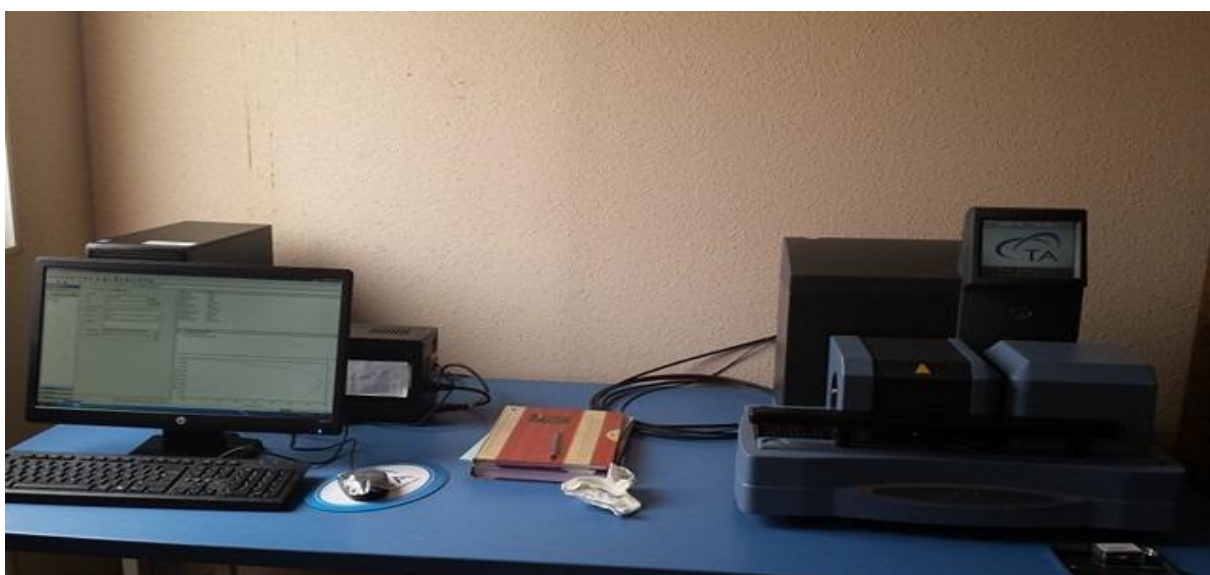
Les spectres FTIR des polymères variés synthétisés dans cette étude ont été obtenus en état solide en utilisant un spectrophotomètre CARY 600, au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).



**Figure II.1 :** spectromètre Infra-Rouge à transformée de fourrier (FTIR)

## **II.2 Calorimétrie différentielle à balayage - Analyse thermogravimétrique**

La calorimétrie différentielle à balayage - analyse thermogravimétrique (DSC-TGA, TA Q600) a été utilisée pour l'analyse, avec une erreur moyenne dans les effets thermiques de  $\pm 3\%$ , comme le montre la figure 2. Cette combinaison DSC-TGA constitue une méthode robuste pour explorer les propriétés thermiques des matériaux. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'examiner la stabilité thermique et de déterminer la température de décomposition de l'échantillon. Parallèlement, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est utilisée pour étudier des paramètres critiques tels que la température de transition vitreuse et le point de fusion.



**Figure II.2 :** Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG

## **II.3 Diffraction des rayons X (DRX)**

Étant donné l'importance des propriétés cristallines, qui jouent un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité des copolymères synthétisés, il devient impératif de réaliser un test de diffraction des rayons X pour l'identification et l'évaluation de ces propriétés. L'appareil utilisé à cette fin était un diffractomètre de poudre XRD Rigaku ultima IV, avec une radiation monochromatique  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $1.54056 \text{ \AA}$ ) à 40KV/30 milliampère menu d'un goniomètre à angle ( $2\theta$ ) variant de  $2^\circ$  à  $40^\circ$  avec une vitesse de balayage de  $2^\circ/\text{min}$  et une pas de  $0.02^\circ$  comme illustré à la figure II.3. Le test de diffraction des rayons X a été réalisé dans LAEPO.



**Figure II.3 :** Diffractomètre de rayon X (DRX)

#### **II.4 Spectrophotométrie Ultra -Violet –Visible (UV)**

Cette technique de spectroscopie s'avère particulièrement utile pour évaluer l'étendue de la conjugaison des molécules insaturées et examiner leurs structures électroniques. Les groupes d'atomes qui sont responsables de l'absorption sont appelés groupes chromophores, tandis que les groupes d'atomes qui n'absorbent pas directement mais modifient l'absorption par un chromophore sont appelés auxochromes. La bande d'absorption d'un chromophore peut se déplacer vers des longueurs d'onde plus élevées, ce qui entraîne l'effet bathochrome, ou vers des longueurs d'onde plus faibles, ce qui entraîne l'effet hypsochrome. Un effet hyperchrome est lié à une augmentation de l'absorption lumineuse, tandis qu'un effet hypochrome est lié à une diminution. La transition électronique se produit entre l'orbitale moléculaire remplie ou liante et l'orbitale moléculaire anti-liante.

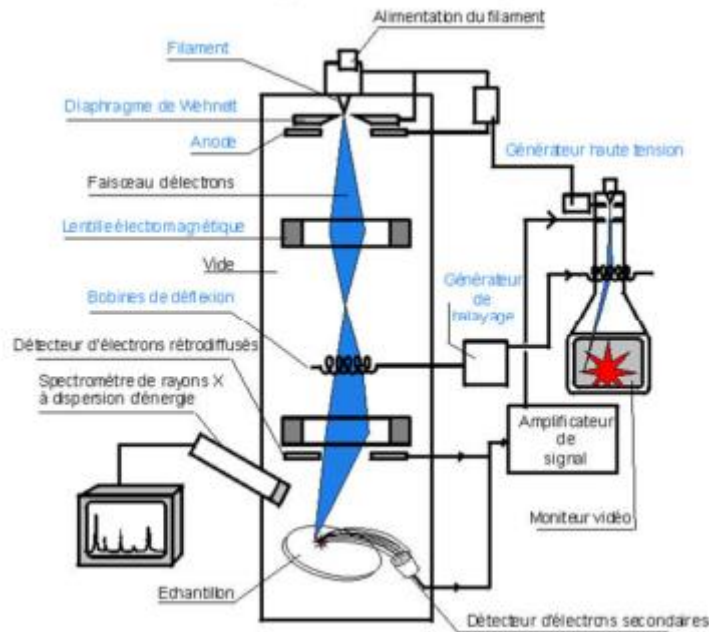
Un spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN 2120 comme dans la figure II.4, disponible dans LAEPO a été utilisé pour déterminer l'absorption de lumière des échantillons.



**Figure II.4** : Spectromètre Ultra -Violet –Visible (UV)

### **II.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Dans cette méthode, un faisceau accéléré d'électrons (1 à 40 keV) est envoyé vers l'échantillon, ce qui permet un balayage de la surface de l'objet dans deux directions. Le signal produit par cette interaction est détecté et envoyé à un écran vidéo en même temps que le balayage du faisceau. Pour produire ce signal, les électrons interagissent avec la matière et la surface de l'échantillon est rendue conductrice par le dépôt d'une fine couche d'or. La capacité d'étudier directement des échantillons massifs est l'avantage principal de cette méthode. Contrairement aux techniques précédemment décrites qui nécessitent l'exploitation des données, les techniques de microscopie électronique permettent une caractérisation directe des matériaux mésoporeux. La microscopie électronique à balayage permet l'identification de diverses morphologies des particules, telles que leur forme et leur taille.



**Figure II.5 :** Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage MEB [2]

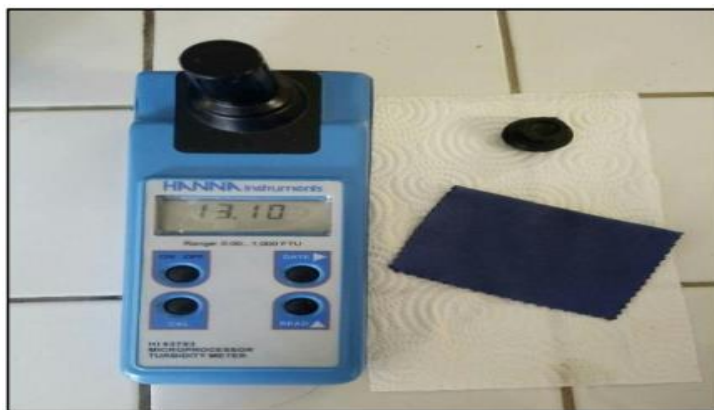
## II.6 Potentiométrie

Un pH-mètre de modèle OHAUS STARTER 2C équipé d'une électrode combinée a été utilisé pour effectuer toutes les mesures potentiométriques de notre étude. Pour garantir la précision et la fiabilité des résultats obtenus, ce dispositif subit régulièrement un étalonnage à l'aide de solutions tampon aux pH de 7,00, 4,00 et 9,12.

## II.7 Turbidimétrie

La turbidité de l'eau est caractérisée par la présence des matières en suspension composées d'argile, de particules organiques et de divers autres organismes microscopiques. Elle est déterminée à l'aide d'un Turbidimètre. Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension avec un angle de  $90^\circ$  par rapport au faisceau de lumière incident.

Un turbidimètre de type HANNA HI-93703C est utilisé pour étudier le pouvoir flocculant des différents polymères pour l'élimination de la turbidité des suspensions de bentonite et de kaolin.



**Figure II.7 :** Turbidimètre HANNA

### **II.8 Coagulation/Floculation sur Jar-Test**

Le Jar-Test est une méthode pour déterminer la concentration de coagulant idéale pour le processus de coagulation-floculation [2].

Un Jar Test conventionnel de six compartiments avec une vitesse maximale de 250 tr/min a été utilisé pour effectuer les manipulations.



**Figure II.8 :** Jar test

#### *Références bibliographiques*

- [1] G. Pipintakos, "Towards an enhanced understanding of the oxidative ageing mechanisms in bitumen," University of Antwerp, 2022.
- [2] T. Hocine, "Etude sur un pilote de la floculation de nouveaux floculants Acrylamide-4-Vinylpyridine pour la fixation des métaux lourds et des micropolluants," Thèse doctorat, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM, 2018.



*RESULTATS ET  
DISCUSSIONS*

## **CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COPOLYMERES**

### **Introduction**

Récemment, les polymères ont attiré l'attention et l'intérêt des communautés scientifiques, commerciales et industrielles. Qu'il s'agisse de polymères d'origine naturelle ou synthétique, ces matériaux offrent une variété de propriétés extrêmement utiles pour un nombre d'applications pratiques dans les domaines mécanique, thermique, électrique, optique... Pour répondre aux exigences spécifiques de ces applications, des méthodes de synthèse de nouveaux polymères ont été développées.

La Carboxyméthylcellulose (CMC), un éther de cellulose, est un polysaccharide soluble dans l'eau contenant des groupes carboxylate et hydroxyle. Ces groupes fonctionnels permettent à la CMC de former des liaisons fortes avec les éléments métalliques[1]. De nombreuses entreprises, notamment dans les secteurs de l'alimentation, de cosmétique, du papier, de la chimie, du textile et de la pharmacie, ont largement utilisé le sel de sodium de la CMC (CMCNa). Dans ces applications, il joue un double rôle d'agent stabilisant et d'un réactif épaississant.

Le polyacrylamide est très important à la fois techniquement et académiquement. Il est largement utilisé dans le traitement de l'eau et des eaux usées, dans les processus de production de pétrole brut, dans le traitement du papier et de la pâte à papier, dans le traitement des minéraux, dans le traitement du béton, dans les additifs cosmétiques, dans le traitement des sols et du sable, dans les applications de revêtement, dans le traitement des textiles et dans d'autres utilisations diverses (émulsion photographique, adhésifs, revêtements, traitement des aliments) [2]. La présence de groupes amide ( $-\text{CONH}_2$ ) dans ce polymère le rend soluble dans l'eau ainsi que dans certains autres solvants polaires.

Les poly(4-vinylpyridine) (s) (P4VP) présentent des caractéristiques physicochimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote de l'anneau pyridinique. Les P4VP sont fréquemment utilisés dans la production d'hydrogels et dans la rétention des métaux. Ces hydrogels sont stables car les fonctionnalités pyridiniques qui les ionisent ont une charge positive.

Le PVP (polyvinylpyrrolidone) est un polymère qui possède des propriétés très intéressantes et dont les applications sont très variées. Il présente une combinaison unique de caractéristiques physiques et chimiques exceptionnelles, notamment la biocompatibilité, la non-toxicité, la stabilité chimique, une bonne solubilité dans l'eau et dans divers solvants organiques, ainsi que la capacité d'interagir avec des substances hydrophobes et hydrophiles. Ces propriétés

font du PVP un biomatériau adapté à de nombreuses applications médicales et non médicales importantes. Il est largement utilisé dans l'industrie pharmaceutique et la médecine, ainsi que dans les applications optiques et électriques, les membranes, les adhésifs, les céramiques, le papier, les revêtements et les encres, les produits ménagers et industriels, la lithographie et la photographie, les fibres et les textiles et les applications environnementales [3].

Ce chapitre se rapporte à la synthèse d'un certain nombre de copolymères CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP et à leur caractérisation à l'aide de diverses techniques, notamment FTIR, ATG, DRX, viscosimétrie et conductimétrie.

### **III.1.1 Produits et matériels utilisés**

- Le monomère d'acrylamide (AM) utilisé dans l'ensemble du processus est fourni par Merck (France). Sa masse molaire est de 71,08 g/mol. Il est utilisé sans autre purification supplémentaire.
- La 4-Vinylpyridine (4VP) est soumise à une distillation sous vide en présence de la potasse à l'abri de la lumière. Au cours du processus de distillation, de l'hydroquinone est ajoutée pour empêcher la polymérisation. Il est important d'utiliser immédiatement le 4VP distillé. Ce composé est très sensible à la lumière et peut perdre rapidement sa transparence, devenant jaune même à très basse température (-18°C). Il est essentiel de manipuler la 4VP avec précaution car il est nocif et ses vapeurs peuvent provoquer une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires.
- Le monomère N-vinylpyrrolidone qui a été utilisé dans tout le processus est fourni par Merck (France). Il est utilisé sans autre purification supplémentaire.
- La carboxyméthylcellulose (CMC) utilisée a été fournie par PROLABO ; elle est soluble dans l'eau et son degré de substitution est d'environ 0,82-0,95.
- Pour l'amorçage des réactions, on a utilisé le persulfate d'ammonium (APS). Il est fourni par la société Aldrich. Son poids moléculaire est 228,2 g/mole.
- L'acétone est utilisée en tant que non-solvant pour les copolymères. Elle est aussi fournie par Aldrich.
- L'eau utilisée dans le processus est l'eau distillée, son pH d'environ 6.

### **III.1.2 Mode opératoire**

### *PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS*

Les réactions de greffage (modification) ont été réalisées dans des ballons d'un volume approprié de 250 à 500 mL, en dissolvant une quantité de carboxyméthylcellulose sodique dans 50 mL d'eau distillée sous agitation pendant 30 min à 70 °C.

Dans un bécher, on dissout l'acrylamide (AM) dans 25 mL d'eau distillée afin d'obtenir la concentration massique souhaitée. Si nécessaire, la solution peut être légèrement chauffée pour faciliter la dissolution. Ajouter ensuite un volume spécifique V de 4-vinylpyridine (4VP) ou de N-vinylpyrrolidone (NVP). Le mélange est agité pendant 30 minutes pour assurer un mélange bien homogénéisé et une réaction adéquate.

Les deux solutions ont été mélangées dans le ballon et le mélange a été homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 30 min.

En outre, nous avons préparé séparément une solution aqueuse de persulfate d'ammonium (APS) comme initiateur, puis la solution d'APS a été ajoutée au mélange du ballon.

Après 20 minutes d'agitation, le mélange a été porté à reflux jusqu'à l'obtention d'un produit gélifié. La précipitation dans un couple (solvant/non-solvant), tel que (eau / acétone), est utilisée pour le traitement du produit. Trois précipitations sont utilisées pour éliminer complètement tout monomère restant dans les copolymères. Le précipité est ensuite séché dans l'étuve pendant 24 h.

#### **III.1.3 Résultats de synthèse**

Plusieurs copolymères CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP ont été synthétisés en modifiant la carboxyméthylcellulose (CMC) à l'aide de la méthode de polymérisation in-situ. Cette approche a permis d'introduire avec succès des monomères d'acrylamide (AM) associés à la 4-vinylpyridine (4VP) ou à la N-vinylpyrrolidone (NVP), enrichissant ainsi la structure polymérique de la CMC. La méthodologie de polymérisation radicalaire in-situ offre une flexibilité dans la conception de ces copolymères, permettant de moduler leurs propriétés physico-chimiques en fonction des besoins spécifiques d'applications variées. Le développement de ces copolymères représente une avancée significative dans le domaine de la modification des polymères, ouvrant de nouvelles possibilités d'optimisation des caractéristiques des matériaux polymères pour diverses applications industrielles et technologiques.

### PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les propriétés physico-chimiques des copolymères obtenus, telles que le poids macromoléculaire, la réactivité des monomères et la solubilité, peuvent être directement affectées par les différents paramètres de synthèse, comme la quantité de chaque monomère, la quantité d'initiateur et le pourcentage de solvant (H<sub>2</sub>O). Les variations de ces paramètres peuvent entraîner des variations significatives des caractéristiques des copolymères, ce qui peut influencer leurs propriétés et leurs performances dans différentes applications.

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs synthèses ont été réalisées en faisant varier ces paramètres afin d'obtenir des copolymères de CMC-AM, CMC-AM-4VP, et CMC-AM-NVP. Ces copolymères sont destinés à être utilisés comme flocculants ou adsorbant dans les chapitres suivants. Le tableau suivant décrit ces essais.

**Tableau III.1.1** : proportions en masse des copolymères préparés

Copolymères	V <sub>H2O</sub> (mL)	m <sub>APS</sub> (g)	% CMC	% AM	% 4VP	% NVP
CMC-AM	55	0.1	20	80	/	/
CMC-AM-4VP(1)	80	0.1	19	76	4.8	/
CMC-AM-4VP(2)	80	0.1	20	59	20	/
CMC-AM- NVP(1)	80	0.1	20	39.5	/	39.5
CMC-AM- NVP(2)	80	0.1	20	50	/	29
CMC-AM- NVP(3)	80	0.1	20	60	/	19

#### III.1.4 Test de solubilité des copolymères dans l'eau

Une fois les copolymères récupérés, nous avons effectué des tests de solubilité dans l'eau. Les copolymères CMC-AM et CMC-AM-4VP ont été testés comme solubles dans l'eau, tandis que les copolymères CMC-AM-NVP ont été insolubles dans l'eau. On peut expliquer cette observation par les variations dans la structure chimique et la nature des monomères qui composent les copolymères. En raison de leur composition chimique particulière, les copolymères CMC-AM et CMC-AM-4VP semblent avoir une affinité accrue pour l'eau, ce qui facilite leur dispersion et leur dissolution dans un milieu aqueux.

D'autre part, la structure chimique des copolymères CMC-AM-NVP leur permet de se dissoudre moins dans l'eau, peut-être en raison d'interactions intermoléculaires spécifiques ou de la présence de groupes fonctionnels qui empêchent leur interaction avec les molécules d'eau. L'importance de la composition et de la structure des copolymères dans leur capacité à se dissoudre est mise en évidence par ces résultats, ce qui est essentiel pour leur potentiel d'utilisation dans différents secteurs tels que les matériaux, les produits pharmaceutiques et les traitements de l'eau.

### III.1.5 Caractérisation des copolymères

#### III.1.5.1 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Un spectromètre Agilent CARRY 600 a été utilisé pour l'analyse infrarouge. Le spectre obtenu est représenté à la figure suivante :

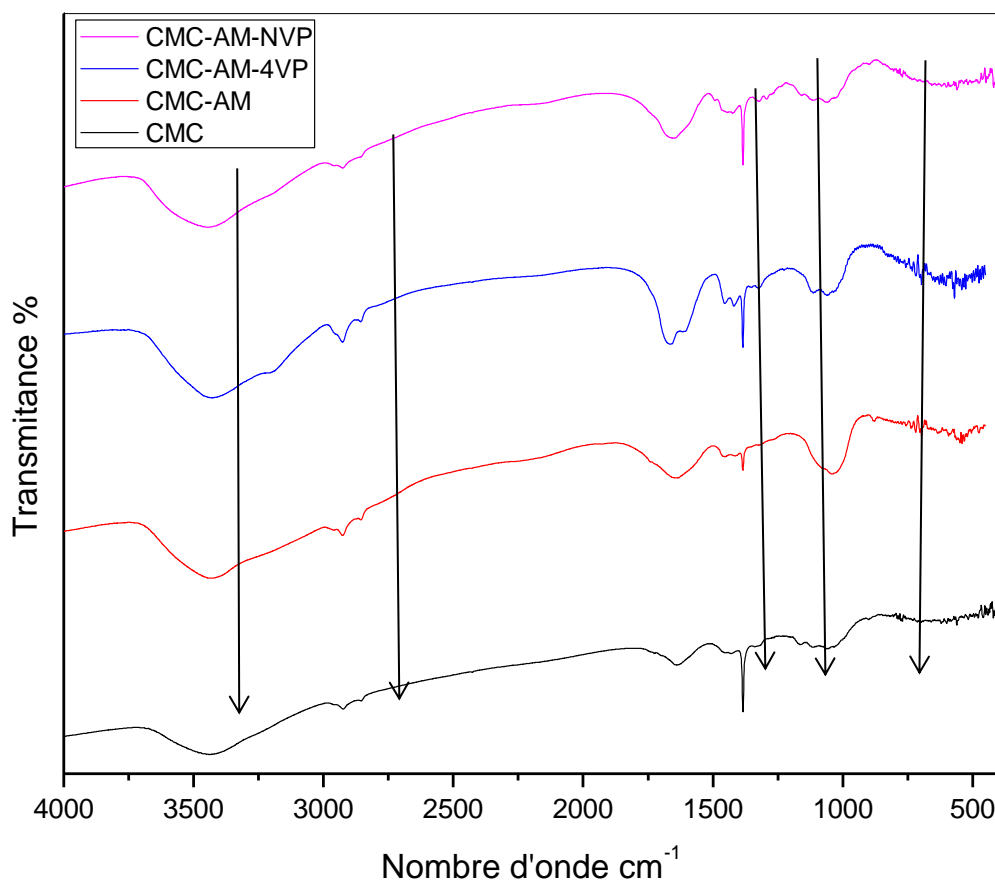


Figure III.1.1: Spectre IRTF du CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP

### PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure III.1.1 illustre le spectre infrarouge de la CMC, de la CMC-AM, de la CMC-AM-4VP et de la CMC-AM-NVP, ce qui suggère que la modification de la CMC a été réussie. Les spectres FTIR se distinguent par la formation de nouvelles réductions significatives des bandes d'absorption suggérant la présence d'AM (C-N, Amide I...) et d'un anneau aromatique de 4VP (C=C, C=N), de l'amide cyclique N-C=O ou C=C de la NVP, dans la CMC-AM, la CMC-AM-4VP et la CMC-AM-NVP, respectivement. Le tableau 2 montre les attributions des bandes de la carboxyméthylcellulose (CMC) et des copolymères modifiés (CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP). [1, 4, 5, 6, 7].

Pour la courbe des copolymères CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP, on remarque que les bandes d'absorption liées à l'intensité et à l'aire du pic sont devenues plus grandes et plus prononcées, indiquant la présence du groupe 4-VP ou NVP dans le copolymère.

**Tableau III.1.2 :** Bandes de vibration de la carboxyméthylcellulose (CMC) et des copolymères modifiés (CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP)

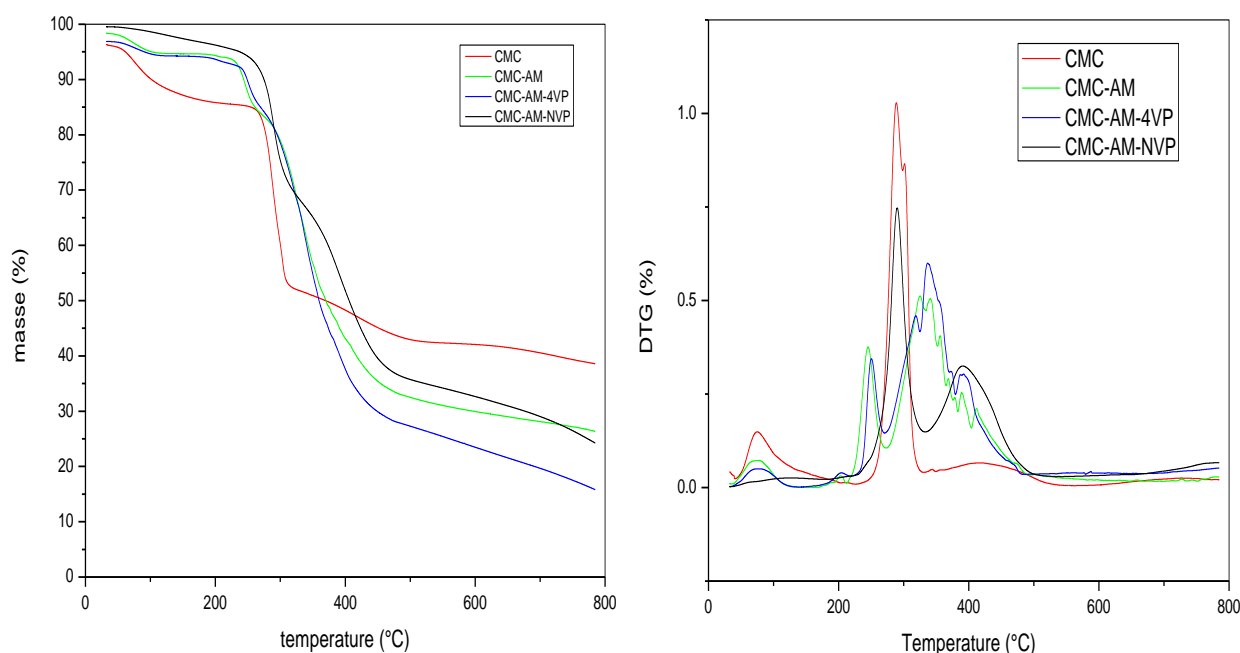
CMC	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )			Attribution	Nature
	CMC-AM	CMC-AM-4VP	CMC-AM-NVP		
3440				O-H (CMC)	Étirements
	3407	3600-3000	3000-3600	O-H (CMC) N-H (AM)	Étirements
		2935		C-H	Étirements d'unité 4VP
2920	2930		1432	C-H	Étirements
	1664			Amide I (C=O)	Étirements
			1658	C=O, C=C (NVP)	Étirements
		1640		C=N	Étirements
1601				COO <sup>-</sup>	Étirements
	1453			CH <sub>2</sub>	Étirements
1424				CH <sub>2</sub>	Étirements
		1415		C=C	Étirements
	1394		1260	C-N	
1320				O-H	
	1120			CH-O-CH <sub>2</sub>	

#### III.1.5.2 Analyse Thermogravimétrique (ATG ; DTG)

L'analyse thermogravimétrique est essentielle pour étudier la stabilité thermique de nos copolymères, car elle nous permet de suivre la variation de la masse en fonction de la température. La figure.2 montre les thermogrammes (ATG/ DTG) des copolymères synthétisés.

La courbe en rouge de la figure 2 représente le thermogramme de la CMC ; nous avons observé qu'il contient deux domaines de perte de masse. Le premier, entre 50 et 200°C, il est attribué à la présence d'une petite quantité d'humidité dans l'échantillon. Le second, entre 200 et 400°C, due à la libération de CO<sub>2</sub> par le polysaccharide. La décarboxylation se produit dans cette plage de température car la CMC contient un groupe COO<sup>-</sup> [8].

Les courbes ATG (analyse thermogravimétrique) et DTG (analyse thermogravimétrique dérivée) des copolymères CMC-AM CMC-AM-VP et CMC-AM-NVP ont révélé un comportement thermique remarquablement similaire à celui de la CMC, tout en présentant une stabilité thermique supérieure. Ces résultats démontrent que la procédure de greffage a une influence positive sur les propriétés thermiques des copolymères.



**Figure III.1.2:** Thermogrammes du CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP

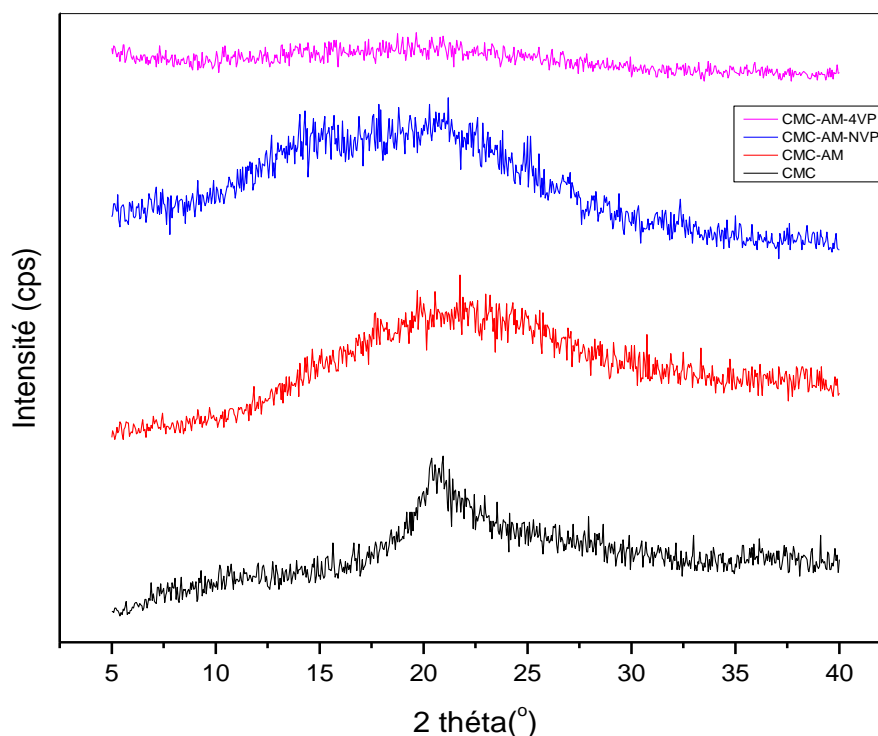
La lecture détaillée des thermogrammes permet de constater que la dégradation de ces copolymères se fait en plusieurs phases distinctes, ce qui renforce l'idée d'une augmentation de la résistance thermique. La première phase, située entre 50 et 200°C, correspond à la libération de l'eau contenue dans le copolymère, tandis que la seconde phase, située entre 200 et 400°C,

reflète la décomposition de CMC, de PAM et de PVP. La persistance de ces copolymères à des températures plus élevées, illustrée par une troisième phase de dégradation entre 350 et 800°C, est attribuée à la décomposition du produit cyclisé [6].

En particulier, la CMC-AM-4VP et la CMC-AM-NVP, présentant une stabilité thermique comparable à celle de la CMC-AM, soutient l'hypothèse selon laquelle l'incorporation de chaînes supplémentaires améliore significativement la résistance thermique des copolymères par rapport à la CMC seule. Ces résultats offrent des perspectives prometteuses pour des applications dans des domaines nécessitant une robustesse thermique accrue, soulignant l'importance de l'ingénierie des polymères pour optimiser leurs propriétés physicochimiques et ouvrant la voie à des développements innovants dans le domaine des matériaux polymères fonctionnels.

#### **III.1.5.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse DRX a été utilisée pour étudier la structure des copolymères et valider la modification de la carboxyméthylcellulose par greffage de chaînes AM, 4VP et NVP sur son squelette polysaccharidique. Cette approche analytique a été essentielle pour révéler les caractéristiques précises de la composition des copolymères. Les résultats de l'examen DRX ont donné des indications utiles sur l'organisation moléculaire et la structure cristalline des copolymères produits. L'utilisation de la DRX a permis une étude approfondie des changements structurels, contribuant à une meilleure compréhension du processus de copolymérisation et de son impact sur les attributs globaux du matériau (figure.3).

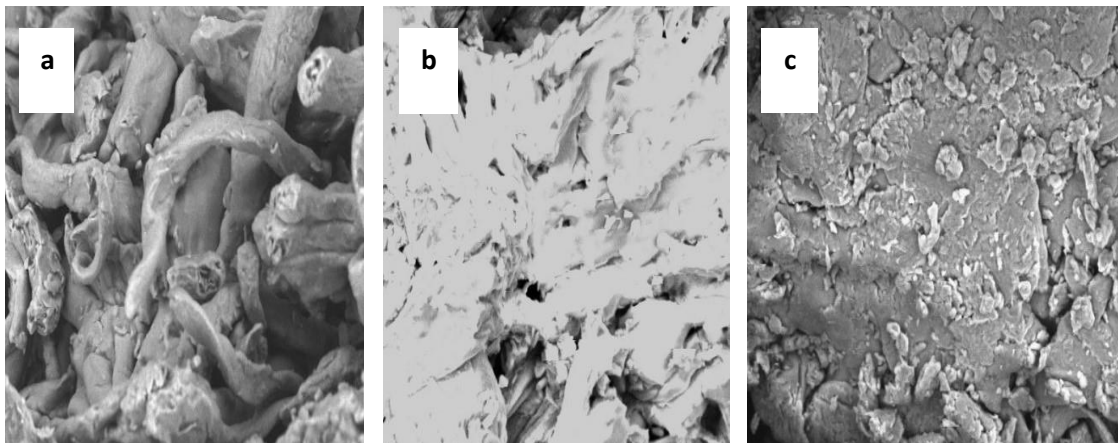


**Figure III.1.3.** Diffractogrammes DRX des polymères CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP et CMC-AM-NVP.

Les Diffractogrammes DRX présentés dans la figure 3 illustrent les caractéristiques structurales de la CMC, de la CMC-AM, de la CMC-AM-4VP et de la CMC-AM-NVP. Un pic important à environ  $21^\circ$  est évident, indiquant la faible cristallinité inhérente aux structures des polymères [9,10]. Ce pic visible, souvent appelé la bosse amorphe à  $2\theta = 21^\circ$ , confirme la nature amorphe inhérente à ces polymères [11]. Il est intéressant de noter que l'introduction de 4VP ou de NVP entraîne une réduction notable de l'intensité relative du pic important observé entre  $15^\circ$  et  $30^\circ$  pour les polymères CMC et CMC-AM. En outre, l'élargissement du pic suggère un niveau accru d'amorphie dans ces copolymères [12].

#### III.1.5.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la morphologie de la surface des copolymères est effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope électronique JEOL, modèle JSM-6360. Cette approche permet d'étudier en détail la microstructure des copolymères et de fournir des données précieuses sur leur organisation et leurs propriétés à l'échelle microscopique figure.(4).



**Figure III.1.4** : Images au microscope électronique à balayage (MEB) de : a) CMC, b) CMC-AM, c) CMC-AM-NVP.

Des similitudes entre la CMC et les copolymères synthétisés ont été mises en évidence par l'examen au microscope électronique à balayage. La CMC était morphologiquement composée d'une structure en forme de tige à surface lisse et ordonnée individuellement. En effet, les résultats MEB pour la CMC-AM et la CMC-AM-NVP ont montré le rétrécissement de la taille des pores de la surface de l'hydrogel en raison d'une augmentation de la teneur en monomères et d'une diminution de la teneur en CMC. Selon l'étude, le copolymère présente une surface lisse, cohérente et non poreuse.

### III.1.5 CONCLUSION

Les méthodes de caractérisation précédentes ont confirmé que les monomères acrylamide (AM), N-vinylpyrrolidone (NVP) et 4-vinylpyridine (4VP) ont modifié la carboxyméthylcellulose (CMC). Cette modification a donné naissance à deux types de copolymères différents.

L'un de ces copolymères modifiés s'est montré soluble dans l'eau, ce qui permet de l'utiliser dans le processus de traitement des eaux usées par coagulation/floculation. Cette propriété de solubilité dans l'eau souligne le potentiel d'application dans les processus environnementaux tels que le traitement des eaux usées, où la capacité à former des coagulants ou des floculants est essentielle pour éliminer les contaminants.

Le second copolymère, insoluble dans l'eau, est également crucial pour le traitement des eaux usées par adsorption. Il est idéal pour les applications visant à éliminer sélectivement des contaminants particuliers des solutions aqueuses, car il reste insoluble dans les

### *PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS*

environnements aqueux. Ce copolymère insoluble peut être utilisé dans le traitement des eaux usées pour adsorber des polluants spécifiques et améliorer la qualité de l'eau.

En résumé, cette dualité de polymères résultant de la modification de la CMC offre une polyvalence importante dans le contexte du traitement des eaux usées, permettant de répondre de manière ciblée à différentes exigences en fonction des processus spécifiques d'épuration et d'assainissement nécessaires. Ces avancées représentent une contribution significative au développement de solutions appropriées et efficaces pour la gestion durable des ressources en eau.

Références bibliographiques

- [1] C. B. Godiya, X. Cheng, D. Li, Z. Chen, and X. Lu, “Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 364, pp. 28–38, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.076.
- [2] E. A. Smith and F. W. Oehme, “Acrylamide and Polyacrylamide: A Review of Production, Use, Environmental Fate and Neurotoxicity,” *Rev. Environ. Health*, vol. 9, no. 4, pp. 215–228, 1991, doi: 10.1515/REVEH.1991.9.4.215.
- [3] M. Teodorescu and M. Bercea, “Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 54, no. 9, pp. 923–943, 2015, doi: 10.1080/03602559.2014.979506.
- [4] K. Varaprasad, T. Jayaramudu, and E. R. Sadiku, “Removal of dye by carboxymethyl cellulose, acrylamide and graphene oxide via a free radical polymerization process,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 164, no. September, pp. 186–194, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.01.094.
- [5] K. C. Gupta and S. Sahoo, “Graft copolymerization of 4-vinylpyridine onto cellulose using Co ( III ) acetylacetonate comLex in aqueous medium,” no. Iii, pp. 233–242, 2001.
- [6] M. S. Mohy Eldin, A. M. Omer, E. A. Soliman, and E. A. Hassan, “Superabsorbent polyacrylamide grafted carboxymethyl cellulose pH sensitive hydrogel: I. Preparation and characterization,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 51, no. 16–18, pp. 3196–3206, 2013, doi: 10.1080/19443994.2012.751156.
- [7] Y. L. Luo, F. Xu, Y. S. Chen, and C. Y. Jia, “Assembly, characterization of Ag nanoparticles in P(AAm-co-NVP)/CS semi-IPN, and swelling of the resulting composite hydrogels,” *Polym. Bull.*, vol. 65, no. 2, pp. 181–199, 2010, doi: 10.1007/s00289-010-0248-3.
- [8] A. Belaid, B. Bouras, T. Hocine, and L. Tennouga, “Flocculation of Clay Suspensions Using Copolymers Based on Acrylamide and Biopolymer,” *Phys. Chem. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 221–230, Jun. 2023, doi: 10.22036/PCR.2022.331188.2036.
- [9] T. Tripathy, “Synthesis of polyacrylamide grafted carboxymethylcellulose and evaluation of its flocculation characteristics,” *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 56, no. 5, pp. 461–482, Jan. 2007, doi: 10.1080/00914030600904660.
- [10] J. F. Luna-Martínez, D. B. Hernández-Uresti, M. E. Reyes-Melo, C. A. Guerrero-Salazar, V. A. González-González, and S. Sepúlveda-Guzmán, “Synthesis and optical characterization of ZnS-sodium carboxymethyl cellulose nanocomposite films,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 84, no. 1,

*PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS*

pp. 566–570, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.12.021.

- [11] Y. Yue *et al.*, “A novel polyamidine-grafted carboxymethylcellulose: Synthesis, characterization and flocculation performance test,” *E-Polymers*, vol. 19, no. 1, pp. 225–234, 2019, doi: 10.1515/epoly-2019-0023.
- [12] A. Belaid, T. Hocine, B. Bouras, L. Tennouga, K. I. Benabadji, and K. Benhabib, “Modified Biopolymer as Adsorbent for Methylene Blue Dye Removal,” *Phys. Chem. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 189–204, 2024, doi: 10.22036/pcr.2023.393442.2325.

## **CHAPITRE 2 : APPLICATION A L'ELIMINATION DE LA TURBIDITE DES SUSPENSION DE BENTONITE ET DE KAOLIN PAR COAGULATION/FLOCCULATION.**

### **Introduction**

Dans le domaine du traitement de l'eau, la coagulation/floculation est un procédé permettant d'éliminer les particules en suspension par des techniques de décantation, de flottation et de filtration [1]. Ce processus implique la formation de nombreux flocs denses par l'agrégation de colloïdes. La coagulation, en tant que phénomène physico-chimique, est la phase préliminaire de cette procédure. Son objectif principal est de déstabiliser les particules et de les amener à se regrouper afin de former des flocons. Les mécanismes physiques jouent un rôle crucial dans le processus de floculation des particules déstabilisées, que ce soit en décantation ou en filtration [2].

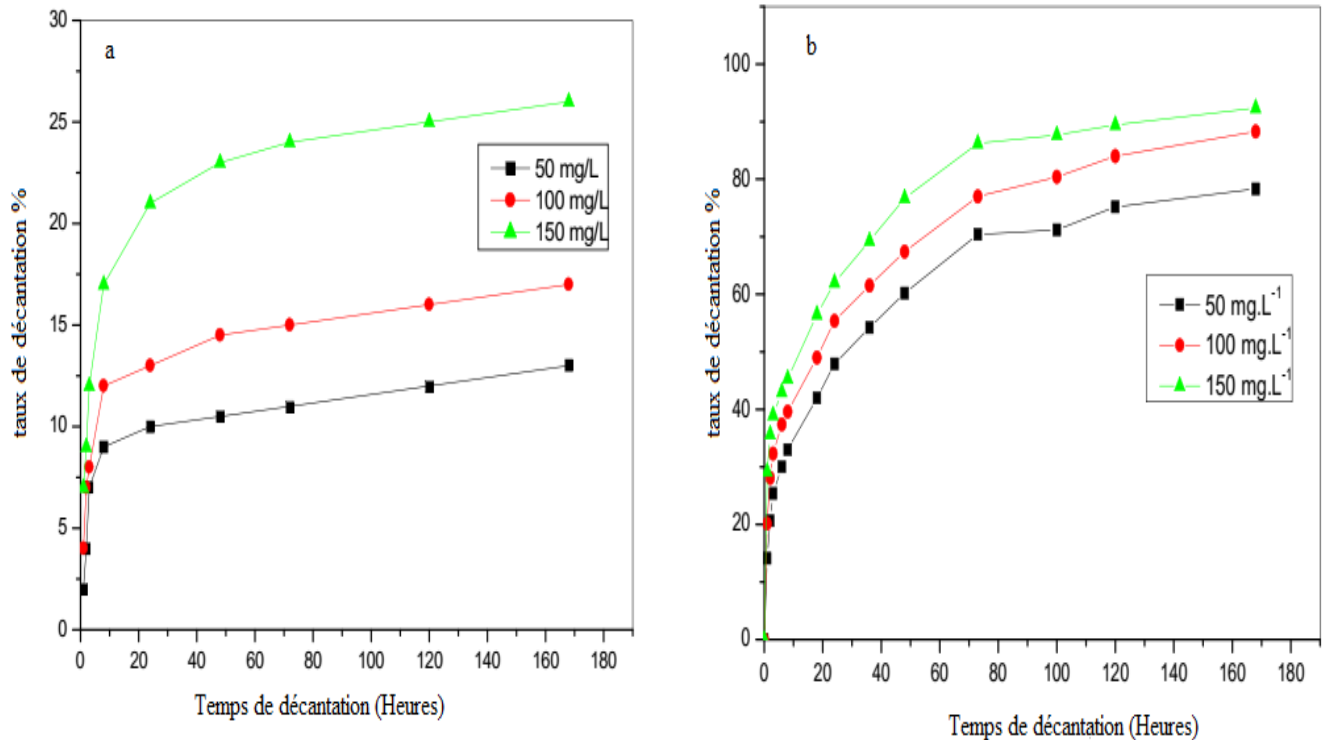
Dans ce chapitre nous avons examiné à l'aide d'un Jar-Test la floculation des suspensions de bentonite ou de kaolin par les copolymères préparés.

### **III.2.1 Etude de la décantation naturelle des suspensions de bentonite et de kaolin**

Avant de procéder à l'élimination de la turbidité des suspensions de bentonite et de kaolin par coagulation-floculation, nous avons d'abord évalué le comportement de décantation naturelle de la bentonite à différentes concentrations initiales en fonction de temps.

Dans ce but, des concentrations de 50, 100 et 150 mg/L, avec des valeurs initiales de turbidité de 12,45, 24,26 et 37,12 NTU respectivement, ont été préparées en dispersant rapidement la quantité appropriée de bentonite et de kaolin dans des béchers de 1 L.

Les suspensions obtenues ont été laissées au repos sans agitation. La turbidité résiduelle a été mesurée au cours d'une semaine de décantation et le pourcentage d'élimination a été estimé. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :



**Figure III.2.1** : taux d'élimination de la turbidité des suspensions en fonction du temps de décantation de : (a) bentonite et (b) kaolin

La Figure III.2.1 a montre clairement que le processus naturel de décantation de la bentonite est très lent. Ces résultats sont en accord significatif avec les résultats de nos recherches antérieures [3]. Selon les graphiques précédemment présentés, un pourcentage d'élimination maximal de 27 % a été atteint au cours d'une semaine de décantation pour la concentration de 150 mg/L. En effet, les taux de décantation de la suspension de kaolin augmentent en fonction du temps (Figure III.2.1 b). Pour la même concentration de suspension de bentonite (150 mg/L), pendant une semaine de décantation, un maximum de 92 % a été enregistré. La présence d'un grand nombre de particules dans la suspension de kaolin peut expliquer cette tendance. À la même concentration, le kaolin et la bentonite peuvent avoir des niveaux élevés de turbidité. L'accumulation rapide de ces particules et leur décantation efficace sont favorisées par ce phénomène. Les résultats montrent que l'eau avec des niveaux élevés de turbidité était la plus adaptée à une sédimentation naturelle [4].

### III.2.2 Optimisation de la coagulation / floculation sur Jar-Test

Un jar-test équipée de six pales en acier inoxydable a été employé pour évaluer les processus de coagulation/floculation. Des volumes d'une solution d'agent de coagulation sont ajoutés à chaque suspension. Pendant une période de 30 secondes, le mélange est soumis à une

agitation rapide de 100 tr/min, puis l'agitation est réduite à 50 tr/min pendant une durée additionnelle de quatre minutes. La turbidité finale (TU<sub>f</sub>) est mesurée après différents temps de décantation [5].

L'équation suivante est utilisée pour estimer le taux d'efficacité de l'élimination de la turbidité :

$$\text{Taux d'élimination}(\%) = \frac{TU_i - TU_f}{TU_i} \quad 1$$

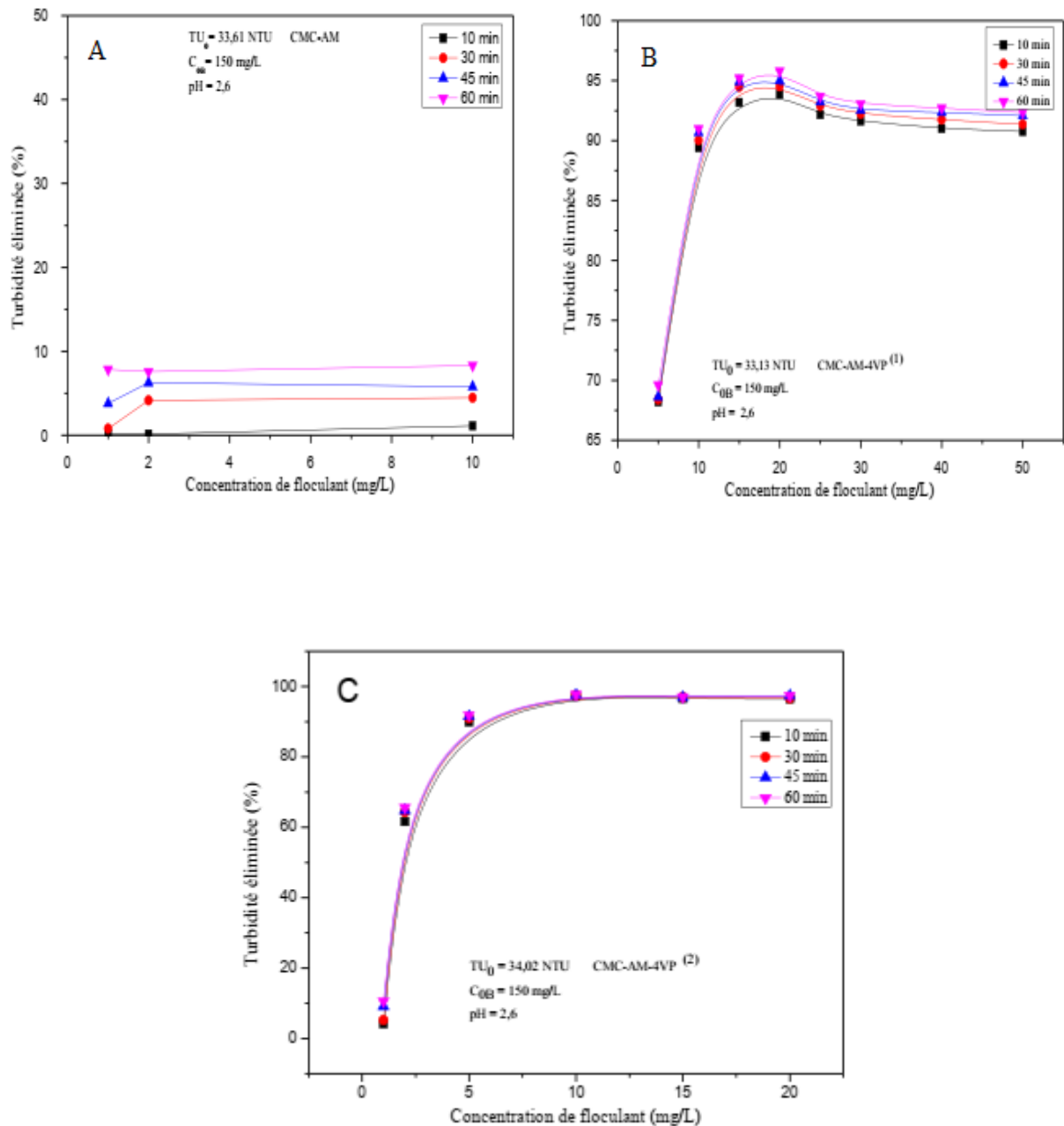
### **III.2.2.1 Mode opératoire**

Des suspensions de bentonite ou de kaolin avec de concentration initiale 150 mg/L a été préparée en dispersant la quantité appropriée de bentonite ou de kaolin dans de l'eau distillée. Le pH est ajusté en utilisant des solutions HCl ou NaOH 1N. En plus, on a préparé des solutions de base de chaque flocculant dans l'eau distillé. Les flocculants utilisées sont le CMC-AM, CMC-AM-4VP(1) et le CMC-AM-4VP(2). Après avoir ajouté la solution de flocculant, le mélange est agité à 120 rpm pendant 2 minutes (étape de coagulation), puis la vitesse est réduite à 50 rpm pendant 5 minutes (étape de floculation), après le mélange est laissé à décanter. L'efficacité de l'élimination est évaluée en observant l'évolution dans le temps [6].

#### **III.2.2.2 Cas de la bentonite**

##### **III.2.2.2.1 Etude de la cinétique de floculation des suspensions de bentonite**

Le but de l'étude de coagulation-floculation est de déterminer les concentrations idéales de coagulant et de flocculant en fonction des différents temps de décantation afin d'obtenir une réduction maximale de la turbidité du surnageant.



**Figure III.2.2 :** l'élimination de la turbidité de bentonite ( $C_{\text{Bentonite}} = 150 \text{ mg/L}$ ,  $TU_i = 34.02 \text{ NTU}$ ,  $pH = 2,6$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en fonction de la  $C_{\text{floculant}}$  à différents temps de décantation, **A** : CMC-AM; **B** : CMC-AM-4VP(1); **C** : CMC-AM-4VP(2)

Selon les résultats de figure III.2.2.A, on remarque une élimination très faible de la turbidité, soit 8,30 % après une heure de décantation. Cette observation peut être attribuée à la faible densité de charge positive sur le copolymère CMC-AM, qui se révèle insuffisante pour neutraliser les particules de bentonite.

Pour les copolymères CMC-AM-4VP (1) et (2) illustrés dans la figure III.2.2B et III.2.2.C, on remarque que pour tous les temps de décantation, l'allure des courbes suit une trajectoire

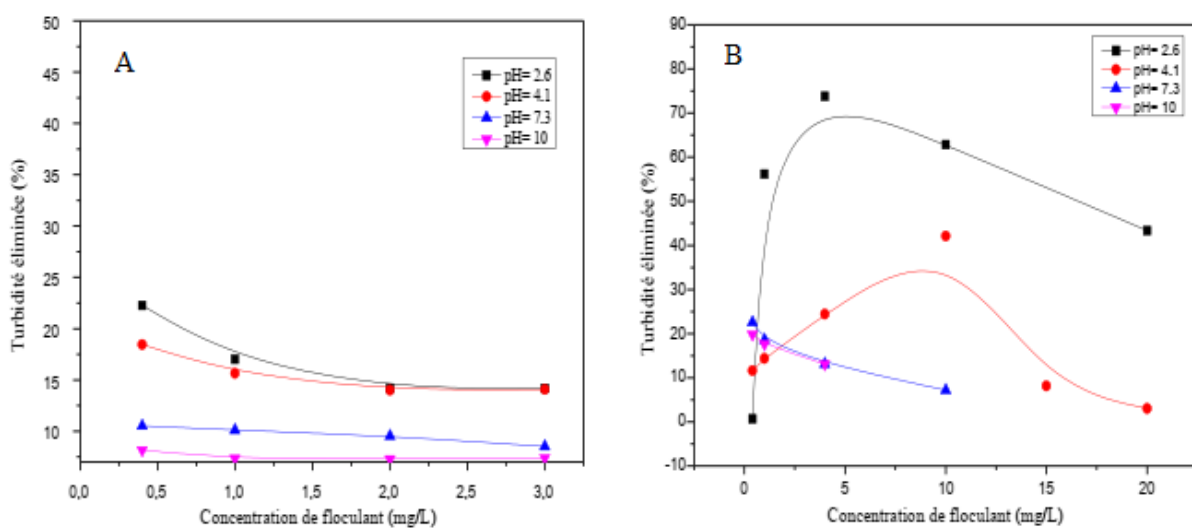
similaire. Pour le copolymère (1) on a obtenu une élimination de la turbidité de 95,79 % à une concentration optimale de 20 mg/L, tandis que pour le copolymère (2) on a obtenu une élimination de la turbidité de 97,73 % à une concentration optimale de 10 mg/L.

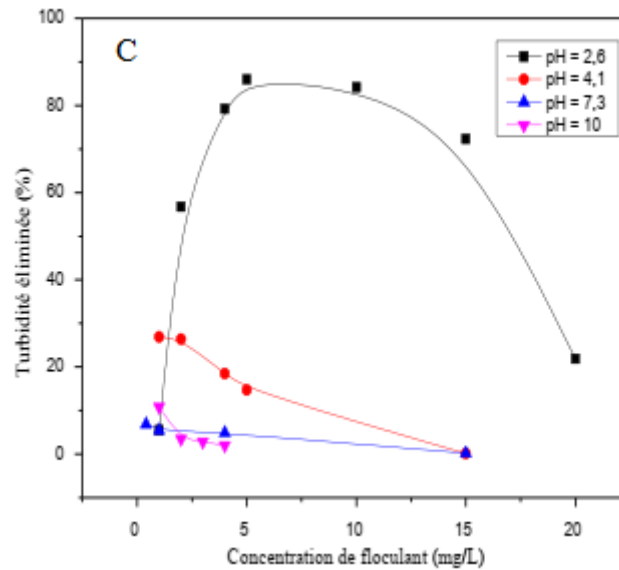
Ces résultats montrent que l'introduction du noyau pyridinium (4VP) augmente considérablement l'efficacité de l'élimination de la turbidité. La charge positive introduite par le noyau pyridinium, qui joue un rôle important dans la modification des propriétés électriques du polymère, est responsable de cette amélioration. La charge positive facilite la coagulation et la floculation des particules en suspension en favorisant une interaction plus efficace [7].

### III.2.2.2 Effet de pH et de concentration sur la décantation de bentonite

La littérature scientifique est riche en informations sur le processus de floculation de suspensions colloïdales par des polymères, impliquant plusieurs étapes telles que le mélange des chaînes avec les particules, leur adsorption, le réarrangement des chaînes adsorbées, la formation et la rupture des floes [8]. Les copolymères développés dans notre recherche montrent la capacité de se charger positivement, notamment par protonation des unités 4VP, lorsqu'on ajout d'acide HCl.

Afin de déterminer l'effet du pH sur l'efficacité de la coagulation-floculation et de déterminer le pH optimal, nous avons procédé à la coagulation-floculation d'une suspension de bentonite sodique à une concentration de 50 mg/L, avec l'ajout de différentes concentrations de copolymères pour différentes valeurs de pH (2,6 ; 4,1 ; 7,3 et 10).





**Figure III.2.3** : Pourcentage d'élimination de la turbidité en fonction de concentration de flocculant pour différents de pH du milieu. **A** : CMC-AM; **B** : CMC-AM-4VP(1); **C** : CMC-AM-4VP(2) ( $C_{0B} = 50$  mg/L,  $T = 20$  °C, temps de décantation : 10 min),

Les résultats de cette figure nous permettent de conclure que le copolymère CMC-AM est un mauvais flocculant pour éliminer la turbidité de la suspension de bentonite, même à différentes valeurs de pH. Cette remarque peut s'expliquer par l'insuffisance de la charge positive (+) présente sur le copolymère, ce qui limite sa capacité à neutraliser efficacement les particules de bentonite. Cela conduit à son tour à des résultats d'absorption faibles, car la charge positive joue un rôle crucial dans les interactions électrostatiques qui favorisent la coagulation et la floculation des particules en suspension.

Une corrélation significative entre l'acidité du milieu et l'efficacité d'élimination des suspensions de bentonite est observée pour les copolymères CMC-AM-4VP (1) et (2). Il est remarquable que l'efficacité d'élimination de la turbidité augmente proportionnellement au pH acide du milieu. Les résultats les plus impressionnants ont été obtenus à un pH de 2,6, où les copolymères (1) et (2) ont enregistré des taux d'élimination de la turbidité de 73,76 % et 88,54 %, respectivement. En raison de la présence de sites ammonium ( $\text{NH}_3^+$ ) et de pyridinium sur le polymère, la densité de charge cationique augmente à ce pH en particulier.

Bien que le mécanisme de pontage joue un rôle important dans le processus, l'interaction électrostatique par neutralisation de charge est alors considérée comme le mécanisme principal de floculation. Cette observation souligne l'importance du contrôle du pH pour optimiser les performances des copolymères CMC-AM-4VP pour une élimination efficace des suspensions de bentonite.

Tandis que pour le milieu basique, on observe une diminution significative des taux d'élimination, soit environ 19,80 % et 22,34 % respectivement pour les copolymères (1) et (2). Cette diminution peut s'expliquer par l'absence de sites chargés positivement, qui ont un rôle essentiel dans le processus d'élimination des suspensions de bentonite, par le biais de la neutralisation des charges.

### III.2.2.2.3 Conclusion

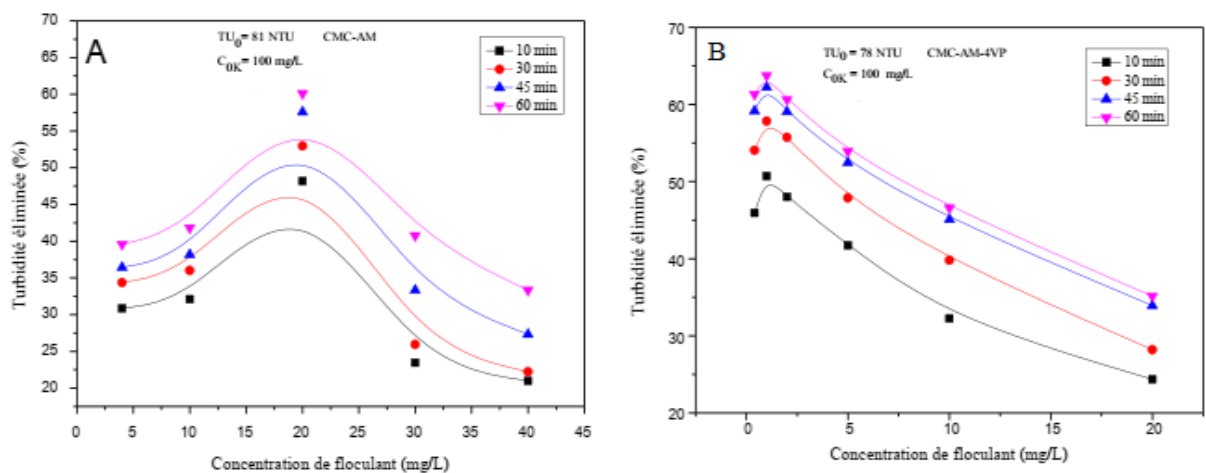
Nous avons conclu que, en raison de sa densité de charge (+) dans le milieu aqueux, le 4-vinylpyridine a un effet efficace (positif) sur l'élimination de la turbidité de la suspension de bentonite. Par conséquent, le copolymère CMC-AM-4VP (2) est le floculant le plus efficace dans cette étude.

### III.2.2.3 Cas de kaolin

Les tests de coagulation et de floculation sont effectués sur un échantillon de kaolin. Il y a trois paramètres pris en compte : le temps de décantation, la concentration de floculant et le pH. Les copolymères utilisés sont le CMC-AM et le CMC-AM-4VP

#### III.2.2.3.1 Etude de la cinétique de décantation des suspensions de kaolin

La cinétique de floculation est étudiée pour la concentration de suspension de kaolin (100 mg/L) à pH=2.6. Les figures suivantes montrent les résultats obtenus.

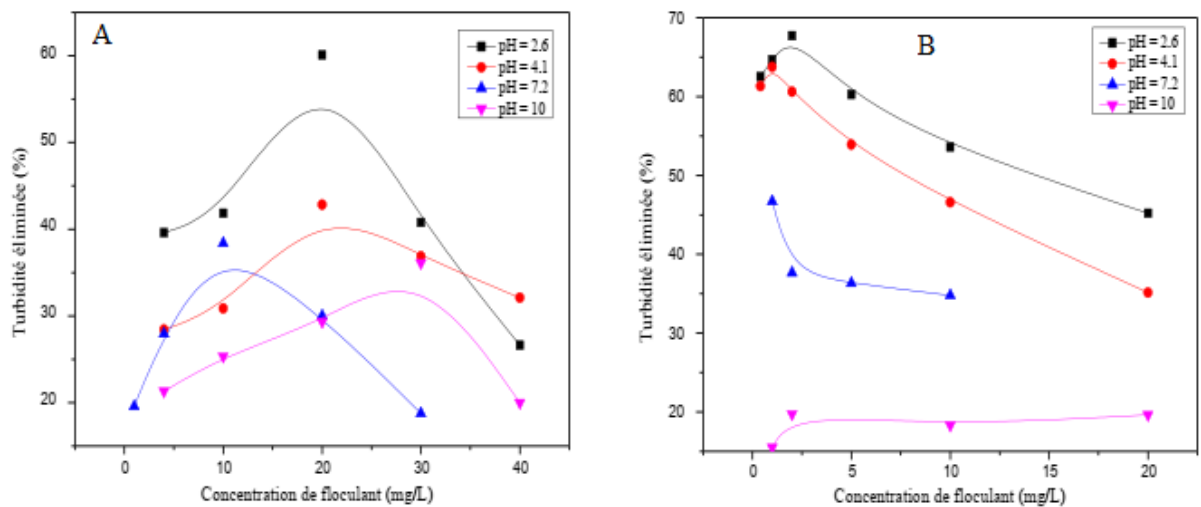


**Figure III.2.4 :** Turbidité éliminée de suspension de kaolin en fonction de concentration de floculant à différents temps de décantation, A : CMC-AM, B : CMC-AM-4VP. [ $C_{KAOLIN} = 100$  mg/L,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2,6$ ]

Une constance dans la forme des courbes tout au long de la période de décantation est révélée par l'analyse de la figure. Les copolymères CMC-AM et CMC-AM-4VP ont une élimination maximale d'environ 60,09 % et 67,72 %, respectivement. Après 60 minutes de décantation, les concentrations idéales de flocculant étaient de 20 mg/L et 1 mg/L. Cette similitude des profils des courbes indique une cohérence dans le comportement de floculation des deux copolymères, indiquant une efficacité notable dans l'élimination de la turbidité des suspensions étudiées. Les résultats démontrent la pertinence de l'utilisation des copolymères CMC-AM et CMC-AM-4VP comme agents de floculation en soulignant leur capacité à améliorer considérablement le processus de décantation et à aboutir à des taux d'élimination de la turbidité considérables.

### III.2.2.3.2 Effet de pH et de concentration de flocculant sur la décantation de kaolin

En suivant la même procédure que celle décrite dans la partie sur la bentonite, nous avons effectué une série d'expériences pour flocculer le kaolin en variant le pH de la solution. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure suivante :



**Figure III.2.5 :** taux d'élimination de la turbidité en fonction de concentration de flocculant à différents de pH du milieu, A : CMC-AM, B : CMC-AM-4VP.

(COK = 100 mg/L, T = 25 °C, temps de décantation : 60 min).

L'analyse des résultats de la figure 5A et de la figure 5B met en évidence une tendance claire : le taux d'élimination diminue à mesure que le pH augmente. La réduction de la densité de charge positive (+) sur les deux composites étudiés peut être attribuée à cette observation. En effet, les sites actifs porteurs de charges positives sur les composites sont moins présents à

des valeurs de pH élevées car ces charges sont dissociées dans un environnement basique. La diminution de la densité de charge positive empêche les composites d'interagir efficacement avec les particules en suspension, défavorisant ainsi le processus de floculation. Cette relation entre le pH et le taux d'élimination met en évidence un aspect crucial du développement de méthodes de floculation efficaces, soulignant l'importance de maintenir des conditions de pH appropriées pour augmenter l'efficacité des composites dans le traitement des suspensions.

### **III.2.2.3.3 Conclusion**

Il semble que la décantation naturelle des suspensions de bentonite et de kaolin soit extrêmement lente. Lors de l'étude de floculations sur le Jarr-Test, les copolymères CMC-AM-4VP dépassent le copolymère CMC-AM en termes de pouvoir floculant. Avec des concentrations optimales de 10 et 20 ppm, avec des taux d'élimination dépassant les 90 % sont obtenus. Le pH, la masse moléculaire et le pourcentage de 4VP font partie des paramètres considérés comme influençant l'efficacité du traitement. Ces résultats montrent que les copolymères CMC-AM-4VP ont une capacité remarquable à améliorer le processus de floculation, offrant des perspectives prometteuses dans le domaine du traitement des suspensions.

Références bibliographiques

- [1] R. Yang, H. Li, M. Huang, H. Yang, and A. Li, “A review on chitosan-based flocculants and their applications in water,” *Water Res.*, vol. 95, no. 2015, pp. 59–89, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.02.068.
- [2] H. Wei, B. Gao, J. Ren, A. Li, and H. Yang, “Coagulation / flocculation in dewatering of sludge : A review \*,” *Water Res.*, vol. 143, pp. 608–631, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.07.029.
- [3] B. Bouras, T. Hocine, K. Benhabib, R. Zair, and A. Mansri, “TURBIDITY REMOVAL FROM BENTONITE SUSPENSION BY COAGULATION / FLOCCULATION USING MODIFIED P-PHENYLENEDIAMINE/POLY(ACRYLAMIDE),” *Rev. Roum. Chim.*, vol. 64, no. 11, pp. 985–991, 2019, doi: 10.33224/rch.2019.64.11.07.
- [4] A. S. Polyacrylamide, “Flocculation of a High-Turbidity Kaolin Suspension Using Hydrophobic Modified Quaternary,” *Processes*, vol. 7, pp. 108–123, 2019, doi: 10.3390/pr7020108.
- [5] T. Hocine, K. Benhabib, B. Bouras, and A. Mansri, “Comparative Study Between New Polyacrylamide Based Copolymer Poly(AM-4VP) and a Cationic Commercial Flocculant: Application in Turbidity Removal on Semi-Industrial Pilot,” *J. Polym. Environ.*, vol. 26, no. 4, pp. 1550–1558, Apr. 2018, doi: 10.1007/s10924-017-1049-7.
- [6] A. Belaid, B. Bouras, T. Hocine, and L. Tennouga, “Flocculation of Clay Suspensions Using Copolymers Based on Acrylamide and Biopolymer,” *Phys. Chem. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 221–230, Jun. 2023, doi: 10.22036/PCR.2022.331188.2036.
- [7] D. R. Biswal and R. P. Singh, “Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 57, pp. 379–387, 2004, doi: 10.1016/j.carbpol.2004.04.020.
- [8] T. Hocine, “Etude sur un pilote de la floculation de nouveaux flocculants Acrylamide-4-Vinylpyridine pour la fixation des métaux lourds et des micropolluants,” Thèse Doctorat, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM, 2018.

### CHAPITRE 3 : APPLICATION A L'ELIMINATION DE COLORANT PAR ADSORPTION

#### Introduction

L'eau, élément essentiel au maintien de la vie, est indispensable à diverses fins telles que la production d'électricité, la production d'énergie, l'agriculture et L'industrie textile [1]. Cette dernière consomme de grandes quantités d'eau pour les différents processus de production. L'eau rejetée par l'industrie est finalement chargée de différents polluants, de colorants, d'acides, de bases, de sel, de surfactants, de métaux lourds et de solides en suspension [2]. Cependant, l'épuisement rapide des ressources en eau douce dû à des facteurs tels que la croissance démographique et l'industrialisation a créé un besoin urgent de réutilisation et de recyclage de l'eau. Les gouvernements du monde entier mettent en œuvre des réglementations environnementales strictes pour résoudre ce problème, ce qui entraîne une augmentation des investissements et de la recherche dans le secteur de l'eau [3].

Au cours des dernières années, diverses méthodes de traitement, y compris les méthodes physiques, chimiques, biochimiques et hybrides - ont été développées pour traiter la contamination de manière efficace et économique [4].

Actuellement, l'adsorption a pris de l'importance dans le monde des affaires et dans la protection de l'environnement. La grande fiabilité, l'économie d'énergie, la souplesse de conception, la maturité technologique et la capacité à reconstituer l'adsorbant usagé rendent les méthodes d'adsorption populaires pour la séparation et la purification [5].

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés d'adsorption du copolymères CMC-AM-NVP vis-à-vis le colorant choisi comme modèle de polluants. Il s'agit du Bleu de Méthylène chargé positivement.

### **III.3.1 Etalonnage des solutions de colorant (BM)**

Pour étudier l'adsorption de colorant BM sur Le copolymère préparé, on doit déterminer la longueur d'absorbance maximale ( $\lambda_{max}$ ) des solutions de colorant Bleu de Méthylène par l'enregistrement du spectre d'absorbance. Le spectre révèle un pic d'absorbance maximal pour notre colorant à 665 nm, et les analyses suivantes sont effectuées à cette longueur d'onde.

Des solutions aqueuses de BM ont été préparées par la dilution de solution mère (1000 ppm), préparé en prenant en considération sa solubilité par dissolution et sa quantité relative dans l'eau distillée. Ces solutions sont analysées à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible. la Figure suivante montre la courbe d'étalonnage de la solution de BM :

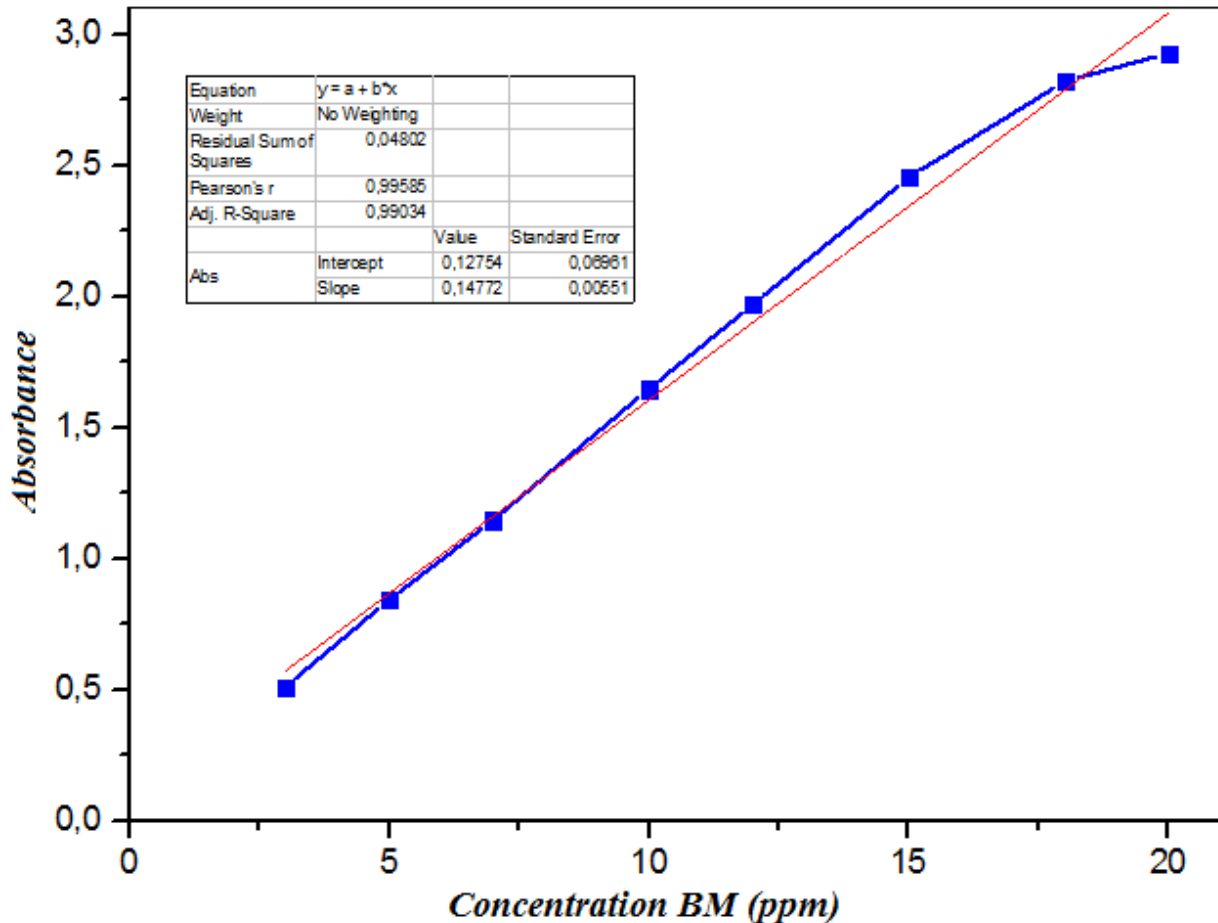
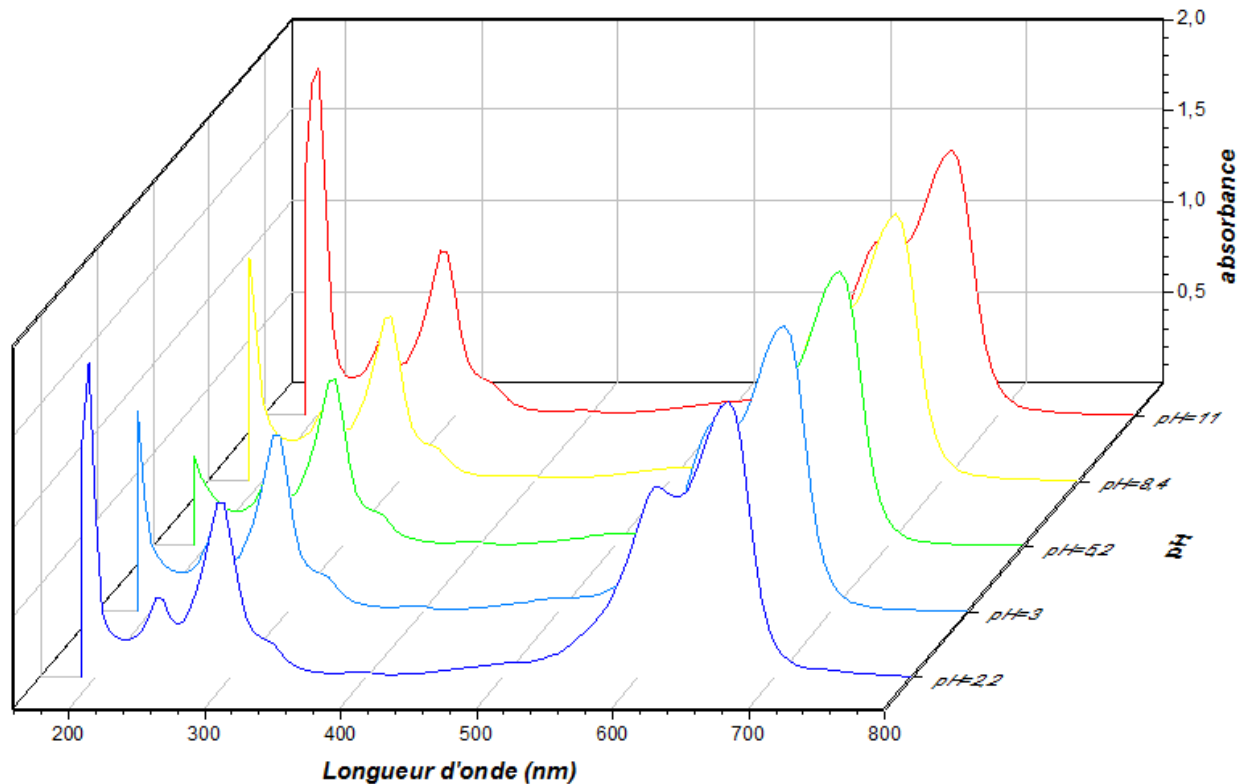


Figure III.3.1 : Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible

### III.3.2 Effet de pH sur l'absorbance de (BM) en UV-Visible

Une solution de BM 10 ppm a été utilisée pour étudier l'impact du pH sur l'absorbance UV-Visible. Pour ajuster le pH initial, des solutions HCl et NaOH 0,1 N sont utilisées. La figure suivante regroupe les spectres obtenus.



**Figure III.3.2 :** Spectres UV-Visible de solution de BM à différents pH

L'examen des spectres ci-dessus permet de conclure que le pH n'a pas d'effet bathochrome ou hypsochrome sur l'absorbance de BM. En d'autres termes, la position ou l'intensité des pics d'absorption du composé ne semblent pas être affectées par les variations de pH, ce qui suggère que l'absorption optique de BM est relativement stable aux changements de pH [6].

### III.3.3 Etude de l'adsorption du colorant bleu de Méthylène

#### III.3.3.1 Détermination de point isoélectrique de copolymère CMC-AM-NVP

Dans l'étude de l'adsorption, le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est crucial. Il représente le point où l'adsorbant a un potentiel de charge nul à sa surface. La présence d'ions OH<sup>-</sup> et H<sup>+</sup> dans la solution peut affecter ce potentiel.

On peut déterminer le  $pH_{PzC}$  expérimentalement par la méthode pH-métrie comme suite

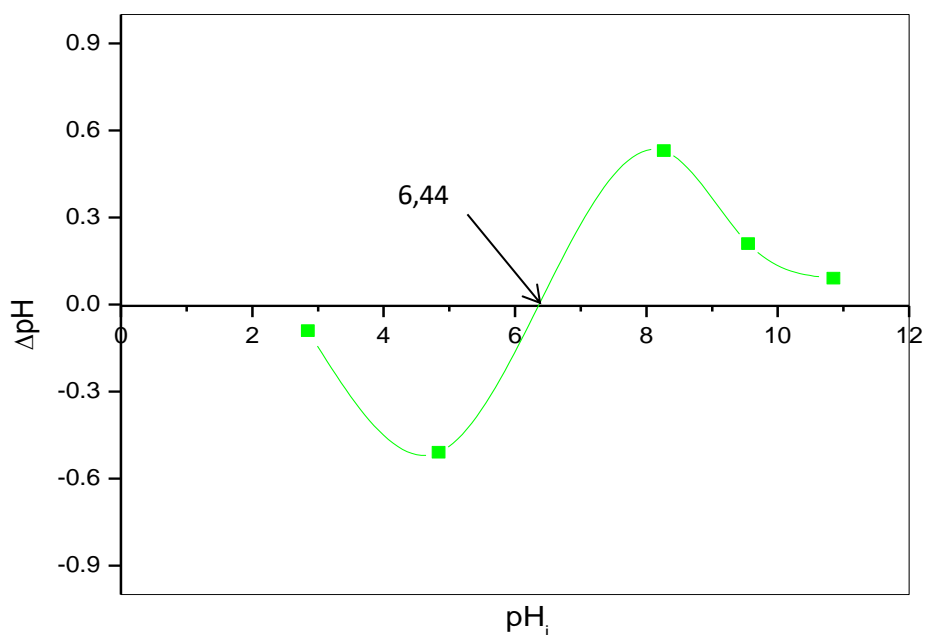
:

- Dispersion de 30 mg de copolymère CMC-AM-NVP dans 50 ml de l'eau distillée.

### PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- Ajustement de  $pH_i$  (de 2 à 11) à l'aide de HCl/NaOH (0,1N).
- Mesure de  $pH_f$  après 24h
- Tracé de la courbe  $pH_f - pH_i = f(pH_i)$

La courbe  $pH_f - pH_i = f(pH_i)$  a été tracée pour établir le point de charge zéro ( $pH_{PZC}$ ), et la valeur du  $pH_{PZC}$  a été déterminée en identifiant l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses. La relation  $\Delta pH = f(pH_i)$  de solution de copolymère CMC-AM-NVP est illustrée sur le graphique suivant :



**Figure III.3.3 :** Détermination de  $pH_{PZC}$  pour le copolymère CMC-AM-NVP.

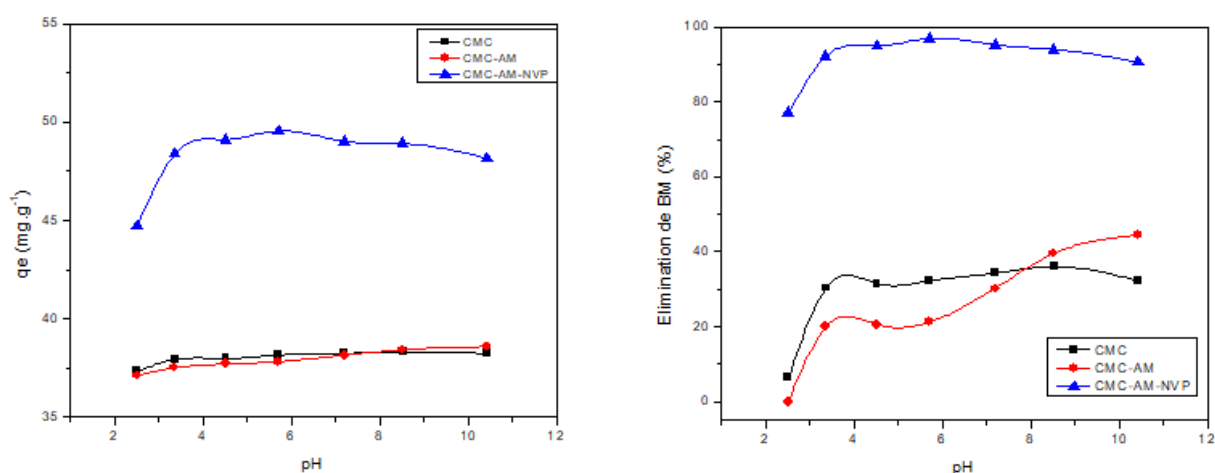
En analysant le graphe obtenu, on peut remarquer trois domaines de variation de  $pH$  :

- **$pH < pH_{Iso}$**  : le milieu est acide, l'excès de protons  $H^+$  provoque une protonation des groupes fonctionnels de la surface de l'adsorbant, qui est alors chargé positivement.
- **$pH = pH_{Iso}$**  : c'est le  $pH$  isoélectrique,  $pH_{Iso} = 6,44$  les charges à la surface sont neutralisées.

- $pH > pH_{iso}$  : Les groupes hydroxydes sont déprotonés par les ions  $OH^-$  dans le milieu basique. La surface de l'adsorbent est chargée négativement.

### III.3.3.2 Effet de pH de solution de colorant sur la capacité d'adsorption

Dans les études relatives à l'adsorption, un facteur crucial à prendre en compte est le pH de la solution aqueuse [7, 8]. L'influence du pH initial sur l'élimination du colorant bleu de méthylène (MB) a été étudiée en utilisant trois copolymères (CMC, CMC-AM et CMC-AM-NVP) comme adsorbants. Cette étude a porté sur une plage de pH allant de 2 à 10 et a été réalisée à une température de 25 °C.



**Figure III.3.4 :** Variation de la quantité retenue du colorant en fonction du pH.

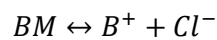
(concentration initiale en Bleu de Méthylène=20 mg/L, masse de l'adsorbant=0,02 g, volume de la solution de colorant=40 mL, temps de contact= 120 min, T=293 K)

D'après la figure 4, on remarque que la capacité d'adsorption du colorant sur le copolymère CMC-AM-NVP est nettement supérieure à celle du CMC ou du copolymère CMC-AM, quelle que soit la valeur de pH.

Pour la CMC et CMC-AM, la quantité de colorant MB adsorbé  $q_e$  ( $mg\ g^{-1}$ ), a atteint un maximum de 38,34 et 38,59  $mg\ g^{-1}$ , respectivement, à des pH supérieurs à 10. En milieu acide, le groupe amide ( $NH_2$ ) est sous forme d'ammonium  $NH_3^+$ , ce qui augmente la répulsion électrostatique entre le colorant MB chargé positivement et les sites d'adsorption chargés positivement de la CMC-AM. Cependant, dans un milieu basique, le groupe  $NH_2$  reste à son état initial non chargé. Cela entraîne une augmentation de l'attraction électrostatique entre le

colorant MB chargé positivement et les groupes NH<sub>2</sub> disponibles, ce qui se traduit par une adsorption accrue sur la CMC-AM par rapport à la CMC seule.

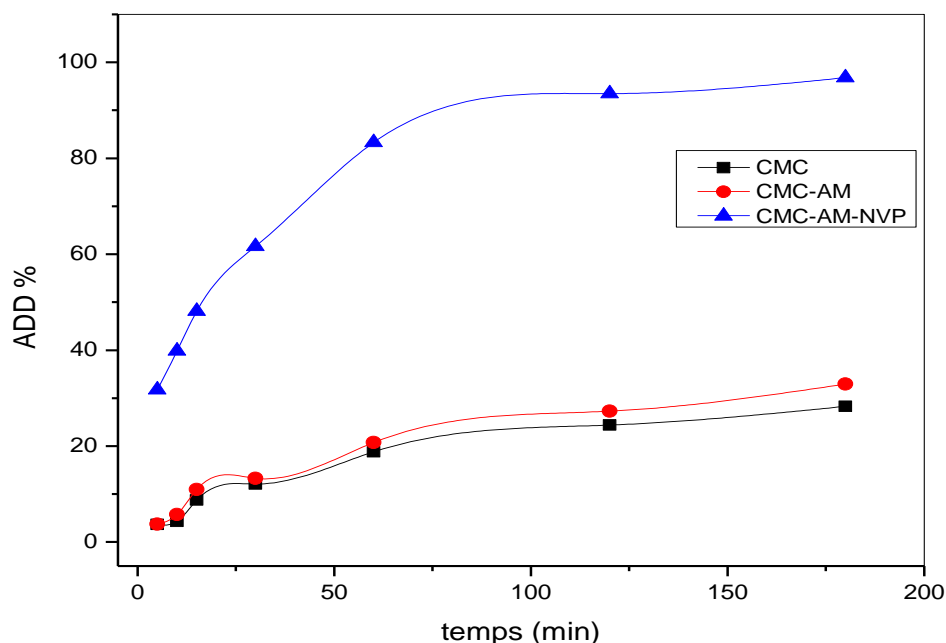
Pour le copolymère CMC-AM-NVP, la quantité de colorant adsorbé  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) a augmenté et a atteint sa valeur maximale à un pH d'environ 6. Cela peut s'expliquer par le pH de charge du point zéro (pHPZC) du copolymère CMC-AM-NVP, qui est d'environ 6,44. Dans les plages de pH inférieures et supérieures au pHPZC, le copolymère a une charge positive et négative, respectivement. A pH acide, les molécules de BM sont dissociées en solution et des cations organiques (chargés positivement) apparaissent [9]. Leur dissociation peut être représentée par l'équilibre suivant :



Lorsque les ions B<sup>+</sup> du bleu de méthylène (BM) et les sites adsorbants chargés positivement coexistent, une répulsion se produit. Il en résulte des interactions répulsives entre la surface de l'adsorbant chargée positivement et les cations aromatiques du BM, ce qui entraîne une diminution du pourcentage d'adsorption et des valeurs de  $q_e$ . Il est intéressant de noter qu'une augmentation observée du pH est corrélée à une amélioration de la capacité d'élimination et du pourcentage de l'adsorbant. Cette amélioration est attribuée à une réduction de la répulsion des charges [9]. En outre, dans les environnements basiques avec des valeurs de pH dépassant le point de charge zéro (PZC), la charge de surface de la CMC-AM-NVP a eu tendance à devenir négative. Par conséquent, le pourcentage d'adsorption de BM a augmenté en raison de l'attraction électrostatique accrue entre la surface négative de l'adsorbant et les cations organiques de BM. D'autres interactions contribuant au mécanisme d'adsorption comprennent des interactions de liaison hydrogène entre les groupes imine des molécules de BM (RCH=NR) et les groupes OH et NH réactifs du copolymère [10]. Notamment, l'adsorption du colorant BM sur ces copolymères s'est avérée plus efficace en milieu basique qu'en milieu acide. Le pH optimal pour l'adsorption du bleu de méthylène sur ces adsorbants a été déterminé comme étant pH = 5,7.

### **III.3.3.3 Etude de la cinétique l'adsorption du BM**

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur la CMC et les copolymères CMC-AM et CMC-AM-NVP, des expériences ont été réalisées sur un volume de 40 ml de solution de bleu de méthylène à une concentration de 20 ppm, avec un pH initial de 5,7 et une masse d'adsorbant 20 mg.



**Figure III.3.5.** Effet du temps sur l'adsorption du colorant MB sur les copolymères utilisés (concentration initiale de MB =  $20 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $m = 0,02 \text{ g}$ ,  $V = 40 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 5,7$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ).

Comme on peut le voir sur la Fig. 5, l'adsorption du colorant sur l'adsorbant a augmenté avec le temps de contact.

En raison des sites d'adsorption libres disponibles à la surface de l'adsorbant, dès le premier contact, la capacité ou le pourcentage d'adsorption augmente avec le temps de contact. Ces sites deviennent progressivement saturés. Dans le cas de la CMC-AM-NVP, l'efficacité d'adsorption a atteint une valeur de 80 % en moins de 50 minutes, puis elle est devenue constante après 60 minutes. Par conséquent, on peut conclure que le temps de 60 min est suffisant pour atteindre l'équilibre pour l'ensemble de l'étude.

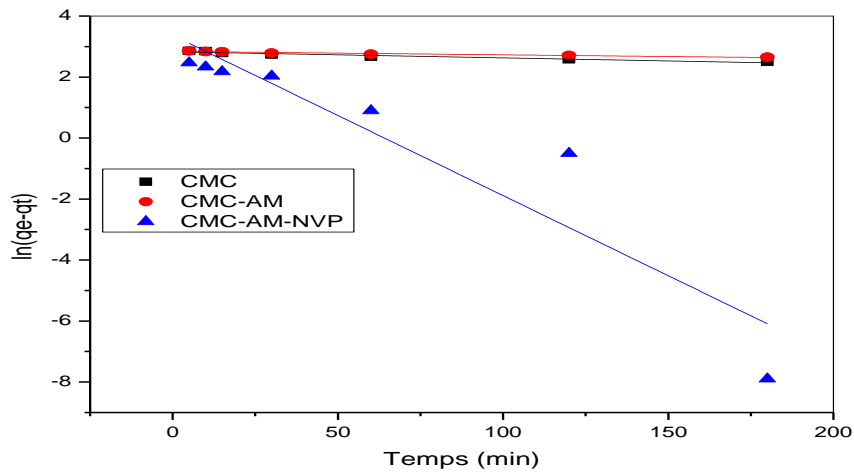
### III.3.3.4 Les modèles cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique joue un rôle crucial dans la compréhension du processus d'adsorption car elle fournit des informations sur les mécanismes de transfert de masse et d'adsorption. Dans notre étude, nous avons utilisé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intraparticulaire. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur les adsorbants ont été calculées graphiquement. Cela a été accompli en traçant

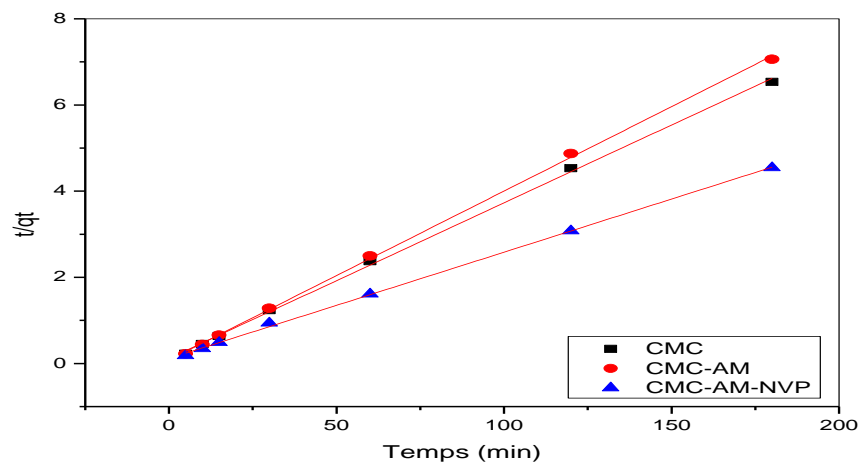
### PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

$\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour déterminer  $K_1$ ,  $t/q_t$  en fonction du temps pour déterminer  $K_2$  et  $q_m$  en fonction de  $t_{(1/2)}$  pour déterminer respectivement les enfants  $K_{id1}$  et  $K_{id2}$ .

Les courbes obtenues sont représentées à la figure 6, 7 et 8. Les variables cinétiques et le coefficient de corrélation ( $R_2$ ) pour les trois schémas de modélisation sont présentés dans les tableaux 1 et 2.



**Figure III.3.6.** Modèle de Pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM sur les copolymères utilisés. (concentration initiale de MB =  $20 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $m = 0,02 \text{ g}$ ,  $V = 40 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 5,7$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ).

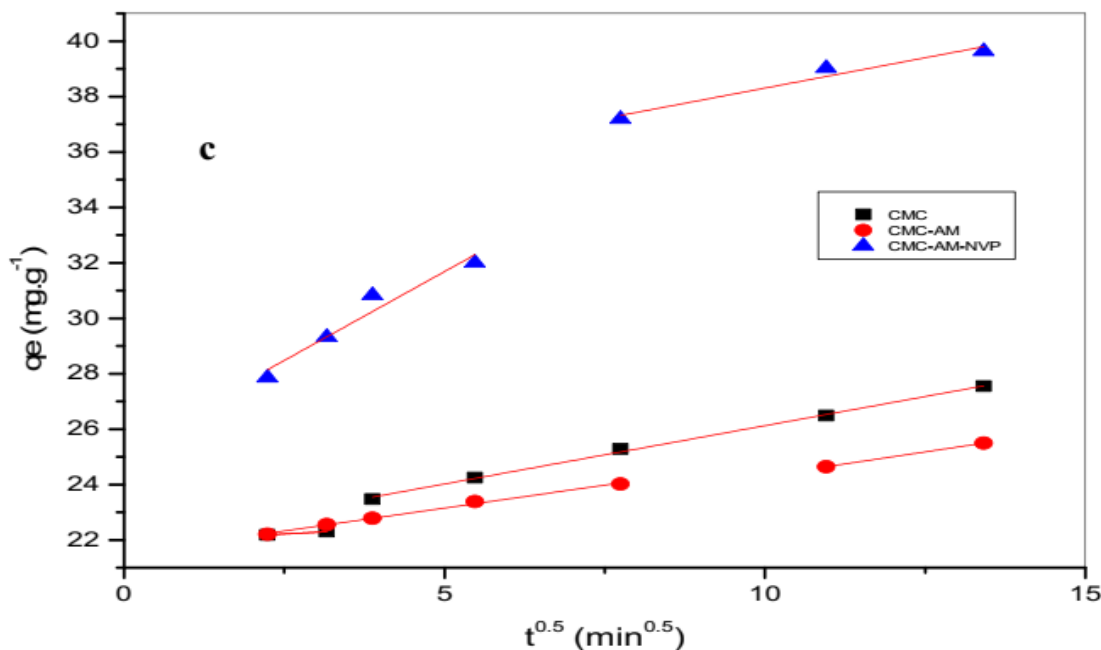


**Figure III.3.7.** Modèle de Pseudo second ordre pour l'adsorption de BM sur les copolymères utilisés. (concentration initiale de MB =  $20 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $m = 0,02 \text{ g}$ ,  $V = 40 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 5,7$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ).

**Tableau III.3.1** : Paramètres cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM sur les copolymères

Adsorbant	$q_e$ (exp) (mg.g <sup>-1</sup> )	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
CMC	38.61	0.002	16.77	0.919	0.011	27.68	0.999
CMC-AM	39.44	0.00112	17.11	0.941	0.018	25.51	0.999
CMC-AM-NVP	39.62	0.052	28.80	0.848	0.0052	40.53	0.999

Les résultats indiquent des différences significatives entre les deux modèles cinétiques utilisés dans l'étude. Dans le modèle de pseudo premier ordre, les valeurs de  $q_e$  calculées étaient considérablement inférieures aux valeurs expérimentales correspondantes, et les valeurs  $R^2$  étaient relativement modestes. Cette divergence suggère la nécessité de réviser le premier modèle pour mieux saisir les complexités de l'adsorption du bleu de méthylène (MB) sur les trois adsorbants distincts. Cependant, la seconde approche a donné des résultats plus prometteurs, avec une valeur  $R^2$  proche à 1, indiquant un alignement fort entre l'adsorption du BM et le modèle cinétique du pseudo-second ordre pour chacun des trois adsorbants. En outre, la capacité d'équilibre ( $q_e$ , cal) calculée par le modèle cinétique du pseudo-second ordre se rapprochait étroitement de la  $q_e$  mesurée expérimentalement. Ces résultats impliquent que la vitesse d'adsorption du MB est étroitement liée à la disponibilité de sites d'adsorption actifs [11, 12]. Dans ce contexte, l'adsorption chimique contrôle principalement la vitesse d'adsorption, caractérisée comme un processus rapide et contribuant probablement à l'adsorption élevée de colorants observée à des concentrations plus faibles [13].



**Figure III.3.8.** Modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de BM sur les copolymères utilisés. (concentration initiale de MB = 20 mg l<sup>-1</sup>, m = 0,02 g, V = 40 ml, pH = 5,7, T = 293 K).

**Tableau III.3.2.** Paramètres des modèles de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de BM sur les copolymères.

	$K_{id1}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	$C_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R_1^2$	$K_{id2}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	$C_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R_2^2$
CMC	0.11	21.91	-	0.42	21.91	0,996
CMC-AM	0,33	21.49	0.997	0.34	0.85	-
CMC-AM-NVP	1.28	25.27	0.920	0.43	33.92	0.914

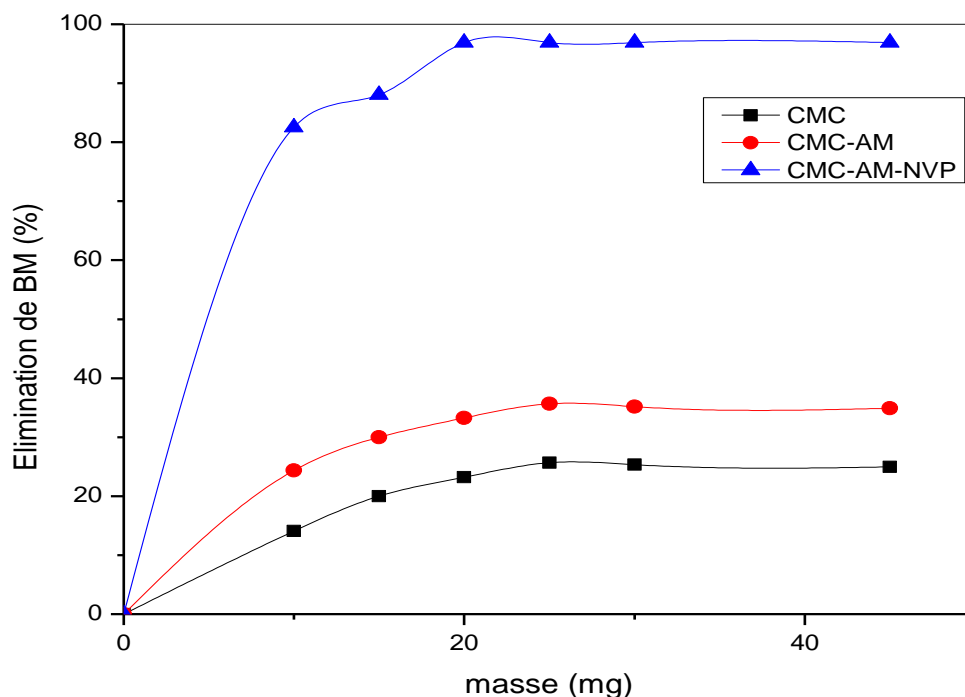
Lorsque le processus d'adsorption intègre la diffusion intraparticulaire, trois caractéristiques distinctes deviennent évidentes : (1) la relation entre la quantité d'adsorbé (qt) et la racine carrée du temps ( $t^{0.5}$ ) doit donner lieu à un tracé linéaire, (2) dans les scénarios où la diffusion intraparticulaire est l'étape prédominante, ces tracés linéaires doivent se croiser à l'origine, indiquant le début du processus d'adsorption, et (3) si le processus d'adsorption comprend plusieurs étapes, le tracé peut présenter deux pentes distinctes ou plus [14]. L'analyse de la figure 8 montre que l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur la CMC-AM-NVP s'est déroulée en deux étapes distinctes, présentant une multilinéarité. La phase initiale a été marquée par une adsorption rapide au cours des 60 premières minutes, suivie d'une

décélération progressive au cours des 120 minutes suivantes. Cet effet observé souligne la nature dynamique du processus d'adsorption, mettant en évidence l'influence de la diffusion intraparticulaire sur la cinétique de l'adsorption de BM sur la CMC-AM-NVP.

### III.3.3.5 Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption

La masse de l'adsorbant est un facteur important dans l'étude de l'adsorption, car elle permet de déterminer la quantité d'adsorbant la plus rentable pour l'élimination des contaminants dangereux dans les eaux usées [15].

La figure 9 montre l'effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination du colorant BM par les copolymères utilisés.



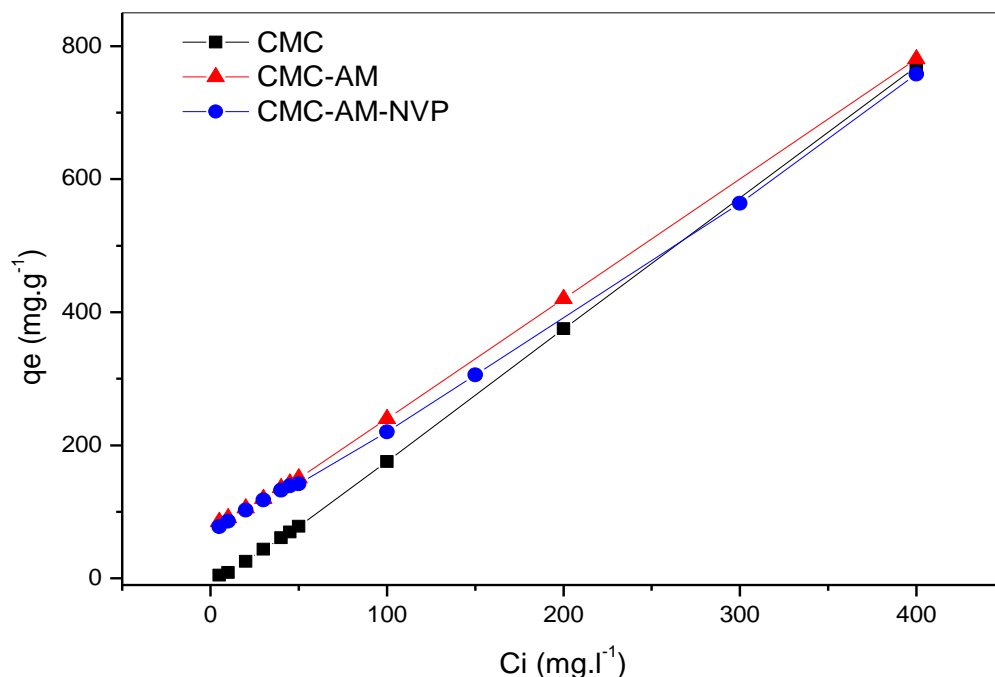
**Figure III.3.9:** Effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée du colorant Bleu de Méthylène (volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=20 mg/L à pH=5.7, temps=60 min, T=293 K)

La figure 9 montre une augmentation notable du taux d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette augmentation rapide peut être attribuée à une augmentation de la disponibilité des sites d'adsorption libres, en particulier avec des quantités croissantes de CMC-AM-NVP jusqu'à une masse de 15 mg. À des doses plus faibles d'adsorbant, les cations du

colorant BM peuvent facilement accéder à ces sites d'adsorption, ce qui entraîne une augmentation rapide de la quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant. Cependant, au-delà de cette valeur de masse, le nombre de sites libres accessibles se stabilise. Si l'introduction d'une plus grande quantité d'adsorbant augmente le nombre de sites libres, elle entraîne simultanément l'agrégation des particules d'adsorbant, ce qui a pour effet d'exclure certaines particules du processus d'adsorption. Par conséquent, le pourcentage d'adsorption reste constant jusqu'à 50 mg d'adsorbant ajouté. D'après cette étude, une masse de 20 mg a été identifiée comme la dose optimale d'adsorbants pour les expériences suivantes.

### III.3.3.6 Effet de la concentration initial du colorant sur l'adsorption

L'impact de la concentration initiale [ $5 \text{ mg l}^{-1}$  -  $400 \text{ mg l}^{-1}$ ] a été étudié en mode discontinu pour la solution BM afin de déterminer les isothermes d'adsorption. Le temps d'agitation est fixé à 60 min. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 10.



**Figure III.3. 10.** Effet de la concentration initiale en BM sur la capacité d'adsorption sur les copolymères. ( $m = 20 \text{ mg}$ , temps de contact = 60 min,  $V = 40 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 5,7$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ).

D'après la figure 10 on remarque que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant ce qui indique une influence notable de la concentration initiale du colorant sur le processus d'adsorption.

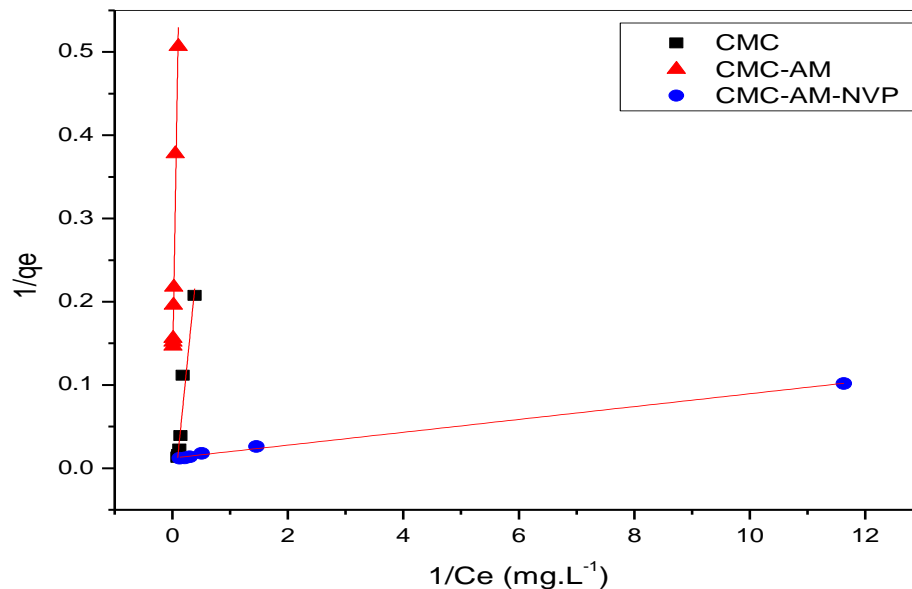
Par conséquent, on peut en déduire qu'une concentration plus élevée de colorant donne une impulsion plus forte aux molécules de colorant, facilitant ainsi une approche plus rapide des sites d'adsorption [16].

### III.3.3.7 Détermination de l'isotherme d'adsorption

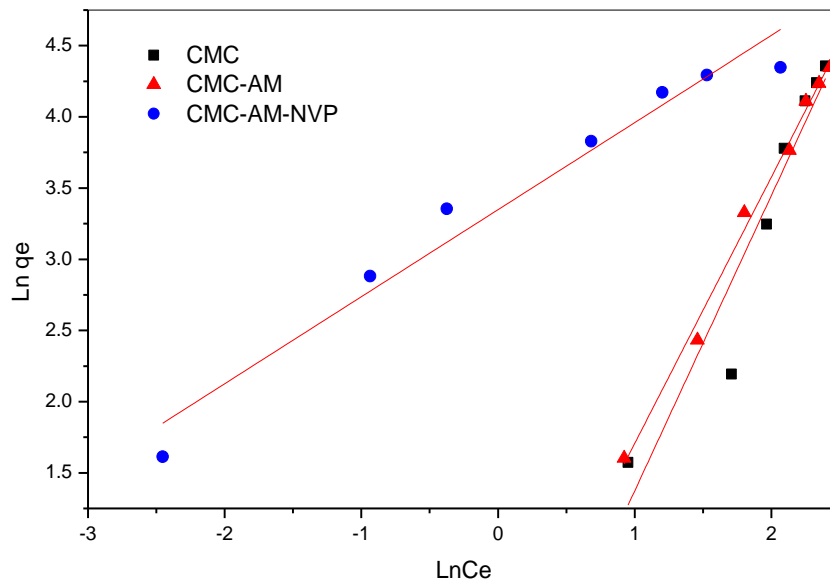
Les études d'isothermes d'adsorption sont menées pour comprendre les interactions entre les molécules d'adsorbant et les colorants. Ces études sont importantes pour optimiser l'utilisation des adsorbants en vue d'une élimination efficace des colorants [17].

Afin de comprendre la courbe d'équilibre la plus appropriée pour concevoir le mécanisme d'adsorption, divers modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents scientifiques pour prédire l'applicabilité des données expérimentales [18]. Dans notre étude, nous avons utilisé les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

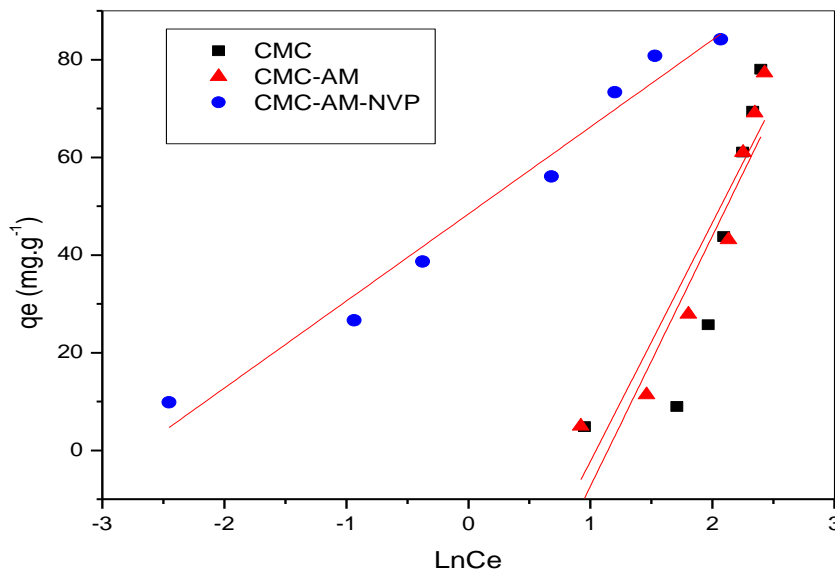
Les formes linéarisées des isothermes utilisés sont données sur La figure 11, 12 et 13.



**Figure III.3.11.** Linéarisation des isothermes pour l'adsorption du colorant BM sur les copolymères selon Langmuir. ( $m = 20$  mg, temps de contact = 60 min,  $V = 40$  ml,  $\text{pH} = 5,7$ ,  $T = 293$  K).



**Figure III.3.12.** Linéarisation des isothermes pour l'adsorption du colorant BM sur les copolymères selon Freundlich. ( $m = 20$  mg, temps de contact = 60 min,  $V = 40$  ml,  $\text{pH} = 5,7$ ,  $T = 293$  K).



**Figure III.3.12.** Linéarisation des isothermes pour l'adsorption du colorant BM sur les copolymères selon Temkin. ( $m = 20$  mg, temps de contact = 60 min,  $V = 40$  ml,  $\text{pH} = 5,7$ ,  $T = 293$  K).

**Tableau III.3.3.** Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de BM.

Adsorbant	Langmuir		Freundlich			Temkin			
	$q_m$ mg.g <sup>-1</sup>	$K_L$ L.mg <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_F$ L.g <sup>-1</sup>	$1/n$	$R^2$	$K_T$	$\beta$ mg.g <sup>-1</sup>	$R^2$
CMC	16.69	0,079	0,97	0.495	2.07	0,93	0.318	51.26	0,64
CMC-AM	25.54	0.071	0.98	0.848	1.87	0.92	0.351	48.85	0.54
CMC-AM-NVP	94.79	1.016	0.99	38.42	0.48	0.95	15.125	17.81	0.97

Ces résultats montrent que pour la CMC, la valeur  $R^2$  du modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,97$ ) dépasse celle des modèles de Freundlich ( $R^2 = 0,93$ ) et de Temkin ( $R^2 = 0,64$ ). Cela permet de conclure que le modèle de Langmuir fournit l'ajustement le plus optimal aux résultats expérimentaux. Par conséquent, on peut en déduire que la surface de l'adsorbant CMC est le siège d'un processus d'adsorption monocouche.

Pour l'adsorbant CMC-AM, le coefficient de corrélation de Langmuir ( $R^2 = 0,98$ ) était supérieur à celui des modèles de Freundlich ( $R^2 = 0,92$ ) et de Temkin ( $R^2 = 0,58$ ). Ce résultat implique que le modèle de Langmuir s'aligne mieux sur les résultats expérimentaux, indiquant une adsorption monocouche sur la surface de l'adsorbant CMC-AM.

La capacité d'adsorption théorique maximale ( $q_e, \text{cal} = 13,25 \text{ mg g}^{-1}$ ) était très proche des données expérimentales ( $q_e, \text{exp} = 24,35 \text{ mg g}^{-1}$ ). En outre, la valeur calculée ( $0 < R_L < 1$ ) indique que l'adsorption des molécules de colorant sur l'adsorbant CMC-AM est avantageuse. En ce qui concerne l'adsorbant CMC-AM-NVP, le coefficient de corrélation de Langmuir ( $R^2 = 0,99$ ) a dépassé celui des modèles de Freundlich ( $R^2 = 0,95$ ) et de Temkin ( $R^2 = 0,97$ ). Cela suggère l'existence d'une adsorption monocouche à la surface de l'adsorbant CMC-AM-NVP.

L'adsorption de molécules de colorant BM sur l'adsorbant CMC-AM-NVP a montré une valeur substantielle pour  $K_F$ , indiquant une affinité élevée pour les ions de colorant. En outre, le paramètre empirique  $1/n$  se situe dans l'intervalle  $0,1 < 1/n < 1$ , ce qui signifie que le processus d'adsorption est favorable. La valeur de  $1/n$ , qui correspond à la pente, donne une idée de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface. Une valeur proche de zéro pour  $1/n$  implique une forte hétérogénéité, tandis qu'une valeur inférieure à 1 indique une

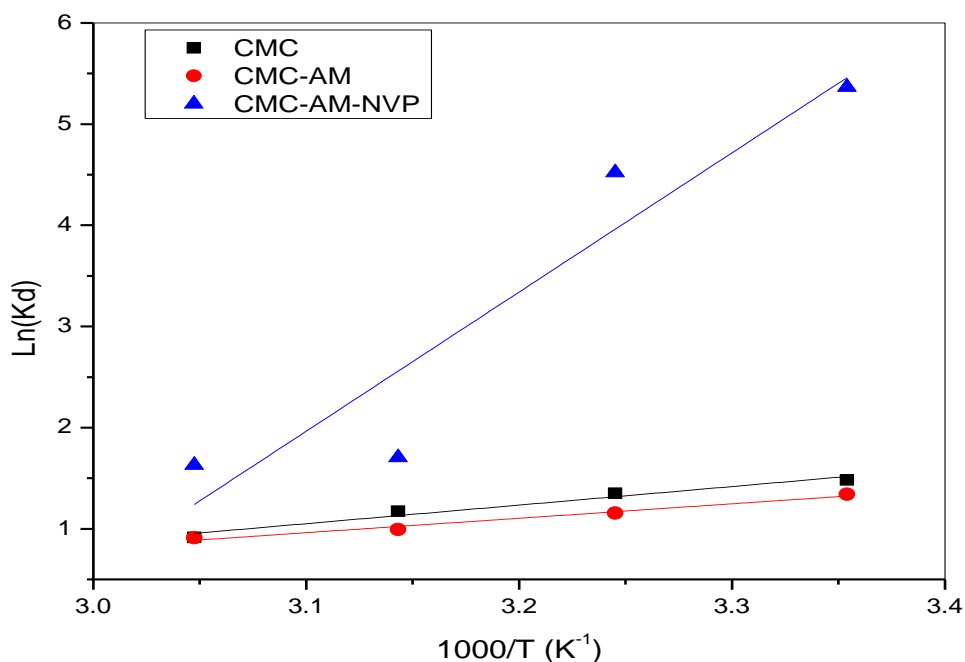
isotherme de Langmuir typique, et une valeur supérieure à 1 suggère un processus physique [19, 20].

Selon l'isotherme de Langmuir, les capacités d'adsorption les plus élevées pour les molécules de colorant ont été déterminées comme étant de 20,64 mg g<sup>-1</sup> pour la CMC, 24,35 mg g<sup>-1</sup> pour la CMC-AM, et un impressionnant 97,46 mg g<sup>-1</sup> pour la CMC-AM-NVP.

D'après ces résultats, l'adsorbant CMC-AM-NVP s'avère plus intéressant que la CMC pure ou le copolymère CMC-AM.

### III.3.3.8 Effet de température

Des tests thermodynamiques ont été effectués dans les conditions optimales à différentes températures pour étudier l'influence de la température sur l'élimination du bleu de méthylène (BM) par les adsorbants. Ceci a été entrepris afin de mieux comprendre l'impact de la température sur le processus d'adsorption, et les résultats sont présentés sur la figure suivante.



**Figure III.3.13** : Graphiques de Van't Hoff pour l'adsorption. (concentration initiale de MB = 20 mg l<sup>-1</sup> m = 20 mg, temps de contact = 60 min, V = 40 ml, pH = 5,7).

Selon les résultats de la figure 3, il est possible de calculer l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) en utilisant respectivement la pente et l'ordonnée d'origine. Les valeurs  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  sont indiquées dans le tableau 4.

**Tableau III.3.4.** Paramètres thermodynamiques pour le processus d'adsorption de BM à différentes températures.

adsorbant	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )			
			298 K	303 K	313 K	323 K
CMC	-15.21	-38.49	-3.674	-3.459	-3.101	-2.455
CMC-AM	-11.80	-28.76	-3.326	-2.990	-2.629	-2.448
CMC-AM-NVP	-114.04	-338.29	-13.30	-11.58	-4.51	-4.44

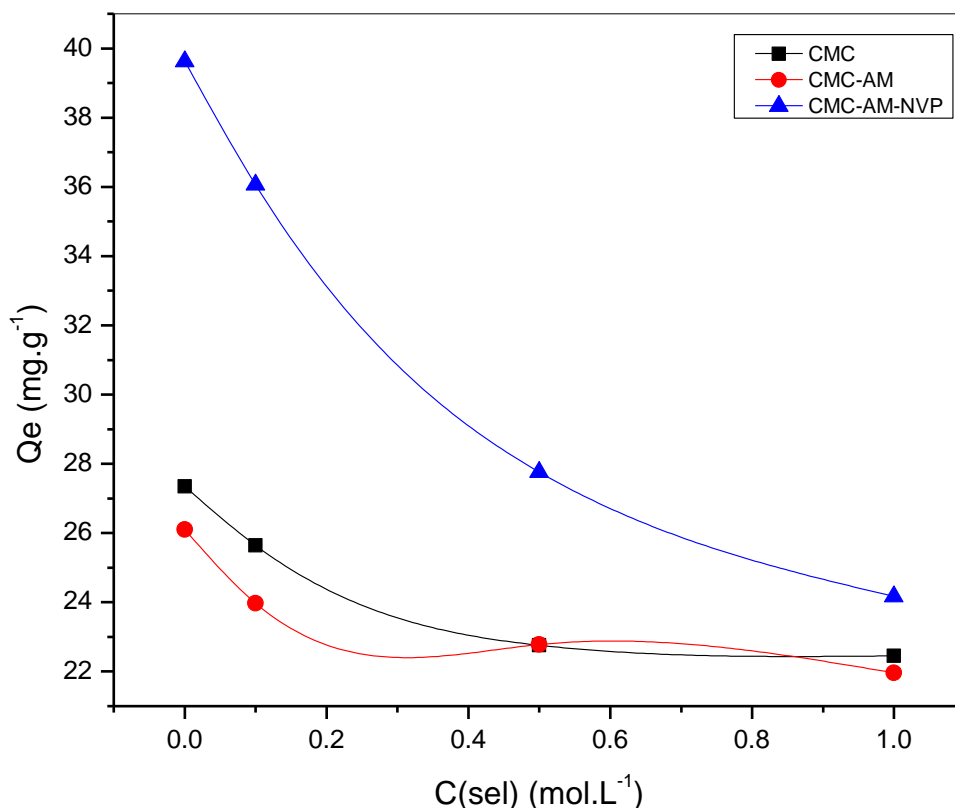
L'observation révèle qu'avec une augmentation de la température de 25 à 45 °C, les valeurs  $\Delta G^\circ$  sont restées constamment négatives. Cette négativité des valeurs  $\Delta G^\circ$  suggère que le processus d'adsorption était favorable et s'est produit spontanément de manière naturelle [21]. En outre, les valeurs négatives de  $\Delta H$  indiquent que le processus d'adsorption est exothermique et libère de la chaleur au cours du processus [22].

En outre, les valeurs  $\Delta S^\circ$  négatives signifient une diminution de l'entropie ou une réduction du caractère aléatoire à l'interface solide-solution au cours de l'opération d'adsorption. Cela indique une disposition plus ordonnée et organisée des espèces à la surface de l'adsorbant au cours du processus d'adsorption [23].

### III.3.3.9 Effet de la force ionique

Étant donné que les eaux usées de textile contiennent généralement une quantité considérable de sel, il devient impératif d'explorer et de comprendre l'influence de la concentration en sel sur l'efficacité de l'élimination des BM par nos adsorbants. Cette étude est cruciale pour optimiser les performances du processus d'adsorption en présence de différentes concentrations de sel que l'on trouve couramment dans les eaux usées de textile.

Pour examiner l'effet de la force ionique sur l'élimination de BM en solution aqueuse, l'adsorption de BM sur tous les adsorbants a été réalisée en préparant le colorant dans une solution saline (KCl) à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 14.



**Figure III.3.14** : Effet de la force ionique sur l'adsorption de BM sur les copolymères.

(concentration initiale de MB = 20 mg l<sup>-1</sup>, m = 20 mg, temps de contact = 60 min, V = 40 ml, pH = 5,7, T = 293 K).

On observe une réduction notable du pourcentage d'élimination avec l'augmentation de la concentration en sel. Cette diminution peut être attribuée à l'interaction électrostatique accrue entre les adsorbants et les ions de sel, ce qui indique que la présence de concentrations accrues de sel exerce un effet inhibiteur sur l'efficacité du processus d'adsorption.

### III.3.3.10 Conclusion

Dans ce chapitre on a étudié en profondeur le comportement d'adsorption du colorant bleu de méthylène (MB) sur les copolymères dans diverses conditions expérimentales, notamment le temps de contact, le pH du milieu, la dose d'adsorbant, les concentrations initiales de colorant et la température. L'étude cinétique a révélé une adhésion au modèle du pseudo-second ordre, tandis que le modèle de Langmuir s'est avéré mieux aligné avec les données

### *PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS*

expérimentales. L'examen de l'effet de la température a révélé que le processus d'adsorption du MB était exothermique. Des caractéristiques remarquables telles que la rentabilité, les capacités d'adsorption exceptionnelles et les propriétés catalytiques ont souligné le potentiel prometteur de notre copolymère en tant que matériau pour les applications de traitement des eaux usées.

Références bibliographiques

- [1] P. Singh, "Waste Water treatment in textile industry using membrane technology: An Overview," *Int. Arch. App. Sci. Technol.*, vol. 9, pp. 65–68, 2018, doi: 10.15515/iaast.0976-4828.9.1.6568.
- [2] R. D. Saini, "Textile Organic Dyes: Polluting effects and Elimination Methods from Textile Waste Water," *Int. J. Chem. Eng. Res.*, vol. 9, no. 1, pp. 975–6442, 2017, [Online]. Available: <http://www.ripublication.com>
- [3] B. Hua, *Physico-Chemical Processes*, vol. 88, no. 10. 2016. doi: 10.2175/106143016X14696400494452.
- [4] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, "A critical review on textile wastewater treatments : Possible approaches," *J. Environ. Manage.*, vol. 182, no. 1, pp. 351–366, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
- [5] J. Kandasamy, S. Vigneswaran, T. T. L. Hoang, and I. Technology, "Adsorption and Biological Filtration in Wastewater Treatment," *WATER AND WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGIES*.
- [6] K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, and J. Desbrie, "bromodecane ) and textile blue basic dye," 2012, doi: 10.1007/s11164-012-0832-2.
- [7] B. Youssef, A. Soumia, E. Achaby, and C. Omar, "PREPARATION AND PROPERTIES OF BIONANOCOMPOSITE FILMS REINFORCED WITH NANOCELLULOSE ISOLATED FROM MOROCCAN ALFA FIBRES," vol. 15, no. 3, pp. 164–172, 2015, doi: 10.1515/aut-2015-0011.
- [8] Y. N. Patel and M. P. Patel, "Novel cationic poly[AAm/NVP/DAPB] hydrogels for removal of some textile anionic dyes from aqueous solution," *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 49, no. 6, pp. 490–501, 2012, doi: 10.1080/10601325.2012.676915.
- [9] E. Binaeian, H. A. Tayebi, A. Shokuhi Rad, and S. Afrashteh, "Adsorption of acid blue on synthesized polymeric nanocomposites, PPy/MCM-41 and PANi/MCM-41: Isotherm, thermodynamic and kinetic studies," *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 55, no. 3, pp. 269–279, 2018, doi: 10.1080/10601325.2018.1424554.

- [10] K. M. Kifuani *et al.*, “Adsorption d’un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manni* Naudin,” *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, vol. 12, no. 1, p. 558, Jun. 2018, doi: 10.4314/ijbcs.v12i1.43.
- [11] H. Wei, J. Sun, B. Zhang, and R. Liu, “Comparative Study of Cationic Dye Adsorption Using Industrial Latex Sludge with Sulfonate and Pyrolysis Treatment,” vol. 12, pp. 23–37, 2020, doi: <https://doi.org/10.3390/su122310048>.
- [12] A. Oussalah, A. Boukerroui, A. Aichour, and B. Djellouli, “Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 124, pp. 854–862, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.197.
- [13] R. Fabryanty, C. Valencia, F. Edi, and J. Nyoo, “Journal of Environmental Chemical Engineering Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite,” vol. 5, no. July, pp. 5677–5687, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.10.057.
- [14] H. Salari, M. Erami, M. H. Dokoochaki, and A. R. Zolghadr, “New insights into adsorption equilibrium of organic pollutant on MnO<sub>2</sub> nanorods : Experimental and computational studies,” *J. Mol. Liq.*, vol. 345, pp. 117016–11028, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117016.
- [15] S. Han, K. Liu, L. Hu, F. Teng, P. Yu, and Y. Zhu, “Superior Adsorption and Regenerable Dye Adsorbent Based on Flower-Like Molybdenum Disulfide Nanostructure,” *Nat. Publ. Gr.*, no. December 2016, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1038/srep43599.
- [16] H. Mittal, V. Parashar, S. B. Mishra, and A. K. Mishra, “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNPs and gum xanthan based hydrogels nanocomposites for the efficient capture of malachite green from aqueous solution,” *Chem. Eng. J.*, vol. 255, pp. 471–482, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.04.098.
- [17] I. Aminu, S. M. Gumel, W. A. Ahmad, and A. A. Idris, “Adsorption Isotherms and Kinetic Studies of Congo-Red Removal from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Jujube Seed,” *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 11, no. 01, pp. 47–59, 2020, doi: 10.4236/ajac.2020.111004.

- [18] E. F. Olasehinde, S. M. Abegunde, and M. A. Adebayo, “Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies of methylene blue dye removal using raphia taedigera seed activated carbon,” *Casp. J. Environ. Sci.*, vol. 18, no. 4, pp. 329–344, 2020, doi: 10.22124/cjes.2020.4279.
- [19] B. Sizirici *et al.*, “Adsorptive removal capacity of gravel for metal cations in the absence/presence of competitive adsorption,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 7530–7540, Mar. 2018, doi: 10.1007/s11356-017-0999-6.
- [20] G. O. El-sayed, “Removal of Methylene Blue and Crystal Violet from Aqueous Solutions by Palm Kernel Fiber Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber,” *DES*, vol. 272, no. 1–3, pp. 225–232, 2018, doi: 10.1016/j.desal.2011.01.025.
- [21] Y. Yue, L. Zheng, Y. Wang, J. Wu, S. Li, and X. H. and Le Wu, “Highly-efficient and selective adsorption of anionic dyes onto hollow polymer microcapsules having a high surface-density of amino groups: isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism,” *J. Colloid Interface Sci.*, pp. 225–234, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.131.
- [22] F. Ali *et al.*, “Case Studies in Chemical and Environmental Engineering Adsorption isotherm , kinetics and thermodynamic of acid blue and basic blue dyes onto activated charcoal,” vol. 2, no. July, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1016/j.cscee.2020.100040.
- [23] A. Benhouria, A. Islam, M. Boutahala, and B. H. Hameed, “Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue,” *Chem. Eng. J.*, pp. 621–630, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.02.030.

*CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES*

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail de doctorat, nous avons élaboré des nouveaux copolymères à base d'acrylamide. Ces derniers ont été obtenus par modification du carboxyméthylcellulose (CMC) par les monomères d'acrylamide (AM), de 4-vinylpyridine (4VP) et/ou de N-vinylpyrrolidone (NVP) en utilisant la technique de copolymérisation In situ. Les copolymères synthétisés sont caractérisés à l'aide d'une variété de techniques analytiques, telles que la conductimétrie, la potentiométrie, l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et diffraction des rayons X (XRD) sont utilisées dans le but de comprendre leurs propriétés.

L'étude de la solubilité des copolymères obtenus montre que les CMC-AM et CMC-AM-4VP sont des polymères hydrosolubles, tandis que les CMC-AM-NVP sont des polymères insolubles dans l'eau. Ces résultats nous ont amenés à tester les copolymères préparés dans le traitement des eaux en utilisant deux techniques différentes : coagulation/floculation et adsorption.

➤ Dans la coagulation/floculation des suspensions de bentonite et de kaolin en utilisant les copolymères hydrosolubles à l'aide d'un Jar-test. Selon une étude préliminaire, la décantation naturelle des suspensions de bentonite et de kaolin est un processus très lent. Les copolymères CMC-AM-4VP présentent un très bon pouvoir floculant par rapport au copolymère CMC-AM. Avec des concentrations optimales très faibles (2 à 4 ppm), des taux d'élimination supérieurs à 85% sont atteints. Il est observé que le pH du milieu, le temps de contact et le dosage du floculant ont un impact sur l'efficacité du traitement. Les résultats de l'effet du pH permettent de conclure que la floculation peut être attribuée à l'interaction électrostatique entre les sites des copolymères cationiques et les particules d'argile chargées négativement (bentonite et kaolin). Le mécanisme de pontage joue un rôle important dans la floculation.

➤ Dans l'adsorption de colorant cationique Blue de méthylène (BM) en utilisant les copolymères insolubles dans l'eau. Les copolymères CMC-AM-NVP présentent un très bon pouvoir adsorbant par rapport au copolymère CMC-AM, cela montre l'importance de l'ajout de monomère NVP. Afin d'évaluer l'efficacité d'adsorption de BM sur les copolymères utilisés, plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le temps de contact entre l'adsorbant et le colorant, le pH de milieu, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, la température et la force ionique de la solution. On a remarqué que l'adsorption de BM sur le copolymère CMC-

## *CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES*

AM-NVP a donné des bons résultats (taux d'élimination  $\geq 95$  %) avec une cinétique relativement rapide (temps d'équilibre d'environ 60 min). Les résultats d'adsorption nous permis de supposer qu'il s'agit bien d'une adsorption physique par des interactions hydrophobes ou des liaisons hydrogène.

Ce travail prévoit de nombreuses perspectives de recherche et d'applications. Il serait intéressant d'étudier l'application de nos copolymères hydrosoluble comme inhibiteur de corrosion, et de vérifier d'autres applications comme l'immobilisation des enzymes. Alors que pour les copolymères insolubles dans l'eau, nous réfléchissons à leur aptitude à adsorber les métaux lourds. Cette méthode tire profit des caractéristiques particulières de ces copolymères qui, même s'ils ne peuvent pas se dissoudre dans un milieu aqueux, pourraient toujours interagir de manière efficace avec les ions métalliques présents dans les solutions.

# ANNEXES

### *COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES*

**Novembre 2019** : Congrès International d'Ingénierie et de Développement Durable (Synthesis of Copolymers based on acrylamide and biopolymer, application in water treatment). Sousse-Tunisie.

**Auteurs** : Abdelaali BELAID, Brahim BOURAS, Lahcen TENOUGA, Sanaa MERAD BOU-DIA, Hanane LAMRAOUI.

**Novembre 2019**: 1st National Symposium on Water, Waste, and Environment (Synthesis of Copolymers based on acrylamide and biopolymer, application in kaolin/ bentonite turbidity elimination). Tlemcen- Algérie.

**Auteurs** : Abdelaali BELAID, Brahim BOURAS, Lahcen TENOUGA, Sanaa MERAD BOU-DIA, Hanane LAMRAOUI.

**March 2022**: 9<sup>th</sup> international conference on agriculture, animal sciences and rural development (Synthesis of Copolymers based on acrylamide and biopolymer, application in adsorption of methylene blue from aqueous solutions). Burdur, Turkey

**Auteurs** : Abdelaali BELAID, Brahim BOURAS, Tayeb HOCINE, Lahcen TENOUGA.

## Flocculation of Clay Suspensions Using Copolymers Based on Acrylamide and Biopolymer

A. Belaid, B. Bouras\*, T. Hocine and L. Tennouga

*Laboratory of Organic Electrolytes and Polyelectrolytes Application (LAEPO), Department of Chemistry, Faculty of Science, Tlemcen University, B. P. 119 13000 Tlemcen, Algeria*

*(Received 23 February 2022, Accepted 31 May 2022)*

In this work, we synthesized new copolymers by modification of carboxymethylcellulose (CMC) with acrylamide and/or 4-vinylpyridine. These copolymers were characterized using Infra-Red Spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (ATG) and X-ray diffraction (XRD) methods. They were used as flocculants for treatment of water suspensions containing bentonite and kaolin particles. Moreover, the effects of several factors such as the pH, flocculants concentration, suspensions concentration, and settling time were investigated. The obtained results showed that the presence of 4-vinylpyridine (4VP) in the copolymer had a positive effect on the efficiency of turbidity elimination. It is worth noting that for a settling time of 10 min, and for the CMC-AM-4VP copolymer, this efficiency reached the values of 89% and 75% for bentonite and Kaolin suspensions, respectively.

**Keywords:** Flocculant, CMC, Acrylamide, 4-Vinylpyridine, Bentonite, Kaolin

### INTRODUCTION

Water is a renewable resource. There are two types of resources: surface water, which has a very rapid rate of renewal, and groundwater, which flows much more slowly. One of the major future challenges facing humanity is how to secure the supply of clean water to the world population. It is widely admitted that population growth and pollution have a strong impact on water quality [1]. Hence, there is an urgent need to remove the pollutants from water. The classical treatment steps to make water drinkable are pretreatment (screening, sieving...), pre-chlorination, clarification (coagulation-flocculation, settling, filtration), disinfection, and refining [2]. Today, coagulation-flocculation is one of the most used processes for the clarification treatment. It is widely applied as it is efficient and simple to operate [3,4]. However, the efficiency of this treatment step is related to several variables, such as the pH,

type and dose of the flocculant, and the nature of the particles (mineral or organic matrices). Indeed, the coagulation-flocculation process highly depends on the nature of the charges in the medium. In neutral aqueous medium, these charges are carried by mineral particles. To destabilize the system, inorganic coagulants such as alum, poly (chloride aluminium), ferric chloride, ferrous sulphate, and magnesium chloride have been used for several decades [5]. However, due to their negative impact on human health and environment, some of these coagulants have been the subject of intensive scientific work to mitigate their effects [6,7].

To minimize the disadvantages of inorganic coagulants, flocculants based on synthetic polymers have been used as alternatives to neutralize the surface charge of colloidal particles, because they have a rapid settling and reduced sludge production [8]. Indeed, a large number of studies have reported the use of various polymers as flocculants to reduce the turbidity concentrations in aqueous solutions [9-11]. Polyacrylamides and their modified copolymers are the important inputs for the treatment of drinking water and

\*Corresponding author. E-mail: [bourasbrahim\\_ms@yahoo.fr](mailto:bourasbrahim_ms@yahoo.fr)

## Modified Biopolymer as Adsorbent for Methylene Blue Dye Removal

A. Belaid<sup>a</sup>, T. Hocine<sup>a</sup>, B. Bouras<sup>a,\*</sup>, L. Tennouga<sup>a</sup>, K.I. Benabadi<sup>a</sup> and K. Benhabib<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Organic Electrolytes and Polyelectrolytes Application (LAEPO), Department of Chemistry, Faculty of Science, Tlemcen University, B. P. 119 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>b</sup>Eco-Processes, Optimization and Decision Support (EPROAD, EA), University of Picardie Jules Verne, IUT of Amiens, 48 rue d'Ostende, 02100 Saint-Quentin, France

(Received 16 April 2023, Accepted 17 June 2023)

In this work, we developed an eco-friendly material for use in the wastewater treatment operation. A copolymer was prepared from carboxymethylcellulose (CMC) modified with acrylamide (AM) and N-vinylpyrrolidone (NVP). Then, it was characterized using FTIR spectrometry, thermogravimetric analysis (TGA/DTG) and diffraction of X-ray (XRD). The properties of CMC-AM-NVP copolymer as an adsorbent of methylene blue (MB) dye were investigated and the parameters affecting the removal process were evaluated. It was found that the adsorption of MB dye on the CMC-AM-NVP copolymer can be described by the pseudo-second order equation. Equilibrium data was modeled by Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms. Langmuir isotherm model provided the best fit for the adsorption of MB on the CMC-AM-NVP copolymer with  $R^2$  value of 0.999. The efficiency of dye elimination on the copolymer reached 99.4%. The study outcomes show that CMC-AM-NVP is a promising candidate for efficient removal of methylene blue, therefore, it is concluded that the addition of NVP to the copolymer has a notable improvement in the adsorption process.

**Keywords:** Carboxymethylcellulose (CMC), Acrylamide (AM), N-vinylpyrrolidone (NVP), Adsorption

### INTRODUCTION

Securing the availability of clean water to the global population is one of the significant challenges of the future. The rise in the population and water contamination has a direct effect on the quality of water. Today's industrial dyes are becoming a troublesome class of environmental contaminants. Owing to their complex nature, the discharge of dyes in water resources has poor aesthetic and health consequences [1]. Due to the large amounts of water needed in dyeing operations, the textile sector is one of the biggest producers of liquid effluent pollutants [2]. In addition, the different effluent characteristics in terms of pH, dissolved oxygen, and organic and inorganic chemical content depend on the processing steps and species of synthetic dyes used

\*Corresponding author. E-mail: [bourasbrahim\\_ms@yahoo.fr](mailto:bourasbrahim_ms@yahoo.fr)

during this industrial conversion.

The processes or technologies available to remove the dyes tuffs from the textile liquid effluent are diverse. These processes require the mediation of a few physical-compound strategies, for example, coagulation-flocculation, synthetic oxidation [3], film division [4], organic treatment [5], etc. The failure of the regular cycles to productive disposal of numerous unmanageable, harmful mechanical items, or their significant expense verifies that it is essential to consider high-effective methods with minimal conceivable expenses. Adsorption is a valuable method for removing toxic dyes from wastewater. Consequently, there has been an increased interest in adsorbents that are renewable, affordable, accessible, and highly effective [6]. Various investigations have indicated the utilization of various adsorbents to decrease the color fixations from aqueous arrangements. Materials such as activated carbon [7], modified bentonite [8], quaternized poly(4-vinylpyridine) copolymers [9],

## المخلص

في هذا العمل، قمنا بتطوير مادة صديقة للبيئة لاستخدامها في عملية معالجة المياه. تم تحضير مجموعة من البوليمرات المشتركة من الكربوكسي ميثيل السليلوز المعدل بالأكريلاميد أو 4 فينيل بيريدين أو إن-فينيل بيروليدون. حصلنا على نوعين من البوليمرات المشتركة: الأول قابل للذوبان في الماء والثاني غير قابل للذوبان في الماء. وقد تم توصيف هذه البوليمرات المشتركة باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري والوزن الثقالي وطرق حيود الأشعة السينية. استُخدمت البوليمرات المشتركة القابلة للذوبان في الماء كمادة ندف لمعالجة المعالقات المائية التي تحتوي على جزيئات البنتونيت والكاولين. وعلاوة على ذلك، تم فحص تأثيرات عدة عوامل مثل الأس الهيدروجيني وتركيز المواد الندفية وتركيز المعالقات وزمن الترسيب. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن وجود 4-فينيل بيريدين في البوليمر المشترك كان له تأثير إيجابي على كفاءة إزالة التعكر. استُخدم البوليمر المشترك غير القابل للذوبان كمادة ماصة لصبغة الميثيلين الأزرق، أظهرت نتائج الدراسة أن البوليمر المشترك مرشح واعد لإزالة الميثيلين الأزرق بكفاءة؛ لذلك استنتج أن إضافة إن-فينيل بيروليدون إلى البوليمر المشترك له تحسن ملحوظ في عملية الامتزاز الكلمات المفتاحية: كربوكسي ميثيل السليلوز، الأكريلاميد، 4-فينيل بيريدين، إن-فينيل بيروليدون، البنتونيت، الكاولين، الميثيلين الأزرق، التلبد، الامتزاز

## ABSTRACT

In this work, we developed an eco-friendly material for use in the wastewater treatment operation. A set of copolymers was prepared from carboxymethylcellulose (CMC) modified with acrylamide (AM), 4-vinylpyridine(4VP) or N-vinylpyrrolidone (NVP). We obtained to types of copolymers: the first is hydro soluble and the second is insoluble in water. These copolymers were characterized using Infra-Red Spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (ATG) and X-ray diffraction (XRD) methods. The hydro soluble copolymer was used as flocculants for treatment of water suspensions containing bentonite and kaolin particles. Moreover, the effects of several factors such as the pH, flocculants concentration, suspensions concentration, and settling time were investigated. The obtained results showed that the presence of 4-vinylpyridine (4VP) in the copolymer had a positive effect on the efficiency of turbidity elimination. The insoluble copolymer was used as an adsorbent of methylene blue (MB) dye, The study outcomes show that CMC-AM-NVP is a promising candidate for efficient removal of methylene blue; therefore, it is concluded that the addition of NVP to the copolymer has a notable improvement in the adsorption process.

Keywords: Carboxymethylcellulose (CMC), Acrylamide (AM), 4-Vinylpyridine, N-vinylpyrrolidone (NVP), Bentonite, Kaolin, methylene blue, Flocculation, Adsorption

## RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons mis au point un matériau respectueux de l'environnement à utiliser dans les opérations de traitement des eaux usées. Un ensemble de copolymères a été préparé à partir de carboxyméthylcellulose (CMC) modifiée avec de l'acrylamide (AM), de la 4-vinylpyridine (4VP) ou de la N-vinylpyrrolidone (NVP). Nous avons obtenu deux types de copolymères : le premier est hydrosoluble et le second est insoluble dans l'eau. Ces copolymères ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG) et diffraction des rayons X (XRD). Le copolymère hydrosoluble a été utilisé comme floculant pour le traitement de suspensions d'eau contenant des particules de bentonite et de kaolin. En outre, les effets de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration des floculants, la concentration des suspensions et le temps de décantation ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré que la présence de 4-vinylpyridine (4VP) dans le copolymère avait un effet positif sur l'efficacité de l'élimination de la turbidité. Le copolymère insoluble a été utilisé comme adsorbant du colorant bleu de méthylène (MB). Les résultats de l'étude montrent que le CMC-AM-NVP est un candidat prometteur pour l'élimination efficace du bleu de méthylène ; par conséquent, il est conclu que l'ajout de NVP au copolymère a une amélioration notable dans le processus d'adsorption.

Mots-clés : Carboxyméthylcellulose (CMC), Acrylamide (AM), 4-Vinylpyridine, N-vinylpyrrolidone (NVP), Bentonite, Kaolin, bleu de méthylène, Flocculation, Adsorption