



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: *MATERIAUX POLYMERES ET ENVIRONNEMENT*

Par :

Mme MERAD BOUDIA Sanaa

Sur le thème

PREPARATION DE NOUVEAUX MATERIAUX A BASE DE BIOPOLYMERES. PROPRIETES ET APPLICATIONS

Soutenue publiquement le à Tlemcen devant le jury composé de : 11/06/2023

M ^{me} E. CHOUKCHOU-BRAHAM	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mr K.I. BENABADJI	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr B. BOURAS	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr B. BENGUELLA	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr S. BOUSALEM	Professeur	Université Belhadj Bouchaib Ain Temouchent	Examineur
Mr T. ALI-DAHMANE	Maitre de conférences A	Ecole supérieure en sciences appliquées de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire application des électrolytes et polyélectrolyte organiques
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



Remerciements



Louange à Dieu, Le tout puissant de la force et la patience offerte m'ont permis d'aboutir à cet accomplissement.

Les études et la recherche ont été réalisées au laboratoire d'application des électrolytes et polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Baker Belkaid de Tlemcen, Algérie.

La réalisation de cette thèse a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je voudrais tout d'abord rendre hommage à notre professeur défunt Ali Mansri et exprimer toute ma reconnaissance à sa formation exceptionnelle en matière d'étude et de recherche. J'aurai souhaité qu'il soit parmi nous et que dieu l'accueille dans son vaste paradis pour avoir nous transmis à bien son parfait savoir.

Je désire adresser toute ma reconnaissance envers le directeur de laboratoire Monsieur le professeur Bouras Brahim pour sa patience, sa disponibilité constante, sa compétence et surtout sa conscience professionnelle.

J'adresse une attention particulière à mon encadreur Monsieur le professeur Benabadji K. Ismet de m'avoir encadré, orienté et conseillé. Un grand «merci» pour la disponibilité, le soutien et le suivi de la thèse. Les conseils ont été précieux.

Je remercie également messieurs Medjahed Kouider, Tennouga Lahcen et Hocine Tayeb en qualité d'enseignants et les intervenants professionnels responsables de ma formation pour avoir assuré la partie professionnels.

Nous vous remercions Mme E.Choukchou- Braham de l'honneur que vous nous avez fait en acceptant de présider notre jury. Nous vous sommes très reconnaissant.

Je tiens à remercier les membres de jury pour leurs présences, pour leur lecture attentive de ma thèse aussi que pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer mon travail. Il s'agit de Messieurs : Mr B. Benguella, Mr S. Bousalem, Mr T. Ali-Dahmane.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance aussi envers l'ingénieur de laboratoire Bouayad Souhila et mes collègues en particulier Belaid A.Ali et Benzemra Nousseiba qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma demande

Je remercie le directeur et l'ingénieur de laboratoire de chimie inorganique et environnement pour leur permission d'aboutir l'analyse infra-rouge dans leur laboratoire.



Dédicaces

C'est avec une grande joie immense que je dédie cette thèse à mes parents et mes proches

- ❖ *A mon père, mon précieux offre du dieu, m'a donné une bonne éducation qui m'a permis de réussir de m'épanouir et d'avoir ma fierté et ma personnalité. Ce travail est le résultat de sacrifice dont vous avez fait preuve, de l'encouragement, de l'aide et de soutien que vous ne cessez de manifester, j'espère que vous y trouverez les fruits de votre semence. J'implore Dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie.*
- ❖ *A mon adorable mère qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse. Tes sacrifices, Ta tendresse, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Vous m'avez aidé et soutenu pendant de nombreuses années. Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.*
- ❖ *A mon mari, Je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien continu dont tu as toujours fait preuve. Tu m'as toujours encouragé, incité à faire de mon mieux, le soutien, le réconfort et les conseils m'ont sans aucun doute, permis de mener cet ouvrage à bien.*
- ❖ *A mon enfant Ahmed Iyad, tu es ma plus belle histoire d'amour, ma raison de mon existence, que dieu te garde pour nous.*
- ❖ *A mon frère et sa femme, qui n'ont pas cessé de m'aider, m'encourager et me conseillé tout au long de mes année d'études. Que dieu nous protège notre petite princesse Sérine.*
- ❖ *A ma sœur, qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour nous, je n'oublierais jamais ton encouragement et ton soutien le long de mes études, que dieu protège votre mari et mes amoureux Malek, Farah et Mustafa.*
- ❖ *A ma belle-famille Bouchaour merci pour tous votre amour, et votre soutient.*
- ❖ *A tous mes amie, de m'avoir apporté votre aide et votre support dans les moments difficiles en témoignage d'amitié sincère.*

Merci à tous

Sanaa Mérad Boudia épouse Bouchaour

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Partie I : Revue bibliographie sur les colorants	09
A- Classification des colorants.....	10
1- Classification chimique	10
a- Les colorants azoïques	10
b- Les colorants nitres et nitrosés	11
c- Les colorants au soufre	11
d- Les colorants indigoïdes	11
e- Les colorants anthraquinoniques.....	11
f- Les colorants xanthenes	11
g- Les colorants phtalocyanines	12
h- Les colorants triphenylmethanes.....	12
2- Classification tinctoriale des colorants	12
a- Les colorants acides ou anioniques.....	12
b- Les colorants basiques ou cationiques	12
c- Les colorants directs	12
d- Les colorants réactifs	13
e- Les colorants dispersés	13
f- Les colorants à mordants	13
g- Les colorants à cuve.....	13
B- Toxicité	13
C- Impact des rejets de colorants	14
1- Eutrophisation	14
2- Sous-oxygénation.....	14
3- Couleur, turbidité, odeur	14
4- Persistance.....	14
5- Sous-produits de chloration (SPC).....	15
6- Cancer	15
D- Les symptômes	15
E- Procédure de traitement des colorants.....	15
1- Méthode physique	15
2- Méthode chimique.....	16
3- Méthode biologique.....	16
4- Méthodes analytiques.....	16

TABLE DES MATIERES

Partie II : Revue bibliographie sur les composites	18
A- Les argiles	18
1- Définition.....	18
2- La Bentonite	19
3- Application de la bentonite	20
4- La capacité d'échange cationique.....	20
B- L'oxyde de graphène (OG)	21
1- Graphène	21
2- Synthèse des graphènes	21
a- Technique de dépôt de vapeur chimique (CVD)	21
b- Exfoliation du graphite	22
3- Oxyde de graphène (OG)	23
a- Propriétés d'oxyde graphène.....	25
b- Applications d'oxyde de graphène.....	26
C- Les biopolymères	27
1- Les polysaccharides.....	27
a- Les Alginates	27
a-1- L'extraction d'alginate	29
a-2- Propriétés d'alginate	29
a-3- Application d'alginate	30
b- Le Chitosane	30
b-1- Chitine	30
b-2- Chitosane	31
b-3- Propriétés de chitosane	32
b-4- Modification de chitosane	32
b-5- Applications de chitosane	33
2- Les poly-protéines	34
a- Collagènes.....	34
b- Gélatine.....	35
b-1- Extraction de la gélatine	37
b-2- Propriétés de la gélatine	38
b-3- Application de la gélatine	39
3- Type d'association bentonite / polymères	40
Partie III : Théorie d'adsorption	42

TABLE DES MATIERES

A- Type d'adsorption	43
1- Adsorption physique.....	43
2- Adsorption chimique	43
B- Mécanisme d'adsorption	43
C- Calcul des quantités adsorbées	44
D- Calcul du taux d'adsorption	45
E- Modèles cinétiques d'adsorption	45
F- Thermodynamique d'adsorption	46
G- Energie d'activation	46
H- Isothermes et classification	46
1- Types d'isotherme.....	47
2- Modélisation des isothermes	48
a- Isotherme de Freundlich	48
b- Isotherme de Langmuir.....	50
I- Paramètres influençant l'adsorption	51
Références bibliographiques	52

CHAPITRE II : Méthodes et Matériels

Partie I : Méthodes d'analyses.....	58
A- Spectrophotométrie UV visible	58
B- Spectrométrie infrarouge	60
C- Analyse thermogravimétrie (ATG)	61
D- Diffraction des rayons X.....	63
Partie II – Synthèse des adsorbants	65
A- Activation de la bentonite	65
B- Synthèse d'oxyde de graphène (OG)	65
C- Synthèse de composites d'oxyde de graphène/ bentonite activée / gélatine (OG/BA/G)	65
D- Synthèse de composite bentonite activé/alginat (BA/Alg)	66
E- Synthèse du composite bentonite activé / Alginate / Chitosane (BA/Alg/Cts)	66
Partie III : Les colorants utilisés	67
A- Le Bleu de méthylène(BM).....	67
1- Propriétés physico-chimiques	67
2- Influence du pH sur le spectre du colorant bleu de méthylène.....	67
3- Courbe d'étalonnage.....	68
B- Rouge congo (RC)	69

TABLE DES MATIERES

1- Propriétés physico-chimique	69
2- Influence du pH sur le spectre du colorant rouge de congo	70
3- Courbe d'étalonnage	71
C- Courbe d'étalonnage d'un système binaire (Bleu de méthylène et rouge congo).....	73
Partie IV: Procédés expérimentaux	78
A- Produits utilisées	78
B- Préparation des solutions de colorants	78
C- Etude de l'adsorption dans un système batch	78
Références bibliographiques	79

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Partie I – Caractérisation des matériaux oxyde de graphène/ bentonite activée/ gélatine et bentonite activée/ alginate/ chitosane	81
A- Composites d'oxyde de graphène/ bentonite activée/ gélatine (OG/BA/G).....	82
1- Diffraction des rayons X (DRX)	82
2- Analyses thermogravimétriques (ATG)	83
3- Spectrométrie infrarouge (IR)	85
B- Composites de bentonite activée/ alginate/ Chitosane (BA/Alg/Cts).....	87
1- Diffraction des rayons X (DRX)	87
2- Analyses thermogravimétriques (ATG)	88
3- Spectrométrie infrarouge (IR)	89
Partie II – Résultats et discussions	91
A- Application des composites OG/BA/G à l'adsorption des colorants dans un système simple d'un seul colorant	91
1- Effet de pH	91
a-pH au point de charge nulle (pH_{pzc}).....	91
b- Effet de l'ajout des adsorbants sur le pH	93
2- Effet de la masse d'adsorbant.....	96
3- Effet du temps de contact	97
4- Effet de la concentration initiale en colorant.....	100
5- Effet de la température	102
6- Énergie d'activation	103
7- Régénération.....	105

TABLE DES MATIERES

B- Application des composites BA/Alg/Cts à l'adsorption des colorants dans un système simple d'un seul colorant	106
1- Effet de pH	106
a- pH au point de charge nulle (pH_{PZC}).....	106
b- Effet du pH sur la capacité d'adsorption	107
2- Effet de la masse d'adsorbant.....	110
3- Effet du temps de contact	111
4- Effet de la concentration initiale en colorant	113
5- Effet de la température	116
6- Energie d'activation.....	117
7- Régénération.....	118
8- Comparaison avec d'autres adsorbants	119
C- Application des composite BA/Alg/Cts à l'adsorption de colorant dans un système binaire	120
1- Effet de la masse d'adsorbant.....	120
2- Effet du temps de contact.....	121
3- Effet de la concentration initiale en colorant	124
4- Modèles isothermes d'adsorption dans des systèmes simples et binaires de colorants.....	126
Références bibliographiques.....	130
Conclusion Générale.....	137

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Interactions lumière /matière	09
Figure I.2	Structure des minéraux argileux	18
Figure I.3	Synthèse du graphène par l'exfoliation de graphite.....	22
Figure I.4	Structure du graphite, du graphène, d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit.....	25
Figure I.5	a) Les monomères constituant d'alginate ; b) Fromation d'alginate par l'association des monomères.....	28
Figure I.6	Exemple d'association des fragments riches en bloc M et un autre riche en bloc G.....	29
Figure I.7	Procédés pour l'obtention de la chitine et du chitosane.....	31
Figure I.8	Exemples de greffages et modifications du chitosane	33
Figure I.9	Synthèse de la gélatine à partir du collagène	35
Figure I.10	Mélange de chaînes α , β , γ extrait de collagène.....	38
Figure I.11	Applications de la gélatine.....	40
Figure I.12	Différentes configurations possibles pour l'argile lamellaire et la matrice polymère.....	41
Figure I.13	Différence entre l'absorption et l'adsorption.....	42
Figure I.14	Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	44
Figure I.15	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	48

Chapitre II

Figure II.1	Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV – Visible.....	59
Figure II.2	Spectromètre FTIR/NIR Agilent Carry 600 Séries FTIR.....	61
Figure II.3	Analyse thermogravimétrique (ATG)	62
Figure II.4	Diffraction des rayons X.....	64
Figure II.5	Spectre UV-Visible du colorant bleu de méthylène à différents pH (C = 50 mg/L).....	69
Figure II.6	Spectre visible du colorant bleu de méthylène à différentes concentrations avec pH = 6 (a) Courbe d'étalonnage à $\lambda_{max} = 665$ nm(b)	69

Figure II.7 : Structure de rouge congo à pH > 5 (a) et à pH < 5 (b).....	70
Figure II.8 : Spectre visible du colorant rouge congo à différents pH (C = 50mg/L)	71
Figure II. 9 : Spectre visible du colorant rouge congo à différentes concentrations à pH _{libre} = 6 (a). Courbe d'étalonnage à λ_{max} = 505 nm (b).....	72
Figure II.10 : Spectre visible du colorant rouge congo à différentes concentrations à pH = 3 (a) Courbe d'étalonnage à λ_{max} = 570 nm (b).....	72
Figure II.11 : Spectres d'absorption de RC et BM dans des solutions simples et binaires (a) Spectres dérivés du premier ordre de RC et BM dans des solutions simples et binaires (b) (Concentration initiale de colorant de 20 mg/L).....	73
Figure II.12 : Spectres dérivés de premier ordre de RC et BM dans des solutions binaires dans [RC]= 20 mg/L dans la plage de 10 à 50 mg/L de BM (a) [BM] =20 mg/L dans la plage de 10 à 50 mg / L de RC (b) et variation de concentration entre 10 et 50 mg/L pour RC et BM (c)...	75
Figure II.13 : Courbe d'étalonnage de RC à λ_{max} = 425 nm (a) et BM à λ_{max} = 625 nm (b) dans un système binaire.....	76

Chapitre III

Figure III.1: Diffractogrammes des différents composites (BB, BA) (a) , (OG/BA, OG/BA/HDTMA, OG/BA/G) (b)	82
Figure III.2: Analyses ATG (a) et DTG (b) de BA, OG/BA, OG/BA/HDTMA, OG/BA/G, OG et gélatine.....	84
Figure III.3 : Spectres IR BA, OG, OG/BA(a), OG/BA, OG/BA/HDTMA, OG/BA/G, gélatine (b).....	86
Figure III.4 : Diffractogramme des différents échantillons BA, BA/Alg, BA/Alg/Cts, Chitosane, Alginate.....	87
Figure III.5 : Thermogrammes ATG (a) DTG (b) des différents échantillons.....	88
Figure III.6 : Spectre IR (a) BA, BA/Alg, BA/Alg/Cts (b) Chitosane, Alginate.....	90
Figure III.7 : Point de zéro charge de OG/BA/G, OG/BA/HDTMA, et BA.....	92
Figure III.8 : Comparaison de la capacité d'adsorption de MB (a) et RC (b) par BA, GO/BA5%, OG/BA10%, OG/BA20%.....	93
Figure III.9 : Comparaison de la capacité d'adsorption de RC par les composés BA, BA/OG10%, OG/BA/HDTMA, OG/BA/G1, OG/BA/G2, OG/BA/G3.....	95

Figure III.10 : Effet de la masse d'adsorbant OG/BA/G sur le taux et sur la capacité d'adsorption de RC.....	96
Figure III.11 : Effet du temps d'adsorption de RC sur le composite OG/BA/G V= 40 mL, de C=50 mg/L et à pH = 6	97
Figure III.12 : Modèles cinétiques d'adsorption de RC sur le composite OG/BA/G pseudo premier ordre (a) pseudo-second ordre (b) intra-particulates diffusion (c) V= 40 mL, de C=50 mg/L et de pH = 6.....	98
Figure III.13 : Effet de la concentration initiale en colorant RC sur sur la capacité d'adsorption du composite OG/BA/G V= 40 mL, de m = 40mg et de pH = 6	100
Figure III.14 : Isothermes de Freundlich (a) et de Langumir (b) V= 40 mL, de m=40 mg et de pH = 6	101
Figure III.15 : Diagramme de Van't Hoff pour l'adsorption de RC V= 40 mL, de C=50 mg/L, de m=40 mg et de pH = 6.....	102
FIGURE III.16 : Cinétique d'adsorption de rouge congo par OG/BA/G à différentes températures V= 40 mL, de C=50 mg/L, de m=40 mg et de pH =6.....	104
Figure III.17 : Régénération de composite OG/BA/G après l'adsorption de RC V= 100 mL, de C=50 mg/L, de m=200 mg et de pH = 6.....	105
Figure III.18 : Point de zéro charge de BA/Alg et BA/Alg/Cts, BA V= 40 mL, de C=50 mg/L et de m=40 mg.....	106
Figure III.19 : Comparaison de la capacité d'adsorption de BM (a) et RC (b) par BA, BA/Al BA /Alg*, BA /Alg/Cts. V = 40 mL, de C = 50 mg/L, de m = 40 mg et de pH = 6.....	108
Figure III.20 : Capacité d'adsorption de RC par BA/Alg et par BA/Alg/Cts.	109
Figure III.21 : Effet de la masse d'adsorbent des composites BA/Alg, BA/Alg/Cts sur le taux et la capacité d'adsorption de RC V= 40 mL, de C=50 mg/L, et de pH = 6.....	110
Figure III.22 : Effet de temps d'adsorption de RC sur les composites BA/Alg/Cts et BA/Alg V= 40 mL, de C=50 mg/L, de m=70 mg et de pH = 6	111
Figure III.23 : Modèles cinétiques d'adsorptions de RC sur les composites BA/Alg et BA/Alg/Cts Pseudo premier ordre (a) pseudo second ordre (b) diffusion intraparticulates (c).....	112
Figure III.24 : Effet de la concentration initiale en colorant CR sur la capacité d'adsorption par les composites BA/Alg et BA/Alg/Cts V= 40 mL, de m=70 mg, t =180 min et de pH = 6 ..	114
Figure III.25 : Isothermes de Freundlich (a) et de Langumir (b).....	115

Figure III.26 : Diagramme de Van't Hoff pour l'adsorption de RC par BA/Alg et BA/Alg/Cts.....	116
Figure III.27 : Cinétique d'adsorption de rouge congo par BA/Alg (a) et BA/Alg/Cts (b) à différent températures. $V = 40$ mL, de $m = 70$ mg, $C = 50$ mg/L min et de $pH = 6$	117
Figure III.28 : Régénération des composite BA/Alg et BA/Alg/Cts $V = 100$ mL, de $m = 200$ mg, $C = 50$ mg/L min et de $pH = 6$	118
Figure III.29 : Effet de la masse de (AC/Alg/Cts) sur le taux d'adsorption de BM (Sin) (a), CR (Sin) (b), BM (Bin) (c) et CR (Bin) (d). $V = 40$ mL, $C_{BM} = 20$ mg/L $C_{CR} = 20$ mg/L $pH = 6$	120
Figure III.30 : Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants par le composite BA/Alg/Cts pour les systèmes : BM (Sin) (a), CR (Sin) (b), BM (Bin) (c) et CR(Bin) (d). $V = 40$ mL, $m = 70$ mg, $C_{BM} = 20$ mg/L $C_{CR} = 20$ mg/L $pH = 6$	122
Figure III.31 : Modèles cinétique de pseudo-premier -ordre pour BM (Sin) (Bin) (a) et pour RC (Sin)(Bin) (c), et le modèle de pseudo-second-ordre pour BM (Sin)(Bin) (b), et pour RC (Sin)(Bin) (d).....	123
Figure III.32 : Effet de la concentration en BM et CR sur la capacité d'adsorption dans des systèmes simple (a) et binaire (b). $V = 40$ mL, $m = 70$ mg, $C = 20$ mg/L, $pH = 6$	125
Figure III.33 : Isothermes de Freundlich sur l'adsorption de BM (a) et RC(b) sur AC/Alg/Cts dans un système simple	126
Figure III.34 : Tracer C_{e1}/q_{e1} en fonction de $C_{e1}^{b_{1,1}}$ pour plusieurs concentrations de RC (a) et tracer $\ln(a_{12}C_{e,2}^{b_{1,2}})$ en fonction de $\ln(C_{e2})$ (b) dans un système binaire.....	127
Figure III.35 : Tracer C_{e2}/q_{e2} en fonction de $C_{e2}^{b_{2,2}}$ pour plusieurs concentrations de BM (a) et tracer $\ln(a_{12}C_{e,1}^{b_{1,2}})$ en fonction de $\ln(C_{e1})$ (b) dans un système binaire.....	127
Figure III.36 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de CR et BM sur le composite AC/Alg/Cts dans un système simple BM (Sin) (a), CR (Sin) (b) et binaire BM (Bin) (c), CR (Bin) (d).....	128

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I.1 :	Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile	10
Tableau I.2 :	Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres detextile.	14
Tableau I.3 :	Classement des groupements minéraux de l'argile	19
Tableau I.4 :	La classification des phyllosilicates	19
Tableau I.5 :	Propriétés oxyde de graphène.....	26
Tableau I.6 :	La différence entre l'absorption et l'adsorption	43
Chapitre II		
Tableau II.1 :	Propriétés physico-chimiques du colorant bleu de méthylène.....	68
Tableau II.2 :	Propriétés physico-chimiques du colorant rouge congo	70
Tableau II.3 :	Valeurs de pourcentage de récupération et d'erreur moyenne pour BM et RC dans le mélange binaire par la méthode de spectrophotométrie dérivée du premier ordre.....	77
Chapitre III		
Tableau III.1 :	Constantes du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intraparticulaire.....	99
Tableau III.2 :	Paramètres des modèles de Freundlich et de Langmuir.....	101
Tableau III.3 :	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant CR par le composite.....	103
Tableau III.4 :	Constantes du modèle de pseudo second ordre à différentes températures (V= 40 mL, de C=50 mg/L, de m = 40 mg et de pH = 6).....	104
Tableau III.5 :	Constantes des modèles cinétiques de Pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intraparticulaire.....	113
Tableau III.6 :	Coefficients de Freundlich et de Langmuir.....	115
Tableau III.7 :	Paramètres thermodynamiques d'adsorption de RC par les composites BA/Alg etBA/Alg/Cts.....	116
Tableau III.8 :	Constante de pseudo second ordre à différentes températures.....	118
Tableau III.9 :	Les capacités d'adsorption d'RC par divers adsorbants	119

Tableau III.10 : Quantité optimale d'adsorbant pour l'élimination du BM et du RC dans les systèmes de colorants simples et binaires.	121
Tableau III.11 : Constantes des modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre du BM et du RC dans les systèmes de colorants simples et binaires	124
Tableau III.12 : Coefficients de Freundlich et Langmuir pour un système simple et binaire.....	129

Liste des symboles et abréviations

BA : Bentonite activée

OG : Oxyde de graphène

HDTMA: le surfactant hexadécyltriméthylammonium

Alg : Alginate

G : Gélatine

Cts : Chitosane

BM : bleu de méthylène

CR : rouge congo

HCl : Acide chlorhydrique

NaCl : Chlorure de sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

NaNO₃ : Nitrate de sodium

H₂SO₄ : Acide sulfurique

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

KMnO₄ : Permanganate de potassium

CaCl₂ : Chlorure de calcium

UV : Ultra-violet- Visible

IR : Infrarouge

pH_{PZC} : pH de point de charge nulle

A : Absorbance

λ : longueur d'onde (nm)

ε : Constante d'extinction molaire (L/cm.mole)

q_t : Quantités de colorant adsorbé aux temps t (mg/g)

q_e : Quantités de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g)

C₀ : Concentration de la solution du colorant initiale (mg/L)

C_e : Concentrations de la solution du colorant à l'équilibre (mg/L)

C_t : Concentration de la solution du colorant au temps t (mg/L)

R² : Coefficient de corrélation

k₁ : Constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de pseudo premier ordre (min⁻¹)

k₂ : Constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

k_{id1} et k_{id2} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.mn^{1/2}).

k_d : Constante d'équilibre

Liste des symboles et abréviations

T : Température (K)

ΔH : Variation de l'Enthalpie (Joule/mole)

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

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

E_a : Energie d'activation (kJ/mole).

A : Le facteur d'Arrhenius

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

K : Constante de Langmuir (vérifier si cette constante s'écrit en majuscule ou en minuscule)

K_f : Constante de Freundlich

R_L : Paramètre d'équilibre

Introduction Générale

Introduction générale

La pollution est l'introduction de matières nocives entraînant la dégradation ou la dépréciation de la qualité de l'environnement naturel. La pollution de l'environnement n'est pas un phénomène nouveau mais elle reste le plus grand problème mondial auquel l'humanité est confrontée à la principale cause environnementale de morbidité et de mortalité [1]. En 2015, il a été prédit que les problèmes de santé causés par la pollution représentaient 9 millions de décès prématurés soit plus de trois fois le nombre de décès dus au paludisme, au sida et à la tuberculose réunis [2]. Les polluants peuvent être naturels comme les cendres volcaniques et créés également par l'activité humaine comme les déchets ou les eaux de ruissellement produites par les usines. Ils nuisent à la qualité de l'air, de l'eau et de la terre [1].

Le développement rapide de l'industrialisation et de l'urbanisation a causé l'apparition de diverses molécules dangereuses qui sont malheureusement rejetées dans le milieu naturel. Au fil des ans, les principales causes de la détérioration hydrique des ressources et de la qualité de l'eau sont associées aux activités anthropiques, à la croissance démographique désordonnée, à l'urbanisation anarchique, à l'industrialisation rapide et à l'utilisation non spécialisée de l'eau [3]. Les effluents provenant des industries du textile, du cuir, du papier et de l'imprimerie contiennent des colorants toxiques qui résistent aux processus de photodégradation, de biodégradation et d'oxydation. Les colorants présentent une charge très colorée, ils empêchent la pénétration de la lumière lorsqu'ils sont déchargés dans les corps récepteurs, réduisent l'activité photosynthétique et inhibent la croissance du biote. Certains peuvent être bioaccumulatifs, cancérigènes [4], mutagènes [5] et causent des dommages rénaux, pulmonaires, au système reproducteur, au foie, au cerveau et au système nerveux central [6,7]. Donc, il est indispensable de traiter les effluents de teinture avant de les déverser dans les corps récepteurs. Les méthodes utilisées pour l'élimination des colorants étaient la précipitation, la floculation, l'incinération, l'échange d'ions, la coagulation, l'osmose inverse, l'électrochimie, la filtration membranaire, les procédés d'oxydation avancés et les méthodes biologiques [8]. Dans cette perspective, ces procédés peuvent présenter des inconvénients tels que des coûts élevés, une forte demande énergétique et une production de boues [9], ainsi que la formation de sous-produits qui peuvent être toxiques ou difficiles à récupérer et à éliminer [10]. L'adsorption est une méthode efficace de séparation physico-chimique pour la décontamination des eaux résiduelles, non destructive, simple, sans interaction avec des substances toxiques et à faible coût de fonctionnement [11]. Le processus d'adsorption dépend de la nature et du type d'adsorbant avec l'utilisation possible de matériaux organiques et inorganiques. Les adsorbants

Introduction générale

les plus utilisés sont les suivants: le charbon actif [12], l'alumine, les zéolithes, le gel de silice, les déchets solides agricoles, les argiles, le gazon, les biomasses bactériennes et les polysaccharides [13]. La majorité de ces adsorbants présente une adsorption lente où des vitesses de séparation et de régénération peu pratiques les empêchent d'être appliqués à grande échelle dans le traitement de l'eau. De plus, l'adsorbant avec des caractéristiques telles qu'une adsorption rapide, une séparation facile et biodégradabilité, est extrêmement souhaitable [13].

De nombreuses recherches ont été consacrées à la découverte des minéraux argileux utilisés pour l'adsorbant appropriés et moins coûteux servant à l'élimination des colorants dans les eaux usées. Les minéraux argileux ont été adaptés dans le domaine des nanocomposites en raison de leur petite taille de particules, de leur grande stabilité chimique, de leur grande capacité d'échange d'ions, de leur propriété d'intercalation et dans l'application de matériaux renforcés avec des polymères. Les matériaux argileux constitués essentiellement du groupe montmorillonite, dont sa structure cristalline est composée d'une couche octaédrique d'hydroxyde d'aluminium située entre deux couches tétraédriques de silice [14]. De nombreuses méthodes ont été appliquées pour modifier les minéraux argileux notamment le broyage physique, la chaleur, l'échange d'ions, le greffage de composés organiques, les réactions acide-base, l'interaction ion-dipôle [14], les réactions de pilier par différents types de polycations [15], etc.,.

En effet, l'oxyde de graphène (OG) ajoute une modification organique sur l'argile grâce à la présence de ses fonctions hydrophiles et hydrophobes [16]. L'OG, dérivé important du graphène, avec les avantages de nombreux groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, notamment C = O, -O-, -OH et -COOH, est facilement obtenu par extraction à partir de tissus animaux [16]. Il est biodégradable, très disponible, moins coûteux et il a une forte affinité, une grande surface spécifique, une excellente résistance mécanique et une capacité élevée d'échange cationique [17]. L'OG interagit aussi avec les particules minérales argileuses via une liaison hydrogène, une interaction électrostatique, une interaction hydrophobe, des interactions acide-base de Lewis, en provoquant des modifications physiques et chimiques des propriétés du minéral argileux.

Actuellement, les matériaux biosourcés et les adsorbants carbonés sont fortement utilisés pour éliminer les polluants de l'eau [18]. Parmi les matériaux biosourcés, on trouve des matériaux polysaccharidiques dont l'alginate [19] et le chitosane [20] et les polyprotéines dont

Introduction générale

la gélatine [21] ayant d'excellents adsorbants pour les colorants organiques ou les ions métalliques en raison de leurs nombreux groupes méthylol, hydroxyle et carboxyle.

Les biopolymères comme la gélatine suscitent un grand intérêt depuis les années 2000 en raison de leur large champ d'applications. La gélatine est un matériau protéique fibreux naturel qui possède un nombre considérable de groupes actifs (amino, hydroxyle, carboxyle), non toxique, anti-cancérigène, biocompatible et biodégradable. Il est obtenu par hydrolyse partielle de la structure en triple hélice du collagène qui peut être facilement obtenu par extraction à partir de tissus animaux [22]. L'incorporation de la gélatine dans l'argile peut non seulement modifier le comportement d'échange d'ions mais également améliorer les propriétés telles que la capacité de gonflement, la stabilité mécanique et thermique [23].

D'autre part, l'ajout d'autres biopolymères à l'argile lui confère de nouvelles propriétés de caractérisation. L'alginate est l'un des polymères les plus utilisés pour éliminer les polluants en solution aqueuse. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate est intéressant pour sa grande hydrophilie, sa biocompatibilité, sa non toxicité et sa biodégradabilité. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison d'adsorbants par la production de matériaux utilisables dans les procédés de traitement des eaux [19].

Les recherches se sont également focalisées sur l'étude des produits chitineux et de leurs dérivés, en particulier le chitosane qui est le constituant majeur des parois cellulaires des champignons et de l'exosquelette des arthropodes d'abord et ensuite la deuxième source de carbone renouvelable après la biomasse des lignes celluloses. Le chitosane possède des propriétés intrinsèques utiles telles que la biodégradabilité, l'hydrophilie, la biocompatibilité, la non-toxicité, un biopolymère polycationique, une résistance mécanique ainsi que des propriétés antibactériennes et dépolluantes [24]. La structure chimique du chitosane contient des groupes amino ($-NH_2$) et hydroxyle ($-OH$) qui sont les principaux groupes fonctionnels pour l'adsorption de divers colorants et métaux lourds dans l'eau [25]. La modification de la structure de l'argile avec des groupes fonctionnels de structure d'alginate et de chitosane tels que $-COOH$, $-NH_2$ et $-OH$ peut augmenter ses propriétés d'adsorption. De plus, la combinaison d'alginate, de chitosane et la bentonite activée donnent une bonne stabilité mécanique et une bonne capacité d'adsorption [26].

La thèse présente un aspect bien déterminé de la thématique générale concernant l'application de composites préparés à base de minéraux argileux, de composé organique et de biopolymères dans l'adsorption de colorants textiles.

Introduction générale

Deux types de composites ont été préparés. Le premier est une association de bentonite activée, d'oxyde de graphène et de la gélatine et le deuxième contient la bentonite activée, l'alginate et le chitosane. L'apport des hautes performances et des propriétés spéciales de la bentonite activée, d'oxyde de graphène et des biopolymères peut générer plusieurs nouveaux matériaux qui détiennent un potentiel appréciable pour différentes applications telles que le traitement des eaux.

Notre étude est une contribution encourageante pour mieux comprendre un certain nombre de paramètres gérant l'utilisation de composites dans le traitement des eaux. La thèse se divise en trois grands chapitres.

Dans le premier chapitre, trois parties sont traitées. La première présente quelques généralités sur les colorants, leurs classifications, leurs utilisations et leurs toxicités. La deuxième partie ressort une description théorique des matériaux argileux, d'oxyde de graphène et des biopolymères en particulier la gélatine, l'alginate et le chitosane. La théorie sur l'adsorption est décrite dans la troisième partie en citant certains paramètres influençant l'adsorption.

Le deuxième chapitre présente l'appareillage, les techniques employées et les différents produits utilisés dans notre étude. Il montre aussi les synthèses des différents composites et les solutions de colorant préparées dans différentes conditions.

Le troisième chapitre contient trois parties essentielles. La première partie est consacrée exclusivement à la caractérisation des composites par spectroscopie infrarouge (FTIR), par diffraction des rayons X (XRD) et par analyse gravimétrique thermique (ATG).

La deuxième partie décrit les applications des différents composites préparés à l'adsorption des colorants, le bleu de méthylène et le rouge congo pour un système simple et binaire. Les paramètres influençant le taux d'adsorption tels que le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration en colorant, le temps de contact et la température ont été étudiés.

Introduction générale

Références

- [1] P. O. Ukaogo, U. Ewuzie, and C. V. Onwuka, Environmental pollution: Causes, effects, and the remedies. INC, *Microorganisms for Sustainable Environment and Health*, pp. 419-429, 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-819001-2.00021-8.
- [2] P. J. Landrigan *et al.*, “The Lancet Commission on pollution and health,” *Lancet*, vol. 391, no. 10119, pp. 462–512, 2018, doi: 10.1016/S0140-6736(17)32345-0.
- [3] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, and M. Notarnicola, “Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 9, pp. 10–40, 2016, doi: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.
- [4] M. C. Turner *et al.*, “Outdoor air pollution and cancer: An overview of the current evidence and public health recommendations,” *CA. Cancer J. Clin.*, vol. 70, no. 6, pp. 460–479, 2020, doi: 10.3322/caac.21632.
- [5] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [6] H. Kim, W. H. Kim, Y. Y. Kim, and H. Y. Park, “Air Pollution and Central Nervous System Disease: A Review of the Impact of Fine Particulate Matter on Neurological Disorders,” *Front. Public Heal.*, vol. 8, pp. 1–12, 2020, doi: 10.3389/fpubh.2020.575330.
- [7] K. T. Karthikeyan and K. Jothivenkatachalam, “Removal of Acid Yellow 17 Dye from Aqueous Solution using Turmeric Industrial Waste Activated Carbon,” *J. Environ. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 69–80, 2014, doi: 10.13074/jent.2014.03.142070.
- [8] H. Hayat, Q. Mahmood, A. Pervez, Z. A. Bhatti, and S. A. Baig, “Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 154, pp. 149–153, 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2015.09.025.
- [9] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, and H. He, “Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 123, pp. 239–258, 2016, doi: 10.1016/j.clay.2015.12.024.
- [10] N. B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, and Rachna, “Water purification by using Adsorbents: A Review,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 11, pp. 187–240, 2018, doi: 10.1016/j.eti.2018.05.006.
- [11] S. Bentahar, A. Dbik, M. El Khomri, N. El Messaoudi, and A. Lacherai, Removal of a

Introduction générale

- cationic dye from aqueous solution by natural clay, *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 6., pp. 255-262, 2018, doi: 10.1016/j.gsd.2018.02.002.
- [12] Y. Cai, L. Liu, H. Tian, Z. Yang, and X. Luo, “Adsorption and desorption performance and mechanism of tetracycline hydrochloride by activated carbon-based adsorbents derived from sugar cane bagasse activated with ZnCl₂,” *Molecules*, vol. 24, no. 24, 2019, doi: 10.3390/molecules24244534.
- [13] dos S. Fernanda, H. C. de O. Bruno, and L. zelayaran Melgar, “Use of bentonite calcined clay as an adsorbent : equilibrium and thermodynamic study of Rhodamine B adsorption in aqueous solution,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 1–11, 2019.
- [14] E. Esmaceli, S. A. Rounaghi, and J. Eckert, “Mechanochemical synthesis of rosin-modified montmorillonite: A breakthrough approach to the next generation of ommt/rubber nanocomposites,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 8, 2021, doi: 10.3390/nano11081974.
- [15] T. Ngulube, J. R. Gumbo, V. Masindi, and A. Maity, “An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 191, pp. 35–57, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.12.031.
- [16] C. Zhang, J. Luan, W. Chen, X. Ke, and H. Zhang, “Preparation of graphene oxide-montmorillonite nanocomposite and its application in multiple-pollutants removal from aqueous solutions,” *Water Sci. Technol.*, vol. 79, no. 2, pp. 323–333, 2019, doi: 10.2166/wst.2019.046.
- [17] Y. S. Chang *et al.*, “Adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions from wastewater onto bentonite and bentonite/GO composite,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 26, pp. 33270–33296, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09423-7.
- [18] M. Yang, X. Liu, Y. Qi, W. Sun, and Y. Men, “Preparation of κ-carrageenan/graphene oxide gel beads and their efficient adsorption for methylene blue,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 506, pp. 669–677, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.07.093.
- [19] T. E, D. Ma, S. Yang, and X. Hao, “Graphene oxide-montmorillonite/sodium alginate aerogel beads for selective adsorption of methylene blue in wastewater,” *J. Alloys Compd.*, vol. 832, p. 154833, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154833.
- [20] S. Saravanan, A. Chawla, M. Vairamani, T. P. Sastry, K. S. Subramanian, and N. Selvamurugan, “Scaffolds containing chitosan, gelatin and graphene oxide for bone tissue regeneration in vitro and in vivo,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 104, pp. 1975–1985, 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.034.

Introduction générale

- [21] S. Priyadarsini, S. Mohanty, S. Mukherjee, S. Basu, and M. Mishra, “Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application,” *J. Nanostructure Chem.*, vol. 8, no. 2, pp. 123–137, 2018, doi: 10.1007/s40097-018-0265-6.
- [22] D. Bociaga, M. Bartniak, J. Grabarczyk, and K. Przybyszewska, “Sodium alginate/gelatine hydrogels for direct bioprinting-the effect of composition selection and applied solvents on the bioink properties,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 7, pp. 1–19, 2019, doi: 10.3390/ma12172669.
- [23] F. M. Fernandes, A. I. Ruiz, M. Darder, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky, “Gelatin-Clay Bio-Nanocomposites: Structural and functional properties as advanced materials,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 1, pp. 221–229, 2009, doi: 10.1166/jnn.2009.J002.
- [24] B. Li, J. Elango, and W. Wu, “Recent advancement of molecular structure and biomaterial function of chitosan from marine organisms for pharmaceutical and nutraceutical application,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 14, pp. 30–50, 2020, doi: 10.3390/app10144719.
- [25] B. Liu *et al.*, “Biosorption of lead from aqueous solutions by ion-imprinted tetraethylenepentamine modified chitosan beads,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 86, pp. 562–569, 2016, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.01.100.
- [26] H. Zhang, A. M. Omer, Z. Hu, L. Y. Yang, C. Ji, and X. kun Ouyang, “Fabrication of magnetic bentonite/carboxymethyl chitosan/sodium alginate hydrogel beads for Cu (II)adsorption,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 135, pp. 490–500, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.185.

Chapitre I

Etude bibliographique

Partie I : Revue bibliographique sur les colorants

Introduction

La coloration est due à la réflexion ou l'absorbance de la lumière blanche par la molécule colorante à une longueur d'onde bien définie. Un quantum de lumière absorbé se traduit à une transition électronique, l'électron passe d'un niveau énergétique fondamentale à un niveau supérieur. Cette transition est suivie par émission de lumière colorée[1]. L'absorption sélective d'énergie se fait par certains groupes d'atomes appelés chromophores et auxochrome[2].

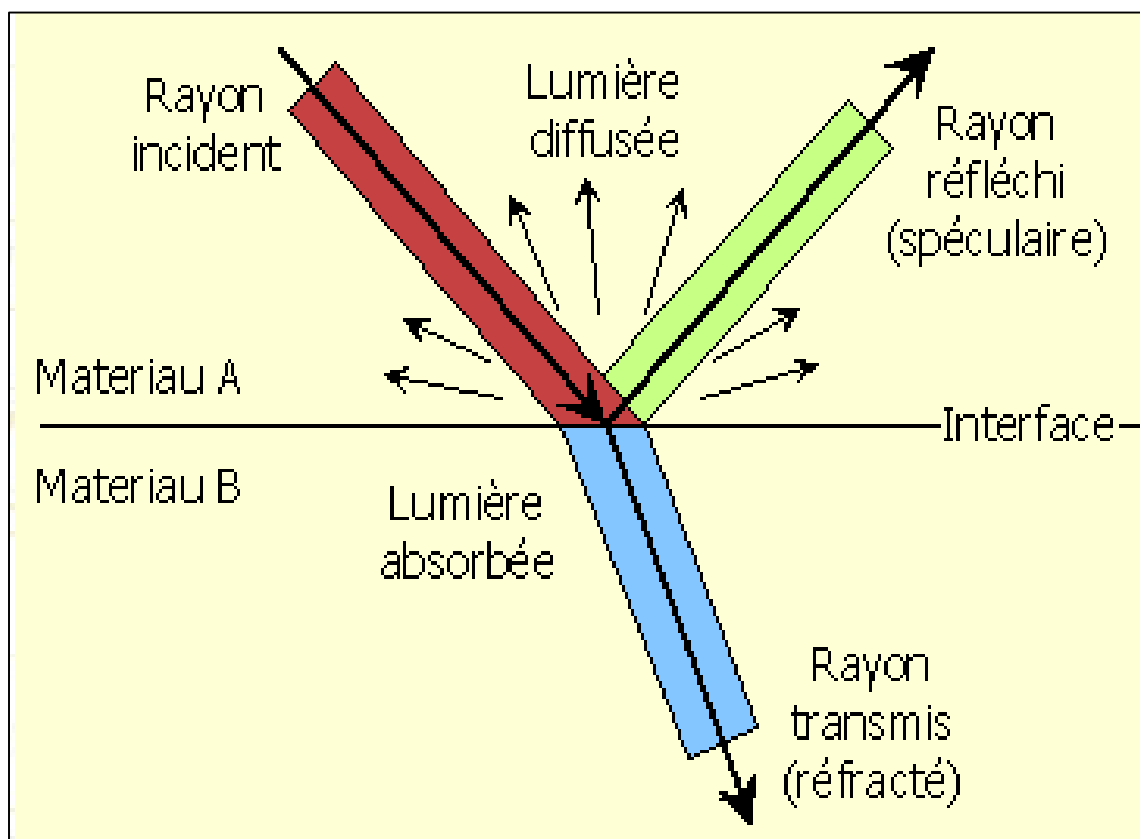


Figure I.1: Interactions lumière /matière[3]

CHROMOPHORE : Le terme chromophore était auparavant utilisé pour désigner un groupe fonctionnel qui donne une couleur au composé. Mais de nos jours, le terme chromophore est utilisé dans un sens beaucoup plus large qui peut être défini comme "tout groupe qui présente une absorption de rayonnement électromagnétique dans une région visible ou ultra-visible". Il

peut ou non conférer une couleur au composé. Les chromophores proviennent des groupes aromatiques qui contiennent des doublets électroniques libres ou des complexes de métaux de transition servant à la coloration.

AUXOCHROMES : C'est un mot grec issu de deux racines de mots ; « auxo » signifiant « augmenter » et « chrome » signifiant « couleur », lorsqu'il est attaché à un chromophore, il déplace l'adsorption vers une longueur d'onde plus longue avec une augmentation de l'intensité de l'absorption. Si un auxochromes est attaché à un chromophore, une conjugaison se fait en partageant un pair d'électrons non liés. EX: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{NR}_2 \text{ ----- } > \text{CH}_2\text{-CH-NH}_2$ [2].

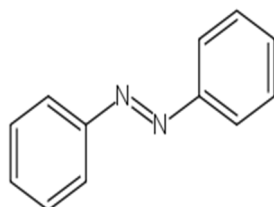
Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [4] .

Groupes Chromophores	Groupes Auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (- NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (- NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (- NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

A- Classification des colorants :

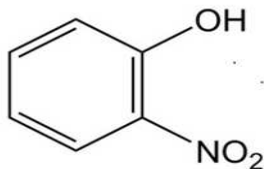
1- Classification chimique [5]:

- a- Les colorants azoïques** : est caractérisé par le groupe fonctionnel azo (N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non, on retrouve les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques contenant plusieurs catégorie (acide, basique), soluble dans l'eau ce qui permet d'obtenir une tenture soluble dans la fibre cellulosique.



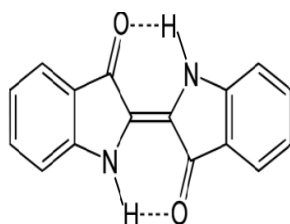
Formule développée d'Azobenzène

- b- **Les colorants nitrent et nitrosés** sont caractérisés par la présence de groupe nitro en position ortho d'un groupe électrodonneur ($-OH$ ou $-NR_3$). Utilisés pour la teinture de la soie, la laine et généralement en savonnerie



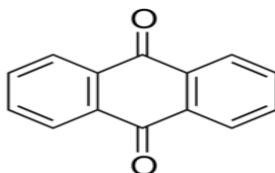
Formule développée de 2- Nitrophenol

- c- **Les colorants au soufre** sont les colorants à haut poids moléculaire, insoluble dans l'eau sauf si on lui additionne le soufre de sodium, résistant à la lumière et à l'eau, utilisée pour la teinture des cotons
- d- **Les colorants indigoïdes** sont les dérivés de la couleur indigo, utilisé comme colorant textile, additif en produit pharmaceutique ainsi dans les diagnostics médicinaux [12].



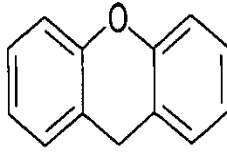
Formule développée d'indigo

- e- **Les colorants anthraquinone** sont les dérivés de l'anthracène et contiennent un noyau quinonique (chromophore) sur lequel les groupes hydroxyles ou amino peuvent s'attacher. Il est utilisé pour la coloration des fibres polyester acétate et triacétate de cellulose



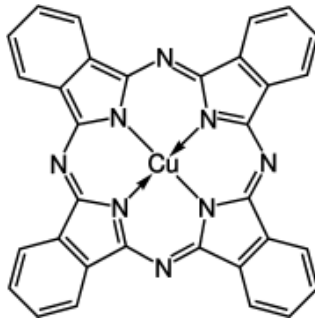
Formule développée d'anthraquinone

- f- **Les colorants xanthene** constituent les dérivés de la fluorescéine, utilisé comme colorant alimentaire, textile, cosmétique



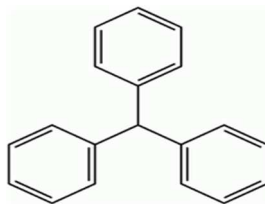
Formule développée du Xanthene

- g- **Les colorants phtalocyanine** structures complexes basé sur l'atome central (Cu, Ni, Co, Pt) obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique, est utilisé généralement dans le domaine des pigments



Formule développée de la phtalocyanine

- h- **Les colorants triphénylméthane** ses structures possèdent trois cycles phényle liés à un carbone central, est utilisé dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton, marqueurs biologiques.



Formule développée de triphénylméthane

1- Classification tinctoriale des colorants[2]:

- a- **Les colorants acide ou anionique** contiennent des groupements sulfonâtes ou carboxylates (-SO₃H, -COOH) et présente une grande affinité grâce à les liaisons ioniques formées entre colorant (groupements sulfonâtes), les fibres (groupement

amino) et les liaisons secondaires telles que les forces van der Waals... Il est utilisé dans la teinture de la soie, la laine et les fibres polyamides et polyacrylonitriles, de cuir et de bois.

- b- **Les colorants basique (cationique)** contiennent des groupements aminés quaternaires ou parfois un atome oxygène ou soufre. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Utilisé dans la teinture de la laine et de la soie. Il donne des nuances très vives et résistantes sur les fibres acryliques
- c- **Les colorants directs** contiennent des groupes de solubilisation tels que des groupes acides sulfoniques ou des groupes carboxyliques ionisés en solution aqueuse. Contient une longue structure moléculaire plane qui s'aligne facilement avec la macromolécule cellulosique par des liaisons hydrogènes et des forces van der Waals en lui donnant une grande affinité. Soluble dans l'eau sauf si on introduit des sels neutres de métaux alcalins. Il est utilisé à la teinture des tissus de doublures, les fils de laine, des tapis....
- d- **Les colorants réactifs** forment des liaisons chimiques solides difficile à les casser, stables et covalentes avec les fonctions hydroxyle de cellulose et les fonctions NH_2 et NH de polyamide. Il est utilisé pour les teintures de fibre cellulosique (coton et viscose...) et pour la laine et le polyamide.
- e- **Les colorants dispersé** l'affinité entre colorant/fibre est traduite par la formation de trois types d'interactions : liaison hydrogène, force van der Waals, interaction dipôle/dipôle. Soluble dans l'eau et soluble dans la phase organique dépourvue de groupement acide et basique. Il est utilisé pour la teinture de fibre synthétique (polyester), fibre cellulosique et les fibres polyamides et d'acrylique.
- f- **Les colorants à mordant** appliqués sur un mordant (sel métallique) parce qu'il contient un ligand fonctionnel qui peut réagir avec les sels d'aluminiums, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou du fer en formant des complexes colorés avec textile. Ce procédé est appelé mordantage. Appliqué sur coton on le surnomme Alizarine par contre sur laine on le surnomme chrome. Il est utilisé en teinturerie pour la teinture des fibres animales.
- g- **Les colorants à cuve** résistent à la lumière et au lavage insoluble dans l'eau mais il peut être soluble après réduction en milieu alcalin. Il est utilisé pour la teinture de mélange polyamide et polyester, l'impression du coton et les fibres cellulosiques

B- Toxicité :

Les colorants existent en quasi-totalité dans les produits utilisés et surtout dans le domaine textile, une partie est fixée à la fibre et le reste est rejeté dans l'environnement (Tableau I.2). Incitant pour cette raison, la communauté et les chercheurs ont développé plusieurs travaux sur la recherche de toxicité de ces colorants.

Tableau I.2: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [6]

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

C- Impact des rejets de colorants :**1- Eutrophisation :**

Les colorants contiennent une grande quantité de nitrates et des phosphates, ces derniers liés à un apport excessif de substance nutritive qui augmentent la production des algues et des plantes aquatiques conduisent à l'appauvrissement en oxygène et à la dégradation des milieux aquatiques.

2- Sous-oxygénation :

La matière organique dispersée dans la nature due aux colorants a besoin d'une grande quantité d'oxygène pour la dégradation en présence de micro-organismes. De ce fait, les processus naturels ne peuvent plus compenser cette consommation en oxygène.

3- Couleur, turbidité, odeur :

L'accumulation de ces colorants dans la nature donne une coloration anormale. Cette substance peut être visible à une concentration de 5.10^{-6} g/L et induit aussi une odeur lamentable et un mauvais goût.

4- La persistance :

Les colorants synthétiques de nature organique ne se dégradent pas naturellement à cause de la persistance de plusieurs paramètres tels que la saturation, l'aromaticité, les substituants halogènes, ect [7].

5- Sous-produits de chloration (SPC) :

Les SPC sont à l'origine de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. Ils sont dus à l'interaction entre le chlore utilisé pour tuer les micro-organismes pathogènes et la matière organique formant des trihalométhanes (THM) [8].

6- Cancer :

Si les molécules colorantes ne sont pas nécessairement toxiques à l'origine, leurs dérivés issus des processus de biodégradation pourraient l'être comme les amines cancérigènes (dérivé d'azoïques)[6].

D- Les symptômes :

- Les groupes aminés provoquent des irritations de la peau, des réactions allergiques et asthmes dermites.
- La série du triphénylméthane engendre la production d'eczéma et d'ulcération.
- Les colorants aminés azoïques, anthraquinoniques et certains colorants naphthalènes produisent des réactions allergiques, asthme et surtout des dermites eczémateuses.
- Les colorants à base d'amines entraînent dangereusement des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie.
- La Tartrazine génère le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite chez certain individu
- Les colorants métallifères causent des risques prononcés sur la santé des hommes [9]
- Les colorants à base d'arsenic provoquent la digestion pénible, nausée, diarrhée, irritation de la peau, des muqueuses oculaires, pulmonaires et essentiellement du cancer.

La liste des dangers causée par les colorants est encore très longue. Elle est nocif pour la santé humaine et détruit totalement la vie aquatique en augmentant la DBO₅ et DCO [10], en diminuant la capacité d'aération des cours d'eau, en retardant l'activité de photosynthèse et en causant même la mort de certain poisson [11].

E- Procédure de traitement des colorants :

Plusieurs techniques ont été développées pour limiter et élimine les dommages de cette pollution. En citant certaines[2]:

1- Méthode physique :

La filtration sur membrane est une technique basée sur la pression hydraulique. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores. Selon les diamètres des pores, le processus se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Les procédés de séparation solide-liquide, l'adsorbant retient le colorant et le transfert d'une phase liquide vers une phase solide. Le charbon actif est le plus utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories.

La coagulation - floculation, est un processus physicochimique par lequel des particules colloïdales fines sont transformés par des coagulants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont décantés et filtrés puis évacués.

2- Méthode chimique :

On peut citer comme méthode chimique de traitement : résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone, oxydants (NaOCl , H_2O_2) et réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), Méthode complexométrique.

3- Méthode biologique :

Le traitement biologique se concentre sur la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Ce procédé se divise en traitement aérobie dont les polluants se décomposent en présence d'oxygène par des bactéries aérobies et en traitement anaérobie dont la décomposition s'effectue en absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone.

4- Méthodes analytiques :**Méthode de rapport de dérivé de spectre [12]**

Le problème principal de l'analyse spectrophotométrique de plusieurs composants est la détermination simultanée de deux ou plusieurs composés actifs dans les mêmes mélanges sans séparation préalable. Plusieurs méthodes de détermination spectrophotométrique ont été utilisées pour résoudre des mélanges de composés avec des spectres qui se chevauchent, telles que la spectrophotométrie dérivée classique. L'analyse simultanée de solution de plusieurs colorants est un problème complexe dû aux interférences spectrales, conduisant à un chevauchement considérable des bandes d'absorption

L'incapacité d'évaluer les concentrations exactes pour chaque colorant a nécessité l'identification d'une alternative méthode, en utilisant les spectres dérivés du premier ordre du

mélange solutions. Lorsqu'on compare les spectres d'absorption de la solution de colorant unique et du spectre de solution à deux colorants obtenu, on dégage un léger décalage des bandes d'absorption du colorant dans le mélange. Cela indique des interactions supplémentaires entre les colorants.

La méthode de dérivation des spectres est une technique analytique largement utilisée pour résoudre ce problème dans les cas de solutions mixtes.

Dans ces circonstances, l'étude des dérivés du premier ordre de solutions à un et deux colorants a été menée pour obtenir les longueurs d'onde pouvant être choisies pour tracer la courbe d'étalonnage. Pour appliquer cette méthode, on suivra les étapes suivantes :

Soit un mélange de deux composés x et y ;

- Tout d'abord vérifier si les spectres à analyser forment une courbe gaussienne.
- Ensuite calculer la dérivé d'ordre 1 du spectre des composés x et y à une concentration C_n choisie, on aura :

$$d^1A/d^1\lambda = D^1$$

A : Absorbance du composé choisi entre x et y.

D : Dérivé première du spectre.

- Prendre la longueur d'onde λ_n en fonction de l'annulation du dérivé du spectre sur la ligne de base des composés x et y ($d^1A_x=0$ à λ_n de y et ; $d^1A_y=0$ à λ_n de x)

- Tracer la courbe d'étalonnage $d^1A_x/d\lambda^1 = f(C_n)$ et $d^1A_y/d\lambda^1 = f(C_n)$

- On aura pour chaque courbe une équation de droite suivante : $y=ax+b$

X étant la concentration C_n inconnue et a le coefficient d'absorption molaire du composé x ou y.

- A la fin remplacer Y par sa valeur et résolvez l'équation qui aura pour inconnu x (la concentration recherchée du composé x ou y).

Partie II : Bibliographie sur les composites

A- L'argile :

1- Définition :

L'argile est une famille de phyllosilicates, la structure des particules d'argile est perçue dans les couches où chaque couche est composée de deux types de feuilles structurales: octaédriques $Al(OH)_6$ et tétraédriques $SiO_4Al(OH)_6$. La structure cristalline des matériaux argileux est composée de deux feuilles de silice tétraédriques prises en sandwich d'une feuille d'alumine octaédrique centrale (T- O-T)[13]. En raison d'une substitution isomorphe dans les couches (par exemple, Al^{3+} pour Si_4^+ dans la feuille tétraédrique et Fe^{2+} ou Mg^{2+} pour Al^{3+} dans le feuillet octaédrique), les couches d'argile ont une charge cristalline négative qui est équilibrée par des cations échangeables tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} liées par des forces ion-dipôles. Leurs propriétés physiques et chimiques (gonflement capacité, plasticité, capacité d'échange de cations, etc.) varient généralement en raison des différences substitutions de la structure et de la nature de la smectite de cations échangeables présents, et aussi en raison de type et quantité d'impuretés présentes.

Selon la structure de feuille argileuse, on distingue [13]:

- Les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique+1 couche octaédrique)
- Les argiles 2/1 (2 tétra. pour 1 octaédrique)

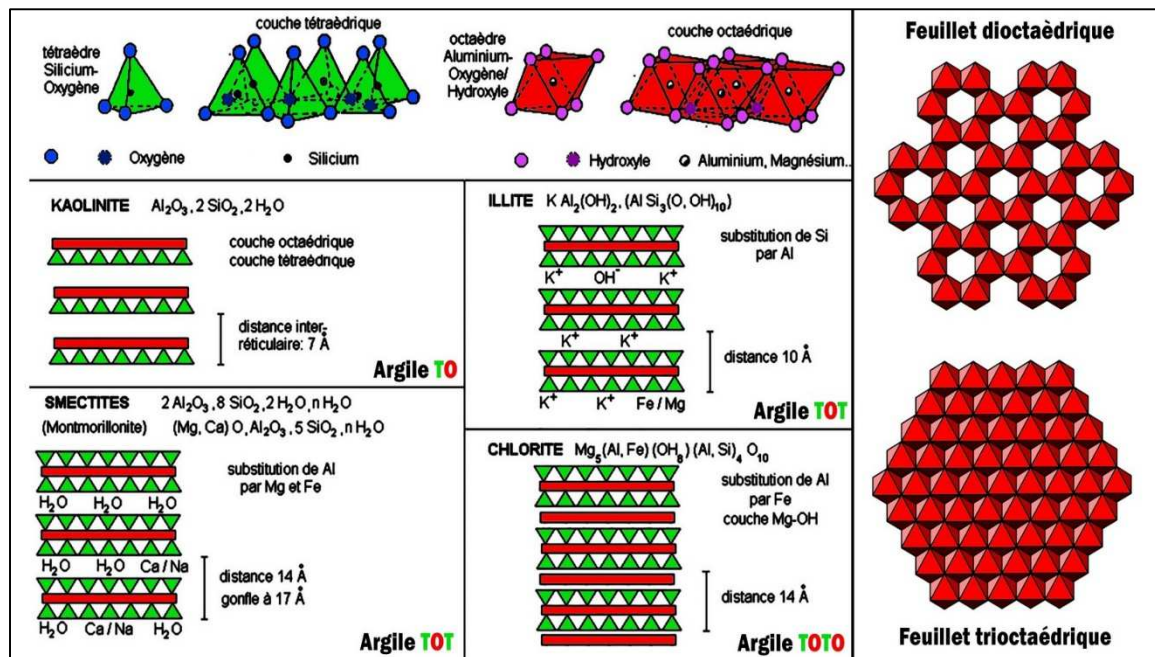


Figure I.2: structure des minéraux argileux [13].

Tableau I.3: Classement des groupements minéraux de l'argile [14]

Groupe minéraux (1/1, d = 7 Å).	Association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique T: O ou de type 1: 1, son épaisseur est d'environ 7 Å.
Groupe minéraux (2/1, d = 10Å)	Association d'une couche octaèdre et deux couche tétraèdre, Mais il peut y avoir des substitutions de T: O: T ou de type 2: 1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
Groupe minéraux (2/1/1, d = 14 Å)	Association alternative de feuillets T: O: T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å

Tableau I.4: La classification des phyllosilicates [15].

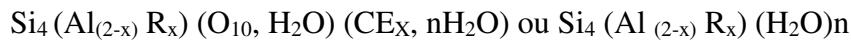
Type	Groupe	Sous groupe	Espèces	Formules
1 : 1	Kaolinites	Kaolinites	Dichite, nacrite Kaolinite métahalloysite halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $4H_2O$
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Smectites	Smectites Diocœdriques	montmorillonite	$(Al_1, 67Mg_0, 33)Si_4O_{10}(OH)_2$
	Smectites trioœdriques	saponite	$Mg_3(Si_3, 67Al_0, 33)O_{10}(OH)_2$	
2 : 1	Vermiculites	vermiculite dioœdrique	vermiculite dioœdrique	$(Al, Fe...)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Micas Diocœdrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		Micas Triocœdrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2 : 1 : 1	Chlorite	Chlorite trioœdrique	Espèces différentes	$(Mg, Fe...)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

2- La Bentonite :

La bentonite est une argile générée fréquemment par l'altération des roches volcaniques cendres, constituées principalement de minéraux de smectite, principalement de la

montmorillonite (MMT) (75 à 80% par masse) et d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) et quelque impureté sous forme de gypses, de carbonates, etc....[13].

Formule brute est suivante :



Avec : - R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni et CE_x : Cations échangeables dans l'espace inter-foliaire.

En Algérie, les gisements de bentonite se trouvent généralement dans l'oranie (ouest algérien) en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara).

3- Application de la bentonite :

L'utilisation des bentonites offre un large champ d'applications scientifiques et industrielles. Une des applications les plus importantes est la décoloration des huiles.

La bentonite activée consiste à éliminer les matières colorantes, elle absorbe aussi une quantité considérable d'ingrédients qui interfèrent les étapes successivement de raffinage de phospholipides, des traces de métal et de savons. La décoloration qui consiste à décomposer les hydroperoxydes présents dans l'huile augmente sa durée de conservation et améliore la qualité du produit [16].

4- La capacité d'échange cationique :

Les minéraux argileux du sol ont tendance à être chargés négativement, attirant ainsi les ions chargés positivement (cations) sur leurs surfaces par des forces électrostatiques. Par conséquent, les cations restent dans la zone racinaire du sol et ne sont pas facilement perdus par lessivage. Les cations adsorbés peuvent facilement s'échanger avec d'autres cations dans le sol solution, d'où le terme "échange de cations". La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure des charges négatives totales dans les minéraux argileux qui adsorbent les cations nutritifs comme le calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}) et potassium (K^+), elle se mesure en milliéquivalents par gramme ou par 100 gramme [17]. Deux types de CEC existent, dont une se trouve sur l'intercouche et l'autre sur le bord des minéraux argileux. La partie intérieure contient une charge négative nette car elle provient de substitutions octaédrique/ tétraédrique. Cette partie est constante car elle est indépendante de la valeur du pH. Par contre, Les résultats CEC du bord dépendent fortement du pH. Dans la gamme de pH acide, les bords sont chargés positivement et donc ne contribuent pas à la CEC mesurée alors que dans la gamme de pH basique, les bords sont chargés négativement est contribuent à la CEC [17].

Plusieurs méthodes ont été développées pour mesurer CEC et diffèrent par le réactif utilisé. Les méthodes de détermination de la CEC consistent à la saturation complète du sol par une solution mono-ionique. En général, une quantité fixe de sol est introduite dans une solution

contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangée entre l'argile et la solution. D'habitude cette méthode se réalise avec le réactif non tamponné appelé le chlorure d'hexa-amine-cobalt(III) $[(\text{CoNH}_3)_6] \text{Cl}_3$ car il contient un pH similaire à celui du sol[18]. La concentration de C_0 qui reste dans la solution définit la capacité d'échange cationique dépendant de l'argile étudié. L'équation de CEC basée sur la mesure de l'absorbance à 472 nm de la Solution de chlorure d'hexa-amine-cobalt(III) avant et après échange est définie comme suite :

$$\text{CEC} = \frac{A_{\text{initiale}} - A_{\text{finale}}}{A_{\text{initiale}}} \cdot 50 \cdot \frac{V}{m} \cdot 100$$

Où A_{initiale} (0,05 N) et A_{finale} correspondent respectivement aux absorbances à 472 nm de solution de chlorure d'hexaammincobalt(III) et de surnageant d'échantillon.

V: volume en L de solution de chlorure d'hexaammincobalt(III) ajouté à l'échantillon de sol
m : masse sèche du sol utilisée.

B- L'oxyde de graphène (OG) :

1- Graphène :

Le graphène qui consiste en un feuillet bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone sp^2 disposés en une structure hexagonale en nid d'abeilles avec une qualité cristalline et électronique exceptionnellement élevée, est un nouveau matériau. Il a vite émergé comme une étoile montante rapidement dans le domaine de la science des matériaux depuis sa découverte en 2004.

Il est connu comme le bloc de construction du graphite depuis plus de 60ans, grâce à ses feuillets empilés les uns des autres et séparés par une distance de $3,4 \text{ \AA}$ [19].

2- Synthèse de graphène:

La recherche actuelle a développé plusieurs méthodes pour la production du graphène soit sous forme de feuillet individuel supporté par un substrat soit sous forme des nanofeuillets de graphène en grande quantité (poudre de graphène). C'est cette dernière voie qui est souhaitable pour les applications dans le domaine de nanocomposites.

a- Technique de dépôt de vapeur chimique (CVD) :

L'une des techniques de processus « Bottom-Up », permet l'obtention des feuillets de graphène de faibles quantités mais avec une large taille latérale et sans défauts structurales. Elle est une source intéressante pour la production de graphène pour les études fondamentales et pour les applications électroniques mais elle n'est pas souhaitable pour la production des

nanofeuillets (poudre de graphène) à cause de son faible rendement. Cette technique permet de synthétiser le graphène sur un substrat de cuivre. Une source d'hydrocarbure volatilité comme le méthane (CH_4) ou des alcools aliphatiques de type éthanol, méthanol et isopropanol est chauffée sous vide dans un système à vide sophistiqué. En présence de cuivre, la source de carbone est atomisée et une monocouche de graphène est obtenue sur la surface du catalyseur avec haute pureté [20]

b- Exfoliation du graphite :

Une autre des technique de processus « Top-Down », contrairement à la technique précédente donne une production d'une large quantité des nanofeuillets nécessaires pour la fabrication des nanocomposites polymères [21]. L'oxyde de graphène qui est le matériel de départ est considéré comme un précurseur clé de la synthèse du graphène par une réduction chimique ou thermique.

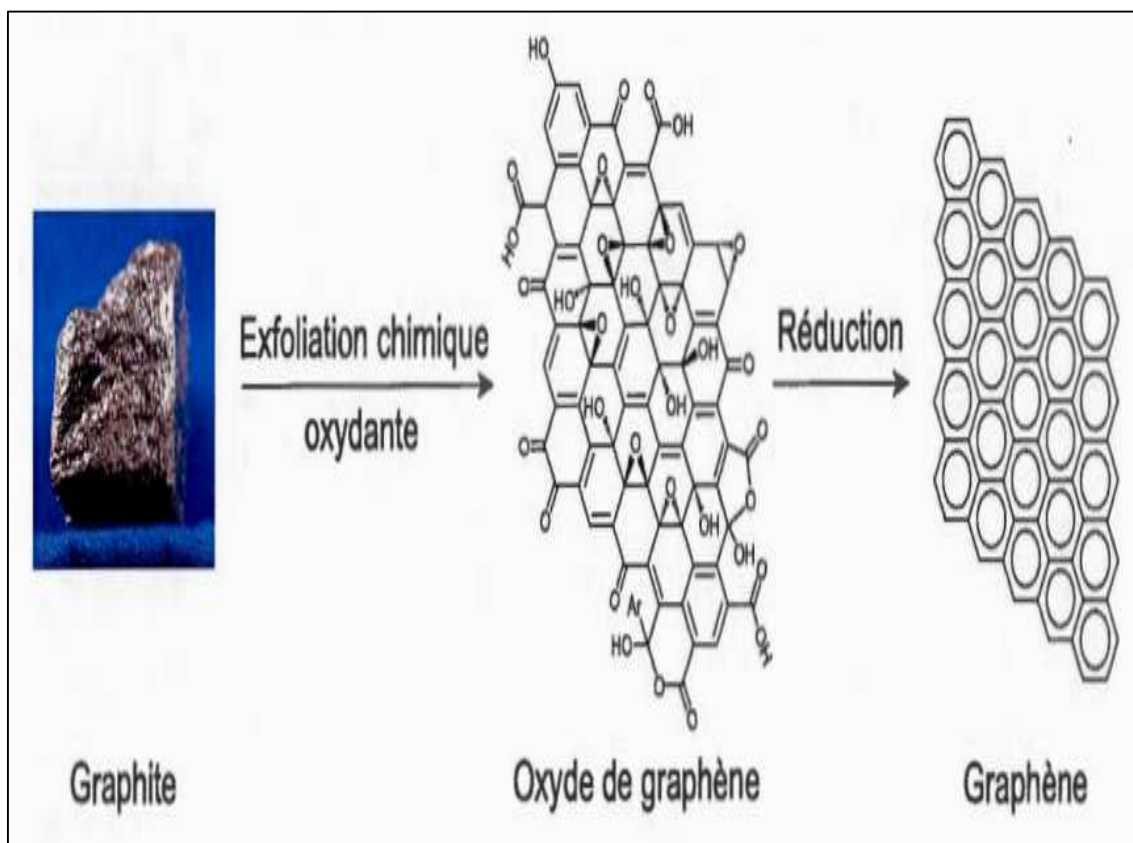


Figure I.3: Synthèse du graphène par l'exfoliation de graphite [21].

3- L'Oxyde de graphène (OG) :

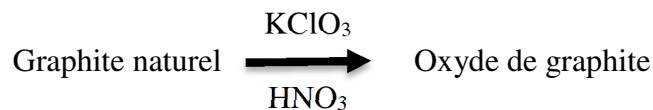
L'OG est de caractère amorphe, fortement hygroscopique piège une fraction résiduelle d'eau dans sa structure et a une composition atomique non stœchiométrique ce qui cause une grande difficulté à connaître sa structure finale avec précision.

L'OG qui se compose d'une seule couche d'oxyde de graphite contient des groupes époxy et hydroxyl sur le plan basal, avec de plus petites quantités de carboxyle, de carbonyle, de phénol, de lactone et de quinone au niveau des plaques.

La synthèse de l'OG s'est développée depuis 1859 par plusieurs chercheurs afin d'arriver à un produit souhaitable, son parcours de production est passé par les étapes suivantes :

Benjamin Brodie (1859)

Le chimiste anglais a réalisé une oxydation de graphite par un mélange de chlorate de potassium (KClO_3) et de l'acide nitrique fumant (HNO_3)



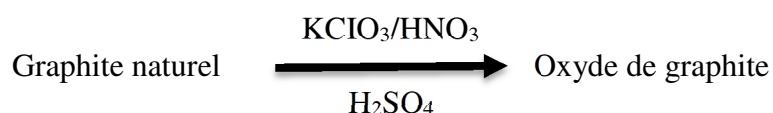
Après cette synthèse, Brodie a réalisé par analyse le produit final contenant de carbone, d'oxygène et d'hydrogène qui donne une formule moléculaire suggérée $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.8}\text{O}_1$.

Brodie a référencié son matériel sous le terme "acide graphique" car il forme des flocculants au milieu acide tandis qu'il est soluble dans l'eau neutre ou basique [21-22].

L. Staudenmaier (1898)

40 ans après la découverte de Brodie, le chimiste allemand Staudenmaier a essayé d'évaluer la synthèse de production d'OG de Brodie

Afin de rendre la synthèse moins dangereuse et éviter les risques exothermiques de la réaction, Staudenmaier a ajouté le chlorate de potassium par petites doses tout au long de la réaction et a additionné l'acide sulfurique pour garder l'acidité du milieu.

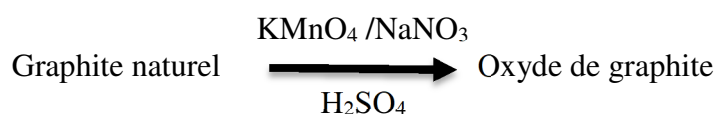


L'oxyde de graphite obtenu après cette modification est très similaire à celui de Brodie. Brodie et de Staudenmaier ont utilisé les plus forts réactifs oxydants connus à l'époque chlorate de potassium KClO_3 et l'acide nitrique HNO_3 . L'acide nitrique réagit fortement avec les

molécules aromatiques en incluant les nanotubes de carbone et libère le gaz NO_2 et/ou N_2O_4 . Le chlorate de potassium est utilisé comme espèce active et réagit comme source in-situ d'oxygène moléculaire[23].

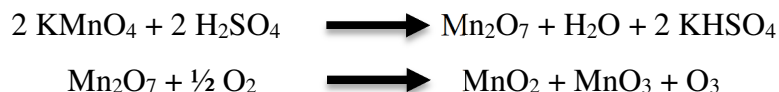
Hummers et Offeman (Hummers, 1958)

Les chimistes Hummers et Offeman (Hummers, 1958) ont développé un processus alternatif de l'oxydation du graphite nature afin d'éviter les dégagements gazeux et toxiques du (NO_2) et/ou (N_2O_2) en utilisant un excès de permanganate de potassium, d'acide sulfurique et d'une petite quantité de nitrate de sodium pour générer l'acide nitrique de façon in situ.



Dans cette synthèse, l'agent oxydant permanganate de potassium KMnO_4 réagit avec l'acide sulfurique H_2SO_4 et forme une huile foncée de l'heptoxyde de dimanganèse (Mn_2O_7) [24].

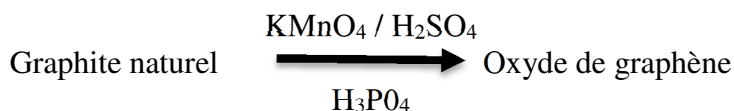
Mn_2O_7 est un explosif qui risque de se détoner à des températures supérieures à 55°C et aussi son contact avec l'oxygène en présence d'humidité et de rayons ultraviolets (UV), produit l'oxyde de manganèse (MnO_2 et MnO_3) et libère de l'ozone en donnant une forte odeur lors de la réaction.



Les travaux des chimistes Tromel et Russ (Tromel, 1987) ont démontré que cette substance Mn_2O_7 oxyde sélectivement les doubles liaisons aliphatiques et donne des information sur le mécanisme d'oxydation réalisé et sur la nature des doubles liaisons retrouvées dans la structure d'OG [25].

Marcano (2010)

Pour effectuer l'oxydation de graphite, ce chercheur a remplacé nitrate de sodium ou de potassium par l'acide phosphorique. Ce dernier, permet de favoriser l'exfoliation chimique oxydante du graphite en présence d'un agent oxydant fort comme le permanganate de potassium et d'acide sulfurique et permet aussi de contrôler le niveau d'oxydation de l'OG en faisant varier l'excès de KMnO_4 et la durée de la réaction [26].



Les différentes structures du graphite, du graphène, d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit sont montrées dans la Figure I.4.

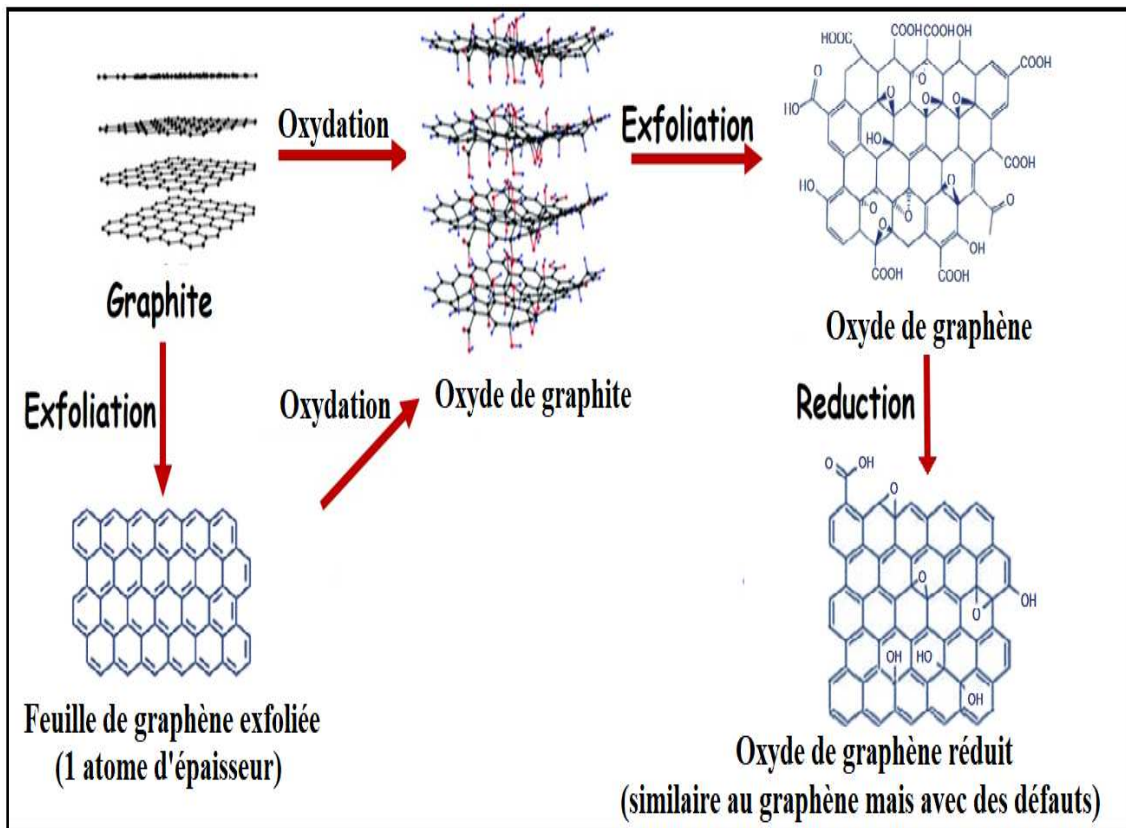


Figure I.4: Structure du graphite, du graphène, d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit [27].

a- Propriétés d'oxyde graphène :

L'oxyde de graphène a bouleversé la science dès sa découverte et il s'est développé rapidement dans le domaine des matériaux grâce à ces propriétés spécifique et polyvalente [18,27,28].

L'oxyde de graphène est considéré comme un matériau prometteur pour les utilisations biomédicales en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques telles que la surface spécifique, l'abondance d'oxygène, l'imperméabilité au gaz.

Il contient aussi des groupes fonctionnels, des interactions électrostatiques et hydrophobes avec des médicaments, des propriétés électriques et optiques, une bonne biocompatibilité, une rigidité mécanique et une stabilité thermique. Bien que plusieurs insuffisances restent à résoudre, les applications biologiques des dérivés du graphène ont un potentiel important. Ces propriétés remarquables de graphène permettent d'améliorer les propriétés physico-chimiques de polymères dans le domaine de nanocomposites. Le Tableau I.5 montre quelques propriétés de l'oxyde de graphène.

Tableau I.5: Propriétés d'oxyde de graphène

Propriétés	Valeur
Une conductivité thermique	5000 W/ (m.K)
Une conductivité électrique	6000 S/cm
La surface spécifique	2600 m ² /g
Résistance mécanique	130 GPa
Module de Young	1 TPa

b- Applications d'oxyde de graphène :

L'oxyde de graphène possède des propriétés catalytiques, mécaniques, électroniques, thermiques, biologiques et optiques spécifiques, qui lui permettent d'être utilisé dans une partie des variété d'applications suivantes [27,28]:

- L'OG présente un mécanisme de fluorescence induit par multi-photons lorsqu'il est soumis à un laser pulsé femtoseconde et il joue un rôle majeur dans les sciences analytiques et biomédicales en l'utilisant avec des nanoparticules métalliques comme milieu d'adsorption de l'ADN.
- L'OG pur est également utilisé comme catalyseur de transformation des aliments. Il peut également servir de capteur d'analyse de la qualité / sécurité des aliments.
- Les nanoparticules d'OG fonctionnalisées peuvent être employées dans l'administration de médicaments antitumoraux pour les cellules cancéreuses, dans le domaine biomédical pour la libération contrôlée de médicaments, le pansement, le marquage moléculaire, les biomarqueurs et le traitement hyperthermique.
- Les nano composites à base d'OG fournissent également des écrans solaires antibactériens, antifongiques et anti-UV, et sont utilisés dans les plastiques renforcés, les revêtements pare-gaz, les revêtements résistants à l'usure, les surfaces de bâtiment autonettoyantes et les revêtements anti-salissures.
- Les nano composites basés sur l'OG dans les industries jouent le rôle de liquide super-conducteur thermique, de dispositifs d'affichage, de céramiques super plastiques, de motifs à l'échelle nanométrique des circuits électroniques.
- Les nanocomposites basés sur l'OG dans l'industrie électronique jouent un rôle important dans les ordinateurs quantiques, les lasers quantiques, le stockage de données haute densité, les ferro-fluides, et les aimants hautes puissances.

- Les nanocomposites à base d'OG servent à traiter des eaux usées en jouant le rôle de capteurs de surveillance de la pollution, de piègeurs de polluants et de catalyseurs automobiles.
- Les matériaux d'énergie renouvelable à base d'OG sont utilisés dans les catalyseurs de piles à combustible comme additifs de carburant, photocatalyseurs de production d'hydrogène, cellules solaires à colorant sensible, matériaux de stockage d'hydrogène et électrodes de batterie lithium-ion.

C- Les biopolymères :

1- Les polysaccharides :

a- Les Alginate :

Les alginates étaient découvertes en 1883 par le chimiste anglais E. C. Stanford en donnant le nom d'algine à une substance extraite des algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria* [28-30].

Les alginates sont des polysaccharides linéaires et de structure hétérogène anioniques, constitués de deux acides monosaccharidiques dérivant du mannose: l'acide β -D-mannuronique (MAN A) et son épimère l'acide α -L-guluronique (Gul A) liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4) en libérant une molécule d'eau H₂O et en formant un pont d'hydrogène[30].

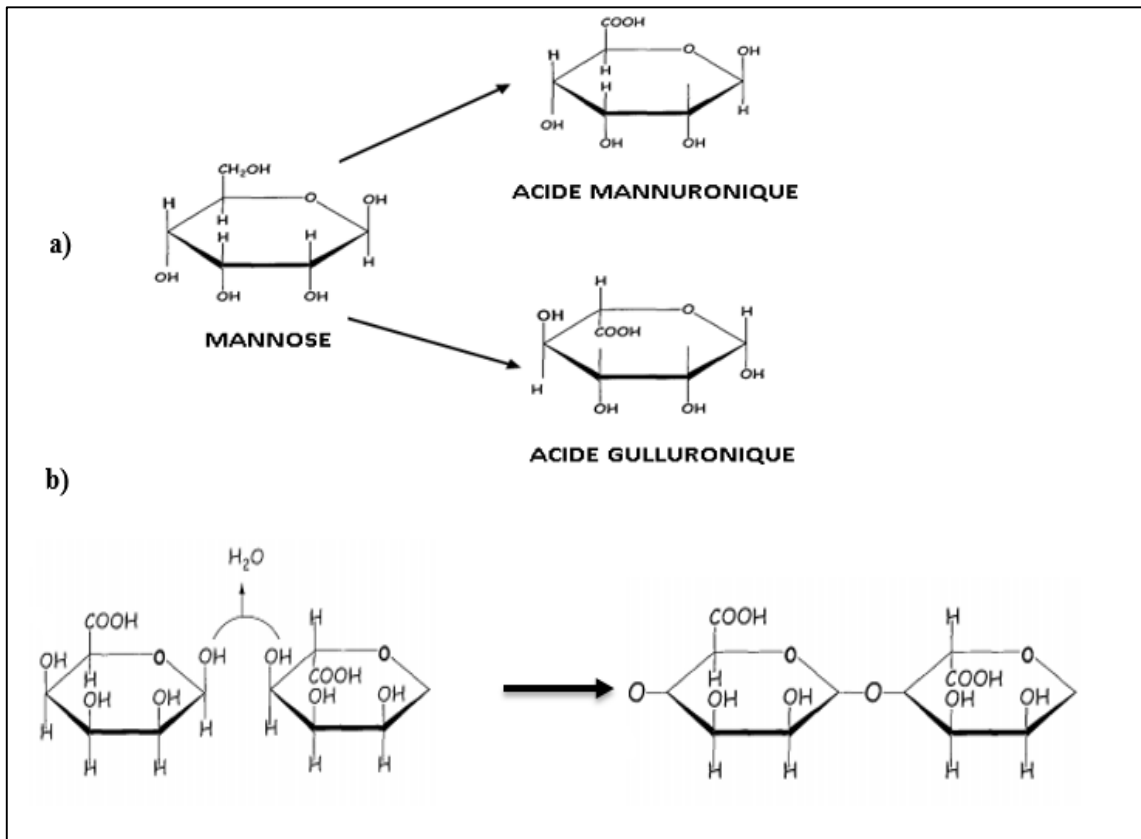


Figure I.5 : a) Les monomères constituant d'alginate ; b) Formation d'alginate par l'association des monomères [30]

L'acide alginique est une association des fragments riches en acide mannuronique dite bloc M et un autre riche en acide guluronique dite bloc G (Figure I.5).

*fragments homogènes de bloc M (-M-M-M-M-) : sont durs et difficiles à dépolymériser.

*fragments homogènes de bloc G (-G-G-G- G-) : sont durs

*fragments mixtes (M-G-M-G-) : sont des zones fragiles et cassables

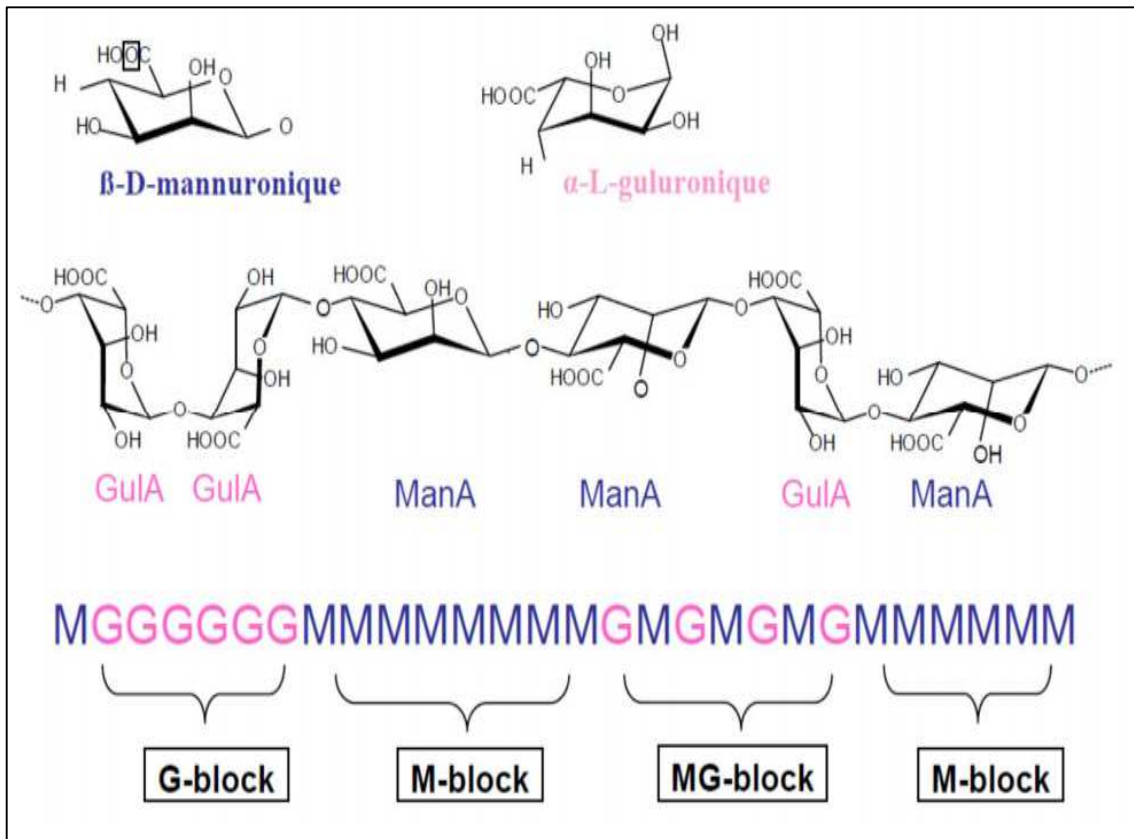


Figure I.6: Exemple d'association des fragments riches en bloc M et un autre riche en bloc G [31].

a-1- L'extraction d'alginate:

L'extraction d'alginate se fait en plusieurs étapes en lavant les algues d'abord à l'eau pour retirer les impuretés, les sécher et les broyer en poudre en suite. Le solide obtenu est émergé dans une solution acide pour dissoudre tous les sucres ensuite dans une solution basique de NaHCO_3 pour hydrolysées les protéines et enfin la solution obtenue est précipitée dans l'éthanol afin d'obtenir une espèce gélatineux blanchâtre. Ce dernier est identifié comme un acide alginique en 1901 car il libère des ions H^+ et en 1930 la structure de cette espèce est proposée pour la première fois par Nelson [32].

a-2- Propriétés d'alginate:

L'acide alginique est une poudre blanche pure inodore et sans saveur, il diffuse la lumière d'un angle -139° . Ses propriétés structurales et qualitatives dépendent essentiellement du rapport (bloc M / bloc G)[31].

Il est insoluble dans l'eau dans son état pur mais quand il est associé avec des sels tels que sodium, fer, lithium, ammonium et d'autres métaux alcalins il se dissout facilement et donne des solutions visqueuses. Sa constante de dissociation est $\text{pK}_d=2.10^{-4}$

L'alginate de sodium est très stable, il peut être stocké plusieurs années dans un endroit sombre et frais sans changer ni de structure ni de poids, par contre l'acide alginique se décompose dans des intervalles de temps limité à cause de la dégradation intramoléculaire [33].

a-3- Application d'alginate:

Plusieurs secteurs pharmaceutiques, agroalimentaires, textiles et techniques ont investi sur l'utilisation de l'alginate et ses dérivés grâce à ses propriétés uniques, intéressantes et variables. Il est un produit stabilisant utilisé pour conserver les aliments comme la viande les pâtes et les fruits ...[33] Il agit comme un agent épaississant des pâtes et donne un étalement homogène, facile et net aux couleurs. L'alginate a prouvé son efficacité dans le domaine médical et cosmétique depuis la découverte des algues, il participe à la fabrication des crèmes de brûlure, de savons, du shampoing et des additifs dentairesAutres caractères de souplesse, de moulage et de gélification ont donné à l'alginate des applications multiples et vastes [31].

b- Le Chitosane:

b-1- La chitine:

La chitine est un polysaccharide naturel, découverte en 1811 par le Professeur français Henri Braconnot. Son identification provient du mot grec 'kitos' qui signifie l'enveloppe. Elle contribue à la composition des couches externes des coquilles des mollusques, des cuticules de tous les arthropodes, dans la carapace des crustacés dans le règne animal, ou bien dans les parois des champignons et de certaines algues vertes dans le règne végétal, elle peut se trouver aussi dans certaines bactéries ou levures [34]. Sa présence dans la cellule contribue à la maintenance de la rigidité et de la pression osmotique

La chitine forme un complexe avec les protéines et les minéraux dans les exosquelettes donc son extraction se repose sur plusieurs phases. La première phase est la déminéralisation est une étape de traitement qui consiste à éliminer la matière minérale liée à la chitine par une hydrolyse acide utilisant en générale HCl 10% sous agitation à une température ambiante. La deuxième phase est la déprotéinisation consiste à éliminer les protéines liées à la chitine par hydrolyse basique en utilisant une solution aqueuse diluée de NaOH à une température assez élevée (entre 65 °C et 100 °C) et la dernière phase est la décoloration ou blanchiment consiste à éliminer les pigments liés à la chitine par un traitement avec des agents oxydants tels que l' H_2O_2 ou le NaClO [35].

b-2- Chitosane:

L'amélioration de la solubilité de la chitine a été développée après plusieurs études par les chercheurs dont le professeur C. Rouget a proposé en 1859 un traitement alcalin [36]. Cette modification a permis de solubiliser cette substance dans l'acide et en 1894 le chercheur Hoppe-Seyler a nommé cette substance le chitosane [37].

Chitosane est un aminopolysaccharide linéaire, chargé positivement contrairement à autres polysaccharides chargés négativement, et constitue l'enchaînement d'unités monomériques N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine liées en β , (1 \rightarrow 4). La production de chitosane est basée essentiellement sur la N- désacétylation partielle de la chitine qui consiste à remplacer les groupes acétyles présents dans la chitine par des groupes amines par une simple hydrolyse. Par conséquent, le chitosane est défini par son degré de désacétylation (DD) qui représente le rapport d'unités amine-D-glucosamine par le nombre total d'unités glycosidiques [36].

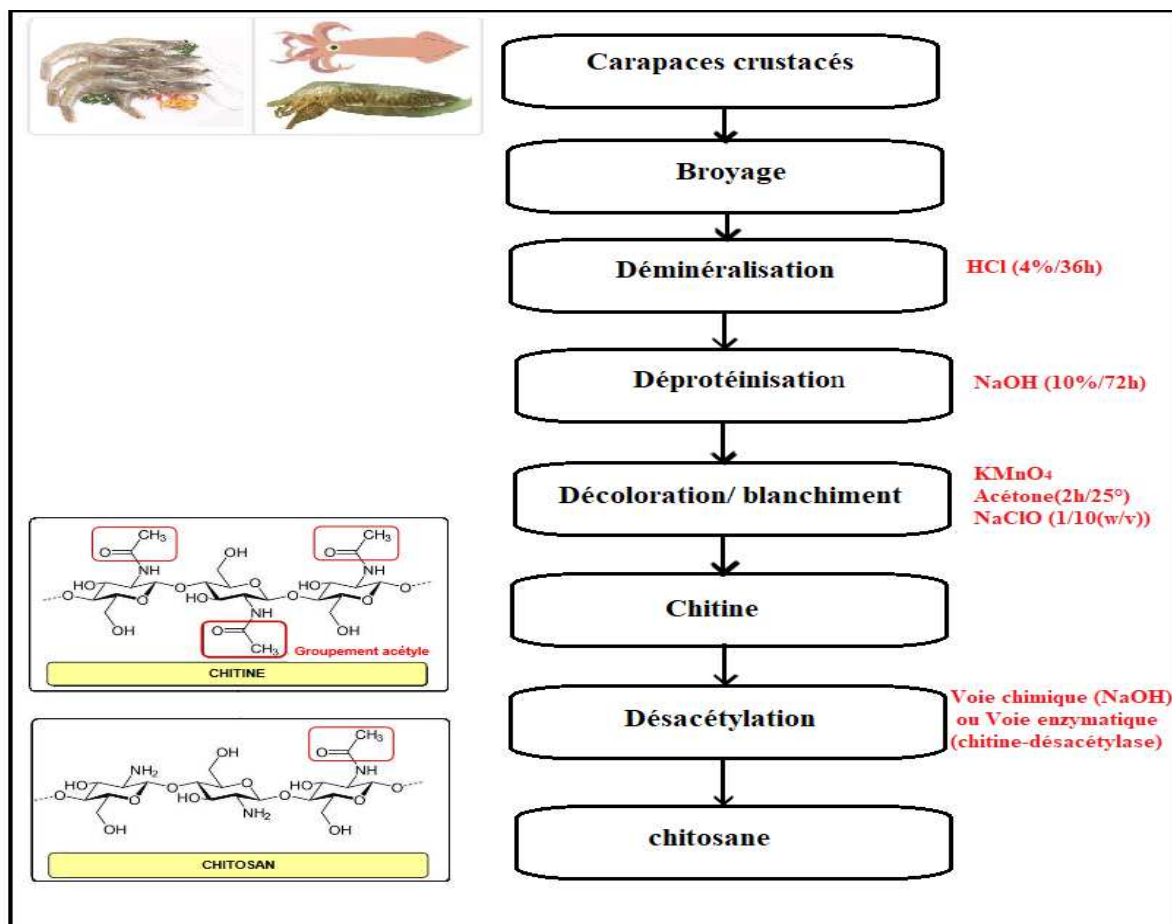


Figure I.7 : Procédés pour l'obtention de la chitine et du chitosane[36]

b-3- Propriétés de chitosane:

Chitosane à un degré de désacétylation supérieur à 70% et un degré d'acétylation inférieur à 30%. Ces paramètres structuraux influent sur les propriétés physico-chimiques de chitosane notamment la solubilité en milieux aqueux, la viscosité, la charge globale et son comportement avec les métaux, les sels, les molécules organiques et la flexibilité ou bien la réactivité des chaînes polymériques[38]. On relève certains paramètres suivants :

- La désacétylation influe sur les propriétés biologiques telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité et l'activité antibactérienne ... et même sur les propriétés mécaniques comme le caractère filmogène [38].
- La masse molaire influe sur le caractère filmogène et sur les paramètres physicochimiques de chitosane principalement la solubilité et la viscosité. Plus la masse molaire est grande plus la viscosité augmente et la solubilité diminue. En effet, les applications du chitosane dépendent fortement de sa masse [39].
- La cristallinité influe sur les propriétés de gonflement et d'accessibilité. Le chitosane est un polymère semi-cristallin, sa zone cristalline dépend du degré de la désacétylation (DD). On distingue deux types de chitosane: le premier de faible DD se trouve sous forme de sel et le deuxième de fort DD est plus désordonné que le premier [38].
- La solubilité de chitosane est constatée dans les acides dilués comme l'acide acétique, nitrique et chlorhydrique.
- La charge globale du chitosane qui dépend essentiellement du pH du milieu se comporte comme un polyélectrolyte cationique à pH inférieur à 6.5 et se précipite à pH supérieur à 6.5 car ces charges se neutralisent [40].
- Le chitosane considéré comme un matériau stable, flexible, non poreux, possède des propriétés d'intégration facile avec d'autres substances. Il est hydrophile, fragile, dégradé en solution et contient un degré de réactivité élevé.

b-4- Modification de chitosane

Plusieurs modifications ont été exercées sur le chitosane dans le but d'améliorer l'activité biologique, les propriétés mécaniques et les caractères physico-chimiques de chitosane.

Le chitosane peut être modifié par acylation, carboxylation et éthérisation pour produire une série de dérivés de chitosane aux propriétés différentes et pour étendre d'autres applications

dans divers domaines car l'unité de base du chitosane est la glucosamine qui contient beaucoup de groupes amino et hydroxyle actifs.

Les dérivés de chitosane modifiés ont attiré de plus en plus d'attentions car ils sont supérieurs au chitosane non modifié dans les aspects chimiques, biologiques et fonctionnels tels que la solubilité et la gélification. La Figure I.8 suivante présente quelques greffages et modifications du chitosane pendant ces dernières années [41].

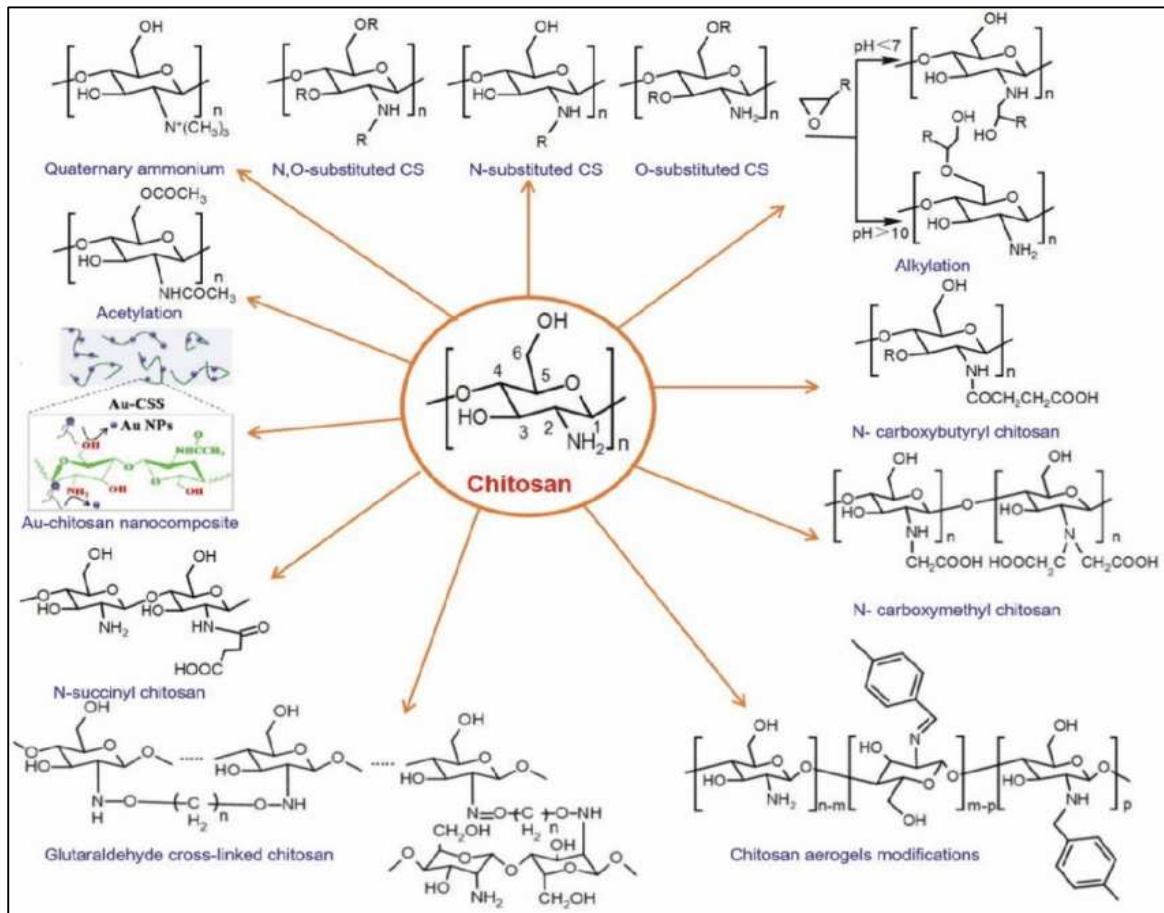


Figure I.8 : Exemples de greffages et modifications du chitosane [41].

b-5- Applications de chitosane

Les différentes propriétés étudiées précédentes ont fait du chitosane un matériau de valeur inclus dans plusieurs secteurs. Parmi les applications les plus connues sont citées ci-après :

- L'influence du pH du milieu au chitosane provoque des applications différentes en se comportant comme un coagulant et flocculant dans milieux acides grâce à ses charges positives et étant un agent complexant dans les milieux de pH élevés dû au doublet libre d'azote.

- La non toxicité, la biodégradabilité, la biocompatibilité et l'activité inhibitrice du chitosane lui ont permis d'être utilisé comme un emballage alimentaire et un film comestible. Il a été prouvé que le chitosane inhibe la croissance, l'activité bactériostatiques et fongistatiques et aussi augmente la durée de conservation de certains produits.
- Les propriétés de gonflement du chitosane ont été investi à la libération du médicament et l'encapsulation avec d'autres substances (protéines, enzymes.). Les chercheurs ont trouvé que le chitosane améliore le transport de produits actifs à travers les membranes cellulaires à des conditions bien précises [42].

2- Les poly-protéines :

a- Collagènes

Les collagènes appartenant à une grande famille de protéines, présentent un « élément constitutif » dans les organismes vivants et constituent environ un tiers de toutes les protéines dans le corps des mammifères, y compris le corps humain. Ils sont de nature fibreuse et un composant majeur du tissu conjonctif servant à envelopper les muscles de l'os. En plus, ils agissent comme un échafaudage pour les cellules mais son accumulation diminue avec l'âge. Il existe au moins 16 types de collagène différents dans le corps humain. Les types I, II et III les plus répandus représentent environ 80 à 90% de tous les collagènes du corps. Généralement, le collagène de type I se compose de trois polypeptides chaînes en spirale, d'environ 300 nm de longueur et 1,5 nm de diamètre. La structure en triple hélice typique du collagène de type I est composée de deux chaînes α et β [43].

Dans les années 1950, les chercheurs Linus Pauling, Robert B. Corey et HR Branson ont déterminé que le collagène existe sous la forme d'une molécule étroitement enroulée sur elle-même formant une structure secondaire appelée hélice alpha [43]. Presque la moitié des acides aminés du collagène est la glycine et l'alanine. La petite taille de ces acides aminés provoque l'enroulement de la molécule de collagène de telle manière que les petits acides aminés sont au centre de la bobine et les plus volumineux, se trouvent à l'extérieur. Les groupes -NH- et C=O de glycine et d'alanine d'une bobine se lieront à des sites similaires sur les autres bobines. Les molécules se regroupent en unité de trois formant une bobine plus grande qui donne aux fibres de collagène leur force dans les tissus vivants. En chauffant le collagène dans l'eau, la structure est perdue. Il se sépare en un seul serpent in formant la gélatine. Au fur et à mesure que la solution refroidit, les chaînes de collagène tentent de reformer la structure en 3 bobines, comme une fermeture à glissière mal alignée et ne peuvent s'aligner que par sections. Les parties non

alignées des bobines s'alignent avec les parties des autres bobines par des liaisons d'hydrogènes comme l'illustre la Figure I.9 [43].

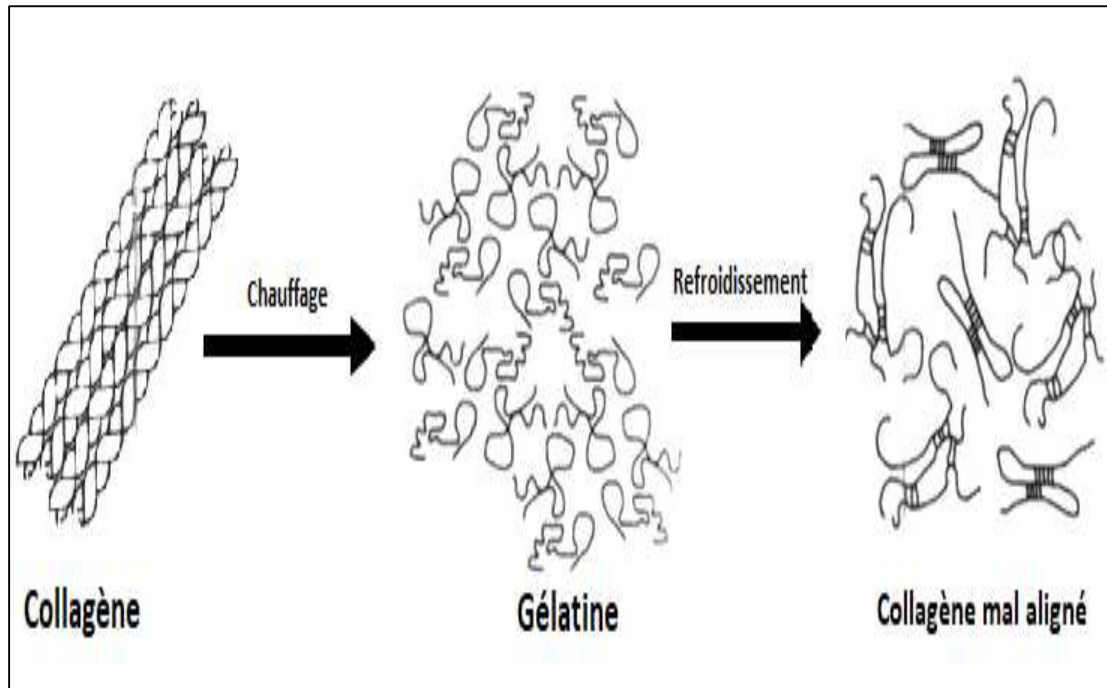


Figure I.9 : Synthèse de la gélatine à partir du collagène [43].

Les peptides de collagène sont consommés comme produit alimentaire pour fournir le collagène perdu du corps avec l'âge car il est un facteur important dans la construction de la croissance. En plus il est un produit chimique responsable des propriétés adhésives de la colle

b- Gélatine

La principale source de collagène pour la fabrication de la gélatine est la peau de porc. Les peaux, les os de bovins et récemment la gélatine de poisson et de volaille ont reçu une attention considérable. La procédure de fabrication comprend le nettoyage, le prétraitement, l'extraction de la gélatine, la filtration, la concentration / évaporation, la stérilisation et le séchage. Antérieur au prétraitement, les peaux de porcs et les peaux de bovins sont nettoyées avec de l'eau et les os sont écrasés et trempés dans de l'acide chlorhydrique à 4-7% (> 2 jours) pour éliminer les minéraux comme le carbonate de calcium. Ce qui donne un matériau osseux semblable à une éponge appelée ossein[44].

La matière première peut, avant l'extraction de la gélatine, être prétraitée par deux méthodes différentes (le procédé alcalin et le procédé acide). Le prétraitement appliqué dépend de la source de collagène, du nombre de réticulations covalentes, l'âge de l'animal ainsi que de

la qualité souhaitée de la gélatine finale. Les dérivés de gélatine de précurseurs traités à l'acide et l'alcalin sont respectivement appelées type A et type B :

Prétraitement alcalin pour la gélatine de type B

Le prétraitement alcalin plus intense et sévère est généralement appliqué pour les collagènes réticulés d'une manière plus covalente trouvés chez les animaux plus âgés. La matière première est émergée dans la solution d'hydroxyde de sodium 1% pendant quelques jours, ou solution insaturée de chaux (Ca(OH)_2 , pH environ 12,5) pendant 8-12 semaines à une température de 14 à 20 °C.

Le but principal du prétraitement alcalin est de briser les réticulations covalentes et d'éliminer d'autres protéines et glucides ainsi que d'autres impuretés solubles à pH élevé. Certaines liaisons peptidiques de la structure primaire peuvent également être rompues et entraînées une perte de collagène. Par contre, le prétraitement à la chaux est préférable car il donne un très bon rendement, en faisant plusieurs fois dissoudre tous les protéines non collagènes (albumine et globuline) et les substances non protéiques afin d'obtenir une gélatine de très haute pureté.

Le traitement alcalin est effectué dans des cuves ou des fosses avec ou sans agitation pour laver et neutraliser le matériau par un acide dilué (acide chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique) puis par l'eau pour éliminer l'excès d'acide. Le processus de lavage prend 5 à 48 h et nécessite une agitation en grandes quantités d'eau afin d'obtenir un matériau lavé à un pH de 5-8 et prêt pour l'extraction de la gélatine.

Prétraitement acide pour la gélatine de type A

Le prétraitement léger avec l'acide dilué est généralement utilisé pour les collagènes moins réticulés de manière covalente trouvés chez les jeunes animaux. Il est une alternative au prétraitement alcalin et offre l'avantage d'un temps de conditionnement très court par rapport au procédé à la chaux.

La matière première est trempée dans l'acide inorganique de 2 à 5% tel que l'acide sulfurique, chlorhydrique, phosphorique ou dans l'acide organique de 10-48 h à une température 15 à 20 °C. Une fois que la matière première est complètement acidifiée ou atteint un gonflement maximum sans solubilisation notable, le pH est ajusté à environ 4.

Le matériau prétraité est lavé dans l'eau froide pour éliminer les sels et l'excès d'acide. La gélatine est normalement extraite à un pH supérieur à 4 car la plupart des protéines non collagènes présentée dans ce matériau a des points isoélectriques dans la plage de pH 4-5 et est

donc les moins solubles lors de l'extraction [45]. La totalité des protéines étrangères sont complètement dissoutes pendant le chaulage. Environ 5% des substances non collagéniques non dissoutes restent comme sous-produits lorsque le traitement acide est utilisé. Donc, le processus de prétraitement à la chaux est préférable pour une gélatine de très haute pureté [45].

b-1- Extraction de la gélatine

Dans l'industrie typique, la gélatine est dissoute à différentes températures dans des conditions acides pour le type A ou neutres pour le type B. La première extraction est faite à température 50 °C suivie par des extractions à des températures plus élevées. La température est augmentée d'environ 10 °C pour chaque étape d'extraction successive jusqu'à environ 100 °C où chaque étape prend de 4-7 h. La vitesse d'extraction est en fonction à la température, au degré de conditionnement et à la nature de la matière première.

Le traitement thermique initial qui est supérieur à la température de dénaturation du collagène, déstabilise les liaisons hydrogène de la structure triple hélicoïdale dans des régions bien conditionnées des molécules de collagène, entraînant une conversion de collagène en gélatine soluble.

La première fraction de gélatine est donc simplement fondue par décomposition thermique des liaisons hydrogènes tandis que les extraits ultérieurs sont obtenus à la suite d'une dégradation supplémentaire du collagène résultant de l'augmentation de la température.

Le produit de gélatine final est un mélange de chaînes polypeptidiques avec différents poids moléculaires. Les réticulations covalentes des chaînes α peuvent survivre aux traitements de fabrication, fournissant des fractions de chaînes β égales à deux chaînes α liées de manière covalente, des chaînes γ égales à trois chaînes α liées de manière covalente et des composants avec des poids moléculaires plus élevés à plus de trois chaînes α liées de manière covalente (Figure I.10). Cependant, les liaisons peptidiques dans la structure primaire peuvent également être rompues pendant le prétraitement et l'extraction fournissant des sous-unités des chaînes α .

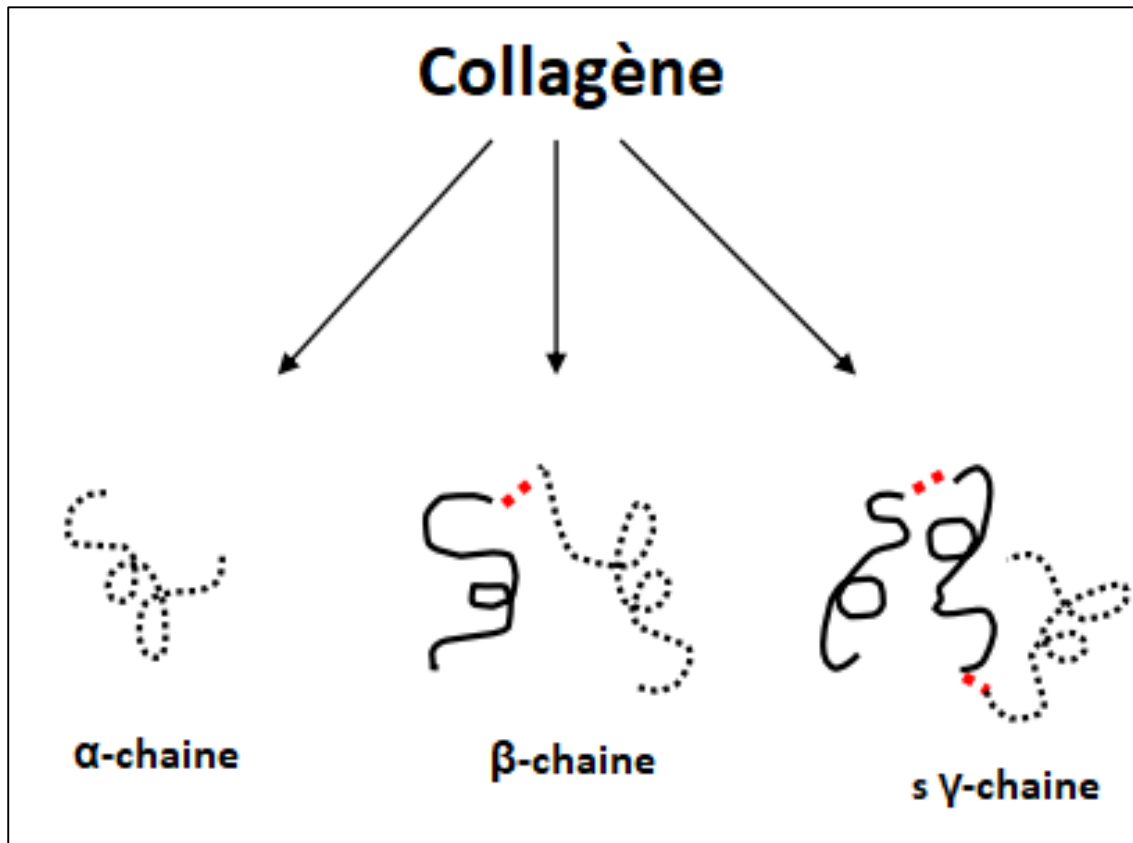


Figure I.10: mélange de chaînes α , β , γ extrait de collagène[42].

Finalement, la solution de gélatine obtenue est filtrée pour se débarrasser des impuretés des graisses puis suivie d'une étape de concentration et de séchage pour pouvoir conserver la gélatine.

b-2- Propriétés de la gélatine

La gélatine est une protéine naturelle pure sous forme de poudre ou de granulés, translucide, incolore, sans saveur et hétérogène, elle se compose d'une large gamme d'espèces moléculaires.

La gélatine est une macromolécule aux nombreuses propriétés importantes qui dépendent essentiellement de type de gélatine et du procédé d'extraction. Les plus importantes sont sa résistance au gel, à la température de prise et de fusion et à la viscosité. En outre, la formation et la stabilisation des mousses et des émulsions grâce à les sites d'acide aminé chargé de la gélatine lui donnent des propriétés hydrophile/hydrophobe, ainsi que son pH et son point isoélectrique, ont une valeur considérable[46]. La gélatine est capable de former des solutions claires et transparentes qui se gélifient après refroidissement et fondent à nouveau lorsqu'elles sont réchauffées a des températures supérieures à 40 °C. Elle a un effet gélifiant réversible qui

peut passer de l'état désordonné (pelote statistique) à l'état ordonné (hélice gauche). La gélatine se gonfle, augmente la viscosité, forme des films sur les surfaces, absorbe de grandes quantités d'eau et rend les espèces épaisses[46].

b-3- Application de la gélatine

La gélatine ayant des propriétés fonctionnelles uniques, est largement utilisée dans les industries alimentaire, pharmaceutique, cosmétique et photographique citées ci-après (Figure I.11).

- Pour l'industrie alimentaire, la gélatine comestible qui contient 18 types d'acides aminés pour des besoins humains, a de nombreuses caractéristiques incomparables telles que la qualité à fouetter, la stabilité et la compatibilité. Elle est utilisée pour assurer la gélification, la texturation et l'émulsification pour la boulangerie, les produits laitiers, les boissons, la confiserie et elle est largement appliquée dans la production de bonbons, la crème glacée et toutes sortes de produits laitiers[45].

- Pour la gélatine industrielle, fabriquée à partir de peau ou d'os d'animaux, elle peut être largement utilisée pour plusieurs applications énumérées comme suit: papier de verre, toile émeri, correspondance du bois, agent adhésif, galvanoplastie, textile, meubles, fabrication de papier, artisanat en bois, plaque signalétique, impression et teinture, cuir, métal en fonte, etc... [47].

- Pour la gélatine médicale, concernant le secteur pharmaceutique, la gélatine a de nombreuses caractéristiques, telles que l'adhésivité, la dissolubilité, la pureté, etc. Elle est utilisée comme un produit de protection de contrôle et de conservation des tensions actifs pour les gélules dures et molles, les expansifs de plasma, les pommades, les pansements, les émulsions et le revêtement [48].

- Pour l'industrie photographique, la gélatine a été appliquée sous forme de couches de revêtement, de couches d'émulsion et de couches non ondulées sur des matériaux photographiques.



Figure I.11: Applications de la gélatine [45].

3- Type d'association bentonite / polymères

Les nano-composites sont constitués d'une dispersion de plaquettes ou lamelles argileuses dans une matrice polymère. Les dimensions des feuillets individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur et de plusieurs dizaines de nm en longueur et largeur, ce qui leur confère une surface spécifique très élevée (de 100 à 1000 m²/g), et un très fort facteur de forme (longueur/épaisseur > 100). Les structures morphologiques des bio-nanocomposites polymère/bentonite reposent sur les conditions de traitement et les méthodologies de synthèse des matériaux. Les chercheurs Alexandre [49] ont indiqué trois catégories de structure de nano-composite polymère/bentonite non miscible pour former des microcomposites conventionnels, des structures intercalées et exfoliées, comme illustré à la figure I.12.

Lorsque les feuillets de nanoargile restent agglomérés sous forme de paquets sans modification de l'espacement basal de l'argile, il en résulte des microcomposites. Lorsque des molécules polymères sont insérées dans des particules de nanoargile pour élargir les zones intercalaires d'argile, des structures intercalées ont lieu. Alors que les molécules de polymère

sont diffusées dans des galeries de nanoargile avec un espacement intercouche suffisant pour permettre la dispersion des couches d'argile individuelles, des structures exfoliées sont générées avec les propriétés supérieures des nanocomposites. Le degré ou l'état de dispersion des nanoargiles dans les matrices polymères influencerait potentiellement l'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques et physiques des nanocomposites.

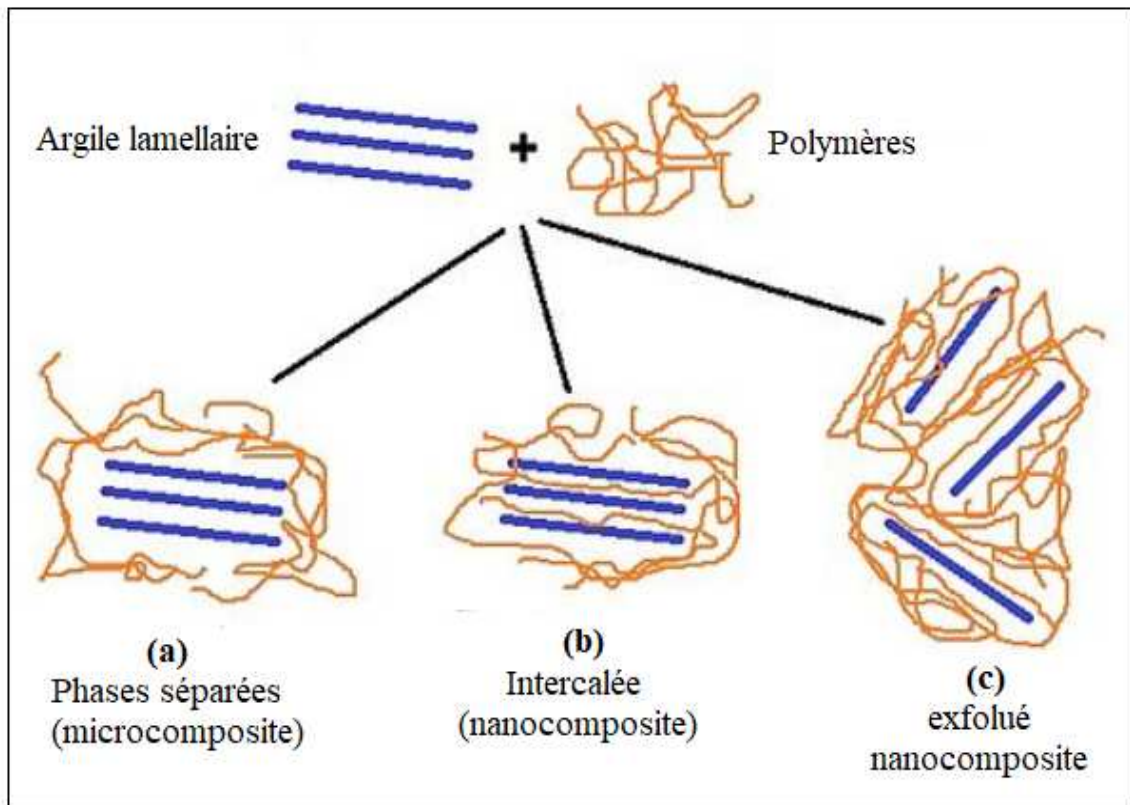


Figure I.12: Différentes configurations possibles pour l'argile lamellaire et la matrice polymère [49].

Partie III : Théorie d'adsorption

L'adsorption est l'adhérence des ions, des atomes, des molécules à la surface des matériaux plutôt que l'accumulation à l'intérieur de la masse. En termes simples, l'adsorption est le dépôt d'espèces moléculaires (ions, atomes ou molécules) sur la surface ou sur l'interface. L'espèce adsorbée à la surface est appelée adsorbat (A) et la surface sur laquelle l'adsorption se produit est appelée adsorbant (S) (Figure I.13 et Tableau I.6).

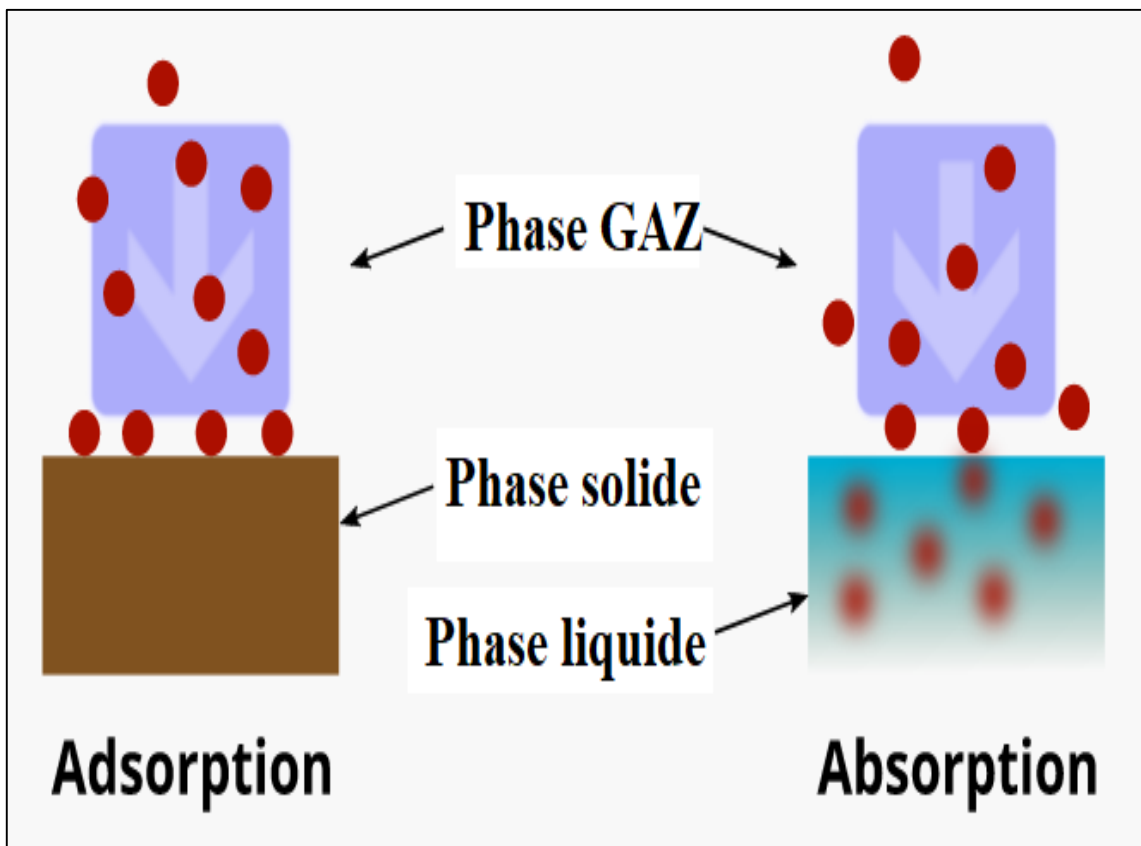
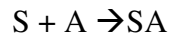


Figure I.13 : Différence entre l'absorption et l'adsorption

Tableau I.6: La différence entre l'absorption et l'adsorption.

Adsorption	Absorption
Accumulation de particules à la surface d'une substance	Entrée d'une substance dans la masse d'une autre substance
Phénomène de surface	Phénomène de masse
Processus exothermique	Processus endothermique
Favorisé par la baisse de la température	Non affecté par la température
Le taux augmente régulièrement jusqu'à ce qu'il atteigne l'équilibre	Se produit à un taux uniforme
La concentration de surface diffère de la concentration interne	La concentration finit par devenir la même dans tout le matériau

A- Type d'adsorption

1- Adsorption physique

Un phénomène réversible dû aux forces d'attraction van der Waals entre l'adsorbat et l'adsorbant (inter-moléculaires)[50].

2- Adsorption chimique

Un phénomène irréversible dû aux interactions chimiques qui se résultent par un transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette adsorption se réalise à une haute température et une enthalpie de transformation élevée.

B- Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit généralement en trois étapes [51] (Figure I.14):

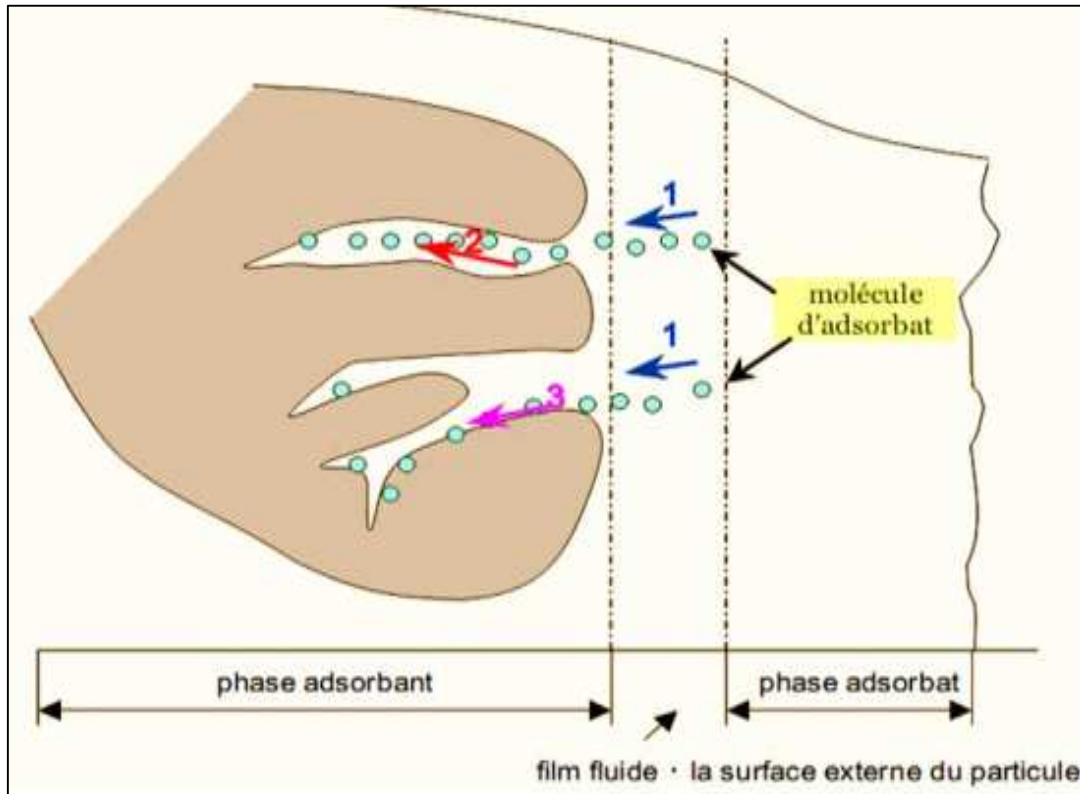


Figure I.14: Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [51]

- 1- diffusion externe (correspond au transfert du soluté).
- 2- diffusion interne (dans les pores).
- 3- Adsorption à la surface.

C- Calcul des quantités adsorbées :

Ce calcul nous permet de connaître la quantité de polluant fixé sur la surface solide et il est déterminé par la relation suivante [52]:

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (1)$$

Avec : q: quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg/ g)

C_0 : concentration initiale (mg/ L)

C_e : concentrations à l'équilibre (mg/ L)

V: volume de l'adsorbant (L)

m: masse de l'adsorbant (g)

Cette loi nous permet de tracer la courbe isotherme d'adsorption $q_e=f(C_e)$.

D- Calcul de taux d'adsorption :

Le taux d'adsorption est calculé par l'équation suivante :

$$P\% = (C_0 - C_t) \cdot 100 / C_0 \quad (2)$$

P%: Le taux de fixation du colorant sur le matériau.

C₀: Concentration initiale (mg/ L).

C_t: Concentration de colorant après fixation au temps t (mg/ L).

E- Modèles cinétiques d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption contrôlé par la diffusion des molécules se détermine par le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant. L'équation exprime le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée (q) à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e). Plusieurs modèles ont été abordés pour l'étude de mécanisme d'adsorption en utilisant seulement les trois (03) lois cinétiques relativement à la diffusion intra-particulaire, au modèle de pseudo premier ordre et du pseudo second ordre. Ces deux derniers modèles donnent une forme linéaire exprimée par les équations suivantes[52]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

q_e et q_t représentent les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre et aux temps t

k₁: La constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de pseudo premier ordre (min⁻¹)

k₂: La constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g / (mg.min))

Par la seconde loi des chercheurs Fick, Weber et Morris [53], l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire et en plus la rétention d'un adsorbat (q_t) variant linéairement avec t^{1/2}, selon l'équation:

$$q_t = (k_{id} * t^{1/2}) + C \quad (5)$$

Avec :

k_{id}: constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/(g.mn^{1/2})).

C: constante (mg/g).

F- Thermodynamique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption doit être suivi par une transformation thermique soit endothermique soit exothermique [28]. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van't Hoff suivante [54]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

Avec :

$$K_d = q_e / C_e \quad (7)$$

K_d : constante de distribution (L/g)

ΔH : Variation de l'Enthalpie (KJ/mole)

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

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât (mg/L)

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre (mg/L)

T: température absolue (K)

G- Energie d'activation

L'étude quantitative de la variation de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre K_2 avec la température T a permis au chercheur Svante Arrhenius de proposer en 1889 une équation portant son nom [55]:

$$K = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

On transforme l'équation en prenant le logarithme de chaque membre :

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Avec : k (g / (mg min)) : la constante de pseudo-deuxième ordre à température T (K)

A: Le facteur d'Arrhenius

E_a (J / mol) : L'énergie d'activation

R: Constante de gaz (8,314 J / (mol. K))

H- Isothermes et classification :

L'étude de l'adsorption d'un adsorbât par un solide est utilisée pour avoir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation isotherme (Température constante) donne la quantité d'adsorbât adsorbée par le solide en fonction de la concentration d'équilibre d'adsorbât.

1- Types d'isotherme :

Les isothermes peuvent être classées en cinq types suivant leur allure [56] (Figure I. 15).

Isotherme de type I :

Présentée par une isotherme réversible de Langmuir, elle correspond aux remplissages de micropores. Plateau horizontal rempli en totalité à faibles pressions relatives présente de fortes interactions.

Isotherme de type II :

Correspondant à une adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses, une montée continue de la quantité adsorbée (superposition monocouche et multicouche) conduit à une hétérogénéité énergétique des interactions adsorbat/adsorbant.

Isotherme de type III :

Correspondant à la formation des couches poly moléculaires sur des solides non poreux ou macroporeux, un manque d'affinité est constaté entre l'adsorbat et l'adsorbant avec des fortes interactions.

Isotherme de type IV :

Une adsorption forte et limitée correspond à un remplissage de mésopores suivi d'une condensation capillaire dans les pores et l'existence de hystérésis H1 (type IVa) dont les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles et H2 (type IVb) dont la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type IVc, peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et il est complètement réversible.

Isotherme de type V :

Ressemble au type IV, le remplissage de mésopores suivi d'une condensation capillaire dans les pores donne une forte interaction entre les adsorbats

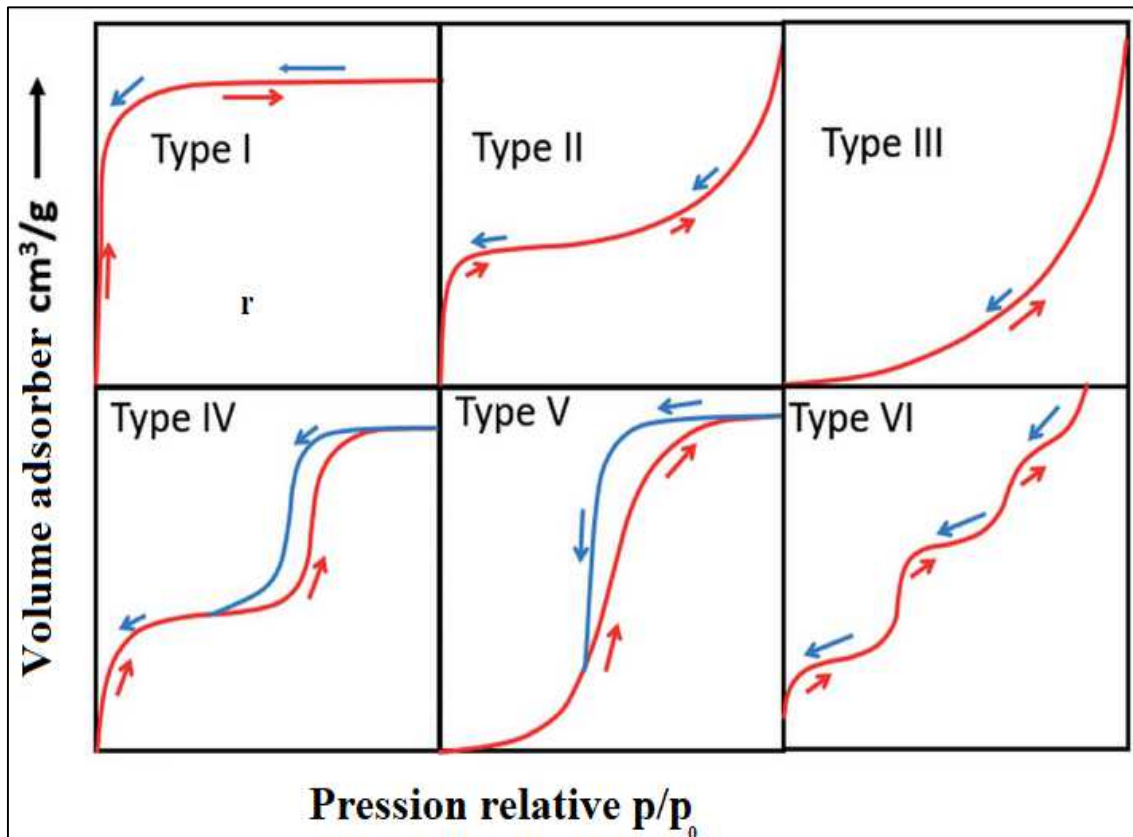


Figure I.15: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [57]

1- Modélisation des isothermes :

a- Isotherme de Freundlich:

❖ Système simple d'un seul colorant

Ce modèle s'adapte généralement à une adsorption de type physique, il se manifeste lorsque les différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes en gardant l'entropie constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption selon la formule suivante pour un système simple d'un seul colorant :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (10)$$

Avec : K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich (l'affinité du soluté vers de l'adsorbant)

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, les sites deviennent homogènes sans interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $n > 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente avec de nouveaux sites d'adsorption.

- Et enfin lorsque $n < 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles avec la diminution de la capacité d'adsorption.

La linéarisation est obtenue par la représentation logarithmique de la formule suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

❖ Système binaire de deux colorants:

L'isotherme de Freundlich étendue est une extension empirique de l'isotherme de Freundlich où les constantes isothermes à un seul composant sont combinées avec des constantes corrélatives dérivées de données d'équilibre multi-composant. Cette isotherme prend la forme suivante pour les systèmes multi-composants[58]:

$$q_{e,RC} = K_1 C_{1F}^{n_1^0 + n_{11}} / (\delta_0 + \sum_{j=1}^n K_{1,j} C_{e,j}^{n_{1,j}}) \quad (12)$$

Pour systèmes binaires, l'équation (12) est comme suite [58]:

$$q_{e,RC} = K_{1F}^0 C_{1F}^{n_1^0 + n_{11}} / (C_{e1}^{n_{11}} + K_{1,2} C_{e,2}^{n_{1,2}}) \quad (13)$$

$$q_{e,BM} = K_{2F}^0 C_{2F}^{n_2^0 + n_{22}} / (C_{e1}^{n_{22}} + K_{2,1} C_{e,2}^{n_{2,1}}) \quad (14)$$

Selon les équations (13) et (14), les constants n_{1F}^0 , K_{1F}^0 et n_{2F}^0 , K_{2F}^0 sont les constantes obtenus dans les systèmes simples de chaque colorant respectif. Pour déterminer les constantes de corrélation. Ce travail suppose que $n_{1F}^0 + n_{11} = 1$ et $n_{2F}^0 + n_{22} = 1$ dans les équations. (13) et (14) et que δ_1 and δ_2 sont égales à zéro selon le cas particulier de l'isotherme de Freundlich. Les constantes corrélatives sont obtenues par les étapes suivantes.

D'abord, l'équation (13) doit être réarrangée pour obtenir

$$C_{1F}^{n_1^0 + n_{11}} / q_{e,RC} = \frac{1}{K_{1F}^0} C_{e1}^{n_{11}} + \frac{K_{1,2}}{K_{1F}^0} C_{e,2}^{n_{1,2}} \quad (15)$$

Ensuite, on trace $C_{1F}^{n_1^0 + n_{11}} / q_{e,RC}$ en fonction de $C_{e1}^{n_{11}}$, ce qui donne une courbe de pente $\frac{1}{K_{1F}^0}$ et intercepte $K_{1,2} / K_{1F}^0 C_{e,2}^{n_{1,2}}$, en faisant varier la concentration d'un colorant et en laissant l'autre constant. Cependant, la pente de la ligne étant connue, un point suffit, à travers lequel une ligne est tracée pour intercepter l'axe $K_{1,2} / K_{1F}^0 C_{e,2}^{n_{1,2}}$.

Et enfin, on trace $\ln(K_{1,2} / K_{1F}^0 C_{e,2}^{n_{1,2}})$ en fonction de $\ln(C_{e,2})$, puis déduire $K_{1,2}$ and $n_{1,2}$ [59].

b- Isotherme de Langmuir**❖ Système simple d'un seul colorant**

Ce modèle s'adopte à des hypothèses bien précises, la molécule adsorbée doit être située sur un site bien défini du matériau adsorbant. Chaque site doit être susceptible pour fixer une seule molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante en présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

Elle est basée sur l'hypothèse que les molécules d'adsorbat forment une monocouche à la surface de l'adsorbant.

La linéarisation de Langmuir d'un système simple (un seul colorant) se détermine par la relation suivante [55]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (16)$$

Avec : q_m : la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption

Par ailleurs, le paramètre d'équilibre R_L est défini comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (17)$$

Tel que : C_0 : la concentration à q_e .

- Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible
- Si ($0 < R_L < 1$) l'adsorption est favorable
- Si ($R_L = 1$) l'adsorption est linéaire
- Si ($R_L > 1$) l'adsorption est défavorable

❖ Système binaire de deux colorants

Pour les systèmes multicomposants (deux colorants) l'isotherme prend la forme suivante [60]:

$$q_{e,1} = (q_m K_{L,1} C_{e,1}) / (1 + \sum K_{L,i} C_{e,i}) \quad (18)$$

Où $K_{L,1}$ est la constante d'équilibre d'adsorption du colorant 1 dans un système de colorants mixtes. Les quantités de colorant adsorbées dans le système binaire sont exprimées comme suit :

$$q_{e,RC} = (q_m K_{L,RC} C_{e,RC}) / (1 + K_{L,RC} C_{e,RC} + K_{L,BM} C_{e,BM}) \quad (19)$$

$$q_{e,BM} = (q_m K_{L,BM} C_{e,BM}) / (1 + K_{L,BM} C_{e,BM} + K_{L,RC} C_{e,RC}) \quad (20)$$

D'après les calculs des équations (18) et (19), on a :

$$(K_{L,BM} C_{e,BM}) / (K_{L,RC} C_{e,RC}) = (q_{m,RC} q_{e,BM}) / (q_{m,BM} q_{e,RC}) \quad (21)$$

Après réarrangement, une forme linéaire du modèle de Langmuir du système de colorant binaire est obtenue comme suite :

$$\frac{C_{e,RC}}{q_{e,RC}} = \left(\frac{1}{K_{L,RC} q_{m,RC}} \right) + (C_{e,RC} q_{m,RC}) + \left(\frac{q_{e,BM} C_{e,RC}}{q_{e,RC} q_{m,BM}} \right) \quad (22)$$

Selon l'équation (22), les valeurs de $C_{e,RC}/q_{e,RC}$ avaient une corrélation linéaire avec $C_{e,RC} q_{m,RC}$ et $C_{e,RC} q_{e,BM}/q_{e,RC} q_{m,BM}$ si l'adsorption obéissait au modèle de Langmuir. En utilisant l'ajustement de l'équation (22), les paramètres d'isothermes d'un colorant individuel dans la solution de colorant binaire sont estimés.

2- Paramètres influençant l'adsorption :

Lorsqu'une solution est mise en contact avec un solide, une compétition se manifeste entre le solvant et le soluté pour s'adsorber en surface du solide en créant une concurrence entre ces deux adsorptions avec la dépendance de plusieurs facteurs comme la température, la nature de l'adsorbant, la nature de l'adsorbat, l'orientation des molécules, la surface spécifique et les caractéristiques du milieu (acide ou basique, agitation, pression...)

Références

- [1] H. A. MacEwen and J. B. Breckinridge, "Large diffractive/refractive apertures for space and airborne telescopes," *Sensors Syst. Sp. Appl. VI*, vol. 8739, p. 873904, 2013, doi: 10.1117/12.2015457.
- [2] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods," *Rev. Des Sci. L'Eau*, vol. 24, p. 31, 2011, [Online]. Available: <https://id.erudit.org/iderudit/1006453ar>.
- [3] A. Neau, "L' Université de Pau et des Pays de l' Adour Ecole doctorale Sciences exactes et leurs applications," no. February, 2009.
- [4] R. Elmoubarki *et al.*, "Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics," *Water Resour. Ind.*, vol. 9, pp. 16–29, 2015, doi: 10.1016/j.wri.2014.11.001.
- [5] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, "Dyes and Pigments: Their Structure and Properties' in SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability," A. Gürses *al.*, *Dye. Pigment. SpringerBriefs Green Chem. Sustain.*, pp. 13–29, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-33892-7.
- [6] H. Ben Mansour, O. Boughzala, dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," *Rev. des Sci. l'eau*, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [7] A. U. Itodo and H. U. Itodo, "Sorptions energies estimation using Dubinin-Radushkevich and temkin adsorption isotherms," *Life Sci. J.*, vol. 7, no. 4, pp. 68–76, 2010.
- [8] N. O. Mainya, P. Tum, and T. M. Muthoka, "Photodegradation and Adsorption of Methyl Orange and Methylene Blue Dyes on TiO₂," *Inter*, vol. 4, no. 4, pp. 3185–3189, 2015.
- [9] M. A. Hassaan and A. El Nemr, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment Advanced Oxidation Processes of Some Organic Pollutants in Fresh and Sea Water," *Am. J. Environ. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 64–67, 2017, doi: 10.11648/j.ajese.20170103.11.
- [10] M. M. Amine, "Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents

- adsorbants(charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite),” *Univ. Mohamed Khaider – Biskra*, thèse Dr, 2015.
- [11] V. J. P. Poots, G. McKay, and J. J. Healy, “The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents-II Wood,” *Water Res.*, vol. 10, no. 12, pp. 1067–1070, 1976, doi: 10.1016/0043-1354(76)90037-3.
- [12] N. M. Martine, “Analyse d ’ un mélange binaire par spectrophotométrie,” *Mem. MASTER, UNIVERSITÉ Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem*, thèse Dr, 2017.
- [13] T. T. Zhu, C. H. Zhou, F. B. Kabwe, Q. Q. Wu, C. S. Li, and J. R. Zhang, “Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 169, no. January 2018, pp. 48–66, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2018.12.006.
- [14] C. Tournassat, E. Ferrage, C. Poinssignon, and L. Charlet, “The titration of clay minerals: II. Structure-based model and implications for clay reactivity,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 273, no. 1, pp. 234–246, 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2003.11.022.
- [15] J. T. Klopogge, “Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review,” *J. Porous Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 5–41, 1998, doi: 10.1023/A:1009625913781.
- [16] F. Hussin, M. K. Aroua, and W. M. A. W. Daud, “Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 170, no. 1, pp. 90–106, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.03.065.
- [17] I. E. Odom, “Smectite clay minerals: properties and uses.,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, no. A311, pp. 391–409, 1984, doi: 10.1098/rsta.1984.0036.
- [18] D. Aran, A. Maul, and J. F. Masfaraud, “A spectrophotometric measurement of soil cation exchange capacity based on cobaltihexamine chloride absorbance,” *Comptes Rendus - Geosci.*, vol. 340, no. 12, pp. 865–871, 2008, doi: 10.1016/j.crte.2008.07.015.
- [19] Brisebois and Patrick, “Synthèse et fonctionnalisation chimique de l’oxyde de graphène : préparation de matériaux hybrides à base d’oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques,” *Univ du QUÉBEC À MONTRÉAL*, Thèse Dr, 2017.
- [20] X. Li *et al.*, “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils,” *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009, doi: 10.1126/science.1171245.
- [21] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field in atomically thin carbon films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [22] B. C. Brodie, “On the Atomic Weight of Graphite,” *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 303, no. 1113, pp. 1–62, 1983, [Online]. Available:

- <http://rstb.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstb.1983.0080>.
- [23] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010, doi: 10.1039/b917103g.
- [24] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [25] V. R. Wietdii, "Beitrage zur," pp. 31–43, 1882.
- [26] L. Zhang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Wang, and Y. Chen, "Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 14, pp. 3365–3368, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.07.045.
- [27] K. He *et al.*, "Stability, transport and ecosystem effects of graphene in water and soil environments," *Nanoscale*, vol. 9, no. 17, pp. 5370–5388, 2017, doi: 10.1039/c6nr09931a.
- [28] BRGM, "Panorama 2011 du marché du graphite naturel.," *Brgm/Rp-61339-Fr*, p. 91, 2012.
- [29] W. L. Nelson and L. Ht. isolation and identification of d-mannuronic acid lactone. Cretcher, "from the macrocystis pyrifera," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 52, no. 5, pp. 2130–2132, 1930, doi: 10.1021/ja01368a066.
- [30] V. Rocher, "Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique," *Thèse Dr.*, p. 31, 2008.
- [31] I. D. Hay, Z. U. Rehman, M. F. Moradali, Y. Wang, and B. H. A. Rehm, "Microbial alginate production, modification and its applications," *Microb. Biotechnol.*, vol. 6, no. 6, pp. 637–650, 2013, doi: 10.1111/1751-7915.12076.
- [32] N. Flórez-Fernández, H. Domínguez, and M. D. Torres, "A green approach for alginate extraction from *Sargassum muticum* brown seaweed using ultrasound-assisted technique," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 124, pp. 451–459, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.232.
- [33] P. Nooeaid, P. Chuysinuan, and S. Techasakul, "Alginate/gelatine hydrogels: Characterisation and application of antioxidant release," *Green Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 153–164, 2017, doi: 10.1680/jgrma.16.00020.
- [34] T. Bourtoom and M. S. Chinnan, "Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 41, no. 9, pp. 1633–1641,

- 2008, doi: 10.1016/j.lwt.2007.10.014.
- [35] F. A. Al Sagheer, M. A. Al-sughayer, S. Muslim, and M. Z. Elsabee, "Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf," *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 2, pp. 410–419, 2009, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.01.032.
- [36] I. O. F. Chitin, T. Derivatives, and I. N. Enology, "Et De Leurs Dérivés En Œnologie Applications and Interest of Chitin ," pp. 199–207, 2005.
- [37] A. Djelad, "Préparation Des Matériaux Composites Chitosane-Zeolithes. Application Dans L'Adsorption Du Cuivre," 2010.
- [38] M. Rinaudo, "Chitin and chitosan: Properties and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 603–632, 2006, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.
- [39] J. L. Chen and Y. Zhao, "Effect of Molecular Weight, Acid, and Plasticizer on the Physicochemical and Antibacterial Properties of β -Chitosan Based Films," *J. Food Sci.*, vol. 77, no. 5, pp. 127–136, 2012, doi: 10.1111/j.1750-3841.2012.02686.x.
- [40] S. Fakhreddin Hosseini, M. Rezaei, M. Zandi, and F. F. Ghavi, "Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films," *Food Chem.*, vol. 136, no. 3–4, pp. 1490–1495, 2013, doi: 10.1016/j.foodchem.2012.09.081.
- [41] V. K. Mourya and N. N. Inamdar, "Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore," *React. Funct. Polym.*, vol. 68, no. 6, pp. 1013–1051, 2008, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2008.03.002.
- [42] M. S. Bornaz, "Influence de traitements de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosan encapsulant ou non des antioxydants naturels : caractérisations physico - chimiques et application," 2015.
- [43] S. Farris, K. M. Schaich, L. S. Liu, P. H. Cooke, L. Piergiovanni, and K. L. Yam, "Gelatin-pectin composite films from polyion-complex hydrogels," *Food Hydrocoll.*, vol. 25, no. 1, pp. 61–70, 2011, doi: 10.1016/j.foodhyd.2010.05.006.
- [44] J. Eysturskarð, "Mechanical Properties of Gelatin Gels ; Effect of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution Norwegian University o," no. January 2010, pp. 1–43, 2015.
- [45] A. Prakash *et al.*, "Structure and Physical of gelatin extracted from different marine species: a comparative study," *IOSR J. Econ. Financ.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–7, 2016, [Online]. Available: <https://www.bertelsmann->

- stiftung.de/fileadmin/files/BSt/Publikationen/GrauePublikationen/MT_Globalization_Report_2018.pdf%0Ahttp://eprints.lse.ac.uk/43447/1/India_globalisation%2C_society_and_inequalities%28lsero%29.pdf%0Ahttps://www.quora.com/What-is-the.
- [46] J. Alipal *et al.*, “A review of gelatin: Properties, sources, process, applications, and commercialisation,” *Mater. Today Proc.*, vol. 42, pp. 240–250, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.922.
- [47] S. Guilbert, N. Gontard, and L. G. M. Gorris, “Lebensm.-Wiss. u.-Technol. 29, 10–17.pdf,” *Leb. Wiss. Technol.*, vol. 29, pp. 10–17, 1996.
- [48] A. O. Elzoghby, “Gelatin-based nanoparticles as drug and gene delivery systems: Reviewing three decades of research,” *J. Control. Release*, vol. 172, no. 3, pp. 1075–1091, 2013, doi: 10.1016/j.jconrel.2013.09.019.
- [49] G. Antonio and G. Antonio, “Diseño y Fabricación de un Equipo de Laboratorio para el Estudio de Procesamiento de Termoplásticos Diseño y Fabricación de un Equipo de Laboratorio para el Estudio de Procesamiento de Termoplásticos,” 2020.
- [50] A. Ouakouak, “Doctorat en sciences en : HYDRAULIQUE Spécialité (Option) : Hydraulique Urbaine et Aménagement Elimination du cuivre , des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux Présentée par : Devant le jury composé de :,” no. April 2017, 2018.
- [51] Y. Cai, L. Liu, H. Tian, Z. Yang, and X. Luo, “Adsorption and desorption performance and mechanism of tetracycline hydrochloride by activated carbon-based adsorbents derived from sugar cane bagasse activated with ZnCl₂,” *Molecules*, vol. 24, no. 24, 2019, doi: 10.3390/molecules24244534.
- [52] M. Yang, X. Liu, Y. Qi, W. Sun, and Y. Men, “Preparation of κ -carrageenan/graphene oxide gel beads and their efficient adsorption for methylene blue,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 506, pp. 669–677, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.07.093.
- [53] Z. Sun, X. Duan, C. Srinivasakannan, and J. Liang, “Preparation of magnesium silicate/carbon composite for adsorption of rhodamine B,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 14, pp. 7873–7882, 2018, doi: 10.1039/c7ra12848g.
- [54] R. Alfaro-Cuevas-Villanueva, A. R. Hidalgo-Vázquez, C. D. J. Cortés Penagos, and R. Cortés-Martínez, “Thermodynamic, kinetic, and equilibrium parameters for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions with calcium alginate beads,” *Sci. World J.*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/647512.
- [55] D. Chen, J. Chen, X. Luan, H. Ji, and Z. Xia, “Characterization of anion-cationic

- surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange,” *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 1150–1158, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.05.013.
- [56] L. Matthieu, “Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité. Matthieu L” To cite this version : Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à bas,” no. October 2014, 2014.
- [57] S. A. Isotherms and S. S. Areas, “Giles, MacEwan, Nakhwa, and Smith. 3973 786. Studies in Adsorption. Part XI.* A System,” vol. 846, 1958.
- [58] G. McKay and B. Al-Duri, “Extended empirical Freundlich isotherm for binary systems: a modified procedure to obtain the correlative constants,” *Chem. Eng. Process.*, vol. 29, no. 3, pp. 133–138, 1991, doi: 10.1016/0255-2701(91)85012-D.
- [59] B. Al-Duri, Y. Khader, and G. McKay, “Prediction of binary component isotherms for adsorption on heterogeneous surfaces,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 53, no. 4, pp. 345–352, 1992, doi: 10.1002/jctb.280530405.
- [60] H. El Fargani, R. Lakhmiri, H. El Farissi, A. Albourine, M. Safi, and O. Cherkaoui, “Removal of anionic dyes by silica-chitosan composite in single and binary systems: Valorization of shrimp co-product ‘Crangon-Crangon’ and ‘Pandalus Borealis,’” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 724–739, 2017.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Partie I : Méthodes d'analyses utilisées**Introduction :**

Ce chapitre est consacré pour démontrer les techniques expérimentales utilisées pour les caractéristiques spectrales, thermiques et photochimiques des différents composites synthétisés et modifiés selon l'expérience pratiquée. Il retrace aussi les techniques utilisées pour synthétiser et appliquer les composites dans le domaine de traitement des eaux usées par une simple adsorption dans le but d'éliminer les colorants industriels.

A- Spectrophotométrie UV-Visible :

L'appareil utilisé dans notre étude est le spectrophotomètre OPTIZEN 1412V qui consiste à mesurer l'absorption de la lumière dans les régions visibles et ultraviolettes (Visible : 400-800 nm ; UV : 200-400 nm) par la substance étudiée. Puisque que l'absorption de la lumière implique la transition d'un niveau d'énergie électronique à un autre au sein d'une molécule, la spectroscopie UV est automatiquement connue sous le nom de spectroscopie électronique. Cette technique est complémentaire à la spectroscopie de fluorescence, dans la mesure où la fluorescence traite des transitions de l'état excité à l'état fondamental par contre l'absorption UV mesure les transitions de l'état fondamental à l'état excité. Pour le principe de la spectroscopie d'absorption, les molécules contenant des électrons π ou des électrons non liés peuvent absorber l'énergie sous forme de lumière ultraviolette ou visible pour exciter ces électrons vers des orbitales moléculaires anti-liantes supérieures. Pour cela, une source Polychromatique s'oriente vers le système diaphragme-échantillon-photodétecteur. Le diaphragme composé d'une fente fine permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau monochromatique (Figure II.1) [1].

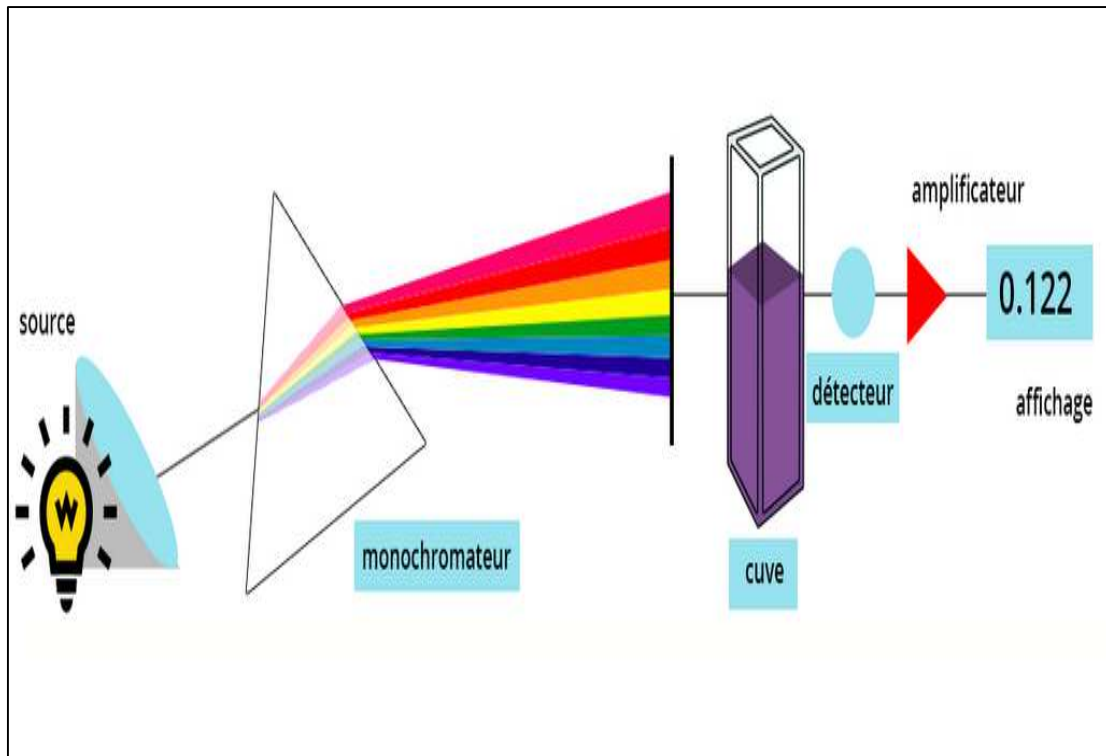


Figure II.1: Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV – Visible [1].

Ce faisceau monochromatique traverse une substance dispersée dans un solvant non absorbant, l'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration molaire de la substance absorbante ainsi qu'à la longueur du trajet de la substance échantillon. En utilisant l'équation de chercheur Beer-Lambert suivante :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (23)$$

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

C : la concentration molaire de l'échantillon

ε : le coefficient d'extinction molaire ($L / (\text{mol} \cdot \text{cm})$).

Le photodétecteur mesure l'intensité du rayonnement transmis par la solution échantillon, notée $I_{t,\lambda}$.

La transmittance T est définie par: $T = \frac{I_{0,\lambda}}{I_{t,\lambda}}$ (24) .

L'absorbance A se calcule par: $A = \log\left(\frac{I_{0,\lambda}}{I_{t,\lambda}}\right) = -\log T$ (25)

Un enregistrement de la quantité de rayonnement absorbée ou transmise par un échantillon donné en fonction de la longueur d'onde du rayonnement est appelé spectre d'absorption. Ce

spectre mène à déterminer l'absorbance A et la transmittance T à une longueur d'onde maximum d'absorption λ_{\max} .

B- Spectrométrie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique. Cette méthode d'analyse vibrationnelle, non destructrice et qualitative sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Elle est employée pour déterminer la composition et l'organisation conformationnelle et structurale d'un échantillon et pour accéder à l'information moléculaire des matériaux analysés.

Pour les molécules, les liaisons vibrant à une fréquence bien déterminée dépendent des atomes et aussi de l'environnement. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrant en résonance permettent la consommation de l'énergie et la diminution de la transmission [2]. Le spectromètre représente l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence et chaque pic est la caractéristique d'un certain type de liaison, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
 - les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan et hors Plan.
- Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 ou huile de paraffine Nujol), ou solide (pastillage dans du KBr).

Les spectres infrarouges (IR) des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre FTIR Agilent Cary série 600 équipé d'accessoires DRIFT (Diffuse Réflectance Infra-red Fourier Transform). Les spectres sur la gamme $4\,000 - 400\text{ cm}^{-1}$ ont été obtenus par la co-addition de 64 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} et une vitesse de miroir de $0,6329\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure II.2)



Figure II.2: Spectromètre FTIR/NIR Agilent Carry 600 Séries FTIR

Le graphe représente l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence et chaque bande caractérise un certain type de liaison. La spectroscopie d'infra-rouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques et les structures dans certaines molécules simples.

C- Analyse thermogravimétrie (ATG) :

L'analyse thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. L'appareil utilisé dans cette technique dispose d'une balance de grande précision, d'une canne de mesure portant un creuset où se place l'échantillon de quelques mg et d'un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.) [3]. La température est mesurée à l'aide de thermocouples intégré dans l'échantillon, d'un plateau de référence et d'un ordinateur permettant de piloter et d'enregistrer les données (Figure II.3)

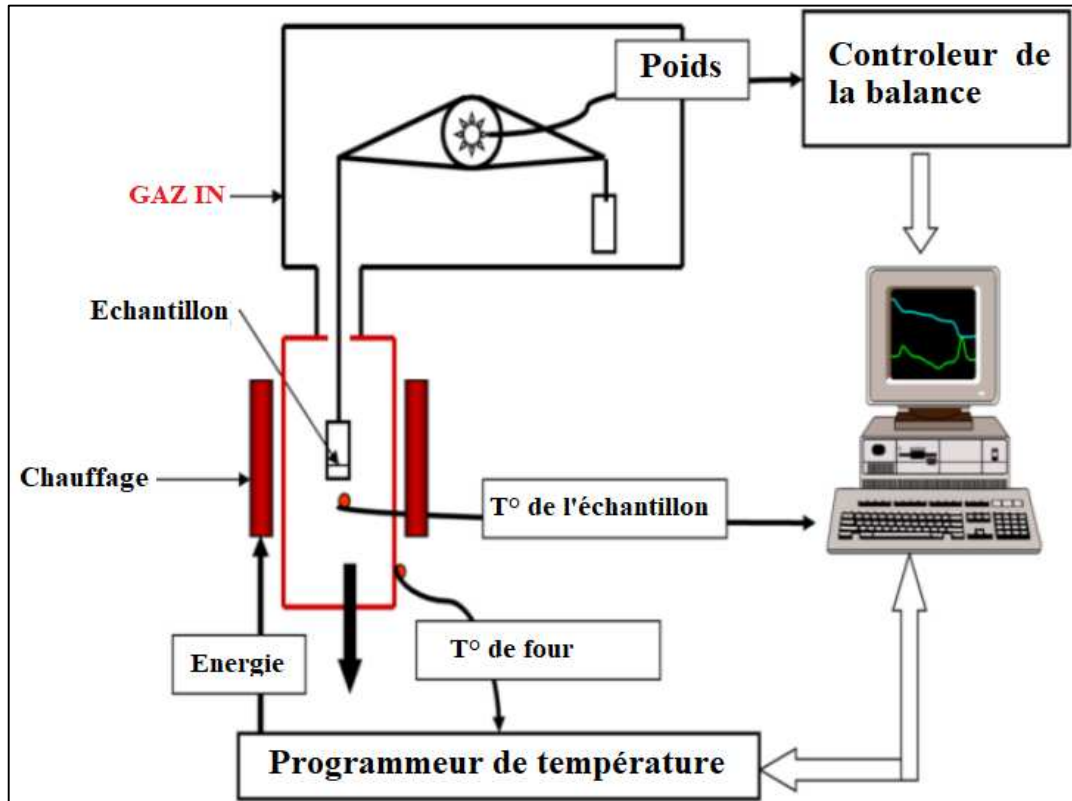


Figure II.3: Analyse thermogravimétrique (ATG) [3].

L'ATG consiste à peser un échantillon finement broyé et à l'exposer dans une chambre chauffée en présence d'azote. L'échantillon est suspendu sur une balance sensible qui mesure la perte de poids de l'échantillon lorsque le système est chauffé. Azote ou autre le gaz circule autour de l'échantillon pour éliminer les produits de pyrolyse ou de combustion. La perte de poids est enregistrée en fonction du temps et de la température et imprimée sur un graphique à bandes. La température est généralement portée à 800°C à une vitesse de quelques degrés Celsius par minute. Avec l'utilisation d'un ordinateur dérivé, le taux de perte de poids en fonction du temps et de la température peut également être mesuré. C'est ce qu'on appelle la dérivée thermogravimétrique [3].

L'ATG est souvent employée dans les essais pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température et pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, les températures de dégradation, l'humidité absorbée par les matériaux, la quantité composée en organiques et inorganiques de matériaux, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants

Les analyses thermogravimétriques des échantillons ont été obtenues à l'aide d'une TGA haute résolution (TA Instruments Q Series Q600 SDT). 10 mg d'échantillon finement broyé ont été chauffés dans un creuset en platine ouvert avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min et une température de 50 à 800 °C sous un débit d'atmosphère d'azote de 100 mL/min.

D- Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est l'un des outils non destructifs les plus importants pour analyser toutes sortes de matières, allant des fluides aux poudres et cristaux. La DRX est une méthode indispensable pour la caractérisation des matériaux cristallins et le contrôle de qualité[4]. Tous les matériaux cristallins contiennent des composants (atomes, ions ou molécules) disposés de manière régulière. C'est une condition nécessaire pour la DRX car la diffraction ne peut se produire que si les rayons X sont diffusés par un réseau périodique de particules bien ordonnés. Les techniques de diffraction des rayons X sont basées sur la capacité des cristaux à diffracter les rayons X de manière caractéristique permettant une étude précise de la structure des phases cristallines.

Lorsque les photons X atteignent la matière, plusieurs types d'interactions peuvent avoir lieu en conduisant à différents effets d'absorption et de diffusion. Une diffusion élastique (cohérente), également appelée diffusion de Rayleigh, se produit entre les photons et les électrons entourant les noyaux atomiques. Dans ce cas, l'énergie de l'onde diffusée est inchangée et conserve sa relation de phase avec l'onde incidente. En conséquence, les photons des rayons X qui frappent tous les atomes d'un volume irradié sont diffusés dans toutes les directions. Cependant, en raison de la nature périodique d'une structure cristalline, il en résultera un rayonnement diffusé constructif ou destructif en conduisant à des phénomènes de diffraction caractéristique qui peuvent être analysés pour étudier la structure cristalline des matériaux [4].

Le principe des méthodes est basé sur la diffraction de rayon X par des plans atomiques périodiques et par l'angle pour la détection résolue en énergie du signal diffracté. L'interprétation géométrique du phénomène DRX (interférences constructives) est donnée par le chercheur W.L. Bragg (Bragg, 1913) selon l'équation suivante :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (26)$$

Dans cette équation, n est un entier, λ (nm) est la longueur d'onde caractéristique des rayons X frappant l'échantillon cristallisé, d (nm) est l'espacement inter-planaire entre les rangées d'atomes et θ est défini comme l'angle entre le rayon incident et le faisceau diffracté en degré (Figure II.4).

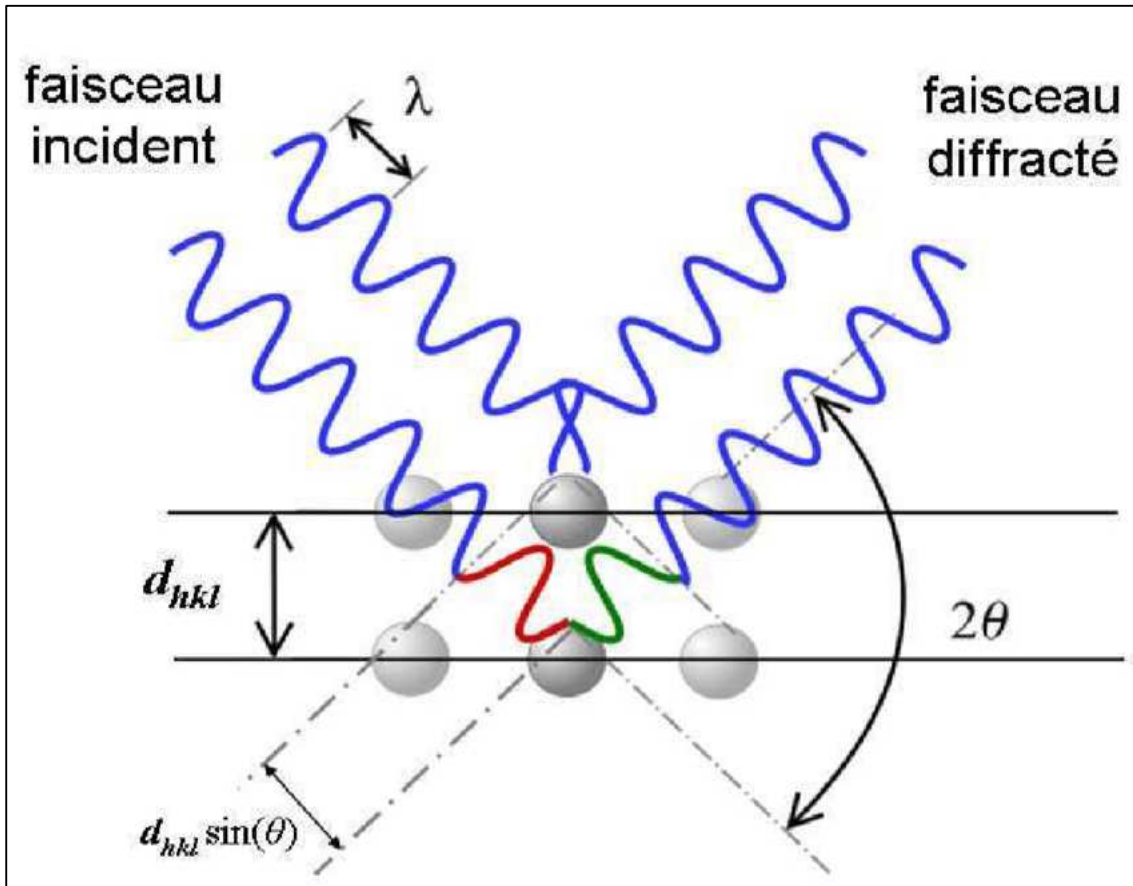


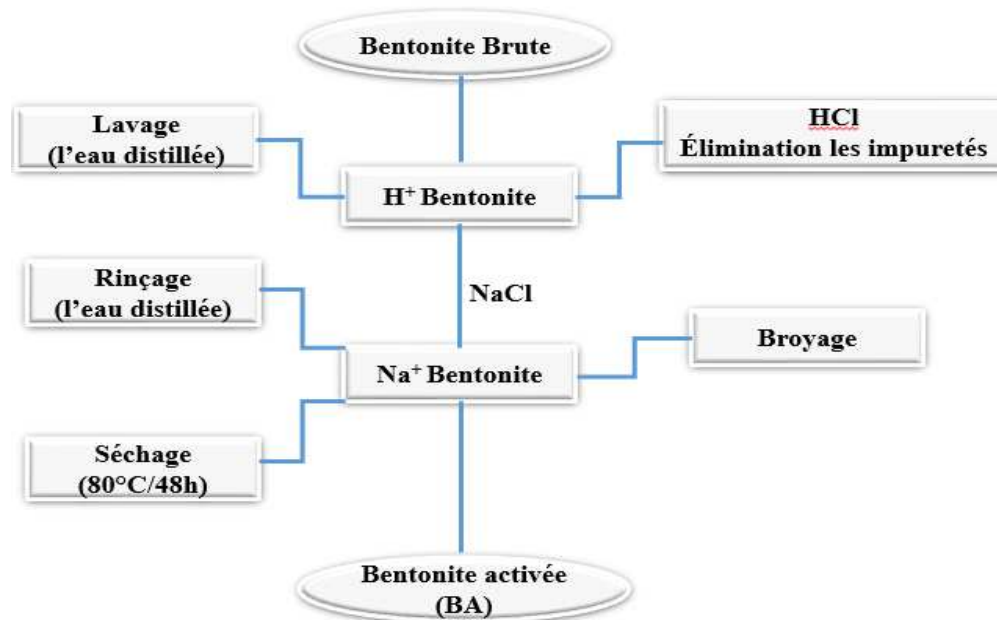
Figure II.4: Diffraction des rayons X [4].

Les diagrammes XRD des échantillons ont été obtenus avec le diffractomètre à rayons X ULTIMA IV (Rigaku, Tokyo, Japon), fonctionnant avec un rayonnement Cuivre $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) à 40 kV et 30 mA.

Partie II – Synthèse des adsorbants

A- Activation de la bentonite :

La bentonite brute (BB) provenant du gisement de Maghnia (Algérie), est broyée, dispersée dans une solution diluée d'HCl (0,05 M) (240 g de bentonite dans 3 L litre de solution) et agitée pendant 4 heures. L'ensemble de l'opération est répétée 2 fois. La suspension est laissée à décanter à l'air libre puis lavée à l'eau distillée jusqu'à la disparition des ions chlorures (Cl^-) (à l'aide d' AgNO_3). Elle est dispersée dans NaCl (1M), sous agitation pendant 4 heures. Après décantation, la bentonite est agitée dans de l'eau distillée et lavée plusieurs fois pour éliminer l'excès de sel. Le produit récupéré est séché à 80 ° C pendant plusieurs jours puis finement broyée. L'organigramme suivant explique les étapes suivies dans l'activation de la bentonite brute.



B- Synthèse d'oxyde de graphène (OG) :

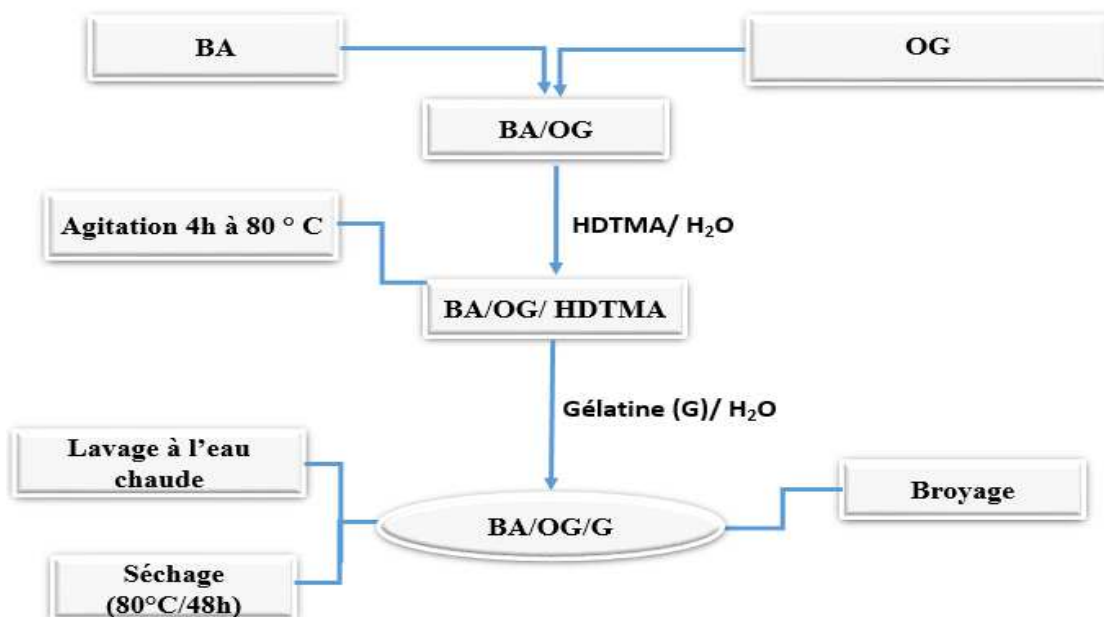
L'oxyde de graphène a été synthétisé à partir de la poudre de graphite naturel par la méthode Hummers modifiée [5]. 1 g de graphite et 5 g de nitrate de sodium (NaNO_3) sont mis dans un ballon puis on ajoute 23 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 1M goutte à goutte sous agitation constante pendant 20 minutes dans un bain de glace ensuite on rajoute 3 g de KMnO_4 progressivement au mélange et en agitant pendant 45 min. La solution obtenue est portée à un circuit de reflux à 98 °C pendant 1 heure après addition de 45 ml d'eau distillée et enfin on rajoute encore 400 mL d'eau distillée et 20 mL de H_2O_2 (50%) au mélange réactionnel sous agitation constante.

L'oxyde de graphène est obtenu par centrifugation de la suspension (4000 tr / min, 30 min) en lavant deux fois avec une solution d'acide chlorhydrique (5%) et de l'eau distillée et le produit final est séché à 80 °C pendant 24 h.

C- Synthèse de composites d'oxyde de graphène/ bentonite activée / gélatine (OG/BA/G) :

Plusieurs séries de composites oxyde de graphène / bentonite activées sont préparées en changeant la masse d'OG en bentonite activée. Le rapport pondéral est ajusté à OG / BA (5%), OG / BA (10%), OG / BA (20%) avec une masse de bentonite activé fixé à 500 mg. La solution est mélangée dans un ballon et dispersée dans 600 mL d'eau distillée sous agitation pendant 2 jours ensuite on ajoute 20 mL de HDTMA (0,17 g) à la suspension d'OG / BA (10%), portée au reflux à 80 °C pendant 4 h sous agitation dans un bain d'huile (OG/BA/HDTMA) et enfin on rajoute les différentes quantités de gélatine à la solution (125 mg, 60 mg, 30 mg) (OG/BA/G1, OG/BA/G2, OG/BA/G3) sous agitation en continu pendant 120 minutes.

Cette suspension est centrifugée (4000 tr / min, 30 min) puis lavée trois fois avec de l'eau distillée et séchée pendant 24 h à 80 °C pour obtenir l'adsorbant.



D- Synthèse de composite bentonite activé/alginate (BA/Alg) :

Le composite bentonite/alginate est synthétisé selon la procédure suivante :

On disperse dans un ballon 500 mg de bentonite activée dans 100 mL d'eau distillée et au même temps, une masse d'alginate de 25 mg ou 50 mg dissoute dans 20 mL d'eau distillée. Après 24 heures d'agitation, la solution d'alginate mélangée avec la dispersion de bentonite activée est

laissée sous agitation pendant 2 heures. En deuxième étape, le mélange est précipité à l'aide d'une ampoule à décanter dans d'une solution de 100 mL chlorure de calcium CaCl_2 (0,1N). Le produit obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis filtré et séché dans l'étuve pendant 24 heures. Le composite obtenu de Bentonite/Alginate est nommé BA/Alg pour un rapport massique bentonite alginate de (500/25) et BA/Alg* pour celui du rapport (500/50).

E- Synthèse du composite bentonite activé / Alginate / Chitosane (BA/Alg/Cts) :

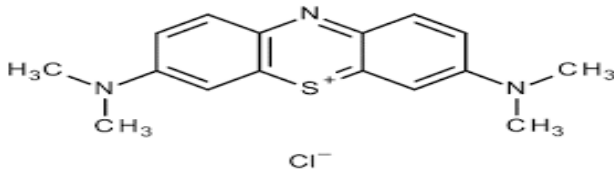
Le troisième composite bentonite activée /alginate/chitosane est synthétisé selon la procédure suivante :

500mg de bentonite activée est dispersée dans 100 mL d'eau distillée. Dans un autre Erlenmeyer, dissoudre 25 mg d'alginate dans 20 mL d'eau distillée sous agitation. Après 24 heures, cette solution est ajoutée goutte à goutte à la dispersion d'argile. Le biopolymère chitosane est dissout dans 50 mL d'acide acétique à 5%. En dissolvant le chitosane, cette solution est versée graduellement dans le premier mélange contenant la bentonite activée et l'alginate. En agitant pendant 2h, le mélange est précipité dans une solution de chlorure de calcium en suivant le même mode opératoire que précédemment. Le produit obtenu est lavé 2 fois à l'eau distillée puis séché dans l'étuve pendant 24 heures pour avoir le composite nommé OG/Alg/Cts avec les proportions massiques (500/25/25).

Partie III : Les Colorants utilisés**A- Bleu de méthylène (BM) :****1- Propriétés physico-chimiques :**

Les propriétés physico-chimiques du colorant bleu de méthylène sont présentées dans le Tableau II.1:

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques du colorant bleu de méthylène

Nom IUPAC	chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium
Structure	
Nom chimique	chlorure de méthylthioninium C.I. 52015 C.I ; Basic Blue 9 (hydrate)
Formule moléculaire	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse moléculaire	319,852 g/mol
Point de fusion	>190 °C
Etat physique	Un solide cristallisé inodore (poudre vert foncé)
Solubilité	Soluble dans l'eau et l'éthanol (40 g/L à 20 °C)
λ_{\max}	665nm

2- Influence du pH sur le spectre du colorant bleu de méthylène :

Une analyse spectrale d'UV-Visible établie sur une solution de colorant bleu de méthylène de concentration 50 mg/L pour des valeurs de pH de (2 à 11) a montré les spectres suivants (Figure II.5) :

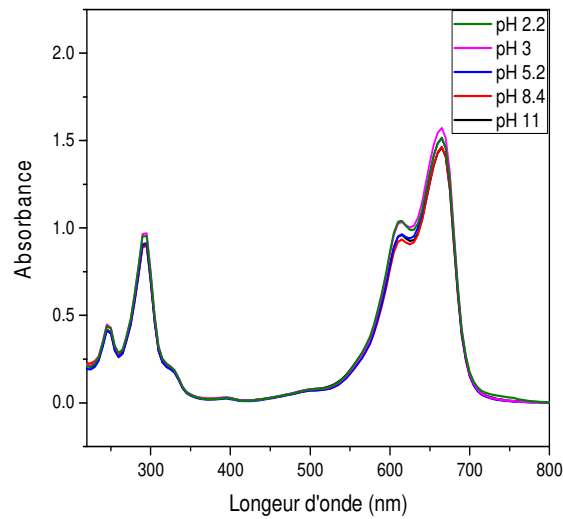


Figure II.5: Spectre UV-Visible du colorant bleu de méthylène à différents pH ($C = 50 \text{ mg/L}$)
Une absorption maximale est obtenue à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ à différent pH.

3- Courbe d'étalonnage :

Afin de connaître les longueurs d'ondes maximales pour établir la courbe d'étalonnage et vérifier la loi de Beer-Lambert, les solutions de colorant bleu de méthylène de différentes concentrations sont analysées par spectrophotométrie visible. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure II.6.

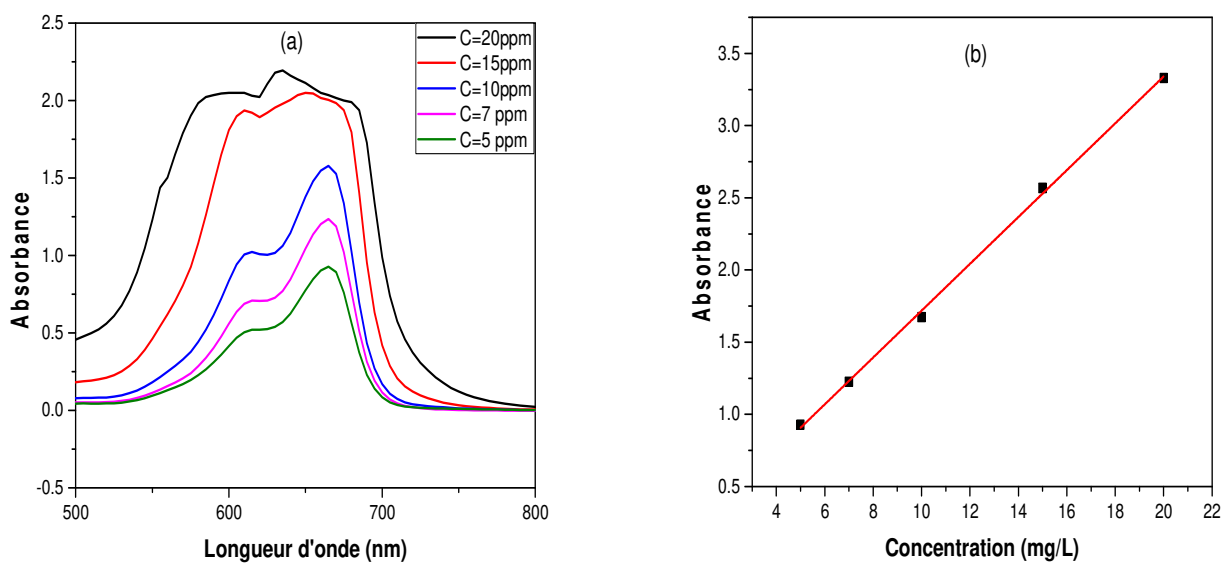


Figure II.6: Spectre visible du colorant bleu de méthylène à différentes concentrations avec $\text{pH} = 6$ (a) Courbe d'étalonnage à $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ (b)

D'après les longueurs d'ondes maximales obtenues nous avons établi la courbe d'étalonnage en variant les concentrations de la solution de colorant bleu de méthylène. A partir cette droite nous avons calculé le coefficient d'extinction molaire selon la loi de Beer Lamber (Figure II.6).

$$A = \epsilon l C \quad \text{tel que } \epsilon = 5,1816 \cdot 10^4 \text{ L}/(\text{cm} \cdot \text{mol}).$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

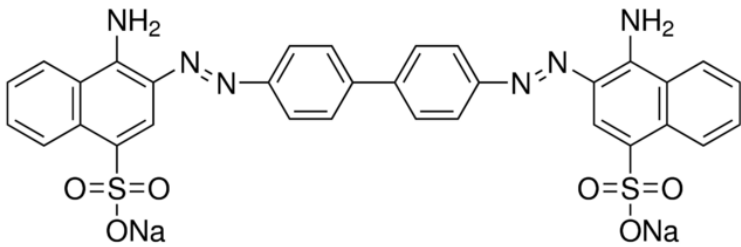
$$R^2 = 0,999$$

B- Rouge congo (RC):

1- Propriétés physico-chimiques :

Les propriétés physico-chimiques du colorant rouge congo sont présentées dans le Tableau II.2:

Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques du colorant rouge congo

Nom IUPAC	acide benzidinediazo-bis- 1-naphtylamine-4-sulfonique
Structure	
Nom chimique	rouge congo; C.I.22120 ; C.I.Direct Red28
Formule moléculaire	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Masse moléculaire	696,663g/mol
Point de fusion	>360 °C
Etat physique	Un solide cristallisé inodore (poudre rouge foncé)
Solubilité	Soluble dans l'eau (25 g/L à 20 °C) et l'alcool
λ_{max}	A pH acide $\lambda_{\text{max}} = 570\text{nm}$ A pH basique $\lambda_{\text{max}} = 505\text{ nm}$

Le rouge congo est un indicateur coloré qui change de couleur à différentes valeurs de pH et présente une couleur bleue au milieu acide et une couleur rouge au milieu basique.

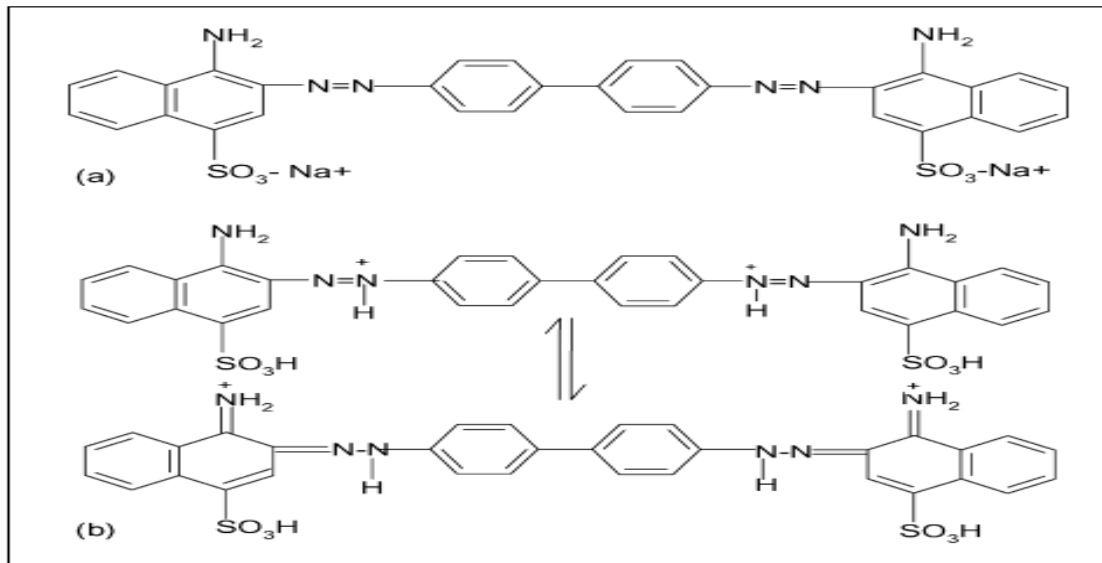


Figure II.7: Structure de rouge congo à pH > 5 (a) et à pH < 5 (b) [6]

2- Influence du pH sur le spectre du colorant rouge de congo:

Une analyse spectrale visible établie sur une solution de colorant rouge congo de concentration 50 mg/L pour des valeurs de pH de (2 à 11) a montré le spectre suivant (Figure II.8) :

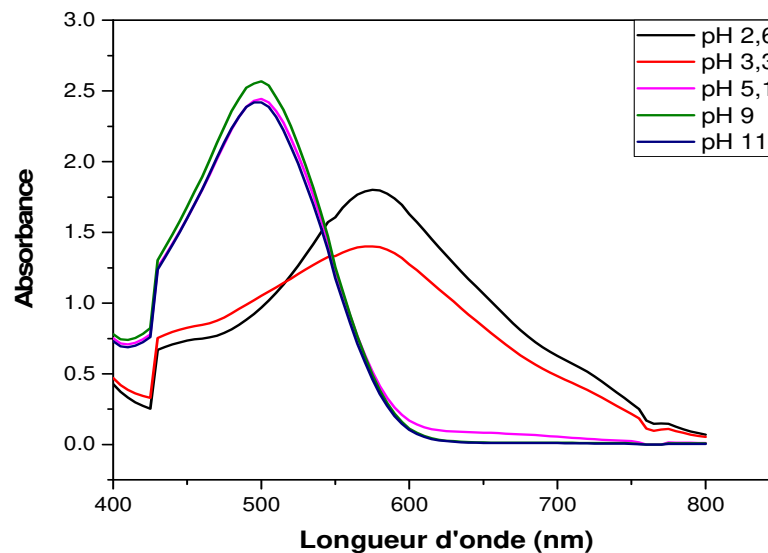


Figure II.8: Spectre visible du colorant rouge congo à différents pH (C = 50mg/L)

Deux absorptions maximales sont obtenues dont l'une correspond à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ à pH basique et l'autre concorde à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$ à pH acide.

3- Courbe d'étalonnage :

Afin de connaître les longueurs d'ondes maximales pour établir la courbe d'étalonnage et vérifier la loi de Beer-Lamber. Des solutions de colorant rouge congo de différentes concentrations sont analysées par spectrophotométrie UV-Visible dans deux milieux de pH différents (pH = 3) et (pH_{libre} = 6). Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures II.9 et II.10.

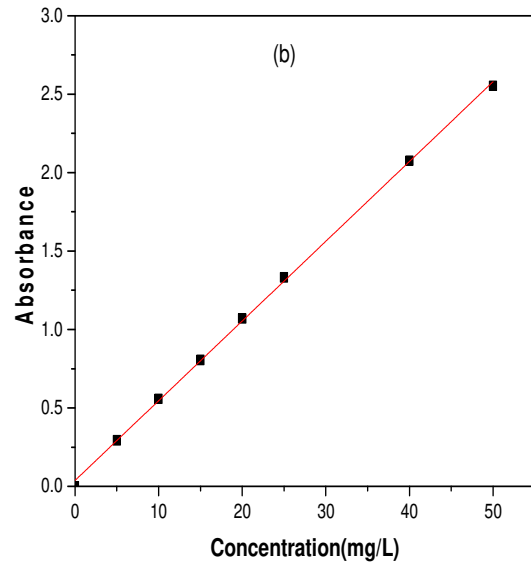


Figure II.9: Spectre visible du colorant rouge congo à différentes concentrations à pH_{libre} = 6 (a). Courbe d'étalonnage à λ_{max} = 505 nm (b)

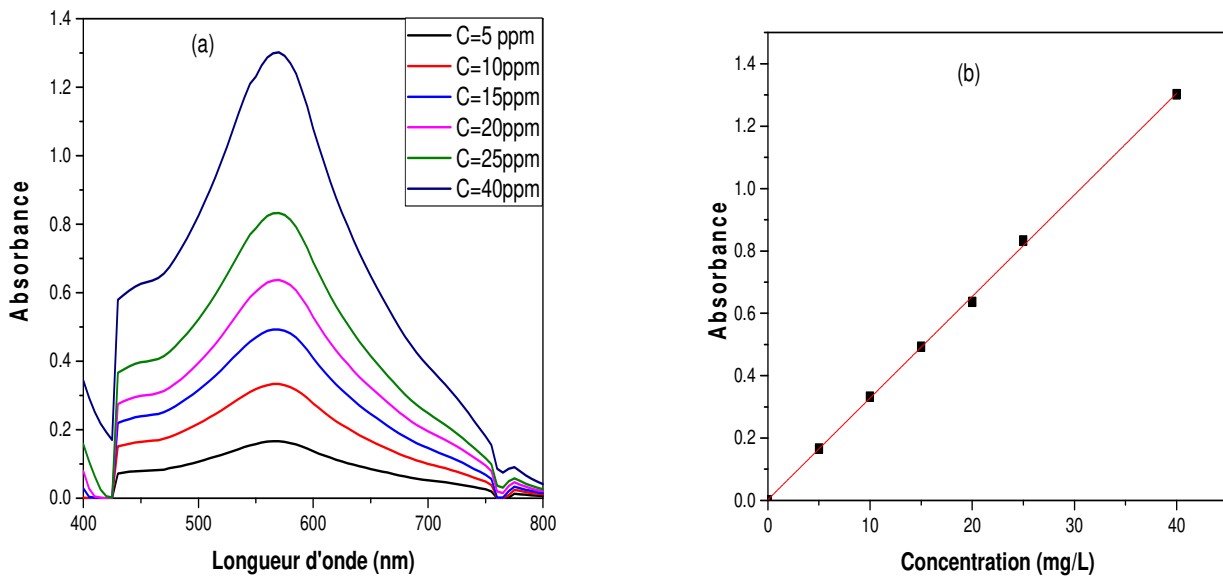


Figure II.10 : Spectre visible du colorant rouge congo à différentes concentrations à pH = 3 (a) Courbe d'étalonnage à λ_{max} = 570 nm (b)

D'après les longueurs d'ondes maximales obtenues nous avons établi la courbe d'étalonnage en variant les concentrations de la solution de colorant rouge congo dans deux milieux

pH acide (pH = 3), la variation de concentration est de (5 à 40 mg/L)

pH libre (pH_{libre} = 6), la variation de concentration est de (5 à 50 mg/L)

A partir de ces droites, les coefficients d'extinction molaire sont calculés selon la loi de Beer Lamber comme suite :

Figure II.9: $A = \epsilon l C$ tel que $\epsilon = 3,539.10^4 \text{ L}/(\text{cm} \cdot \text{mol})$.

$$l = 1 \text{ cm} ; R^2 = 0,999$$

Figure II.10: $A = \epsilon l C$ tel que $\epsilon = 2,271.10^4 \text{ L}/(\text{cm} \cdot \text{mol})$.

$$l = 1 \text{ cm} ; R^2 = 0,999$$

C- Courbe d'étalonnage d'un système binaire (Bleu de méthylène et rouge congo)

Dans le cas d'une solution de colorants simples de BM et de RC, l'absorbance est déterminée à $\lambda_{\text{max}} = 665$ et $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm pour BM et RC, respectivement. Par contre pour les solutions binaires (mélange des deux colorants), la dérivée du premier ordre de l'absorbance est utilisée pour trouver la longueur d'onde optimale pour chaque colorant ou l'impact du second composant est nul. La solution binaire pour l'analyse simultanée des colorants BM et RC est préparée en mélangeant 20 mg/L de colorant BM et 20 mg/L de RC en ayant l'enregistrement du spectre d'absorption (Figure II. 11).

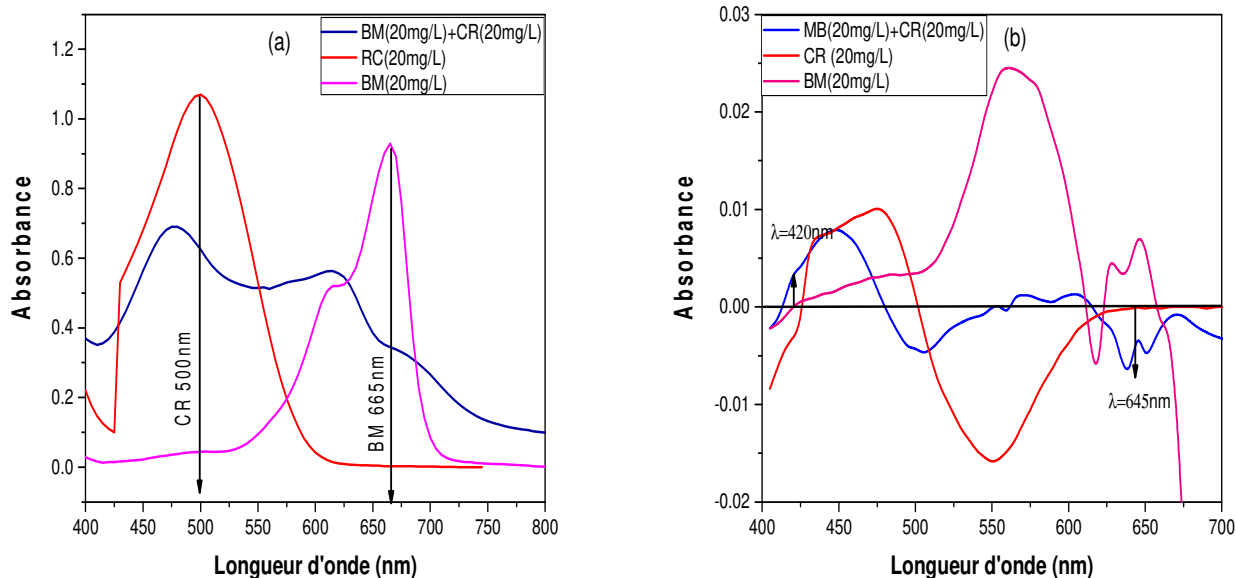


Figure II.11: Spectres d'absorption de RC et BM dans des solutions simples et binaires (a)
Spectres dérivés du premier ordre de RC et BM dans des solutions simples et binaires (b)
(Concentration initiale de colorant de 20 mg / L).

Comme le montre la Figure ci-dessous, un chevauchement est produit entre le spectre d'adsorption des colorants BM et RC tandis que l'absorbance maximale des colorants BM et RC dans leurs solutions uniques est observée à 665 nm et 500 nm, respectivement [7]. Ce chevauchement a produit une interférence entre les deux spectres de colorant BM et RC, par conséquent la détermination simultanée de chaque colorant dans des solutions binaires était difficile et non précise par des mesures d'absorption directes. En effet, la détermination de la quantité de chaque colorant dans des mélanges binaires était impossible. Pour résoudre cet handicap, la dérivée du premier ordre de l'absorbance est utilisée pour la détermination simultanée de chaque colorant [7]. Les valeurs dérivées sont mesurées aux longueurs d'onde où l'un des autres colorants a une valeur nulle ou proche de zéro, les meilleures réponses linéaires sont réalisables et la concentration de l'autre colorant à une légère influence sur les courbes d'étalonnage. Le spectre d'absorption dérivé de premier ordre de BM et RC dans des solutions simples et binaires (concentration de 20 mg / L de chaque colorant) est illustré à la Figure II.11 Suite au spectre dérivé, le colorant BM pourrait être mesuré à 625 nm en présence de RC lorsque l'absorbance dérivée de premier ordre de RC est nulle. Mutuellement, la concentration de colorant RC peut être déterminée à 425 nm en présence de BM lorsque le spectre dérivé est nul [8]. La longueur d'onde maximale de BM ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$) et de RC ($\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$) en solution unique est différente de la longueur d'onde dérivée de BM (625 nm) et de RC (425 nm)

à pH du milieu en solutions binaires en proposant que chaque colorant a un grand effet sur la détermination de l'autre colorant. Les valeurs absolues de la longueur d'onde dérivée ($dA/d\lambda$) à différentes concentrations sont tracées à 625 et 425 nm (Figure II.12 et II.13) pour déterminer les équations d'étalonnage pour les deux colorants BM et RC, respectivement [8].

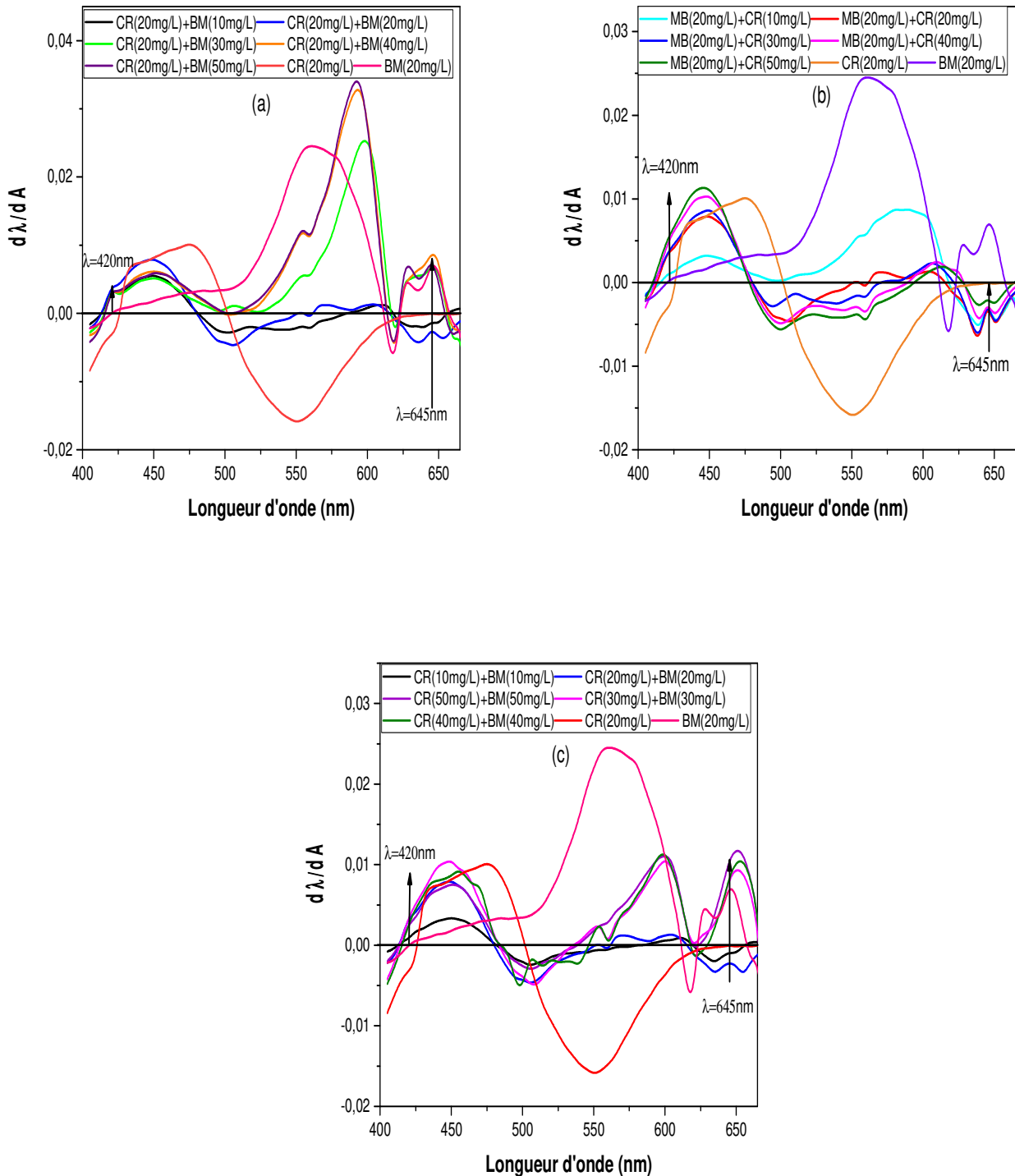


Figure II.12: Spectres dérivés de premier ordre de RC et BM dans des solutions binaires dans
 [RC]= 20 mg/L dans la plage de 10 à 50 mg / L de BM (a)
 [BM] =20 mg/L dans la plage de 10 à 50 mg / L de RC (b)
 et variation de concentration entre 10 et 50 mg/L pour RC et BM (c)

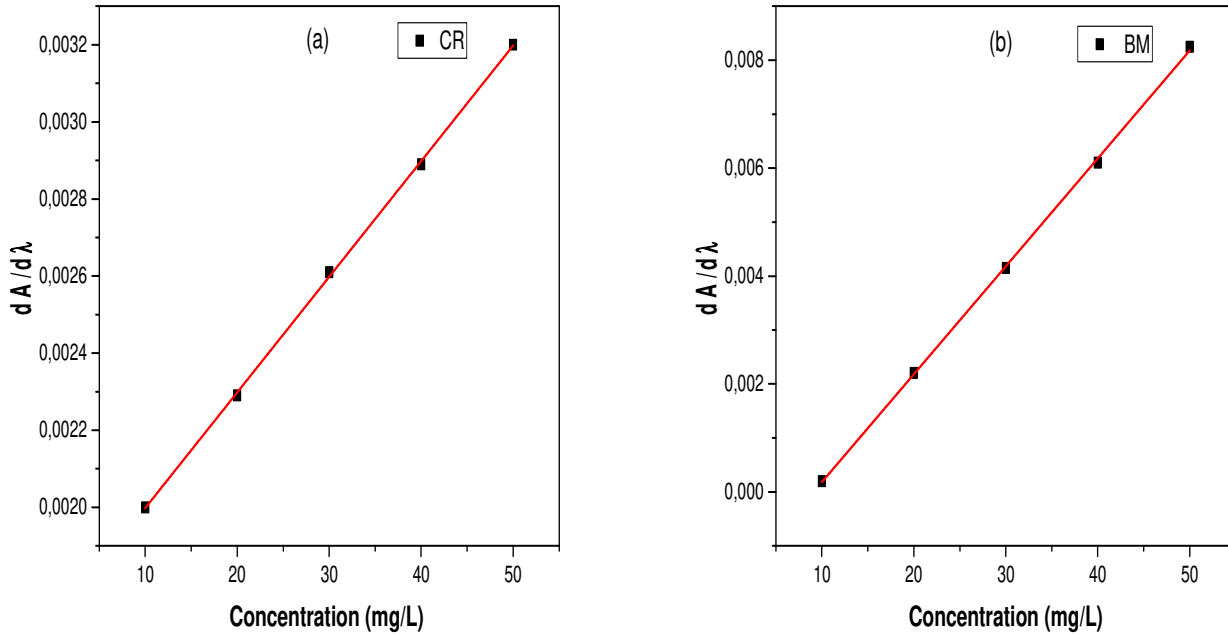


Figure II.13: Courbe d'étalonnage de RC à λ_{max} = 425 nm (a) et BM à λ_{max} = 625 nm (b) dans un système binaire

Les résultats obtenus à partir cette étude du système binaire sont résumés dans le Tableau II.3. Les études de récupération sont réalisées pour vérifier la précision de la méthode des dérivées du premier ordre effectué et pour déterminer les différentes concentrations de chaque colorant (RC et BM) dans des solutions binaires.

Les récupérations (%) et les erreurs (%) entre les concentrations théoriques (C_t) et mesurées (C_m) sont calculées à l'aide des équations. (27, 28), respectivement [9].

$$\text{Récupération}\% = \frac{C_m}{C_t} \cdot 100 \quad (27)$$

$$\text{Erreur}\% = \frac{C_m - C_t}{C_m} \cdot 100 \quad (28)$$

Tableau II.3. Valeurs de pourcentage de récupération et d'erreur moyenne pour BM et RC dans le mélange binaire par la méthode de spectrophotométrie dérivée du premier ordre.

Figs	Théorie (mg/L)		Mesure (mg/L)		Récupération (%)		Erreur (%)	
	RC	BM	RC	BM	RC	BM	RC	BM
(a)	10	20	9,5	18,5	95	-5	108,10	7,5
	20	20	19	19,5	95	-5	102,56	2,5
	30	20	29,5	17,75	98,33	-1,66	112,67	11,25
	40	20	37,5	20	93,75	-6,25	100	0
	50	20	48	17,9	96	-4	111,73	10,5
(b)	20	10	19	10	100	0	105,26	5
	20	20	21,5	20	100	0	93,02	-7,5
	20	30	20,5	29,75	99,16	-0,83	97,56	-2,5
	20	40	19,5	39,5	98,75	-1,25	102,56	2,5
	20	50	18,5	50,25	100,5	0,5	108,10	7,5
(c)	10	10	10,5	9,8	105	5	102,04	2
	20	20	21,5	20	107,5	7,5	100	0
	30	30	28,5	27	95	-5	111,11	10
	40	40	37,5	38	93,75	-6,25	105,26	5
	50	50	49,5	49	99	-1	102,04	2

Partie IV : Procédés expérimentaux**A- Produits utilisées :**

- 1) Acide chlorhydrique HCl provient de SIGMA ALDRICH (37 % de pureté)
- 2) Hydroxyde de sodium (NaOH) provient de SIGMA ALDRICH (98%de pureté)
- 3) Bentonite provient de gisement de Maghnia
- 4) Oxyde de graphène (OG)
- 5) Gélatine (G) provient de CHEMOPHARMA (99 % de pureté)
- 6) Alginate (Alg) provient de SIGMA ALDRICH (99 % de pureté)
- 7) Colorant rouge congo (RC) provient de CHEMOPHARMA
- 8) Colorant bleu de méthylène (BM) provient de CHEMOPHARMA

B- Préparation des solutions de colorant :

Pour connaître les conditions préalables à la bonne rétention de colorant dans différents milieux réactionnels, une solution mère de concentration 500 mg/L a été préparée par la dissolution de 250 mg de colorant bleu de méthylène et rouge congo dans 500 mL d'eau distillée dans une fiole jaugée de 500 mL. Cette préparation a donnée plusieurs solutions filles de différentes concentrations déduites par une simple dilution.

C- Etude de l'adsorption dans un système batch :**✓ Définition de système batch**

Les expériences de rétention d'un seul colorant ont été effectuées à l'aide d'une série d'erlenmeyers de 100 mL. Les volumes identiques de 40 mL de colorant (BM et RC) de différentes concentrations, avec des quantités d'adsorbant variable sont placés sous agitation magnétique 400tr/m à des intervalles de temps réguliers de 5 à 180 min. Les solutions sont centrifugées par la suite à 4000 tr/min pendant 10 min, l'analyse du surnageant se fait par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la quantité de colorant retenue. Pour les expériences d'un système binaire qui contient deux colorants (BM et RC), un volume de 20 mL de chaque colorant est mis dans des erlenmeyers avec diffèrent concentration et en suivant les mêmes étapes de rétention pour un système simple.

Références

- [1] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, 2018, doi: 10.1002/cjce.23344.
- [2] T. Theophanides, “Introductory Chapter: Introduction to Infrared Spectroscopy,” *Mater. Sci. Eng. Technol.*, vol. 510, pp.1-12, 2012, doi: 10.5772/49106.
- [3] N. F. A. Zainal, J. M. Saiter, S. I. A. Halim, R. Lucas, and C. H. Chan, “Thermal analysis: Basic concept of differential scanning calorimetry and thermogravimetry for beginners,” *Chem. Teach. Int.*, vol. 3, no. 2, pp. 59–75, 2021, doi: 10.1515/cti-2020-0010.
- [4] C. Giannini, M. Ladisa, D. Altamura, D. Siliqi, T. Sibillano, and L. De Caro, “X-ray Diffraction: A powerful technique for the multiple-length-scale structural analysis of nanomaterials,” *Crystals*, vol. 6, no. 8, pp. 1–22, 2016, doi: 10.3390/cryst6080087.
- [5] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [6] M. K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, and S. De, “Removal of congo red using activated carbon and its regeneration,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 287–295, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.021.
- [7] M. Turabik, “Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, no. 1, pp. 52–64, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.033.
- [8] J. F. Gao, Q. Zhang, K. Su, and J. H. Wang, “Competitive biosorption of Yellow 2G and Reactive Brilliant Red K-2G onto inactive aerobic granules: Simultaneous determination of two dyes by first-order derivative spectrophotometry and isotherm studies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 15, pp. 5793–5801, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.091.
- [9] N. Ben Douissa, S. Dridi-Dhaouadi, and M. F. Mhenni, “Study of antagonistic effect in the simultaneous removal of two textile dyes onto cellulose extracted from *Posidonia oceanica* using derivative spectrophotometric method,” *J. Water Process Eng.*, vol. 2, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1016/j.jwpe.2014.03.004.

Chapitre III

Résultats et discussions

*Partie I – Caractérisation des matériaux oxyde de graphène/ bentonite activée/
gélatine et bentonite activée/ alginate/ chitosane*

Introduction :

Les minéraux argileux ont été améliorés dans le domaine des nanocomposites en raison de leur taille microscopique et de leur propriété d'intercalation, principalement dans la mise en œuvre de matériaux polymères de renfort. Les minéraux argileux sont des matériaux inorganiques économiques en forme de feuille, qui ont des propriétés spécifiques [1]. Le modèle atomique de l'argile indique que les groupes hydroxyle à la surface des aluminosilicates favorisent la formation de liaisons hydrogène [2]. Notez que la charge négative des argiles leur confère une grande capacité d'adsorption vis-à-vis des cations chargés positivement tels que les métaux lourds, les colorants cationiques, etc. [3]. Il convient d'indiquer que les matériaux qui combinent les propriétés de deux ou plusieurs phases d'origine naturelle semblent donner des caractéristiques alternatives et innovantes. De plus, une simple modification des argiles peut aider à améliorer leurs capacités par l'utilisation de polymères cationiques ou de tensioactifs par de simples réactions d'échange d'ions qui créent des interactions entre les espèces cationiques et l'adsorbat [3]. Un grand nombre d'études ont exploré la modification des minéraux argileux : échange d'ions avec des cations inorganiques ou organiques, liaison d'anions inorganiques et organiques, greffage de composés organiques, pilierage par différents types de cations poly (hydroxo métalliques), réaction avec des acides, interlamellaire ou la polymérisation intraparticulaire et interparticulaire, la calcination et la déshydroxylation, la réaggrégation et la délamination des minéraux argileux smectitiques et les traitements physiques tels que les ultrasons, la lyophilisation et le plasma [4].

L'objectif général de ce travail de recherche est de synthétiser une solution rentable, adsorbants écologiques biodégradable et durables à base de bentonite, de base organique et de biopolymères et évaluer son efficacité

Deux types de composites sont préparés dont le premier est une association de bentonite activée (BA), d'oxyde de graphène (OG) et de la gélatine (G) et le deuxième contient la bentonite activée (BA), l'alginate (Alg) et le chitosane (Cts). L'apport des hautes performances et des propriétés spéciales de la bentonite activée, d'oxyde de graphène et des biopolymères peut générer plusieurs nouveaux matériaux qui détiennent un potentiel appréciable pour différentes applications telles que le traitement de l'eau.

Ce troisième chapitre contient deux parties essentielles dont la première partie est consacrée exclusivement à la caractérisation des différents composites obtenus par spectroscopie infrarouge (FTIR), méthode de diffraction des rayons X (DRX) et analyse gravimétrique thermique (ATG).

A- Composites oxyde de graphène/ bentonite activée/ gélatine (OG/BA/G) :

1- Diffraction des rayons X (DRX) :

Les modèles DRX des échantillons sont illustrés à la Figure III.1

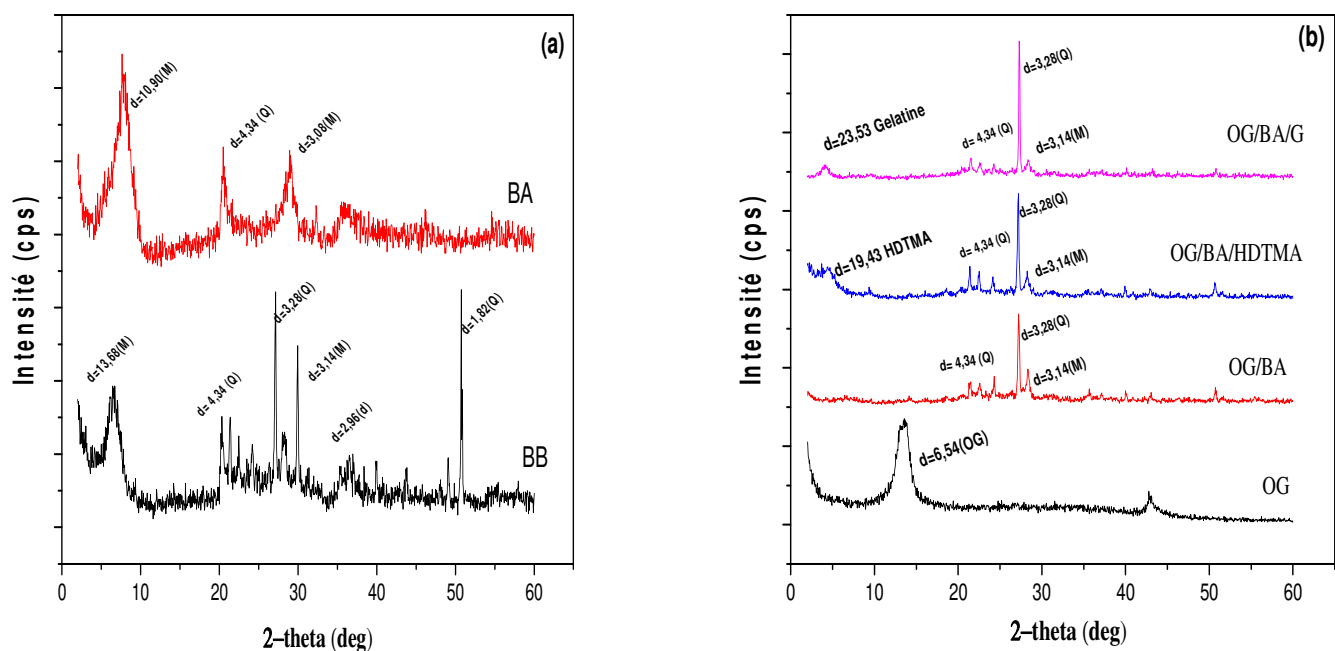


Figure III.1: Diffractogramme des différents composites (BB, BA) (a), (OG/BA, OG/BA/HDTMA, OG/BA/G) (b)

A partir des résultats de diffraction des rayons X, on remarque les phases cristallines majeures contenues dans la bentonite brute (BB) ont montré la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à ($d = 13,68 \text{ \AA}$, $2\theta = 6,45^\circ$). Nous avons noté la présence de quartz à ($d = 4,34 \text{ \AA}$, $2\theta = 20,40^\circ$), à ($d = 3,28 \text{ \AA}$, $2\theta = 27,08^\circ$) et à ($d = 1,820 \text{ \AA}$, $2\theta = 50^\circ$) comme impureté majeure dans BB. Les réflexions à ($d = 2,96 \text{ \AA}$, $2\theta = 30^\circ$) sur le spectre prouve la présence de dolomite. Par contre, sur le diffractogramme de la bentonite activée (BA) nous avons remarqué le déplacement du pic caractéristique de la montmorillonite de 13,68 à 10,9 en

diffractogramme BA. Ce résultat suggère une disposition parallèle des couches minérales argileuses. De plus, l'oxydation réussie du graphite en graphène a été confirmée par diffraction des rayons X. Il est montré qu'après oxydation du graphite, un pic à un angle 2θ de $26,6^\circ$ ($dhkl = 002$) a disparu au profit d'un nouveau pic est apparu à $13,5^\circ$ ($dhkl = 001$). Selon l'équation de Bragg [5], la distance intercouche d'oxyde de graphène est égale à $6,54 \text{ \AA}$. L'espacement accru d'OG par rapport au graphite ($3,4 \text{ \AA}$) résulte de l'insertion de groupes fonctionnels oxygène et de molécules d'eau dans les couches de graphène, comme cela a été trouvé dans les travaux d'Azarang et al [6]. Cela indique que l'oxydation de graphite est réalisée selon la modification faite par Konicki et al [7] en utilisant un excès de permanganate de potassium, d'acide sulfurique et d'une petite quantité de nitrate de sodium.

Sur le spectre OG/BA aucun pic prédominant d'OG n'a été remarqué, indiquant la distribution homogène d'OG sur la structure de bentonite activée. La disparition du pic de montmorillonite à $2\theta = 8,1^\circ$ peut signifier que l'OG a séparé les lamelles de la bentonite activée et produit une structure nettement moins compacte à très petit angle dans les diffusions de rayons X. Ce phénomène pourrait indiquer la possibilité de la formation d'une structure exfoliée dans le nanocomposite final (OG/BA) comme cela a été suggéré par Ganjaee et al dans leurs travaux [8]. L'augmentation de l'intensité des pics observés à $2\theta = 27,08^\circ$, $28,3^\circ$ et 50° pourrait être attribuée au changement de structure de la bentonite activée [9].

Les diffractogrammes de la bentonite modifiée OG/BA/HDTMA montre un espacement intercouche de $19,4 \text{ \AA}$. Cette augmentation de l'espacement basal pour la bentonite modifiée indique qu'au moins une fraction du tensioactif cationique a remplacé les cations intercalaires hydratés [10]. Lorsque le surfactant HDTMA a été introduit dans la suspension d'BA et d'OG, un réseau s'est formé faisant augmenter de manière significative l'espacement des couches du matériau nanocomposite. En effet, les profils DRX des composites (OG/BA/G) ont changé nettement par rapport à ceux de la bentonite activée. L'espacement intercalaire est passé de $19,4$ à $23,5 \text{ \AA}$ en raison de l'insertion de molécules de gélatine dans les feuillets de OG/BA /HDTMA [11].

2- Analyses thermogravimétriques (ATG) :

Afin d'étudier les propriétés structurales des OG, RC, BA et des différents composites, des expériences d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été menées sous atmosphère d'azote (FigureIII. 2)

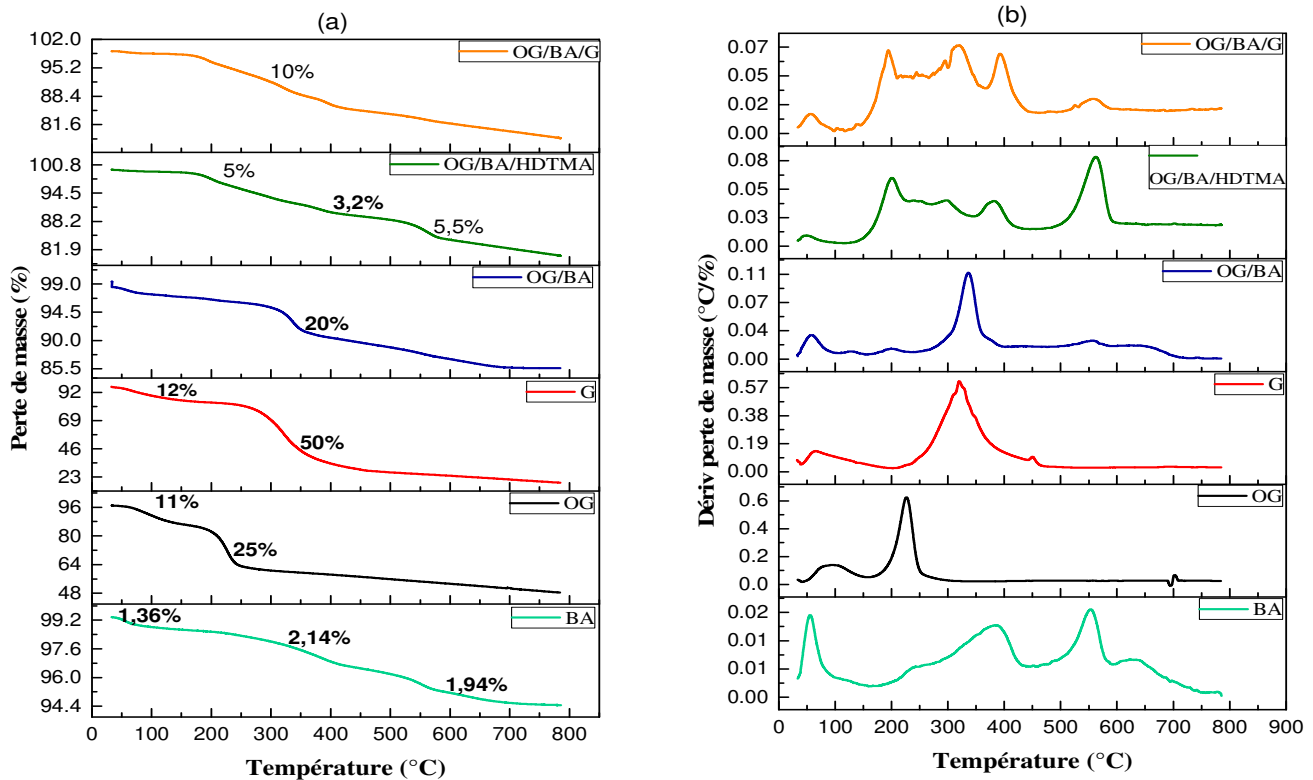


Figure III.2: Analyses ATG (a) et DTG (b) de BA, OG/BA, OG/BA/HDTMA, OG/BA/G, OG et gélatine

Les résultats TGA (a) et DTG (b) obtenus, présentés sur la Figure III.2 (a,b), indiquent que la bentonite activée (BA) non modifiée a présenté une perte de masse de 1,36% à 54 °C, correspondant à la perte d'eau. Une seconde perte de masse de 2,14% entre 170 °C et 450 °C est liée à la déshydroxylation de la structure argileuse. La perte de masse entre 450 °C et 650 °C est attribuée à la déshydroxylation des groupes aluminosilicate dans la structure argileuse [12]. Pour OG, la première perte de masse de 11%, dans le domaine de température de 50 à 160 °C, est attribuée au départ des molécules d'eau adsorbées. La perte de poids significative d'environ 25% se produit dans la deuxième étape dans le domaine de température entre 160-290 °C, Cette perte est due essentiellement à la libération de la vapeur, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone résultant de la pyrolyse des groupes fonctionnels labiles de l'oxygène [13]. Les mêmes dégradations observées sur le thermogramme de la bentonite activée sont visibles sur le thermogramme composite OG/BA. De plus, une nouvelle perte de poids supplémentaire de 6% entre 200 °C et 400 °C pourrait être due à la décomposition d'OG. Ces résultats montrent que le composite GO/BA a une bonne stabilité thermique, ce qui est fortement en accord avec les travaux de Liu et al [14]. Comme le montre la Figure III.2 (a), les pertes de poids de la gélatine présentent deux étapes de décomposition. La première étape, dans

le domaine de température de 40 à 200 °C, une perte de masse de 12% est attribuée à la libération d'eau adsorbée ou hydratée. La deuxième étape de dégradation correspond à une perte de poids de 55% observée entre 200 et 470 °C. Elle est liée à la décomposition des fragments d'acides aminés [15].

Comme le montre la Figure III.2, les courbes ATG (a) et DTG (b) ont montré quatre étapes de décomposition pour l'échantillon OG/BA/HDTMA. La première étape de dégradation à 50 °C a certainement est attribuée à l'eau adsorbée. Le thermogramme a montré la présence de modificateurs organiques liés à la surface et intercalés. En comparant les courbes ATG des échantillons OG/BA/HDTMA et OG/BA, le thermogramme résultant a montré des pertes de poids supplémentaires dans le domaine de température entre 120 et 230 °C et entre 340 et 450 °C [16]. Le bromure de l'hexadecyltriméthylammonium pur se décompose à environ 250 °C [17], le pic de dégradation observé entre 120 et 230 °C correspond à la décomposition de certaines molécules de surfactant cationique adsorbées sur la surface externe de l'argile. La troisième perte de poids la plus importante survenue entre 340 et 450 °C est certainement due à la décomposition de tensioactifs cationiques intercalés dans les couches BA [18]. La dernière perte de poids s'est produite entre 480 et 600 °C, elle correspond à la déshydroxylation des aluminosilicates [19]. Ces résultats indiquent que les molécules de surfactant adsorbées sur la surface externe de l'échantillon BA et intercalées dans les espaces intercalaires ont contribué à améliorer la stabilité thermique des composites correspondants [20]. Ces interprétations sont en très bon accord avec les recherches menées précédemment par Erdem et al [17], Majdan et al [18] et Zhu et al [20]. Sur la Figure III.2 (a et b), les courbes ATG et DTG du composite (OG/BA/G) ont montré une nouvelle perte de poids à 323 °C. Elle caractérise certainement les molécules de gélatine. En comparaison avec les courbes ATG et DTG des échantillons OG/BA/HDTMA, les thermogrammes ont montré les mêmes pertes de poids pour les molécules OG, BA et HDTMA.

3- Spectrométrie infrarouge (FTIR):

Les spectres infrarouges de BA, OG, OG/BA, OG/BA/HDTMA, Gélatine et OG/BA/G sont illustrés au Figure III.3.

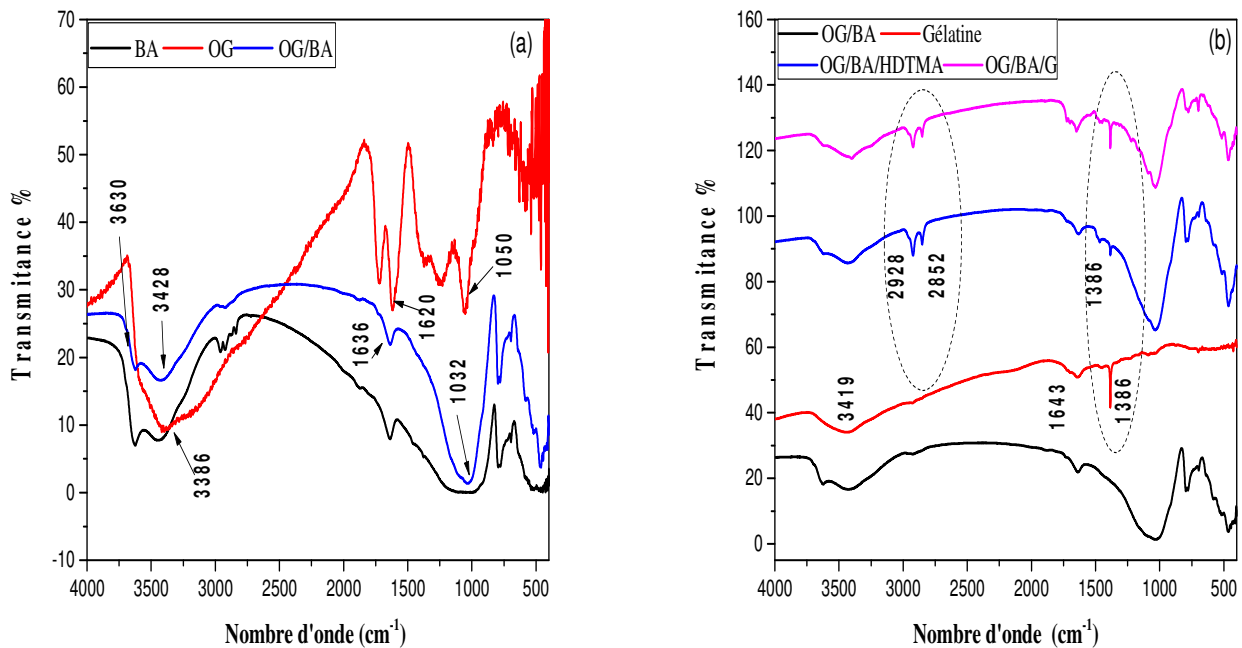


Figure III.3: Spectres FTIR BA, OG, OG/BA(a), OG/BA, OG/BA/HDTMA, OG/BA/G, gélatine (b)

Le spectre de l'échantillon BA est caractérisé par les deux bandes larges à 3630 et 3440 cm^{-1} , qui sont attribuées à l'étirement -OH de l'hydroxyle du réseau et à celui de -OH dans les molécules de H_2O libres, respectivement. De plus, la bande de vibration d'étirement Si-O apparaît à 1032 cm^{-1} et la bande de vibration de flexion O-H est observée à 1636 cm^{-1} [21]. Les pics caractéristiques observés à 1050, 1360, 1620 et 1713 cm^{-1} sont attribués aux liaisons C-O-C, aux flexions C=C, aux vibrations C-OH et aux flexions C=O, respectivement. Ces pics typiques d'OG. Ces résultats confirment que le graphite est bien oxydé en OG. Pour le composite OG/BA, tous les pics d'OG et BA sont apparus, et les bandes de pics appartenant à GO deviennent moins intenses. que les molécules d'OG ont bien réagi avec les feuilles de BA [22]. La Figure III.3b montre que sur le spectre du composite OG/BA/HDTMA apparaissent de nouvelles bandes intenses à 2928 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} qui caractérisent la présence d'une vibration symétrique ($\nu_s(\text{CH}_2)$) et asymétrique ($\nu_{as}(\text{CH}_2)$) des groupes méthylène sur la chaîne carbonée du tensioactif [23]. D'autres bandes de vibration sont apparues à 1386 cm^{-1} attribuées aux groupes méthyle C-H dans les molécules ammonium. Dans le cas de la gélatine, des nouvelles bandes ont été observées à 3419 cm^{-1} et à 1386 cm^{-1} attribuées respectivement aux liaisons NH et CH. Un autre pic est apparu à 1643 cm^{-1} . Il est attribué aux vibrations d'étirement du groupe carbonyle d'amide [24]. Le spectre IR d'OG/BA/G a rassemblé tous les pics précédents. L'intensité de la bande attribuée à la vibration d'étirement NH (3419 cm^{-1}) de la gélatine

augmente, ceci est dû à la combinaison avec des liaisons d'absorption de OH, indiquant l'interaction entre le composite OG/BA /HDTMA et la gélatine[25].

B- Composites de bentonite activée/ alginate/ Chitosane (BA/Alg/Cts):

1- Diffraction des rayons X (DRX):

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de bentonite activée, d'alginate, de chitosane, d'BA/Alg et d'BA/Alg/Cts sont présentés à la Figure III.4.

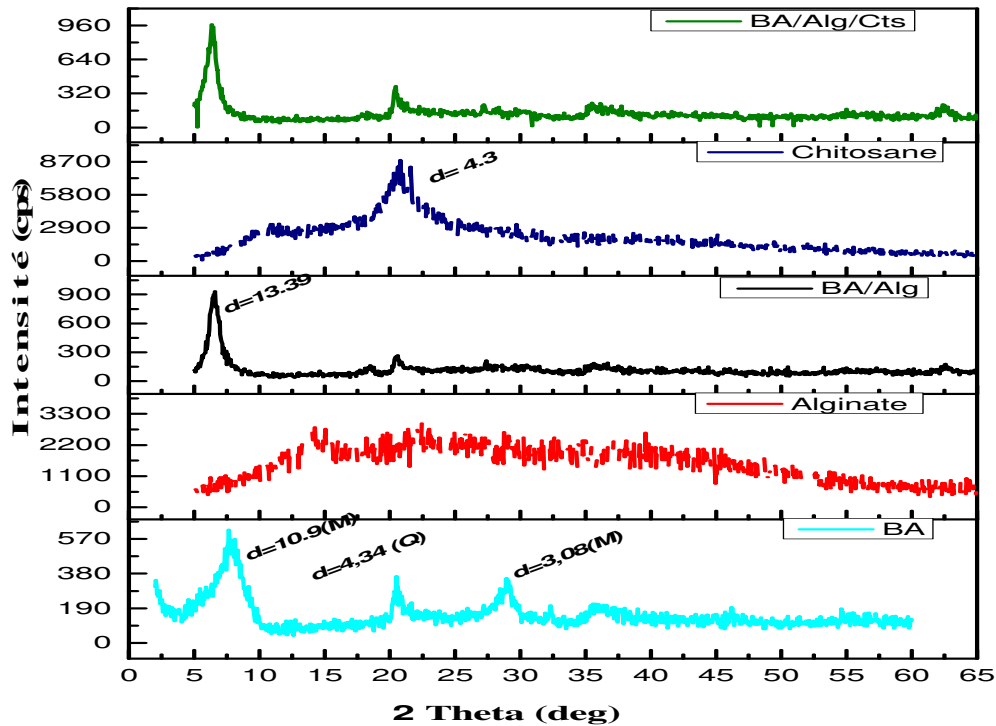


Figure III.4: Diffractogramme des différents échantillons BA, BA/Alg, BA/Alg/Cts, Chitosane, Alginate

Les diagrammes de diffraction des rayons X d'BA ont montré la présence de pics liés à la montmorillonite à ($2\theta = 7,76^\circ$). Les pics de quartz apparaissent à ($2\theta = 20,40^\circ$, $2\theta = 27,08^\circ$) et ceux de la dolomite à ($2\theta = 32^\circ$). Le diffractogramme d'alginate sur la Figure III.4 a montré un pic caractéristique à $2\theta = 13,04^\circ$ correspondant à une distance $d = 6,08 \text{ \AA}$. Ce pic caractérise la partie de structure cristalline de l'alginate de sodium. Une bande large s'étendant de $17,28^\circ$ à $40,11^\circ$ montre la région amorphe du biopolymère. Ce résultat explique bien la nature semi-cristalline de l'alginate de sodium. L'espace intercouche [001] de BA et BA/Alg a été observé à ($2\theta=7,67^\circ$) et ($2\theta=6,59^\circ$), respectivement. Le déplacement du pic vers des angles plus faible correspond à l'augmentation de la distance inter-lamellaire lors de la formation de l'hybride BA/Alg, confirmant l'intercalation de l'alginate dans l'espace inter-couche d'BA [26]. Sinon, le

diagramme DRX du chitosane a montré la présence d'un pic cristallin caractéristique important à $2\theta = 20,60^\circ$. Des études antérieures ont montré que les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires sont responsables de cette structure cristalline rigide [27]. Comme le montre la Figure III.4, l'espace basal de BA n'a pratiquement pas changé, ce qui indique l'absence de la dispersion de chitosane dans l'BA/Alg. Ce résultat suggère que ce biopolymère n'est pas intercalé dans l'espace interfeuillet de la bentonite activée correspondant à l'échantillon BA/ Alg/Cts [28].

2- Analyses thermogravimétriques (ATG):

Afin d'étudier l'étude des propriétés structurales des différents échantillons, des analyses thermogravimétriques (ATG) des échantillons BA, de l'alginate, du chitosane, des composites BA/Alg et de l'BA/Alg/Cts ont été réalisées. Les résultats sont montrés sur la Figure III.5.

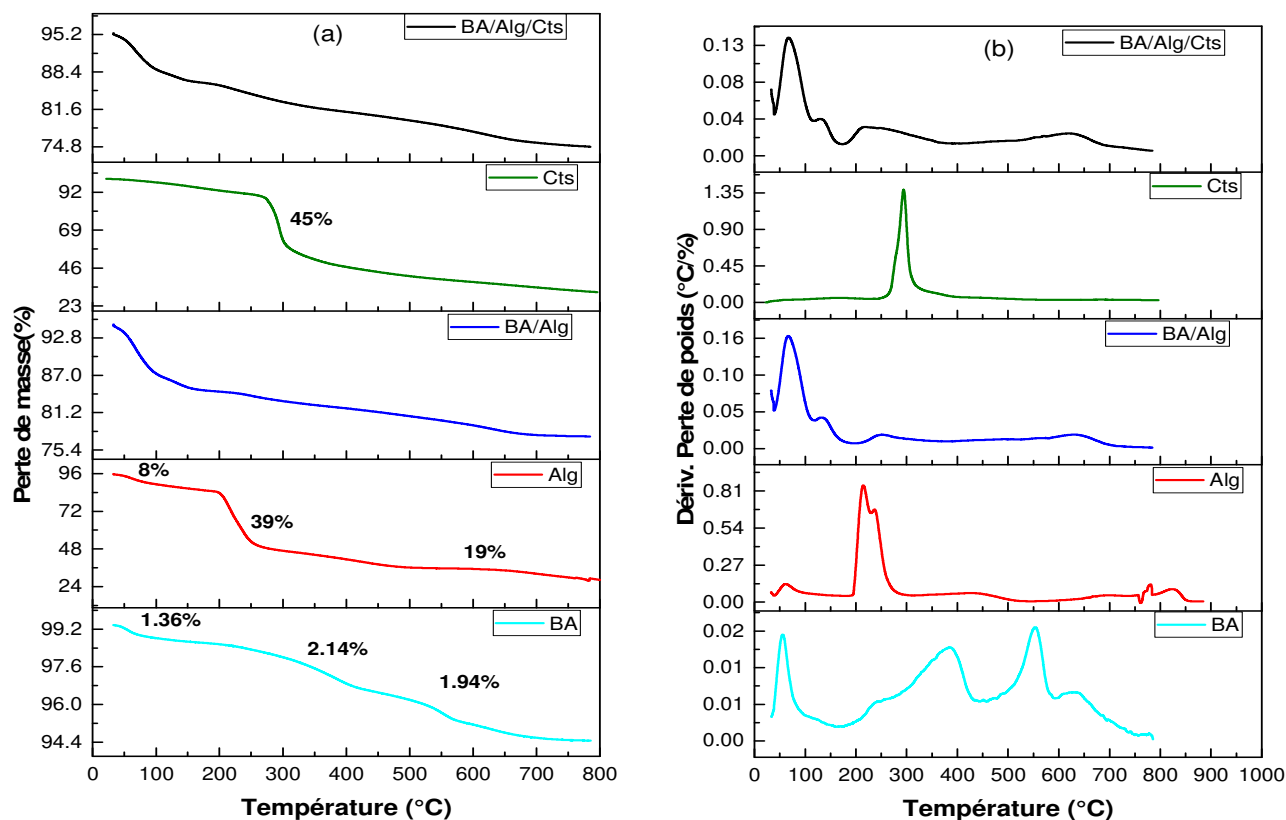


Figure III.5: Thermogrammes ATG (a) DTG (b) des différents échantillons

Dans cette étude, nous avons étudié la stabilité thermique de chaque composant. La première étape de dégradation de BA à $54,82^\circ\text{C}$ est attribuée à l'eau adsorbée. La deuxième décomposition est liée à la déshydroxylation de la structure de l'argile [12]. La décomposition du chitosane à une température de 296°C avec une perte de poids de 45% a été attribuée à la dégradation du polymère. La décomposition de l'alginate se produit en trois étapes. La première entre 40 et 141°C avec une perte de poids de 8% est due à la perte de l'eau libre. La deuxième

étape entre 189 et 240 °C montre une perte de poids de 39%. La dernière étape entre 350 et 800 °C montre une perte de poids de 19%. Les deux dernières étapes correspondent à la division de la chaîne principale du polymère [29].

Les résultats ATG et DTG de composite BA/Alg indiquent une première température de décomposition d'alginate à 251 °C qui présente une température de décomposition plus élevées que celle du biopolymère seul. Ce composite a une meilleure stabilité thermique qui augmente avec la teneur en argile. D'autres pertes de masse de 3%, 4% et 6,8% à 550 °C, 629 °C et 633 °C sont liées au départ des groupes aluminosilicate dans les structures de BA, BA/Alg et BA/Alg/Cts, respectivement.

Comme le montre la Figure III.5 (a,b), la décomposition thermique du chitosane a commencé à une température comprise entre 180 et 440 °C, entraînant la formation de CO, CO₂ et H₂O. En comparant les thermogrammes, on peut déduire que l'ajout de bentonite pourrait réduire le taux de perte de poids. Les résultats ont montré que le chitosane dissous dans l'agent gélifiant ne recouvrait qu'à la surface des billes pour former une couche de film, ce qui est bénéfique pour améliorer la compacité et la résistance mécanique des billes. Par conséquent, le chitosane représente une petite proportion de l'ingrédient des perles.

3- Spectrométrie infrarouge (FTIR):

Les spectres infrarouges de bentonite activée, chitosane, alginate, BA/Alg, BA/Alg/Cts, sont illustrés au Figure III.6. La bande d'absorption intense et large entre 4000 et 3000 cm⁻¹ est observée dans la plupart des échantillons en raison des groupes d'étirement -OH de H₂O. De plus, la bande de vibration d'étirement Si-O apparaît à 1032 cm⁻¹ et la bande de vibration de flexion O-H est observée à 1636 cm⁻¹. Deux pics d'absorption à 1630 et 1375 cm⁻¹ dans le spectre de l'alginate de sodium sont attribués aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques des groupes carboxyle qui se sont déplacés vers les longueurs d'onde de 1642 et 1390 cm⁻¹ respectivement sur le spectre du composite (BA/Alg). Ce résultat explique la forte interaction des molécules de l'Alg avec la structure de BA. Le pic d'étirement OH du groupe silanol (SiOH) à 3636 cm⁻¹ disparaît sur les spectres des composites BA/Alg, tandis que celui de l'Alg à 3433 cm⁻¹ se déplace vers 3447 cm⁻¹. Cela est probablement dû à la présence de liaisons hydrogène intermoléculaire entre les groupes silanol à la surface de BA et les groupes hydroxyle ou carboxyle de l'alginate.

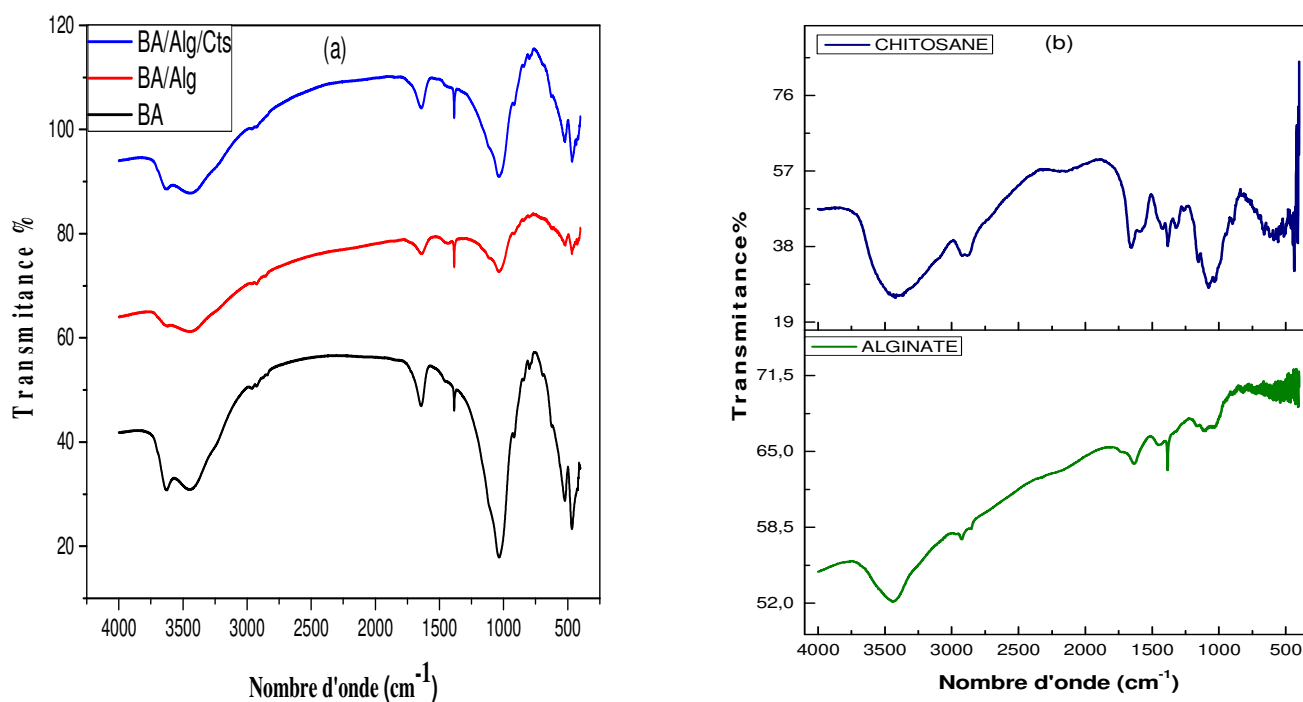


Figure III.6: Spectre IR (a) BA, BA/Alg, BA/Alg/Cts (b) Chitosane, Alginate.

Sur la Figure III.6 (b), le spectre IR du chitosane, montre des pics caractéristiques à 1657 cm^{-1} et 1583 cm^{-1} , attribués au groupe acétyle de la bande amide I et au groupe NH_3^+ de la bande amide II, respectivement. Une large bande d'absorption apparue à $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'étirement des liaisons N-H et O-H. Le pic à 1384 cm^{-1} est attribué à l'étirement C-O des groupes alcools primaires dans le chitosane. Les pics entre 880 et 1100 cm^{-1} sont attribués à la position C2 des groupes amino [30]. Ce résultat suggérait que la bentonite activée contient plusieurs groupes hydroxyle à la surface, les groupes amino protonés du chitosane et les groupes carboxyle de l'alginate de sodium [31].

Partie II – Résultats et discussions**A- Application des composites OG/BA/G à l'adsorption des colorants dans un système simple d'un seul colorant :****Introduction :**

L'adsorption et la désorption des molécules organiques sur les argiles dépend essentiellement de leurs propriétés [32]. Noter que la charge négative nette des argiles leur confère une grande capacité d'adsorption vis-à-vis cations chargés positivement tels que les colorants cationiques, les métaux lourds, etc [32]. Cependant, les argiles ont une faible affinité pour les colorants anioniques chargés négativement. Il convient d'indiquer qu'une simple modification des argiles peut aider à améliorer leurs capacités d'adsorption par l'utilisation de polymères par des simples réactions d'échange des ions [33]. Des études ont montré que l'élimination des colorants acides peut être améliorée par l'utilisation de bentonite modifiée, en comparaison avec la bentonite non traitée. Plusieurs auteurs ont réussi à modifier la bentonite en utilisant certains modificateurs non conventionnels [34], tels que les biopolymères, pour l'adsorption des contaminants organiques [28]. Les résultats obtenus ont montré un meilleur taux d'adsorption des contaminants organiques par les bentonites modifiées par des biopolymères par rapport à celui de la bentonite naturelle.

Le but de ce travail est d'évaluer l'efficacité des adsorbants synthétisés pour l'élimination de deux types de colorants, le bleu de méthylène (BM, colorant cationique) et le rouge congo (RC, colorant anionique) à partir de solutions aqueuses par adsorption dans des systèmes simples et binaires.

Cette deuxième partie du troisième chapitre a pour but d'appliquer les composites obtenus à l'adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge congo dans un système simple et binaire. Les paramètres d'adsorption tels que le pH, la masse de l'adsorbant, la cinétique d'adsorption, les isothermes d'équilibre et les études thermodynamiques sont étudiés pour déterminer les conditions optimales et le mécanisme d'adsorption.

1- Effet de pH:**a- pH au point de charge nulle (pH_{PZC}):**

L'évaluation des charges portées par la surface des adsorbants permet de prévoir la nature des interactions adsorbant/adsorbat à différents pH. Pour suivre cette étude, le pH des solutions de chlorure de sodium (Concentration, Volume) (0,01 M, 100 mL) est ajusté de 1 à 12 par l'ajout des solutions de HCl 0.1M ou de NaOH (0.1M). Ensuite, ces solutions sont mélangées avec 30

mg d'adsorbants (BA, OG/BA, OG/BA/HDTMA, OG/BA/G) pendant 24 h d'agitation. Les valeurs de pH finaux sont mesurées et la courbe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ est représentée dans la Figure III.7.

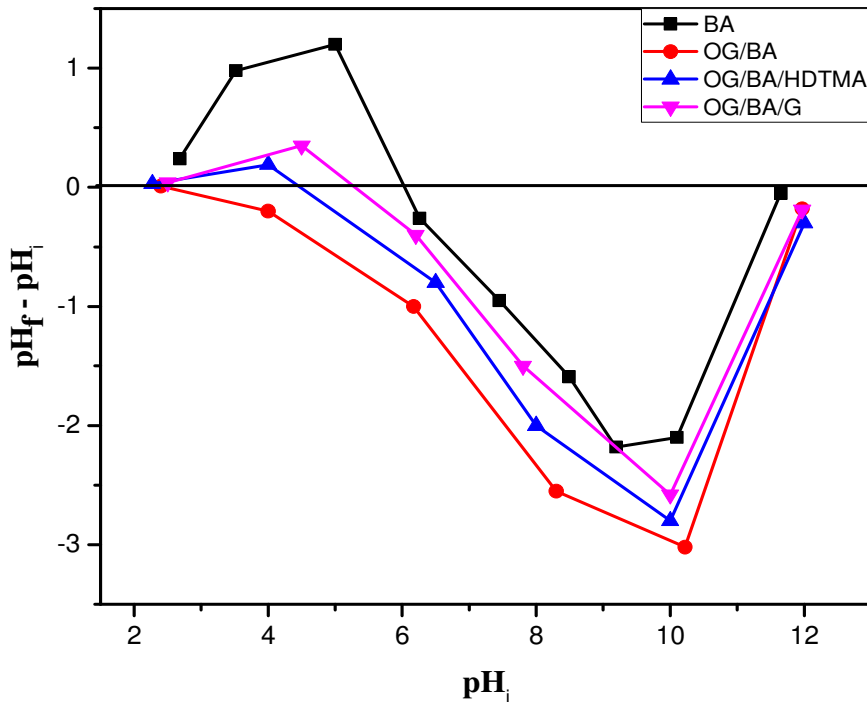


Figure III.7: Point de zéro charge de OG/BA/G, OG/BA/HDTMA, et BA

De la Figure III.7, on peut déduire que le point de charge zéro (PZC) pour le OG/BA/G, OG/BA/HDTMA, et BA était respectivement de 5,18, 4,39 et 6,1. La valeur PZC déterminée signifie qu'à $\text{pH} < \text{PZC}$ l'adsorbant porte des charges positives en surface, cela peut être dû à la forte protonation des charges négatives des sites siliceux de la montmorillonite. A $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ les charges négatives augmentent, le milieu substitue les ions H^+ par OH^- ce qui provoque la déprotonation des sites siliceux de la montmorillonite.

La surface des particules d'OG est négative puisqu'elle ne montre pas de point de charge zéro (PZC) [35]. Par conséquent, l'ajout d'OG dans la suspension de BA a pour conséquence l'annulation des charges positives à la surface du composite OG/BA. Ce résultat implique l'adsorption d'OG chargé négativement sur les surfaces des bords positifs des particules de BA et que les charges positives attribuées aux ions Na^+ et H^+ sont neutralisées par les charges d'OG [35].

Le rôle du BA peut être prépondérant par rapport aux autres composants en raison de la faible proportion. Dans le cas du composite OG/BA/HDTMA, pour un pH inférieur au PZC ($\text{pH} < 4,39$), le composite OG/BA/HDTMA présente une charge de surface nette positive attribuée à la présence de groupes ammonium $\text{N}(\text{CH}_3)^+_3$ [3]. Il est évident que les groupes fonctionnels portent différents valeurs de pH. Pour des valeurs de pH supérieures au PZC, la charge de surface du GO/BA/HDTMA avait tendance à être négative.

Par ailleurs, pour le composite OG/BA/G, l'apport de groupes fonctionnels NH_2 de la gélatine sous forme de $-\text{NH}_3^+$ a des pH inférieurs au PZC ($\text{pH} < 6.1$) provoque l'augmentation du nombre de charges positives. Au fur et à mesure que le pH augmente, le degré d'ionisation de la gélatine diminue, ce qui explique la charge négative du composite OG/BA/Cts [15, 25].

b- Effet de l'ajout des adsorbants sur le pH:

Les expériences de l'adsorption du colorant bleu de méthylène et de rouge congo sur les adsorbants ont été réalisées à différents pH. Les séries de composites oxyde de graphène/bentonite activée (OG/BA) à différents rapports d'OG (5, 10, 20%) ont été testées pour leur efficacité pour l'adsorption du colorant cationique BM et anionique RC à différents pH (volume de 40 mL et concentration 50 mg / L masse d'adsorbant = 20 mg et temps = 17h).

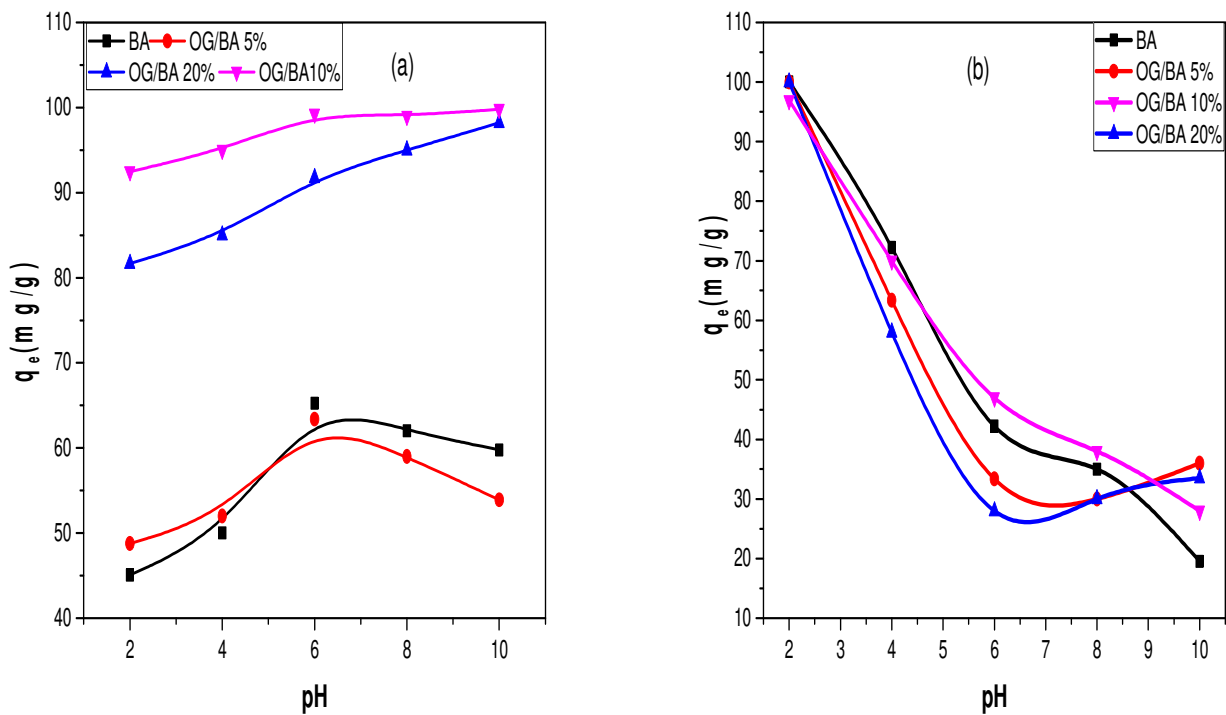


Figure III.8: Comparaison de la capacité d'adsorption de MB (a) et RC (b) par BA, GO/BA5%, OG/BA10%, OG/BA20%

L'étude de pH a montré que le pourcentage d'élimination de BM sur OG/BA augmente en fonction du pourcentage d'oxyde de graphène dans le composite jusqu'à un pourcentage de 10%. Le composite OG/BA10% montre une meilleure performance par rapport aux autres échantillons. La quantité d'adsorption est de 98,22 mg/g par rapport à BA qui est de 59,76 mg/g à pH=10. Ce résultat montre que les groupes d'oxygène à la surface du graphène ont fait augmenter la surface spécifique de BA et par conséquent la capacité d'adsorption. Pour des quantités plus importantes en OG, il y a une diminution du pourcentage d'élimination. Ce phénomène est certainement dû à la saturation de l'espace intercalaire de l'argile par les molécules d'OG [14]. Dans le cas d'un colorant cationique, le pourcentage d'élimination augmente en augmentant le pH de la solution. A faible pH, la forte concentration en ions H^+ entre en compétition avec les molécules de BM pour l'interaction sur les sites actifs négatifs des adsorbants. Cependant, à pH élevé, la présence des charges négatives des surfaces d'adsorbants est plus prononcée en raison de la déprotonation. Par conséquent, le renforcement de l'attraction électrostatique entre les charges positives des molécules de BM et des charges négatives des différents adsorbants améliore la capacité d'adsorption [36]. Dans le cas de colorant anionique, le pourcentage d'élimination de RC sur OG/BA à différents rapports diminue lorsque le pH augmentait de 2 à 10. Cela produit l'apparition de charges négatives sur la surface d'adsorbants, provoquant ainsi une répulsion électrostatique avec le colorant anionique RC [14]. La capacité d'adoption du composite OG/BA 10% est de 98.22% pour le colorant cationique BM. Pour améliorer la capacité d'adsorption de ce composite pour un colorant anionique, nous avons ajouté un autre composant chargé positivement, le tensioactif HDTMA et la gélatine. A partir de l'étude précédente nous avons pu fixer le rapport OG/BA à 10% puisque c'est le rapport qui donne de meilleurs résultats pour l'adsorption du colorant cationique.

Pour améliorer l'efficacité de ces composites pour l'adsorption des colorants anioniques, trois différents rapports de gélatine ont été introduits dans le composite OG/BA/HDTMA.

L'effet du pH sur la capacité des adsorbants (BA, OG/BA10%, OG/BA/HDTMA, OG/BA/G1, OG/BA/G2 et OG/BA/G3) sur l'élimination du colorant RC à différents pH est montré sur la Figure III.9.

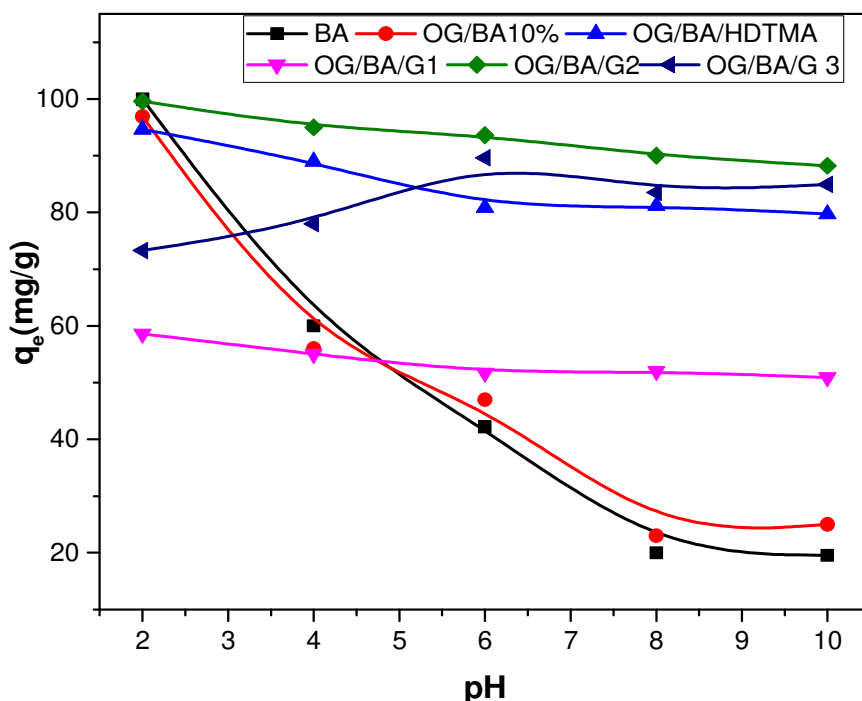


Figure III.9: Comparaison de la capacité d'adsorption de RC par BA, BA/OG10%, OG/BA/HDTMA, OG/BA/G1, OG/BA/G2, OG/BA/G3.

Les capacités d'adsorption maximales du RC sur différents adsorbants sont comparées, les résultats indiquent que les performances d'adsorption de l'OG/BA/G envers le RC sont nettement supérieures par rapport à celles des autres adsorbants. L'ajout de tensioactif HDTMA au composite OG/BA 10% a nettement amélioré la capacité d'adsorption. Ceci peut être expliqué par la contribution des charges positives du tensioactif HDTMA dans le composite OG/BA/HDTMA. Dans ce cas, l'adsorption est favorable impliquant des interactions hydrophobes et de fortes interactions électrostatiques entre les groupes $-N^+(CH_3)_3$ de OG/BA/HDTMA et les molécules de colorant anionique [3]. L'influence de l'utilisation de la gélatine avec différents rapports sur les capacités d'adsorption (q_{max}) sont étudiées. Nous avons remarqué que le composite OG/BA/G contenant 10% (w/w%) de gélatine adsorbe mieux les molécules de colorant anionique RC par rapport aux autres adsorbants. Lorsque la fraction massique de gélatine était supérieure à 10%, les composites OG/BA/G sont moins efficaces en raison de la saturation de la surface de la bentonite par les molécules de gélatine. La présence de charge positive de la gélatine fait augmenter l'efficacité d'adsorption en milieu acide. La forte concentration des ions H^+ favorise la protonation de groupes fonctionnels tels que les

groupes amide et hydroxyle. Par conséquent, le composite OG/BA/G devient chargé positivement, ce qui fait augmenter les attractions électrostatiques avec les charges négatives des anions colorants (RC). A pH élevé, la présence des charges négatives sur des surfaces d'adsorbants est plus prononcée en raison de la déprotonation. Par conséquent, la répulsion électrostatique avec les molécules du colorant anionique CR diminue des capacités d'adsorption [25].

2- Effet de la masse d'adsorbant :

L'effet de la masse sur la capacité d'absorption a été étudié pour une solution de colorant rouge congo de volume 40 mL, de concentration 50 mg/L et à pH = 6 utilisant différentes masses d'adsorbants (OG/BA/G) de 10 mg, 20 mg, 30 mg, 50 mg, 70 mg et 100 mg pendant 17 heures. Les résultats sont représentés sur la Figure III.10.

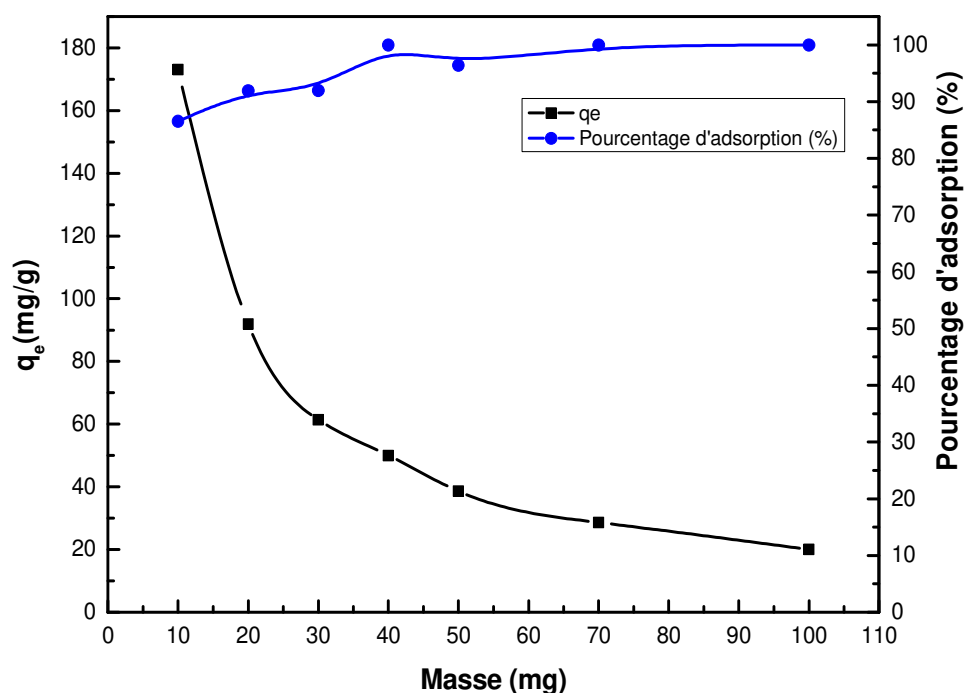


Figure III.10: Effet de la masse d'adsorbent OG/BA/G sur Le taux et la capacité d'adsorption de RC

Le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption et le pourcentage d'adsorption augmentent en augmentant la quantité d'adsorbant. La quantité adsorbée q_e (mg/g) diminue en raison des interactions entre les sites actifs [37].

3- Effet du temps de contact :

Le temps d'équilibre est un facteur des plus importants lors de l'étude des interactions avec les molécules de colorant.

L'influence du temps de contact sur l'adsorption des molécules de RC sur le composite OG/BA/G est représentée sur la Figure III.11. Une solution de colorant rouge congo, de volume 40 mL, de concentration 50 mg/L et de pH = 6 est mise en contact avec 40 mg d'adsorbant pendant 17 h.

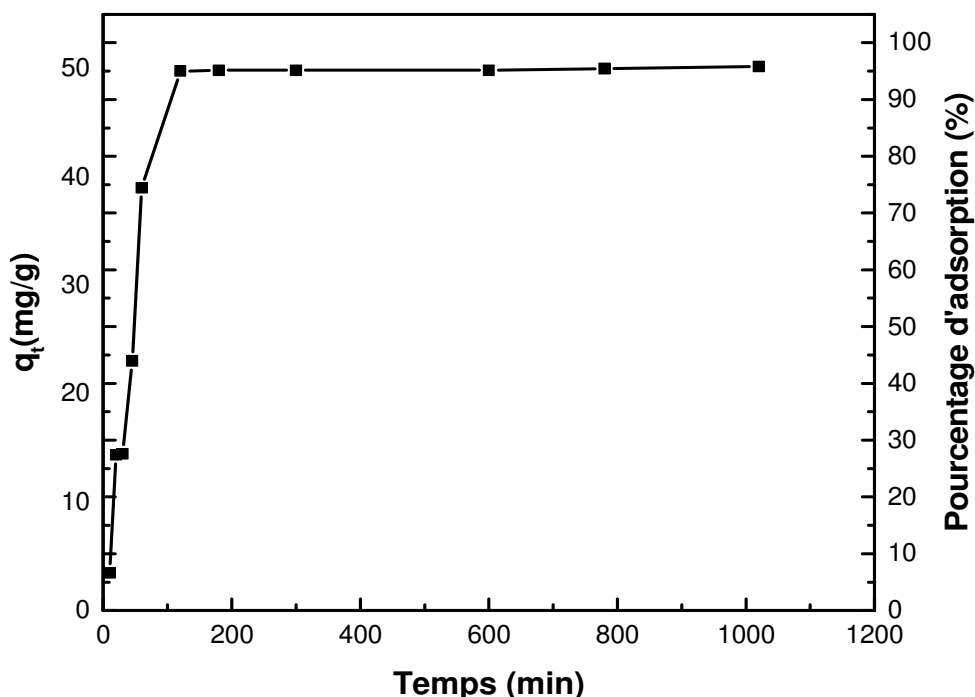


Figure III.11: Effet du temps d'adsorption de RC sur la capacité d'adsorption du composite OG/BA/G ($V=40$ mL, $C=50$ mg/L et à pH = 6)

D'après la Figure III.11, on constate que la cinétique d'adsorption de rouge congo atteint l'équilibre après environ 120 minutes et qu'il n'y a pas de changement significatif de la concentration d'équilibre après 120 min jusqu'à 17 h.

Pour décrire la cinétique d'adsorption, plusieurs modèles ont été développés. Dans notre étude, nous avons utilisé les modèles cinétiques du pseudo premier, de second ordre et la diffusion intraparticulaire.

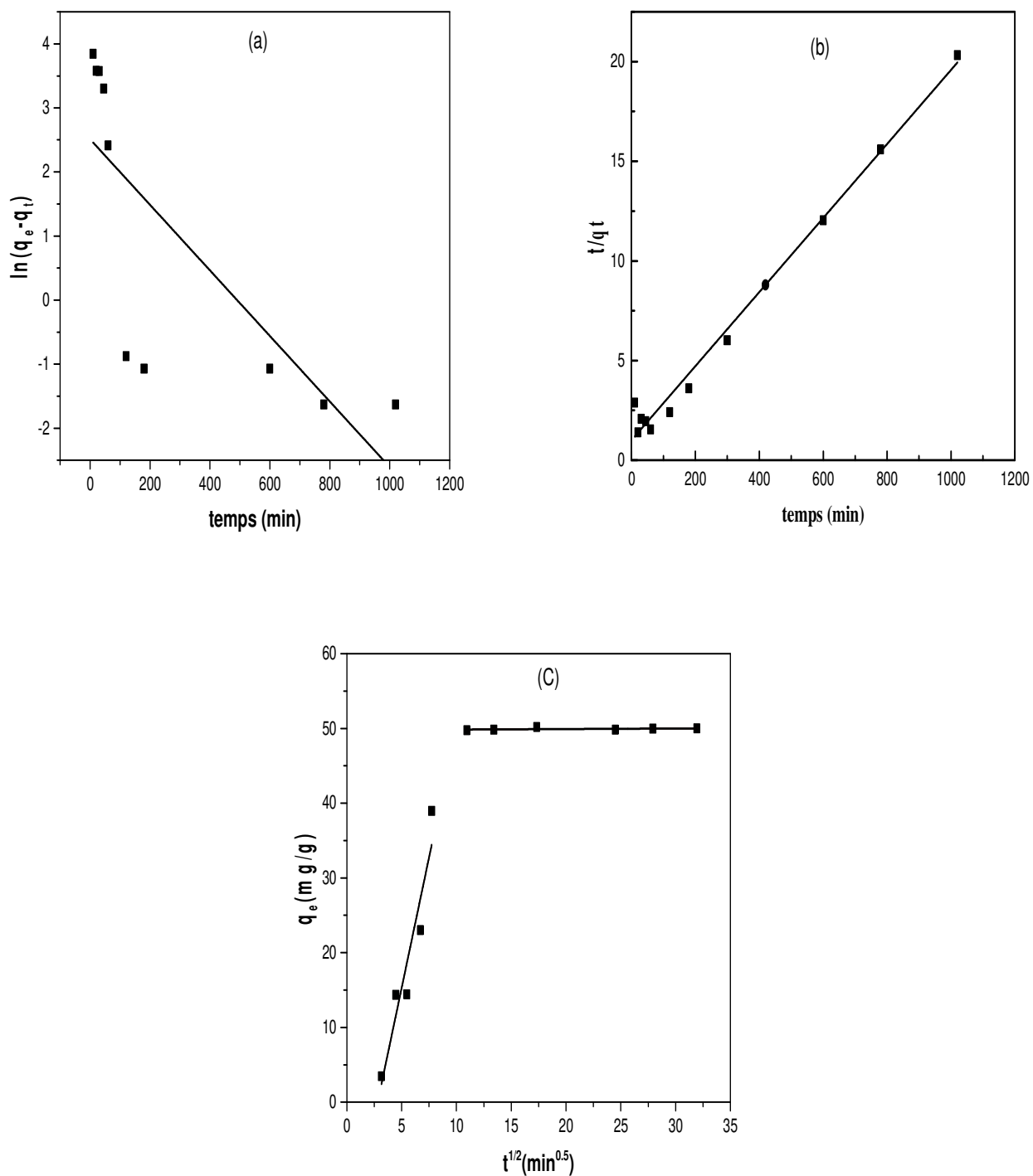


Figure III.12: Modèles cinétiques d'adsorption de RC sur sur la capacité d'adsorption du composite OG/BA/G pseudo premier ordre (a) pseudo-second ordre (b) intra-particules diffusion (c) ($V= 40$ mL, $C=50$ mg/L et à $pH = 6$)

Tableau III.1: Constantes du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de RC.

Adsorbant	q_e (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			Diffusion intraparticulaire			
		$k_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	q_e (cal) (mg/g)	R^2	$k_2 \cdot 10^4$ (g/mg. min)	q_e (cal) (mg/g)	R^2	k_{id1} (mg/g. $\text{min}^{1/2}$)	k_{id2} (mg/g. $\text{min}^{1/2}$)	C (mg/g)	R^2
OG/BA/G	50,17	5.12	12.30	0,595	4,90	52,35	0,995	0,657		2,843	0,940
									$3,86 \cdot 10^{-4}$	49,79	0,988

Les tracés de la cinétique d'adsorption sont présentés sur la Figure III.12 (a, b et c) et les résultats obtenus de trois modèles sont résumés dans le Tableau III.1. On peut conclure de ce dernier que l'équation de pseudo-second ordre fournit le meilleur coefficient de corrélation et la meilleure concordance entre les valeurs de q_e calculées et les données expérimentales. Les modèles de pseudo-premier ordre, et celui de la diffusion intraparticulaire ne donnent pas un bon ajustement des données expérimentales. Selon le modèle de la diffusion intraparticulaire, le mécanisme de réaction peut être le résultat de deux étapes. La première est une fixation rapide des molécules RC sur les sites les plus réactifs, tandis que la seconde était une fixation lente sur les sites à faible énergie. Le modèle de diffusion intraparticulaire est considéré comme une méthode efficace pour approfondir la détermination des mécanismes de diffusion et identifier la procédure de contrôle de vitesse d'adsorption [38]. La première pente d'OG/BA/G (Figure III.12.c) représente l'étape la plus courte dans laquelle l'adsorption est instantanée sur la surface externe de l'adsorbant. Tandis que le second représente la diffusion intraparticulaire qui limite le mécanisme d'adsorption. La constante de vitesse de diffusion (k_{id1}) dans la première étape était supérieure à la seconde (k_{id2}). Ce phénomène peut s'expliquer par l'adsorption du colorant RC sur la surface externe qui était très élevée. Une fois la surface externe complètement saturée, les molécules RC sont adsorbées sur la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente. Par conséquent, le taux de diffusion a diminué [39].

4- Effet de la concentration initiale en colorant :

Généralement, la capacité d'adsorption dépend de la concentration initiale du colorant. Pour révéler l'effet de la concentration de RC sur l'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes concentrations en colorant de 10 à 300 mg/L avec un volume de 40 mL. La masse d'adsorbant (GO/BA/G) a été de 40 mg (Figure III.13).

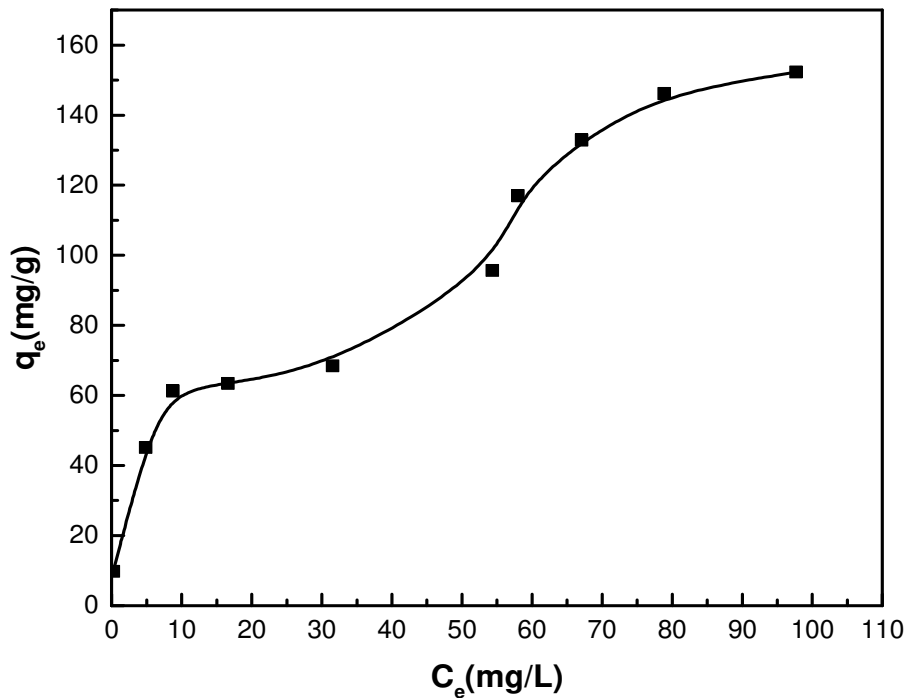


Figure III.13: Effet de la concentration initiale en colorant RC sur sur la capacité d'adsorption du composite OG/BA/G ($V= 40$ mL, $m = 40$ mg, $t = 2$ h et à $\text{pH} = 6$)

La Figure III.13 montre l'isotherme d'adsorption des molécules de RC sur le composite OG/BA/G. La capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) augmente avec la concentration de colorant. Une adsorption multicouche ou mésoporeuse suivie d'une condensation capillaire, aboutissant à des isothermes de type IV [40]. Dans cette étude, les équations des isothermes de Langmuir-Freundlich sont utilisées pour modéliser les données expérimentales.

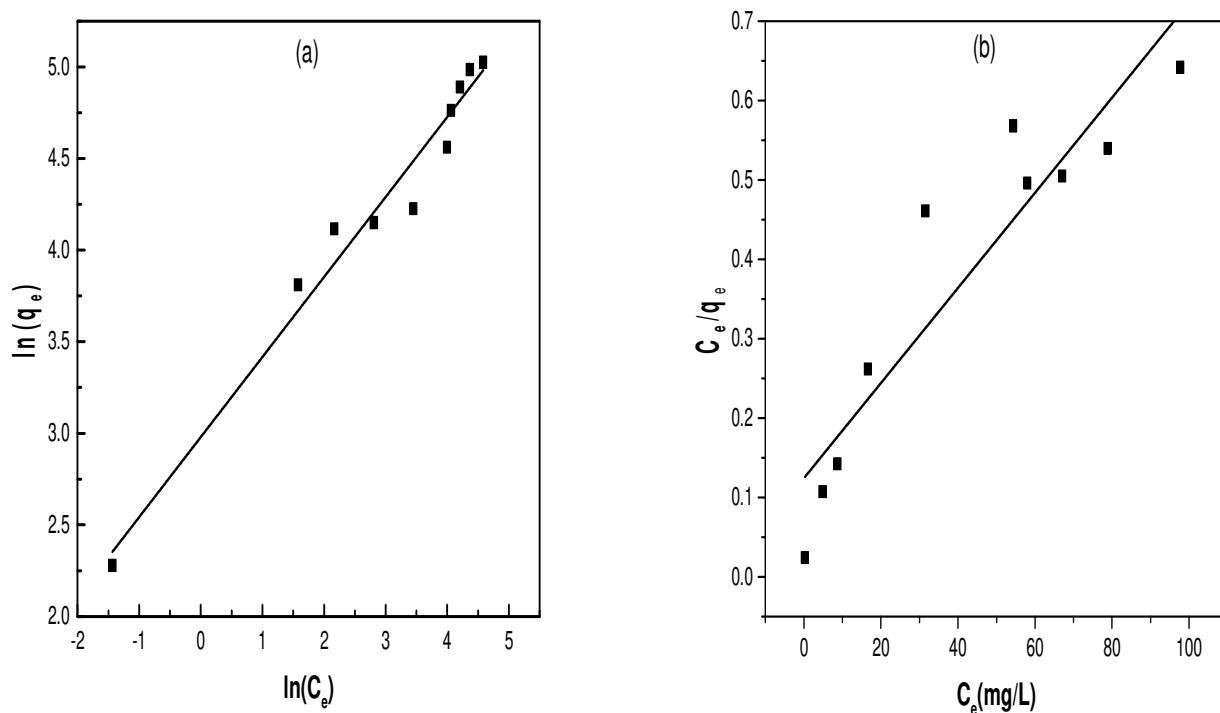


Figure III.14: Isothermes de Freundlich (a) et Langumir (b)

$V= 40 \text{ mL}$, $m=40 \text{ mg}$, $t= 2 \text{ h}$ et à $\text{pH} = 6$

Les paramètres d’isothermes obtenus à partir de ces modèles sont résumés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2: Paramètres des modèles de Freundlich et de Langmuir.

Adsorbant	Langmuir				Freundlich		
	q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	R_L	R^2	K_F (L/g)	n	R^2
OG/BA/G	166,66	0,048	0,175	0,863	19,66	2,289	0,970

Les résultats du Tableau III.2 montrent que les données d'adsorption sont plus adaptées au modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation R^2 proche de 1. La valeur de n supérieur à 1 indique que l’adsorption est favorable. Les molécules de RC sont adsorbées sur la surface du composite OG/BA/G par des interactions électrostatiques, des forces de Van der Waals et de liaisons par pont d’hydrogène [41].

5- Effet de la température :

L'effet de la température sur l'isotherme d'adsorption de RC sur le composite OG/BA/G a été étudié à 291, 308, 318 et 328 K, en considérant des solutions de colorant rouge de congo de volume 40 mL, de concentration 50mg/L et de pH=6. La quantité d'adsorbant a été fixée à 40mg. Les valeurs d'énergie libre (ΔG), d'entropie (ΔS) et d'enthalpie (ΔH) ont été déterminées graphiquement en traçant la fonction $\ln(K_d) = f(1000/T)$.

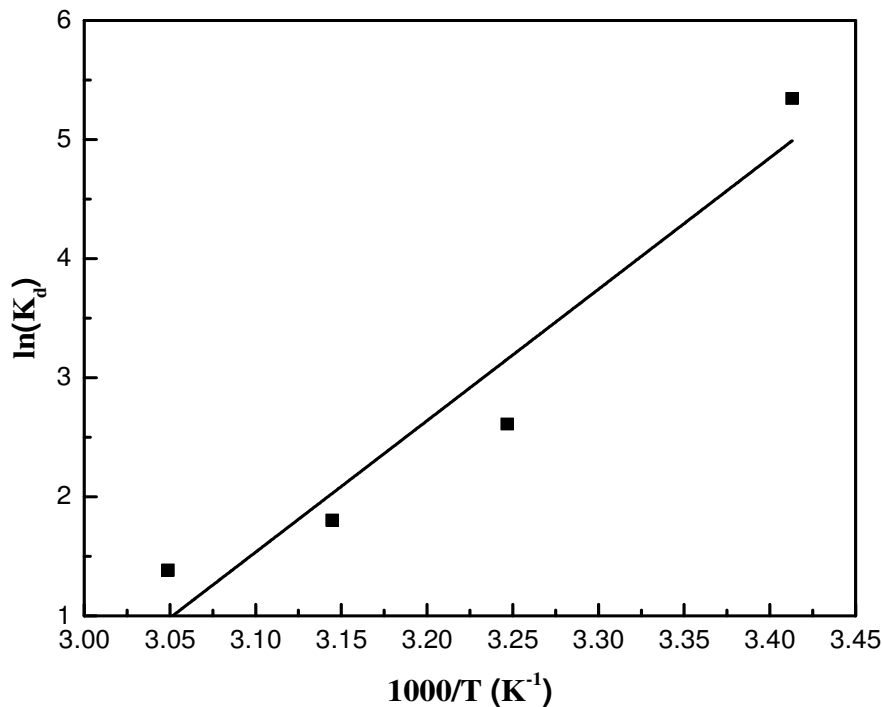


Figure III.15: Diagramme de Van't Hoff pour l'adsorption de RC

V= 40 mL, de C=50 mg/L, t= 2h , m=40 mg et à pH = 6

Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de ce modèle ont été résumés dans le Tableau III.3

Tableau III.3: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant CR par le composite

Adsorbant	Température (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K.mol)
OG/BA/G	293	-13,0175391	-91,74499	-273.61
	308	-6,68414915		
	318	-4,76613958		
	328	-3,77456906		

La valeur négative de ΔH ($\Delta H < 84$ kJ/mole) suggère que le processus d'adsorption était probablement exothermique en raison de la physisorption [42]. Tandis que la valeur négative de ΔS suggère une diminution du désordre à l'interface solide/liquide pendant l'adsorption de RC sur le composite OG/BA/G. Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'adsorption entraîne une augmentation de l'énergie libre et une spontanéité du processus [43].

6- Énergie d'activation :

Les résultats de la variation d'adsorption de RC sur OG/BA/G en fonction de temps et à différentes températures sont montrés sur la Figure III.16.

Les cinétiques d'adsorption ont été suivies à des températures de (291, 308, 318 et 328 K). Cette étude nous permet de calculer l'énergie d'activation de l'adsorption selon l'équation d'Arrhénius. A cet effet, les solutions de colorant de rouge congo de volume de 40 mL et de 50 mg/L en concentration et de pH =6 sont mises en contact avec 40 mg d'adsorbant pendant 2h aux différentes températures suscitées.

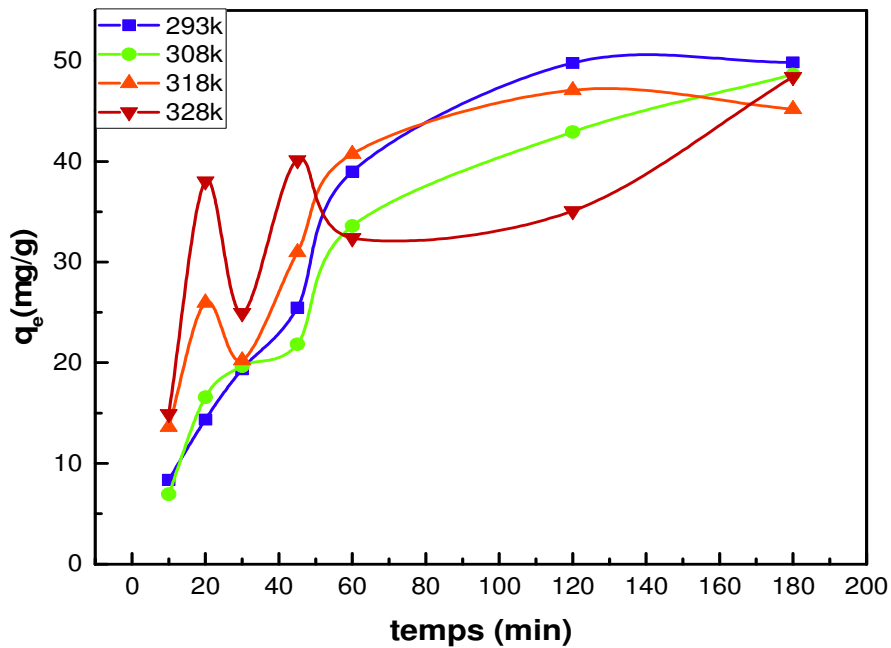


Figure III.16: Cinétique d’adsorption de rouge congo par OG/BA/G à différentes températures
 $V = 40 \text{ mL}$, de $C = 50 \text{ mg/L}$, de $m = 40 \text{ mg}$ et de $\text{pH} = 6$

Le Tableau III.4 montre les paramètres de pseudo second ordre à différentes températures. Le choix de ce modèle est déduit à partir des paramètres cinétiques obtenus du Tableau III.1 à 293 K. L’adsorption était décrite par le modèle de pseudo second ordre.

Tableau III.4: Constantes du modèle de pseudo second ordre à différentes températures
 $(V = 40 \text{ mL}$, de $C = 50 \text{ mg/L}$, de $m = 40 \text{ mg}$ et de $\text{pH} = 6)$

Température	OG/BA/G			
	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	$k_2 \cdot 10^4$ (g/ mg.min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2
293 K	49,83	1,66	75,75	0,950
308 K	47,06	5,81	54,97	0,966
318 k	48,61	1,792	69,93	0,958
328 k	48,38	8,227	51,97	0,963
$E_a(\text{kJ/mol})$	39,61			

L'énergie d'activation (E_a) est calculée à partir de la cinétique d'adsorption mesurée à différentes températures (298, 308, 318 et 328 K).

La valeur de l'énergie d'activation (E_a) de l'adsorption du rouge congo sur le composite OG/BA/G, calculée à partir de la pente du graphique d'Arrhenius est de 39,61 kJ/mol. La faible valeur de cette énergie suggère que l'adsorption fonctionne par le processus de physisorption [44]. Ce qui est en bon accord avec la valeur négative de l'enthalpie obtenus (Tableau III.3).

7- Régénération :

Les adsorbants préparés ont été réutilisés plusieurs fois. 200 mg d'adsorbant sont mélangés à 400 tr/mn avec 100 mL d'une solution de colorant rouge congo de concentration de 50 mg/L pendant 2 heures. Après centrifugation, le surnageant est séparé et dosé par spectrophotométrie visible. Le solide est lavé en utilisant successivement 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,1N et 100 mL d'eau distillée pendant une heure. Après chaque expérience d'adsorption, les adsorbants sont séchés à l'étuve à 80 °C pendant 24 h. Cette opération est répétée jusqu'à épuisement des capacités d'adsorption.

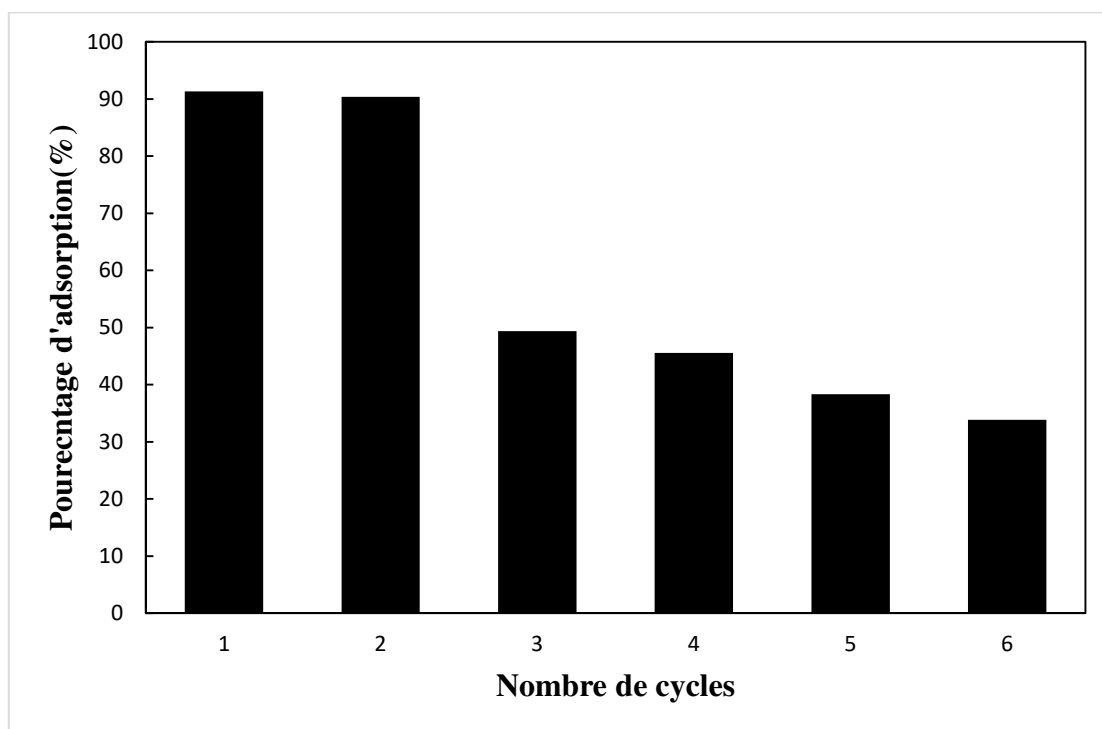


Figure III.17: Régénération du composite OG/BA/G en solution de colorant RC

($V=100$ mL, $C=50$ mg/L, $t=2$ h, $m=200$ mg et à pH = 6)

Le composite GO/BA/G est recyclé plus de six fois avec une diminution de la capacité d'adsorption après la deuxième utilisation. Ces résultats peuvent s'expliquer par la bonne

stabilité chimique du polymère à la surface de l'argile. Ils peuvent également indiquer l'excellente performance de régénération de notre composite qui peut être un avantage économique dans plusieurs applications notamment dans le domaine industriel [45].

B- Application des composites BA/Alg/Cts à l'adsorption des colorants dans un système simple d'un seul colorant :

1- Effet de pH:

a- pH au point de charge nulle (pHPZC):

L'évaluation des charges portées par la surface des adsorbants permet de prévoir la nature des interactions adsorbant/adsorbat à différents pH. Pour suivre cette étude, le pH des solutions de chlorure de sodium (Concentration, Volume) (0,01 M ,100 mL) est ajusté de 1 à 12 par l'ajout de volume de solutions de HCl (0.1M) ou de NaOH (0.1M). Ces solutions sont mélangées avec 30 mg d'adsorbants (BA/Alg, BA/Alg/Cts) pendant 24 heures d'agitation. Les valeurs de pH finaux sont mesurées et la courbe représentant la variation de la fonction $pH = f(pH_{\text{final}} - pH_{\text{initial}})$ est donnée sur la Figure III.18. Le point de charge nulle (PZC) est déterminé graphiquement par l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

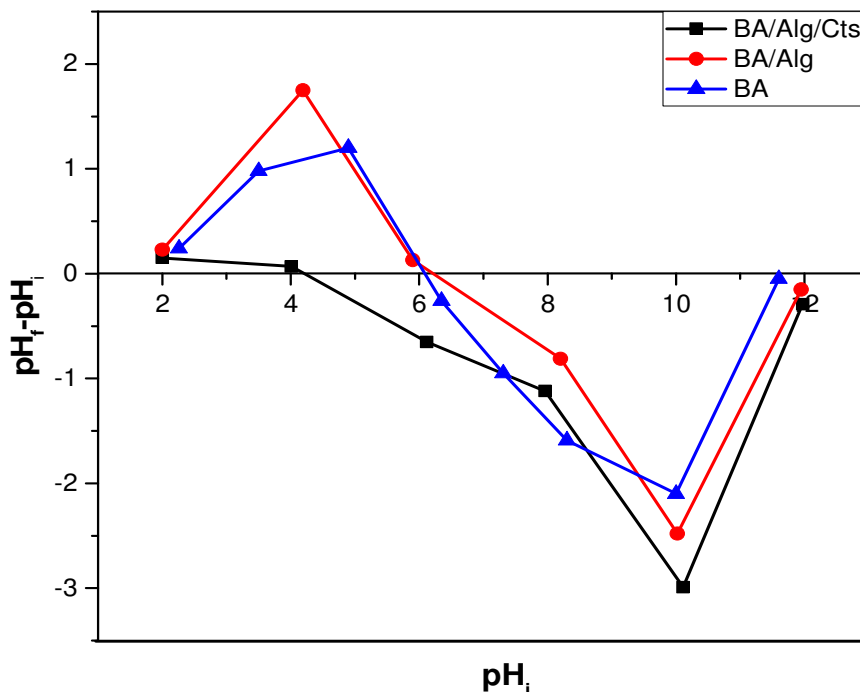


Figure III.18: Point de zéro charge de BA/Alg et BA/Alg/Cts, BA.

V= 40 mL, de C=50 mg/L et de m=40 mg

A partir de la Figure III.18, nous avons pu déterminer le point de charges nulles (PZC) pour BA /Alg/Cts, BA /Alg et BA qui était de 4,2, 6,5 et 6,1, respectivement. A pH inférieur à pH_{PZC} l'adsorbant porte des charges positives sur la surface, cela est peut être dû à la forte protonation des charges négatives des groupes silanols de l'argile activée par $SiOH_2^+$ et des groupes -OH de l'alginate par les ions H^+ . A pH supérieurs à pH_{PZC} les charges négatives augmentent et le milieu substitue les ions H^+ par OH^- ce qui provoque la déprotonation des sites siliceux de l'argile activée et des groupements -OH de l'alginate. Le rôle de BA peut être prédominant par rapport aux autres bipolymères en raison de la faible proportion de ces derniers [39]. Nous pouvons confirmer ses dires par le simple fait que le composite BA /Alg a adopté un comportement similaire à celui de l'argile activée seule [46]. Dans le cas du composite BA/Alg/Cts, lorsque la solution présente un pH faible ($pH < 4,2$), les groupes NH_2 les plus fonctionnels du chitosane étaient sous la forme $-NH_3^+$ et la plupart des groupes silice et carboxyle de BA et de l'alginate étaient sous forme de $SiOH_2^+$, OH et -COOH. Des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène pourraient se créer entre ces groupes formant un complexe de charge légèrement positive. Lorsque le pH augmente $pH > 4,2$, le degré d'ionisation du chitosane diminue et les groupes acide carboxylique dans l'alginate et les groupes silice dans BA s'ionisent, ce qui explique la charge négative du composite BA/Alg/Cts [31], 27].

b- Effet du pH sur la capacité d'adsorption :

De nombreux travaux ont décrit l'élimination des colorants cationiques en utilisant le composite BA/Alg. Dans notre étude, la priorité était d'améliorer les propriétés du composite afin de développer sa capacité d'absorption non seulement vis-à-vis des colorants cationiques mais également des colorants anioniques. Pour cela, un biopolymère de type cationique notamment le chitosane est ajouté au composite pour favoriser l'adsorption des colorants anioniques tout en gardant la même efficacité vis-à-vis des colorants cationiques. L'effet du pH sur les capacités d'adsorption de BM et CR sur différents adsorbants (BA, BA/Alg, BA/Alg* et BA/Alg/Cts) dans les conditions suivantes : volume de la solution de 40 mL, la concentration de 50 mg / L, la quantité d'adsorbant 20 mg est représenté sur la Figure III.19.

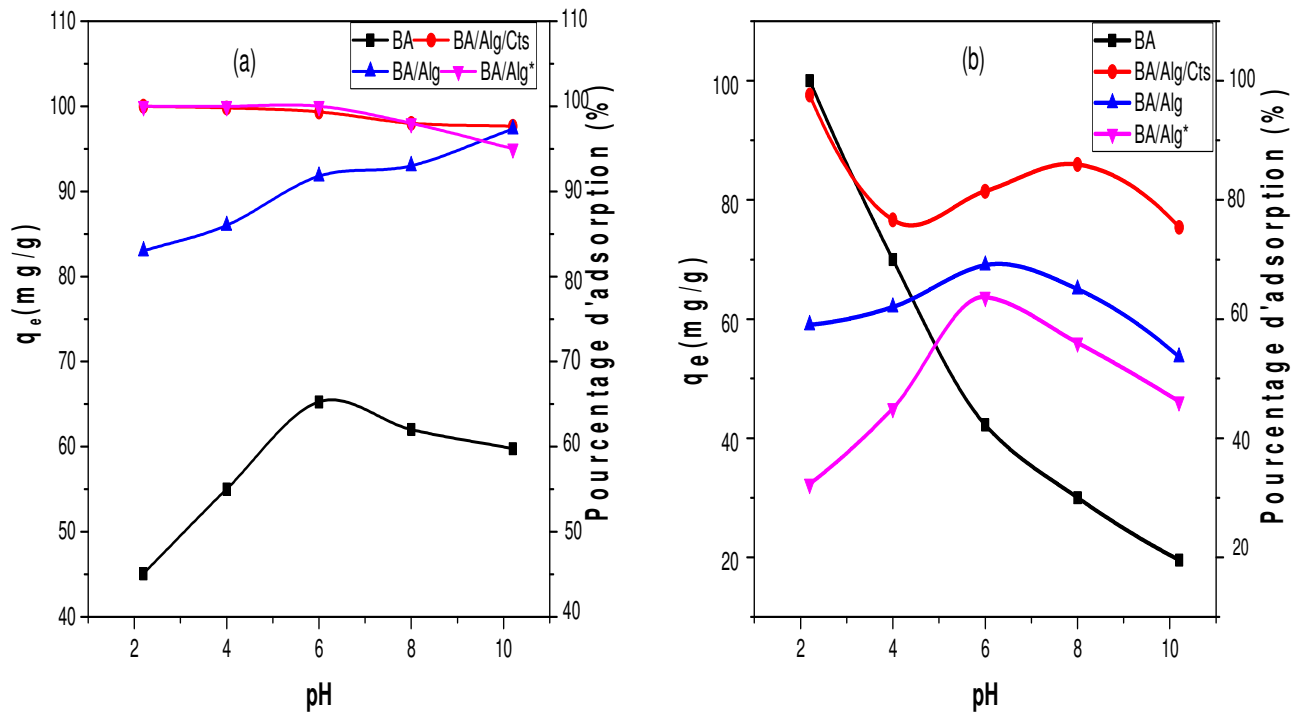


Figure III.19: Comparaison de la capacité d'adsorption de BM (a) et RC (b) par BA, BA/Alg,

BA /Alg*, BA /Alg/Cts. $V = 40$ mL, de $C = 50$ mg/L, de $m = 40$ mg et de $pH = 6$

Dans la Figure III.19 (a), l'utilisation de BA seul donne un taux d'adsorption de 65% du bleu de méthylène, qui reste relativement faible par rapport à celui obtenu avec les composites BA/Alg ou BA/Alg/Cts. La proportion de (500mg/50mg) du composite BA/Alg* a donné un résultat assez remarquable atteignant un taux d'adsorption de 100% sur tout le domaine de pH. Du même la proportion (500mg/25mg) du composite BA/Alg a atteint un taux d'adsorption de l'ordre de 91% à $pH = 6$ et 97% à $pH = 10$. Le composite sur lequel porte notre étude, le BA/Alg /Cts avec les proportions (500mg /25mg/25mg), au contact du colorant cationique le bleu de méthylène a montré une grande efficacité d'adsorption qui atteint 100% en milieu acide $pH = 2$ avec une légère diminution de ce taux en milieu neutre $pH = 6$ et basique $pH = 10$. Dans la Figure III.19 (b), en milieu acide les composites présentent un fort pourcentage d'adsorption de colorant RC par rapport aux milieux neutre et basique, atteignant 89% pour le composite BA/Alg/Cts avec les proportions (500mg/25mg/25mg) et environ 60% pour le composite BA/Alg avec les proportions (500mg/25mg). Le choix s'est porté sur le composite BA/Alg (500/25) vu que son efficacité est presque similaire à celle du composite BA/Alg (500/50). Une

étude comparative a donc été réalisée entre le composite BA/Alg/Cts (500/25/25) et le composite BA/Alg (500/25) afin d'évaluer la valeur ajoutée du chitosane.

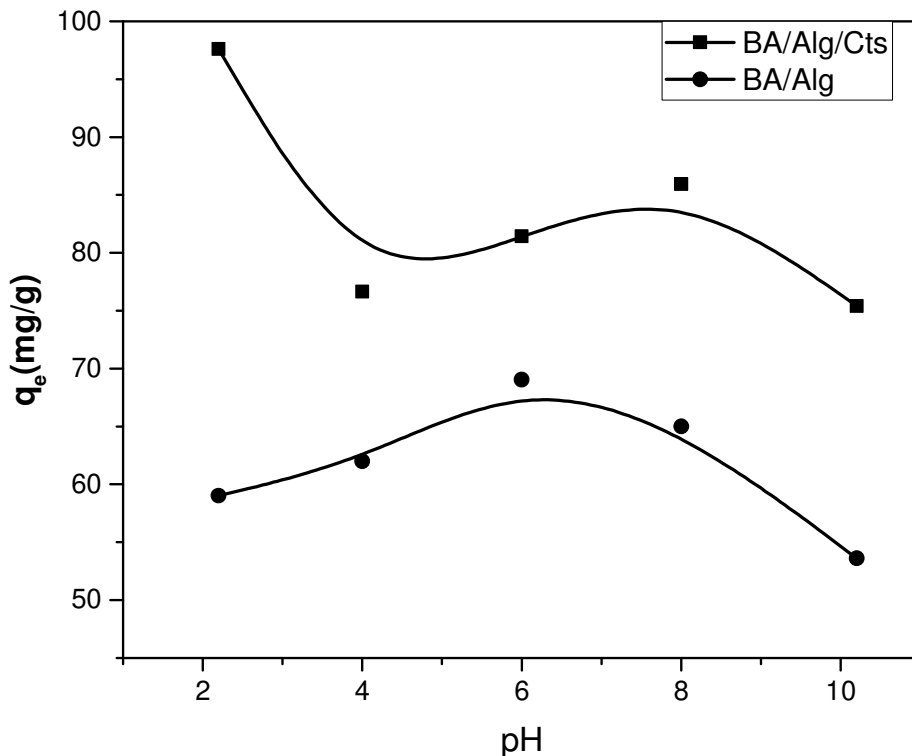


Figure III.20: Capacité d'adsorption de RC par BA/Alg et BA/Alg/Cts.

La Figure III.20 montre que la capacité d'adsorption du composite BA/Alg est inférieure à celle du composite BA/Alg/Cts sur tout le domaine de pH. Le colorant rouge congo est une molécule dipolaire (présence de $-\text{NH}_3^+$ et $-\text{SO}_3^-$), présente deux espèces protonées avec une forme ammonium $-\text{NH}_3^+$ et une forme azonium $-\text{NH}^+ = \text{N} -$ [47].

A pH acide (pH=2), le composite BA/Alg/Cts montre une capacité d'adsorption élevée d'environ 97 mg/g et elle diminue à pH neutre (pH = 6) et à pH basique (pH = 10). Selon les résultats de la littérature, à pH acide, les groupes ($-\text{NH}_2$) du chitosane se présentent sous la forme de groupes ammoniums $-\text{NH}_3^+$ chargés positivement qui provoquent de fortes interactions électrostatiques avec les groupes $-\text{SO}_3^-$ présents sur la molécule de colorant [48]. En milieu neutre, l'adsorption diminue légèrement en raison de la disparition des cations H^+ au profit des ions $-\text{OH}^-$. Lorsque le pH du milieu augmente, la capacité d'adsorption diminue en raison des répulsions électrostatiques entre les ions $-\text{OH}^-$ du milieu et les ions $-\text{SO}_3^-$ présents sur le colorant RC. Un autre type de répulsion électrostatique se manifeste entre les molécules de chitosane et les ions ammonium présents sur les molécules du colorant [47].

D'autres études ont montré l'effet de la structure des colorants sur l'adsorption par les composites à charge négative comme le cas du composite BA/Alg. FU et Viravaghan [47] ont montré que la protonation des groupes ($-NH_2$) présents aux extrémités de la molécule de RC attachés au naphthalène procure le caractère basique à la molécule dans un pH basique et entraîne une attraction avec la surface chargée négativement du composite BA/Alg.

Les composites BA/Alg/Cts ont montré le même comportement sur tout le domaine de pH mais des capacités d'adsorption différentes. Ce résultat peut s'expliquer par l'ajout du chitosane qui fait augmenter le taux d'adsorption grâce à la présence de son groupement ($-NH_2$) [47].

2- Effet de la masse d'absorbant :

L'effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du colorant CR a été étudié en faisant varier la quantité d'adsorbant BA/Alg et BA/Alg/Cts de 10 mg à 100 mg dans les conditions suivantes : une concentration en colorant de 50 mg/L, un volume de 40 mL, et à un pH= 6, pendant 17 h.

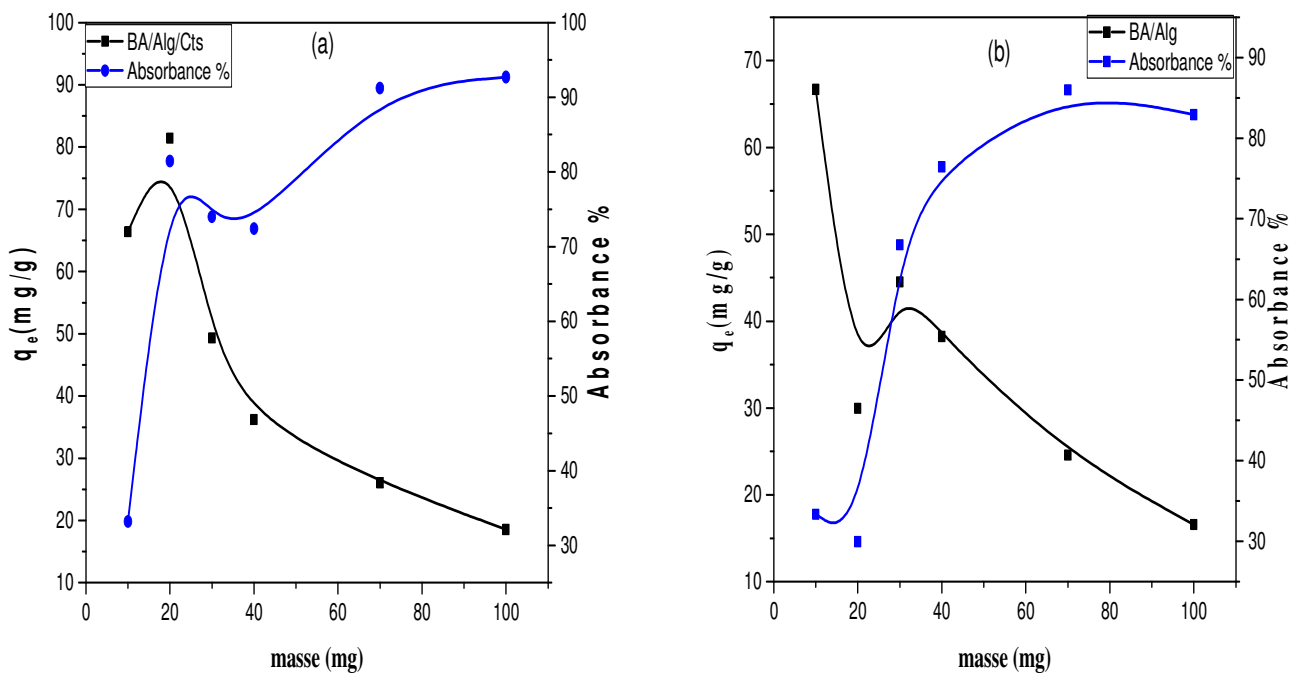


Figure III.21: Effet de la masse d'adsorbant des composites BA/Alg, BA/Alg/Cts sur le taux et la capacité d'adsorption de RC $V = 40$ mL, de $C = 50$ mg/L, et de $pH = 6$

Comme le montre la Figure III.21, le pourcentage d'adsorption passe de 33% à 93% pour le composite BA/Alg/Cts et de 32% à 84% pour le composite BA/Alg. L'adsorption maximale est atteinte pour une masse de 70 mg en adsorbant. Ce comportement peut s'expliquer par la

présence d'un grand nombre de sites actifs chaque fois que la quantité d'adsorbant augmente. D'autre part, la capacité d'adsorption diminue en fonction de la quantité d'adsorbant. Ce résultat peut être dû à une gêne au niveau des interactions adsorbant-adsorbat et à la saturation des sites actifs au cours de l'adsorption [47]. Pour la suite des expériences, une masse de 70 mg d'adsorbant est choisie.

3- Effet du temps de contact :

Le temps de contact nécessaire à l'équilibre d'adsorption entre le colorant rouge congo et les différents adsorbants (BA/Alg / BA/Alg/Cts) est déterminé sous les conditions opératoires suivantes : Une solution de colorant rouge congo de volume 40 mL, de concentration 50 mg/L et de pH 6 est mis en contact avec 70 mg d'adsorbant pendant 5 h à une température de 298 K.

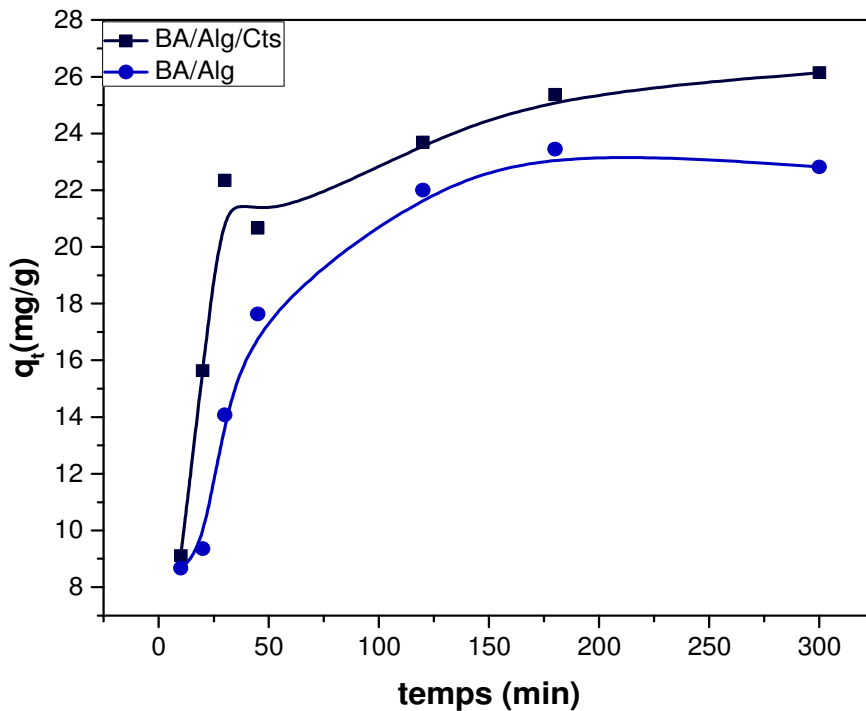


Figure III.22: Effet de temps d'adsorption de RC sur la capacité d'adsorption sur les composites BA/Alg/Cts et BA/Alg ($V = 40$ mL, $C = 50$ mg/L, $m = 70$ mg et à $pH = 6$)

La Figure III.22 montre la variation de la quantité retenue en fonction du temps. On remarque que l'équilibre est atteint après 180 minutes et que la quantité adsorbée ne varie plus.

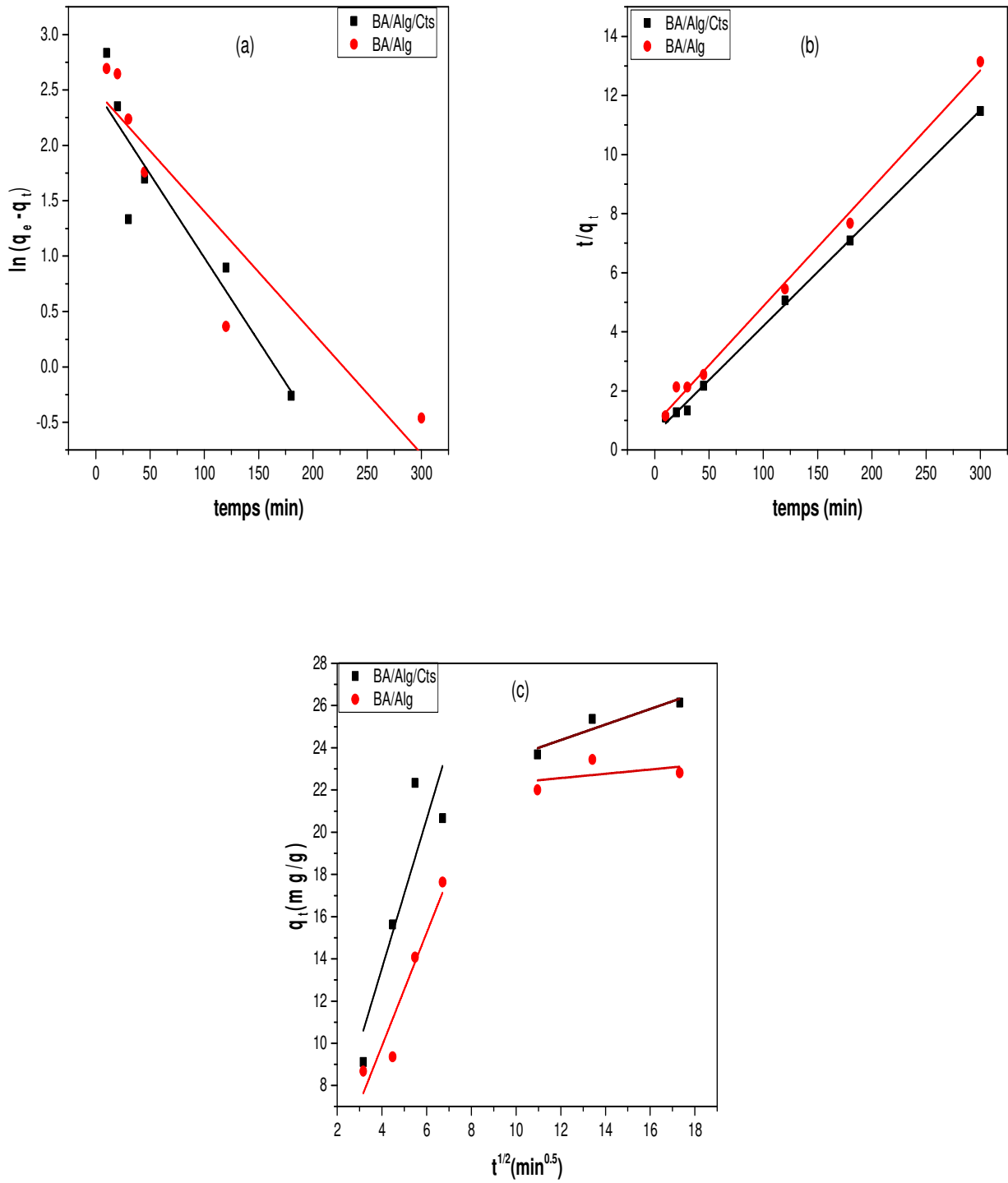


Figure III.23: Modèles cinétiques d'adsorptions de RC sur la capacité d'adsorption sur les composites BA/Alg et BA/Alg/Cts Pseudo premier ordre (a) pseudo second ordre (b) diffusion intraparticulates (c)

Tableau III.5: Constantes des modèles cinétiques de Pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intraparticulaire.

Adsorbant	q_e (mg/g) (exp)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			diffusion intraparticulaire			
		q_e (mg/g) cal	k_1 (min^{-1}) $\cdot 10^2$	R^2	k_2 (g/mg. min). 10^3	q_e (mg/g) cal	R^2	k_{id1} (mg/g.m in $^{1/2}$)	k_{id2} (mg/g. min $^{1/2}$)	C (mg/g)	R^2
BA/Alg/Cts	26,13	12,10	1,51	0,862	2,46	27,39	0,998	3,53		0,58	0,800
									0,52	17,58	0,934
BA/Alg	23,44	12,14	1,09	0,874	1,82	25,06	0,995	2,68		0,84	0,941
									0,5	15,42	0,717

D'après le Tableau III.5, on peut dire que les modèles de pseudo second ordre décrivent bien les résultats expérimentaux pour les composites BA/Alg et BA/Alg/Cts avec des coefficients de corrélation proches du 1. Les valeurs des capacités d'adsorption calculées à partir du modèle de pseudo second ordre sont proches de celles trouvées expérimentalement pour les deux composites.

Le modèle de diffusion intraparticulaire est montré à la Figure III.23 (C). Deux étapes différentes sont observées. La constante de vitesse de diffusion (k_{id1}) dans la première étape était supérieure à la seconde (k_{id2}) ce qui prouve que la première partie est instantané et représente la diffusion de la molécule RC vers la surface externe ou les pores de l'adsorbant BA/Alg et BA/Alg/Cts. La deuxième partie caractérise l'étape d'adsorption lente provoquée par la saturation de l'adsorbant[49].

4- Effet de la concentration initiale en colorant :

Les isothermes d'adsorption sont réalisées en mélangeant 70 mg de composites BA/Alg et de BA/Alg/Cts composites avec une solution de colorant RC, à différentes concentrations initiales (de 10 à 250 mg L $^{-1}$), avec un temps de contact de 180 min et à pH = 6.

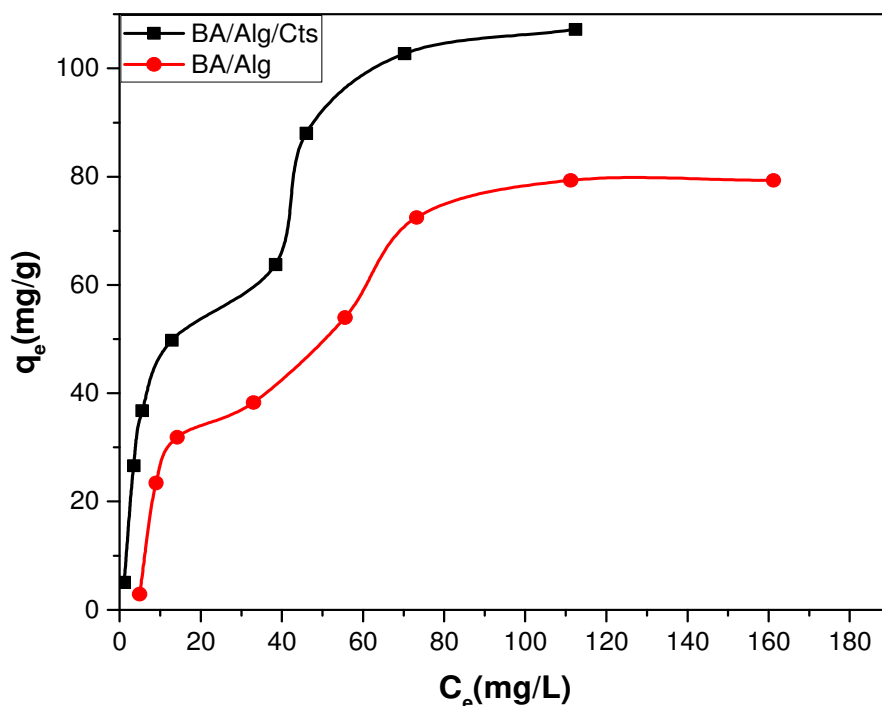


Figure III.24: Effet de la concentration initiale en colorant CR sur la capacité d'adsorption par les composites BA/Alg et BA/Alg/Cts. V= 40 mL, de m=70 mg, t =180 min et de pH = 6

D'après la Figure III.24, la capacité d'adsorption augmente avec la concentration en colorant. Une adsorption multicouche ou mésoporeuse a eu lieu suivie d'une condensation capillaire, aboutissant à des isothermes de type IV [40]. Dans cette étude, les équations d'isothermes de Langmuir-Freundlich sont utilisées pour modéliser les données expérimentales.

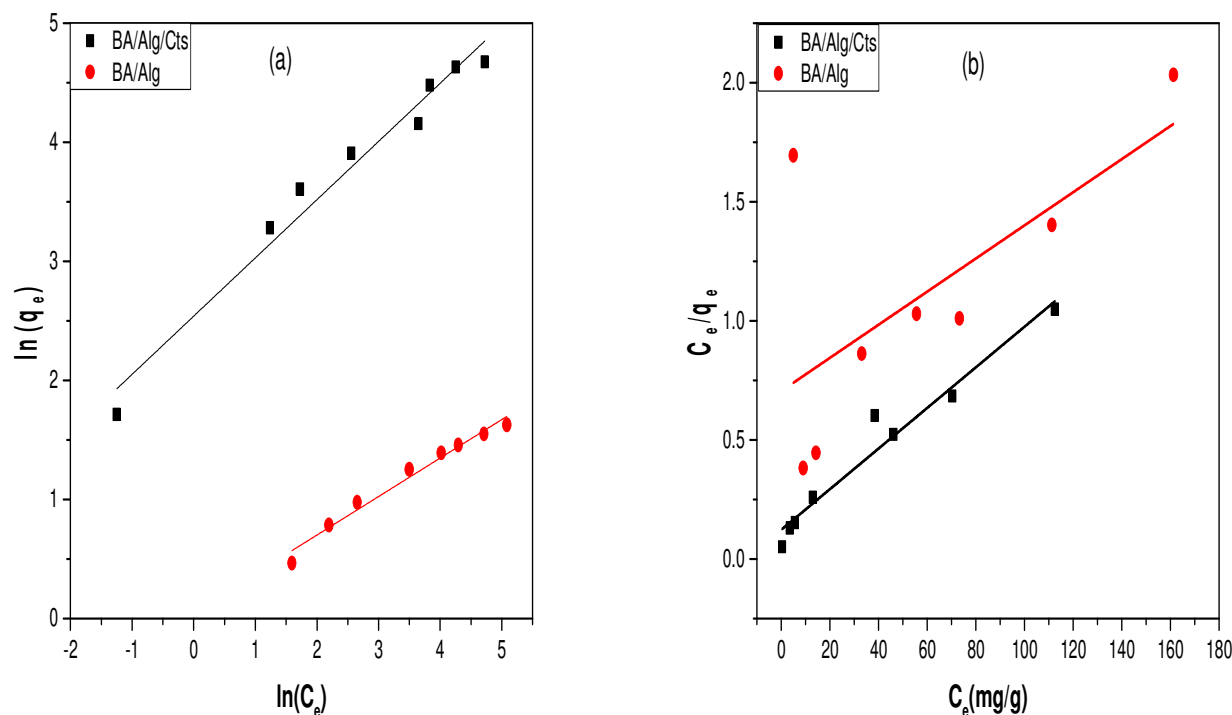


Figure III.25: Isothermes de Freundlich (a) et Langmuir (b)

Les paramètres d'isothermes obtenues pour ces modèles sont résumés dans le Tableau III.6.

Tableau III.6: Coefficients de Freundlich et de Langmuir

Adsorbant	Langmuir				Freundlich		
	q_m (mg/g)	$k_L \cdot 10^2$ (L/mg)	R_L	R^2	k_f (L/g)	n	R^2
BA/Alg/Cts	117,647	6,911	0,117	0,960	12,674	2,046	0,971
BA/Alg	142,857	0,992	0,329	0,446	1,056	3,094	0,976

Les résultats du Tableau III.6 ont montré que les données d'adsorption sont plus appropriées pour le modèle de Freundlich pour les deux composites BA/Alg/Cts et BA/Alg avec un coefficient de corrélation R^2 qui était proche de 1. Les valeurs de n indiquent que le processus d'adsorption est favorable. Cela suggère aussi une adsorption en multicouches des molécules de colorants RC sur les surfaces des deux composites [50].

5- Effet de la température :

L'influence de la température sur la capacité d'adsorption du colorant RC sur les deux composites BA/Alg/Cts et BA/Alg a été également étudiée dans des conditions optimisées, à des températures de 298, 308, 318 et 328 K.

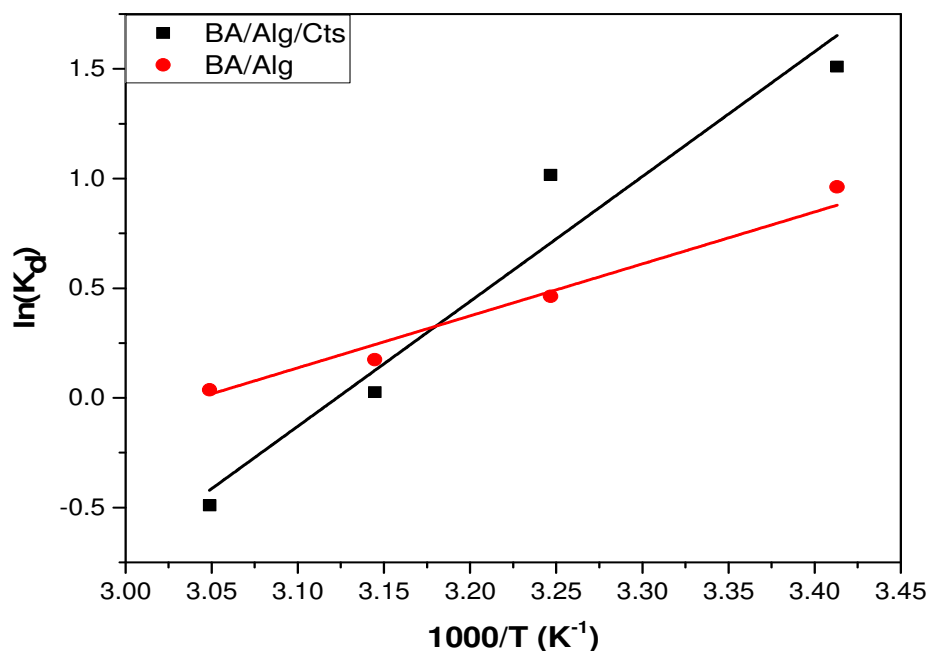


Figure III.26: Diagramme de Van't Hoff pour l'adsorption de RC par BA/Alg et BA/Alg/Cts. Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de ce modèle sont résumés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de RC par les composites BA/Alg et BA/Alg/Cts.

Adsorbant	Température (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K,mol)
BA/Alg	298	-2,382	-25,075	-76,817
	308	-1,185		
	318	-0,460		
	328	-0,099		
BA/Alg/Cts	298	-3,740	-56,751	-177,279
	308	-2,601		
	318	-0,0681		
	328	1,337		

Les valeurs de ΔG sont négatives et augmentent en fonction de la température, indiquant la spontanéité du processus d'adsorption. Les valeurs négatives de ΔH ont montré que l'adsorption de RC sur BA/Alg et BA/Alg/Cts est exothermique, ce qui signifie qu'une partie de l'énergie totale est libérée lorsque les molécules de RC s'adsorbent sur les sites actifs des adsorbants. Les valeurs de ΔS sont négatives, en raison d'une diminution du désordre dans le système d'adsorption [34].

6- Energie d'activation :

La variation de la capacité d'adsorption de RC sur les deux composites BA/Alg et BA/Alg/Cts en termes de temps et pour différentes températures est montrée sur la Figure III.27. Les cinétiques d'adsorption ont été suivies à des températures de (291, 308, 318 et 328 K). Cette étude nous permet de calculer l'énergie d'activation de l'adsorption selon l'équation d'Arrhénius. A cet effet, les solutions de colorant de rouge congo de volume de 40 mL et de concentration 50 mg/L et à pH = 6 sont mises en contact avec 70 mg d'adsorbant pendant 3 h.

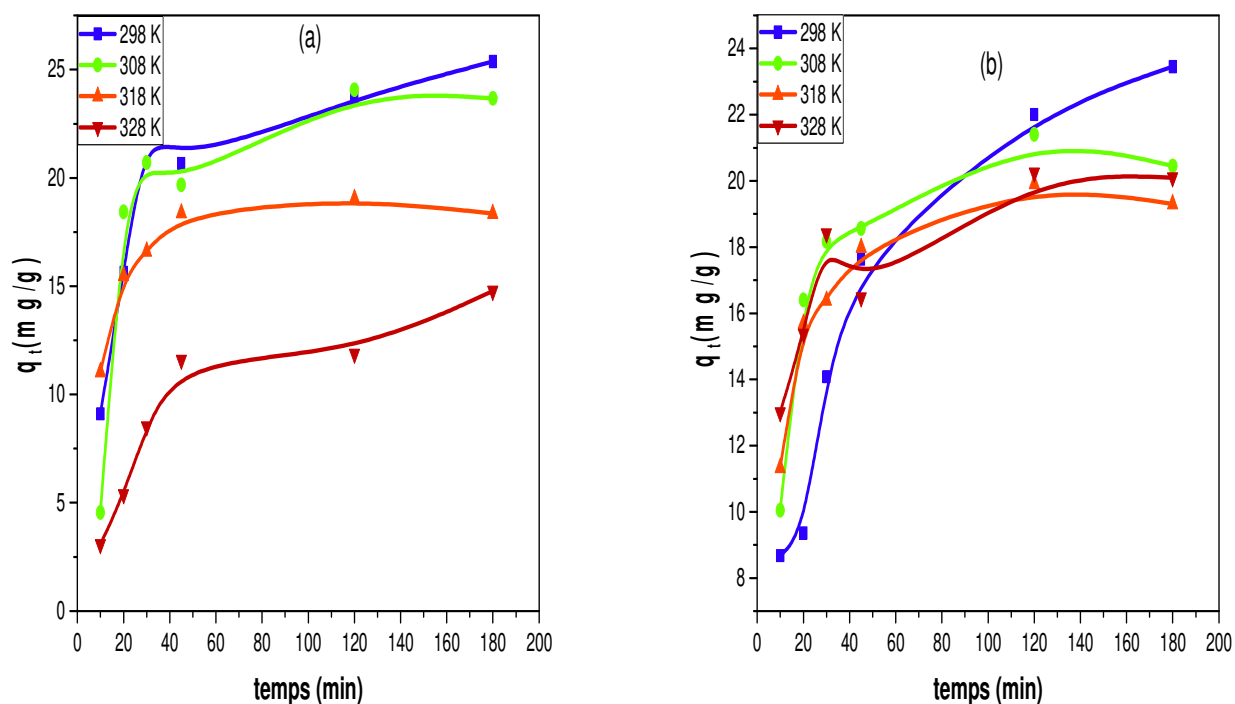


Figure III.27: Cinétique d'adsorption de rouge congo par BA/Alg (a) et BA/Alg/Cts (b) à différentes températures ($V = 40$ mL, $m = 70$ mg, $C = 50$ mg/L min et à pH = 6)

Tableau III.8: Constante de pseudo second ordre à différentes températures

	BA/Alg/Cts				BA/Alg			
	q_e (mg/g) Exp.	$k_2 \cdot 10^3$ (g/mg. min)	q_e (mg/g) calc.	R^2	q_e (mg/g) Exp.	$k_2 \cdot 10^3$ (g/mg. min)	q_e (mg/g) calc.	R^2
293 K	25,36	2,54	27,24	0,995	23,44	1,32	27,1	0,993
308 K	24,06	1,64	27,47	0,95	21,4	6,14	21,73	0,997
318 k	19,05	12,05	19,12	0,998	19,9	7,86	20,28	0,998
328 k	14,78	1,49	17,36	0,986	20,24	6,72	21	0,998
E_a(kJ/mol)	11,91				38,70			

L'énergie d'activation (E_a) calculée à partir de la pente d'Arrhenius est égale à 38,70 kJ/mol et 11,91 kJ/mol pour les composites BA/Alg et BA/Alg/Cts, respectivement. Les faibles valeurs de l'énergie d'activation suggèrent que l'adsorption réagit par le processus de physisorption [44].

7- Régénération :

La régénération de l'adsorbant est un facteur économique important pour le procédé de traitement. Afin d'étudier la réutilisabilité des composites BA/Alg/Cts et BA/Alg. Des essais cycliques d'adsorption-régénération sont réalisés en utilisant 200 mg d'adsorbants dans 100 mL d'une solution de colorant rouge congo de concentration de 50 mg/L pendant 2 heures. Après centrifugation, le surnageant est séparé et dosé et le solide est lavé en utilisant successivement 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,1N et 100 mL d'eau distillée pendant une heure. Après chaque expérience d'adsorption, les adsorbants sont séchés à l'étuve à 80 °C pendant 24 h. Cette opération est répétée jusqu'à épuisement des capacités d'adsorption.

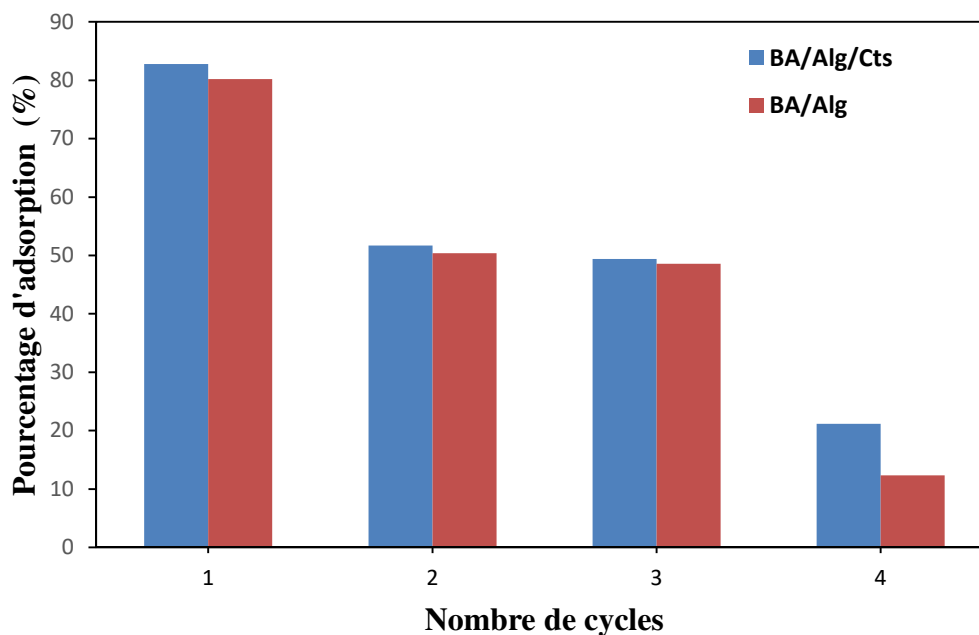


Figure III.28: Régénération des composite BA/Alg et BA/Alg/Cts

$V = 100$ mL, de $m = 200$ mg, $C = 50$ mg/L et à $\text{pH} = 6$

La Figure III.28 a montré la grande réutilisabilité des deux composites. La perte des capacités d'adsorption sur les deux supports BA/Alg et BA/Alg/Cts n'est pas notable. Les capacités d'adsorption au bout de la quatrième utilisation des composites BA/Alg et BA/Alg/Cts sont de 12 et de 21 mg/g, respectivement[45].

8- Comparaison avec d'autres adsorbants

Une comparaison de la capacité d'adsorption de rouge congo sur les composites préparés dans cette étude GO/BA/G, BA/Alg, BA/Alg/Cts et d'autres adsorbants est indiquée dans le Tableau III.9. Le résultat indique que la capacité d'adsorption maximale obtenue dans cette étude est remarquable en comparant à celles obtenues pour d'autres adsorbants.

Tableau III.9: Les capacités d'adsorption de RC par divers adsorbants

Absorbant	q_e (mg/g)	Références
Carbon activé	300	[51]
Ca-bentonite	85,29	[52]
Gélatine/ Bentonite	70,97	[25]
kaolin-Bentonite	5,66	[53]
OG/BA/G	158	La présente étude
BA/Alg	79,31	La présente étude
BA/Alg/Cts	107,18	La présente étude

C- Application des composite BA/Alg/Cts à l'adsorption de colorant dans un système binaire :

1- Effet de la masse d'adsorbant :

L'étude de l'influence de la quantité de composite BA/Alg/Cts sur la capacité d'adsorption des colorants CR et BM dans les systèmes simples (sin) et binaires (bin) a été réalisée en mélangeant dans des Erlenmeyers différentes quantités de composite 10 à 100 mg avec des solutions de colorant de volume 40 mL à pH = 6 sous agitation à 400 rpm avec une concentration initiale de 20 mg/L pour les deux colorants. La Figure III.29 montre l'effet de la quantité d'adsorbant sur l'élimination des colorants pour des systèmes simples et binaires.

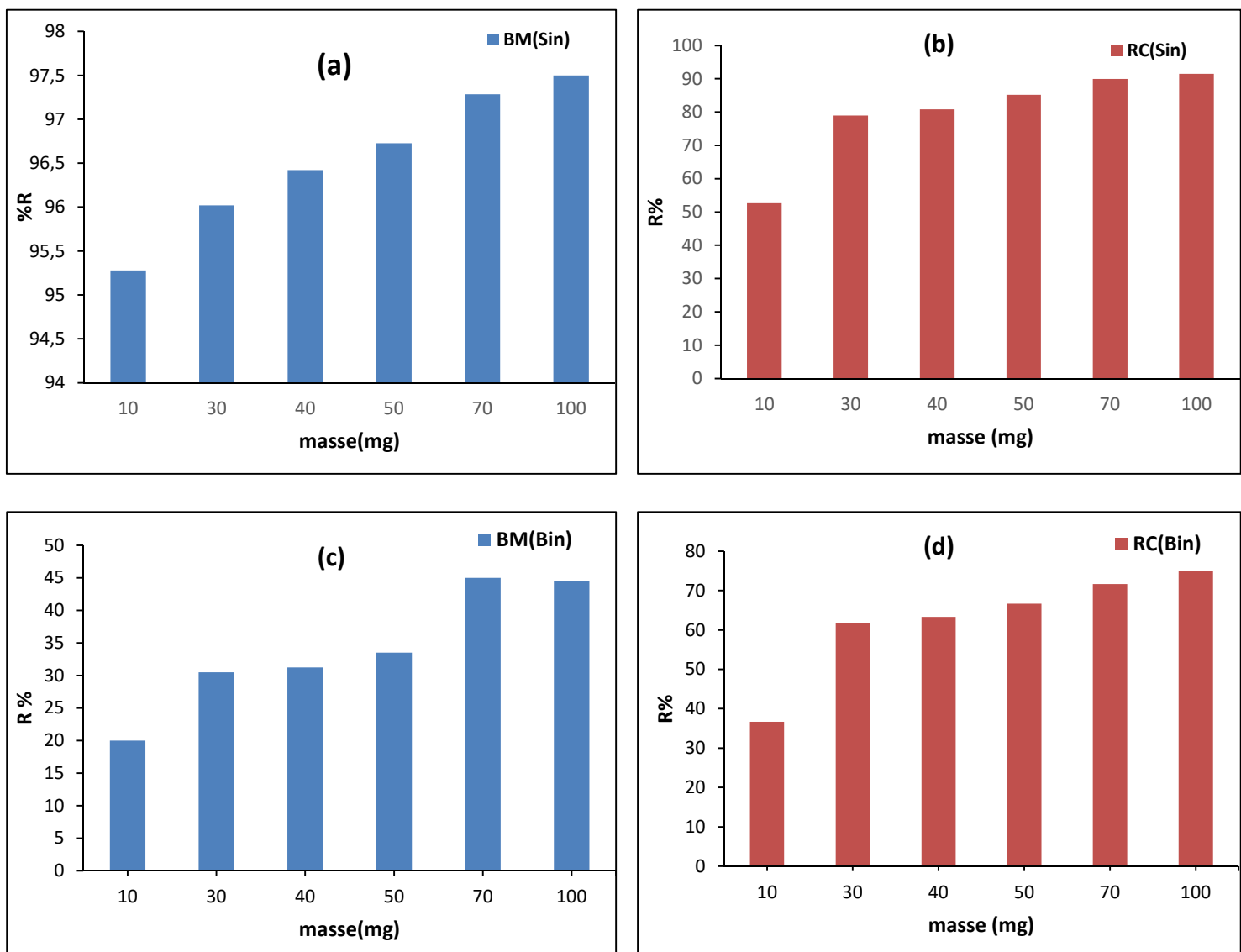


Figure III.29 : Effet de la masse de(BA/Alg/Cts) sur le taux d'adsorption de BM (Sin) (a), CR (Sin) (b), BM (Bin) (c) et CR (Bin) (d), V = 40 mL, $C_{BM} = 20\text{mg/L}$ $C_{CR} = 20\text{ mg/L}$ pH = 6.

Les pourcentages d'élimination des colorants augmentent en fonction de la quantité d'adsorbant pour atteindre une certaine limite, puis ils restent constants, Les quantités optimales d'adsorbant pour l'élimination du RC et BM dans les systèmes simples et binaires sont présentées dans le Tableau,III,10.

Tableau III,10 : Quantité optimale d'adsorbant pour l'élimination du BM et du RC dans les systèmes de colorants simples et binaires.

	BM		RC	
	Seul	Binaire	Seul	Binaire
Masse d'adsorbant (mg)	70	70	70	70
% R	97	44	92	84,25

L'augmentation du taux d'adsorption avec la quantité d'adsorbant peut être attribuée à l'augmentation de la surface d'adsorbant et à la disponibilité des sites d'adsorption. Cependant, si la capacité d'adsorption était exprimée en mg adsorbé par gramme de matériau, la capacité diminue avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant. Cela peut être attribué au chevauchement ou à l'agrégation des sites d'adsorption entraînant une réduction de toute la surface d'adsorbant disponible pour les colorants et une augmentation de la longueur du chemin de diffusion [37].

2- Effet du temps de contact :

Le temps de contact sur l'adsorption est un paramètre critique qui détermine le temps de contact relatif à l'équilibre d'adsorption ou à l'état de saturation du support avec l'adsorbant, La Figure III.30 montre l'évolution des quantités de colorants BM et RC adsorbées sur le composite BA/Alg/Cts dans des systèmes simples et binaires en fonction du temps de contact.

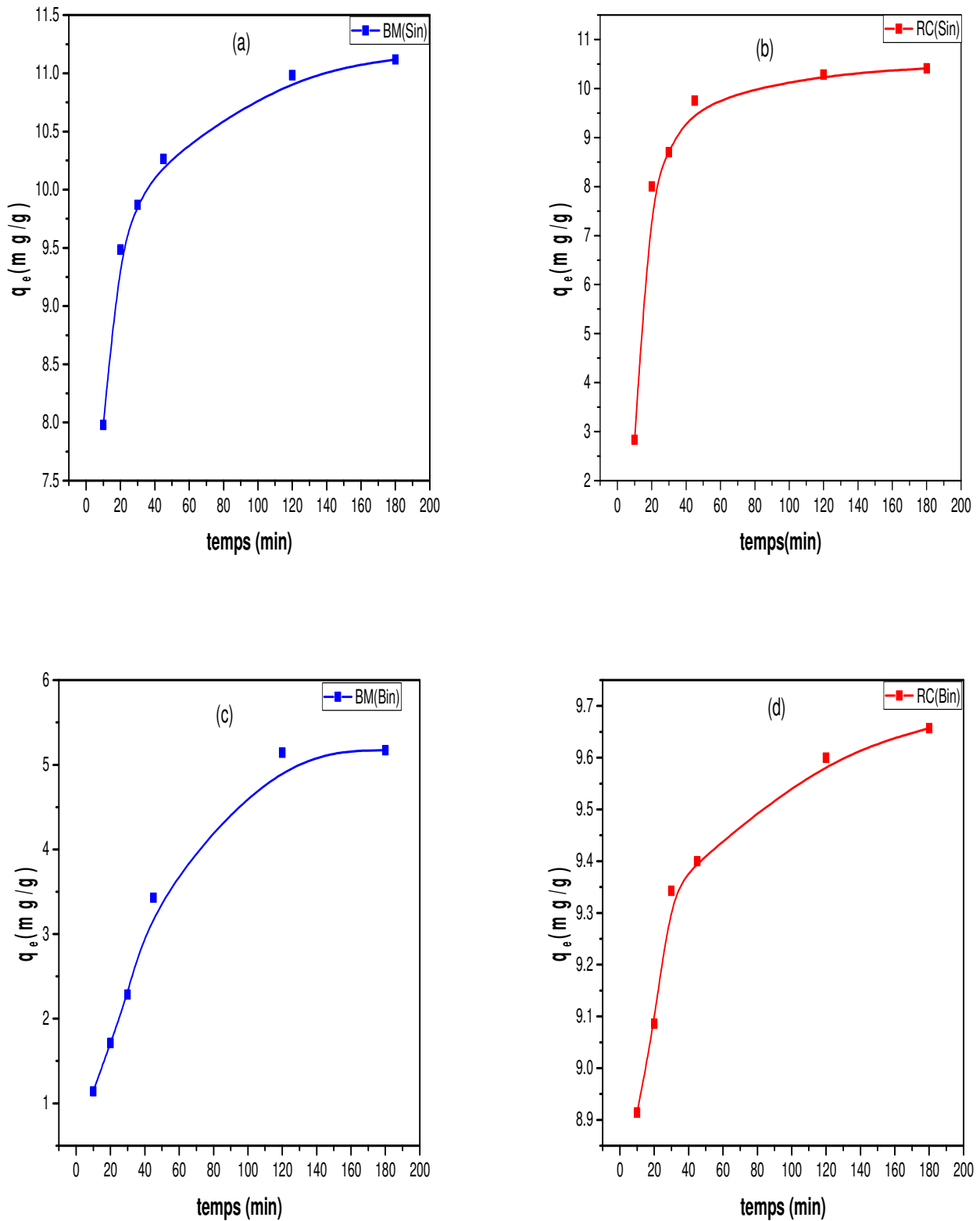


Figure III.30: Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants par le composite BA/Alg/Cts pour les systèmes : BM (Sin) (a), CR (Sin) (b), BM (Bin) (c) et CR(Bin) (d), $V = 40\text{mL}$, $m = 70\text{mg}$, $C_{\text{BM}} = 20\text{mg/L}$ $C_{\text{CR}} = 20 \text{mg/L}$ $\text{pH} = 6$.

Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité augmente avec l'augmentation du temps de contact pour atteindre l'équilibre après 120 minutes pour le RC et le BM dans les systèmes de colorants simples et binaires.

Pour décrire la cinétique d'adsorption, les modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre ont été utilisés.

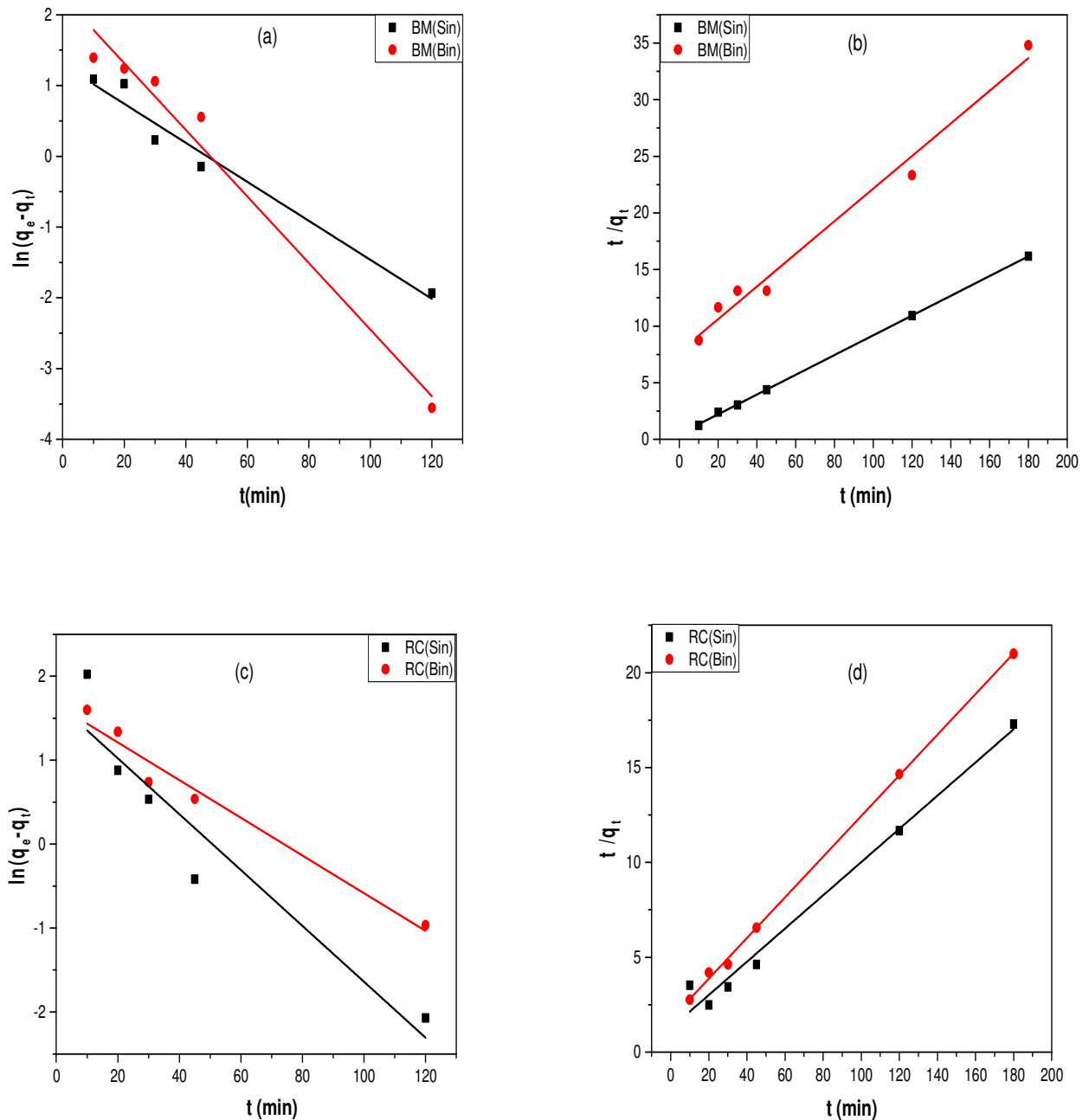


Figure III,31: Modèles cinétique de pseudo-premier -ordre pour BM (Sin) (Bin) (a) et pour RC (Sin)(Bin) (c), et le modèle de pseudo-second-ordre pour BM (Sin)(Bin) (b), et pour RC (Sin)(Bin) (d).

Tableau III.11: Constantes des modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre du BM et du RC dans les systèmes de colorants simples et binaires.

Système	Colorants	q_e (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
			k_1 (min^{-1}) ,10 ²	q_e (mg/g) cal	R^2	k_2 (g/mg,m in) ,10 ³	q_e (mg/g) cal	R^2
Simple	BM	11,12	2,7	3,64	0,969	16,17	11,46	0,999
	RC	10,41	3,3	5,40	0,902	6,07	11,42	0,984
Binaire	BM	5,17	4,7	9,54	0,976	2,67	6,94	0,983
	RC	8,57	2,22	5,25	0,969	6,6	9,33	0,999

À partir des résultats de la Figure III.31 et du Tableau III.11, il est clair que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants RC et BM sur le composite BA/Alg/Cts dans des systèmes simples et binaires. Les facteurs de corrélation sont proches de 1 et les valeurs calculées des quantités adsorbées sont proches de celles expérimentales.

3- Effet de la concentration initiale en colorant :

L'effet de la concentration initiale en colorant BM et RC dans les systèmes simples et binaires a été étudié. Une masse de 70 mg de composite BA/Alg/Cts est ajoutée à 40 mL de solution de BM et RC dans des systèmes simples et binaires à différentes concentrations en colorants variant de 10 mg/L à 300 mg/L. Ces expériences sont réalisées à pH neutre (pH = 6) avec une température de 298 °C pendant 120 min sous agitation à 400 rpm.

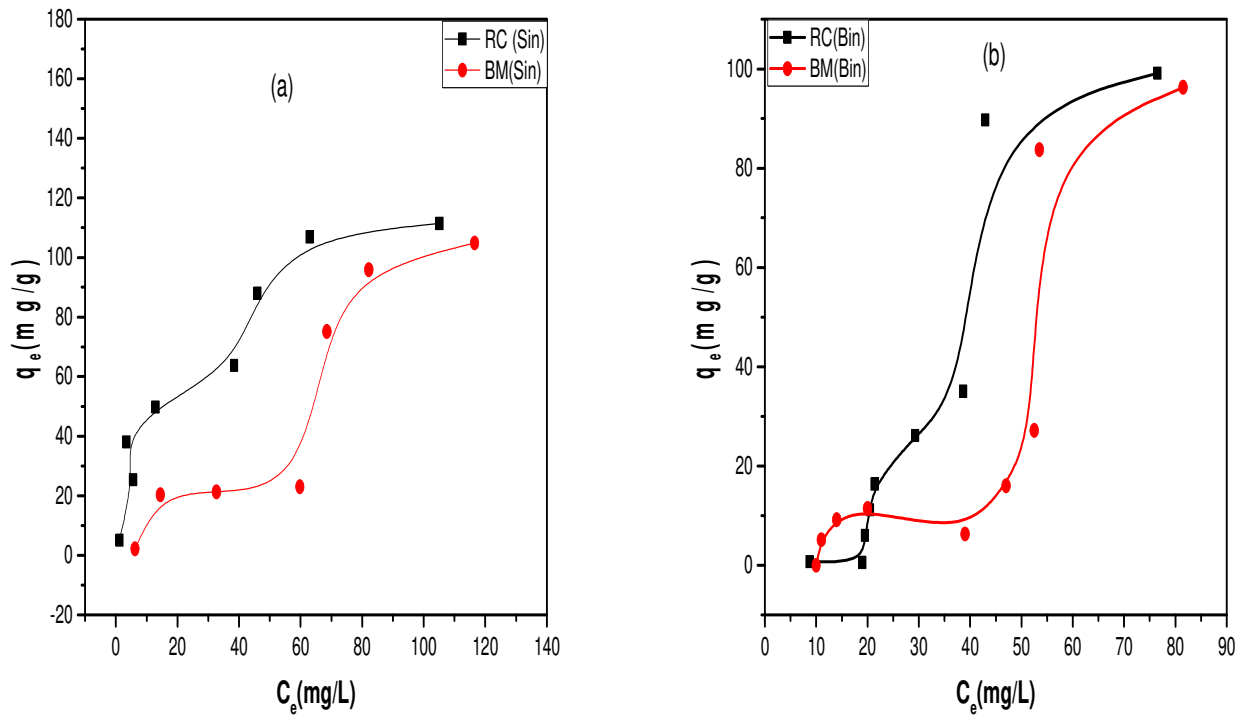


Figure III,32: Effet de la concentration en BM et CR sur la capacité d'adsorption dans des systèmes simple (a) et binaire (b), $V = 40$ mL, $m = 70$ mg, $C = 20$ mg/L, $\text{pH} = 6$,

La Figure III,32 montre l'isotherme d'adsorption de RC et BM sur le composite BA/Alg/Cts. La capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) a augmenté avec la concentration de colorant, Une adsorption multicouche ou mésoporeuse a eu lieu suivie d'une condensation capillaire, aboutissant à des isothermes de type IV et V pour l'adsorption BM et RC, respectivement en système binaire et de type IV pour chaque colorant en système unique. La différence entre les deux types (V et IV) est distinguée dans la première étape. Le début des isothermes de type IV est attribué à l'adsorption monocouche-multicouche. Il est souvent indiqué que l'adsorption monocouche était saturée et que l'adsorption multicouche était sur le point de commencer. Au contraire l'isotherme de type V est convexe par rapport à l'axe des x ce qui indique une formation d'une adsorption en multicouches qui se forme à cause des interactions latérales entre les molécules adsorbées qui sont plus fortes que les interactions entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat [54]. La Figure III,32 montre que lors de l'introduction d'autres espèces, l'affinité du RC sur la surface de composite est réduite dans le système binaire, Ceci est dû à la modification de l'affinité de colorant induite par la compétition des différentes espèces sur les sites de sorption et les interactions surface sorbant [55].

4- Modèles isothermes d'adsorption dans des systèmes simples et binaires de colorants :

Plusieurs modèles d'isothermes sont utilisés dans la littérature pour décrire les données expérimentales des isothermes d'adsorption.

❖ Isotherme de Freundlich

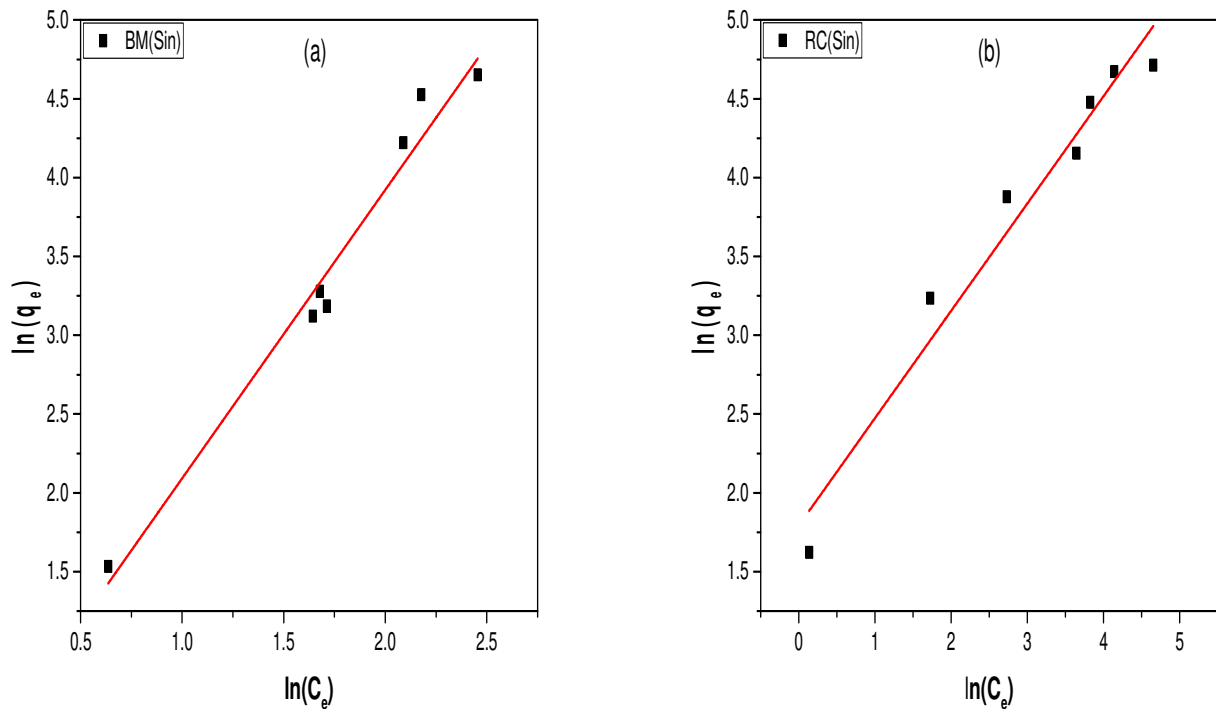


Figure III.33: Isothermes de Freundlich sur l'adsorption de BM (a) et RC(b) sur BA/Alg/Cts dans un système simple

Pour un système binaire (BM-RC) l'isotherme de Freundlich et modélisé comme suit [56]:

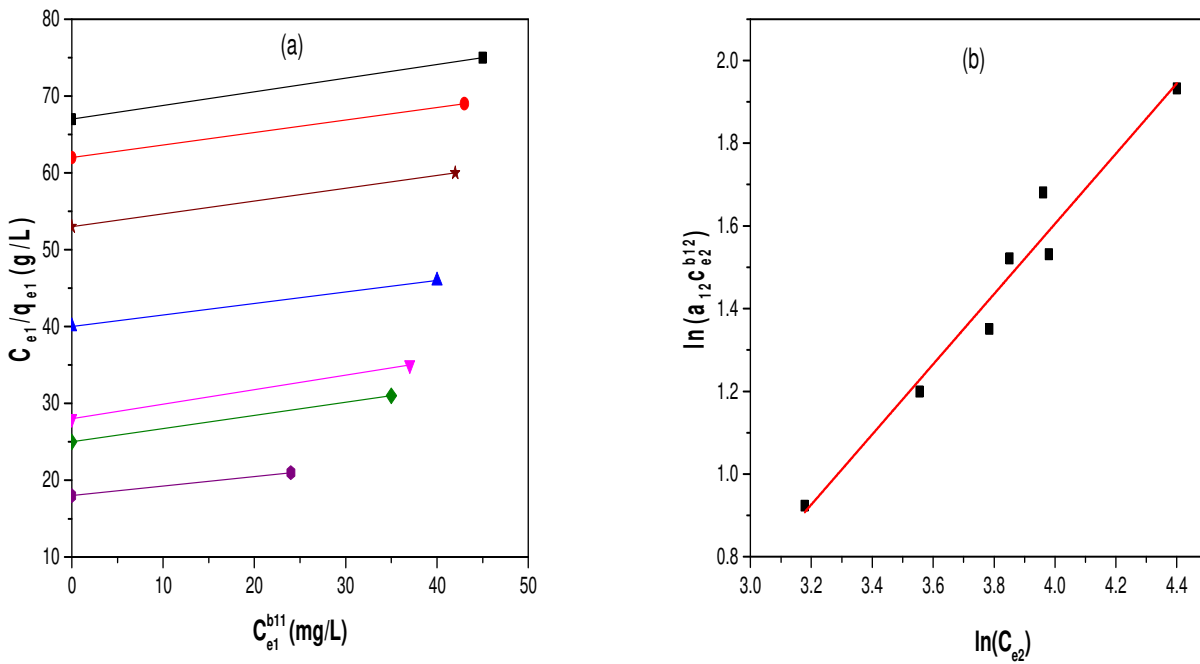


Figure III.34: Tracer C_{e1}/q_{e1} en fonction de $C_{e1}^{b1,1}$ pour plusieurs concentrations de RC (a) et tracer $\ln(a_{12} C_{e2}^{b1,2})$ en fonction de $\ln(C_{e2})$ (b) dans un système binaire.

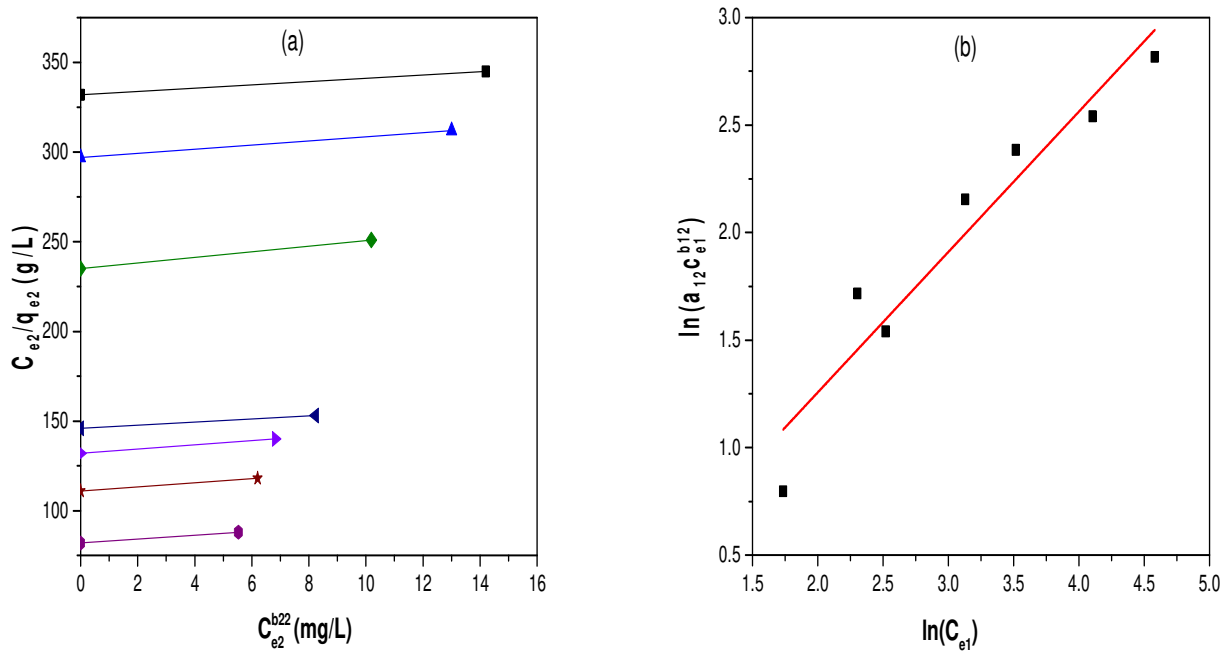


Figure III.35: Tracer C_{e2}/q_{e2} en fonction de $C_{e2}^{b2,2}$ pour plusieurs concentrations de BM (a) et tracer $\ln(a_{12} C_{e1}^{b1,2})$ en fonction de $\ln(C_{e1})$ (b) dans un système binaire.

❖ Isotherme de Langmuir

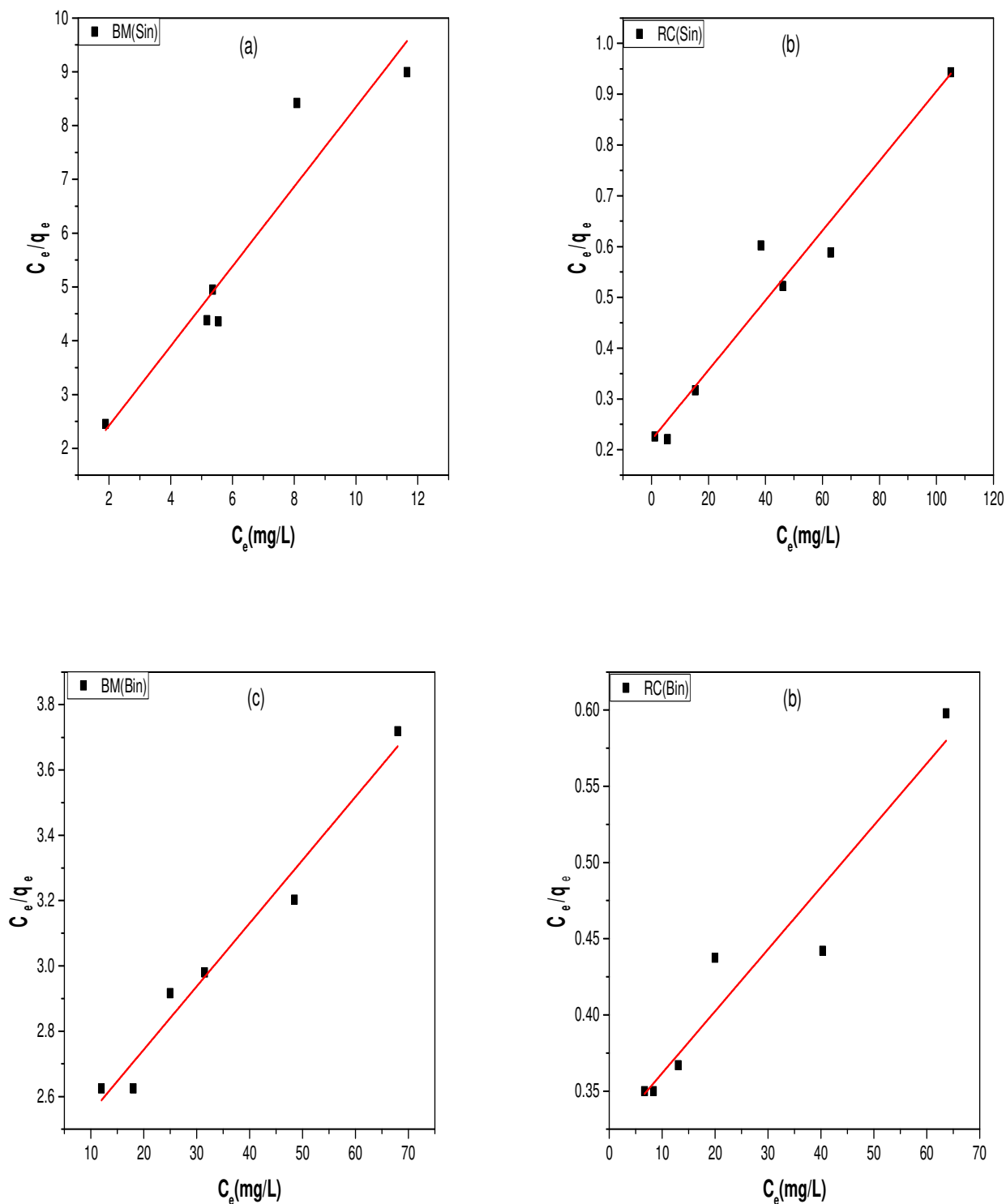


Figure III.36: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de CR et BM sur le composite BA/Alg/Cts dans un système simple BM (Sin) (a), CR (Sin) (b) et binaire BM (Bin) (c), CR (Bin) (d).

Tableau III.12: Coefficients de Freundlich et Langmuir pour un système simple et binaire

Système		Isotherme de Freundlich			Isotherme de Langmuir		
		K	n	R ²	K	R _L	R ²
Binaire	RC	0,167	0,845	0,962	0,04	0,34	0,950
	BM	0,953	0,652	0,922	0,01	0,61	0,900
Simple	RC	6,011	1,470	0,961	0,040	0,188	0,950
	BM	1,29	0,546	0,973	0,010	0,458	0,902

Comme le montre le Tableau III.12, les données d'adsorption pour chaque colorant (RC et BM) correspondent bien au modèle de l'isotherme de Freundlich. La valeur K de l'isotherme de Freundlich indique la capacité d'adsorption, qui était plus faible pour l'adsorption RC dans un système binaire par rapport au système simple. Par contre, pour le colorant BM, la valeur K était plus élevée dans le système binaire. De plus, les valeurs n inférieures des deux colorants (RC et BM) indiquent que l'adsorption était plus difficile dans la solution binaire que dans la solution unique. Cela peut être dû à la compétition d'adsorption entre les deux colorants [57].

Références

- [1] W. Xu, Y. Chen, W. Zhang, and B. Li, "Fabrication of graphene oxide/bentonite composites with excellent adsorption performances for toluidine blue removal from aqueous solution," *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, no. 3, pp. 493–501, 2019, doi: 10.1016/j.apt.2018.11.028.
- [2] T. E. D. Ma, S. Yang, and X. Hao, "Graphene oxide-montmorillonite/sodium alginate aerogel beads for selective adsorption of methylene blue in wastewater," *J. Alloys Compd.*, vol. 832, p. 154833, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154833.
- [3] Z. Baouch, K. I. Benabadi, and B. Bouras, "CHEMISTRY Adsorption of Different Dyes from Aqueous Solutions Using Organo-clay," *Iran. Chem. Soc.*, vol. 8, no. 4, pp. 767–787, 2020, doi: 10.22036/pcr.2020.234691.1787.
- [4] F. Bergaya and G. Lagaly, "1-s2.0-S0169131701000631-main.pdf," pp. 7–9, 2001.
- [5] S. Naasse, C. Chahine, and M. Chagdali, "Détermination de la résonance de Bragg et des largeurs des bandes interdites par le modèle d'onde plane corrigé," *Comptes Rendus - Mec.*, vol. 331, no. 2, pp. 179–182, 2003, doi: 10.1016/S1631-0721(02)00013-X.
- [6] W. Konicki, M. Aleksandrak, D. Moszyński, and E. Mijowska, "Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 496, pp. 188–200, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.02.031.
- [7] M. Azarang, A. Shuhaimi, and M. Sookhakian, "Crystalline quality assessment, photocurrent response and optical properties of reduced graphene oxide uniformly decorated zinc oxide nanoparticles based on the graphene oxide concentration," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 65, pp. 53117–53128, 2015, doi: 10.1039/c5ra06123g.
- [8] M. Ganjaee Sari, M. Shamshiri, and B. Ramezanzadeh, "Fabricating an epoxy composite coating with enhanced corrosion resistance through impregnation of functionalized graphene oxide-co-montmorillonite Nanoplatelet," *Corros. Sci.*, vol. 129, no. September, pp. 38–53, 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.09.024.
- [9] B. Ali, S. Yusup, A. T. Quitain, M. S. Alnarabiji, R. N. M. Kamil, and T. Kida, "Synthesis of novel graphene oxide/bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification reactions," *Energy Convers. Manag.*, vol. 171, no. April, pp. 1801–1812, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.06.082.
- [10] P. M. Naranjo, J. Molina, E. L. Sham, and E. M. Farfán Torres, "Synthesis and characterization of HDTMA-organoclays: Insights into their structural properties,"

- Quim. Nova*, vol. 38, no. 2, pp. 166–171, 2015, doi: 10.5935/0100-4042.20140302.
- [11] J. P. Zheng, P. Li, Y. L. Ma, and K. De Yao, “Gelatin/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, no. 5, pp. 1189–1194, 2002, doi: 10.1002/app.11062.
- [12] Z. Zhang, H. Luo, X. Jiang, Z. Jiang, and C. Yang, *Synthesis of reduced graphene oxide-montmorillonite nanocomposite and its application in hexavalent chromium removal from aqueous solutions*, vol. 5, no. 59. 2015.
- [13] Y. Qi, M. Yang, W. Xu, S. He, and Y. Men, “Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 486, pp. 84–96, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2016.09.058.
- [14] H. Liu, S. Xie, J. Liao, T. Yan, Y. Liu, and X. Tang, “Novel graphene oxide/bentonite composite for uranium(VI) adsorption from aqueous solution,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 317, no. 3, pp. 1349–1360, 2018, doi: 10.1007/s10967-018-5992-0.
- [15] G. P. De Figueredo *et al.*, “Synthesis of MgAl₂O₄ by gelatin method: Effect of temperature and time of calcination in crystalline structure,” *Mater. Res.*, vol. 20, pp. 254–259, 2017, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0105.
- [16] D. Sternik, A. Gładysz-Płaska, E. Grabias, M. Majdan, and W. Knauer, “A thermal, sorptive and spectral study of HDTMA-bentonite loaded with uranyl phosphate,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 129, no. 3, pp. 1277–1289, 2017, doi: 10.1007/s10973-017-6384-3.
- [17] B. Erdem, A. S. Özcan, and A. Özcan, “Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 1351–1356, 2010, doi: 10.1002/sia.3230.
- [18] M. Majdan, S. Pikus, A. Gajowiak, D. Sternik, and E. Zieba, “Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 662–670, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.089.
- [19] Y. Xi, M. Mallavarapu, and R. Naidu, “Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 92–96, 2010, doi: 10.1016/j.clay.2009.11.047.
- [20] J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, and C. A. Wilkie, “Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3774–3780, 2001, doi: 10.1021/cm000984r.
- [21] B. Makhoukhi, M. Djab, and M. Amine Didi, “Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3,

- no. 2, pp. 1384–1392, 2015, doi: 10.1016/j.jece.2014.12.012.
- [22] L. Liu *et al.*, “Preparation of montmorillonite-pillared graphene oxide with increased single- and co-adsorption towards lead ions and methylene blue,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 6, pp. 3965–3973, 2015, doi: 10.1039/c4ra13008a.
- [23] F. Houhoune, D. Nibou, S. Chegrouche, and S. Menacer, “Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 3459–3467, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.07.018.
- [24] N. Pilipenko *et al.*, “Tailoring swelling of alginate-gelatin hydrogel microspheres by crosslinking with calcium chloride combined with transglutaminase,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 223, no. July, p. 115035, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115035.
- [25] W. Li, Q. Ma, Y. Bai, D. Xu, M. Wu, and H. Ma, “Facile fabrication of gelatin/bentonite composite beads for tunable removal of anionic and cationic dyes,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 134, pp. 336–346, 2018, doi: 10.1016/j.cherd.2018.04.016.
- [26] B. D. Kevadiya, H. A. Patel, G. V. Joshi, S. H. R. Abdi, and H. C. Bajaj, “Montmorillonite-alginate composites as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of diclofenac sodium,” *Indian J. Pharm. Sci.*, vol. 72, no. 6, pp. 732–737, 2010, doi: 10.4103/0250-474X.84582.
- [27] M. Gierszewska, J. Ostrowska-czubenko, and E. Chrzanowska, “pH-responsive chitosan/alginate polyelectrolyte complex membranes reinforced by tripolyphosphate,” *Eur. Polym. J.*, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.02.031.
- [28] S. Abdelkrim, A. Mokhtar, A. Djelad, F. Bennabi, and A. Souna, “Chitosan / Ag - Bentonite Nanocomposites : Preparation , Characterization , Swelling and Biological Properties,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, no. 0123456789, 2019, doi: 10.1007/s10904-019-01219-8.
- [29] E. Saavedra-Labastida, M. C. Díaz-Nava, J. Illescas, and C. Muro, “Comparison of the Removal of an Anionic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption with Organically Modified Clays and their Composites,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 230, no. 4, 2019, doi: 10.1007/s11270-019-4131-z.
- [30] M. Yadav and S. Ahmad, “Montmorillonite/graphene oxide/chitosan composite: Synthesis, characterization and properties,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 79, pp. 923–933, 2015, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.05.055.
- [31] H. Yan *et al.*, “Preparation and evaluation of alginate-chitosan-bentonite based beads for the delivery of pesticides in controlled-release formulation,” *Asian J. Chem.*, vol. 25, no. 17, pp. 9936–9940, 2013, doi: 10.14233/ajchem.2013.15671.

- [32] E. Esmaeili, S. A. Rounaghi, and J. Eckert, “Mechanochemical synthesis of rosin-modified montmorillonite: A breakthrough approach to the next generation of ommt/rubber nanocomposites,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 8, 2021, doi: 10.3390/nano11081974.
- [33] T. T. Zhu, C. H. Zhou, F. B. Kabwe, Q. Q. Wu, C. S. Li, and J. R. Zhang, “Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 169, no. January 2018, pp. 48–66, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2018.12.006.
- [34] H. Dai, Y. Huang, and H. Huang, *Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue*, vol. 185. Elsevier Ltd., 2018.
- [35] Y. Q. Hoor *et al.*, “Surface force arising from Adsorbed graphene oxide in kaolinite suspensions,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 592, p. 124592, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.124592.
- [36] C. Zhang, J. Luan, X. Yu, and W. Chen, “Characterization and adsorption performance of graphene oxide – montmorillonite nanocomposite for the simultaneous removal of Pb²⁺ and p-nitrophenol,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 378, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.06.016.
- [37] K. Ali Babakr and B. Kamal Aziz, “Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solutions with natural Garmak clay as cheap and efficient adsorbent in batch and continuous systems,” *J. Zankoy Sulaimani - Part A*, vol. 21, no. 2, pp. 183–200, 2019, doi: 10.17656/jzs.10767.
- [38] C. Zhang, J. Luan, W. Chen, X. Ke, and H. Zhang, “Preparation of graphene oxide-montmorillonite nanocomposite and its application in multiple-pollutants removal from aqueous solutions,” *Water Sci. Technol.*, vol. 79, no. 2, pp. 323–333, 2019, doi: 10.2166/wst.2019.046.
- [39] N. Djebri, M. Boutahala, N. E. Chelali, N. Boukhalifa, and L. Zeroual, “Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: Modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 92, pp. 1277–1287, 2016, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.08.013.
- [40] C. Buttersack, “Modeling of type IV and v sigmoidal adsorption isotherms,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 10, pp. 5614–5626, 2019, doi: 10.1039/c8cp07751g.
- [41] R. Alfaro-Cuevas-Villanueva, A. R. Hidalgo-Vázquez, C. D. J. Cortés Penagos, and R. Cortés-Martínez, “Thermodynamic, kinetic, and equilibrium parameters for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions with calcium alginate beads,” *Sci. World*

- J.*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/647512.
- [42] K. A. Hernández-Hernández, M. Solache-Ríos, and M. C. Díaz-Nava, "Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 224, no. 5, 2013, doi: 10.1007/s11270-013-1562-9.
- [43] Naseri, Abdolhossein, R. Barati, Rasoulzadeh, and Farzaneh, "Studies on Adsorption of Some Organic Dyes from Aqueous Solution onto Graphene Nanosheets," *Iran. J. Chem. Chem. Eng*, vol. 34, no. 2, pp. 51–60, 2015.
- [44] V. J. Inglezakis and A. A. Zorpas, "Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems," *Desalin. Water Treat.*, vol. 39, no. 1–3, pp. 149–157, 2012, doi: 10.1080/19443994.2012.669169.
- [45] S. T. Akar, E. San, and T. Akar, "Chitosan-alunite composite: An effective dye remover with high sorption, regeneration and application potential," *Carbohydr. Polym.*, vol. 143, pp. 318–326, 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.01.066.
- [46] T. Ngulube, J. R. Gumbo, V. Masindi, and A. Maity, "An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review," *J. Environ. Manage.*, vol. 191, pp. 35–57, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.12.031.
- [47] E. Bulut, M. Özacar, and I. A. Şengil, "Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 613–622, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.071.
- [48] M. S. Chiou, P. Y. Ho, and H. Y. Li, "Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads," *Dye. Pigment.*, vol. 60, no. 1, pp. 69–84, 2004, doi: 10.1016/S0143-7208(03)00140-2.
- [49] A. Aichour and H. Zaghouane-Boudiaf, "Synthesis and characterization of hybrid activated bentonite/alginate composite to improve its effective elimination of dyes stuff from wastewater," *Appl. Water Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1007/s13201-020-01232-0.
- [50] H. Zhang, A. M. Omer, Z. Hu, L. Y. Yang, C. Ji, and X. kun Ouyang, "Fabrication of magnetic bentonite/carboxymethyl chitosan/sodium alginate hydrogel beads for Cu (II)adsorption," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 135, pp. 490–500, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.185.
- [51] M. K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, and S. De, "Removal of congo red using activated carbon and its regeneration," *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 287–295, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.021.

- [52] L. Lian, L. Guo, and C. Guo, “Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 126–131, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.063.
- [53] O. T. Ogunmodede, A. A. Ojo, E. Adewole, and O. L. Adebayo, “Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by mixture of Kaolin and Bentonite clay: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies,” *Iran. J. Energy Environ.*, vol. 6, no. 2, pp. 147–153, 2015, doi: 10.5829/idosi.ijee.2015.06.02.11.
- [54] D. C. Odríguez-Sarmiento and J. A. Pinzón-Bello, “Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 18, no. 3–4, pp. 173–181, 2001, doi: 10.1016/S0169-1317(00)00022-3.
- [55] C. T. Chiou, “PdfRef57.,” *Partit. Adsorpt. Org. Contam. Environ. Syst.*, no. May 2003, pp. 39–52, 2003, doi: 10.1002/0471264326.ch4.
- [56] G. McKay and B. Al-Duri, “Extended empirical Freundlich isotherm for binary systems: a modified procedure to obtain the correlative constants,” *Chem. Eng. Process.*, vol. 29, no. 3, pp. 133–138, 1991, doi: 10.1016/0255-2701(91)85012-D.
- [57] D. A.O, “Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk,” *IOSR J. Appl. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 38–45, 2012, doi: 10.9790/5736-0313845.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans cette étude, plusieurs composites ont été préparés par la modification d'argile activée (BA) avec une base organique d'oxyde de graphène (OG), d'un tensioactif HDTMA et de la gélatine (G) comme biopolymère pour l'obtention de différents composites tels que OG/BA, OG/BA/HDTMA et OG/BA/G. D'autres composites préparés à base d'argile activée et de biopolymères notamment l'alginate et le chitosane, nommés BA/Alg et BA/Alg/Cts respectivement ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge (FTIR) et analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).

La comparaison des performances de différents adsorbants (OG/BA, OG/BA/HDTMA et OG/BA/G) est évaluée dans la première partie pour éliminer en solutions aqueuses les colorants BM et RC. L'effet de pH a montré que le composite contenant d'OG (50 mg), de l'BA, du HDTMA et de la gélatine (60 mg) présentait une capacité d'élimination du colorant RC supérieure à celle des autres composites. D'après les résultats obtenus, le comportement d'adsorption du RC utilisant le composite GO/AC/G peut être bien décrit par le modèle de Freundlich et la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. L'influence de la température sur l'efficacité de l'adsorption a indiqué que l'adsorption du rouge congo sur le composite OG/BA/G est exothermique et spontanée. La valeur de l'énergie d'activation a montré que la nature de l'adsorption était de nature physisorption. La régénération du composite a été effectuée pendant plus de six cycles et a fait du composite OG/BA/G un matériau prospectif pour l'adsorption des colorants en solutions aqueuses indiquant l'importance économique, la bonne durabilité ainsi qu'une bonne efficacité pour une utilisation répétée.

Par ailleurs, les résultats d'adsorption ont montré que le composite BA/Alg/Cts adsorbe plus de molécules de colorant RC que le composite BA/Alg. Le temps d'équilibre de l'adsorption du colorant RC sur BA/Alg/Cts et BA/Alg est de 180 minutes. La cinétique d'adsorption du colorant suit le modèle du pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption est très bien décrite par les modèles de Freundlich pour les adsorbants BA/Alg/Cts et BA/Alg. Le taux d'élimination de RC est de 93 % et 87 % pour BA/Alg/Cts et BA/Alg, respectivement. L'étude de l'effet de la température indique que la réaction est exothermique avec un désordre du milieu. Les valeurs de l'énergie d'activation montrent que l'adsorption est de nature physisorption. Les composites BA/Alg/Cts et BA/Alg éliminent le colorant RC après les premiers cycles d'utilisation.

Conclusion générale

Lors des expériences de l'adsorption simultanée des colorants RC et BM dans un système binaire, nous avons utilisé la méthode de dérivé spectrophotométrique du premier ordre pour estimer les quantités adsorbées.

Les valeurs de longueurs d'ondes pour l'analyse des colorants RC et BM dans des mélanges binaires sont de 505 et 665 nm, respectivement, tandis que l'analyse des colorants RC et BM en système simple a été effectuée à 425 et 625 nm, respectivement. Les résultats ont montré que le composite BA/Alg/Cts peut être utilisé efficacement comme biosorbant pour l'élimination des colorants anioniques et cationiques dans les systèmes de colorants simples et binaires. Les effets des paramètres opérationnels sur l'adsorption de RC et BM dans des systèmes simples et binaires de colorants tels que la dose d'adsorbant, la concentration initiale de colorant, le temps de contact ont été réalisés en mode statique. Les résultats expérimentaux ont montré que les quantités optimales d'adsorbant pour l'élimination de RC et BM sont identiques de 70 mg dans le système simple et binaire de colorants, Le temps de contact optimal pour l'adsorption des colorants RC et BM dans les deux systèmes simple et binaire est de 120 min. Le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption de RC et BM dans les deux systèmes simples et binaires et le modèle de pseudo-second ordre est plus adapté dans le cas du processus de l'adsorption des deux colorants dans les deux systèmes.

Ce travail prévoit un bon nombre de perspectives. Il serait intéressant d'explorer ces composite au recyclage des eaux usées colorées des secteurs textiles, d'étudier la rétention des cations métalliques.

المخلص

الهدف من هذه الأطروحة هو تصنيع مركبات تعتمد على أكسيد الجرافين / الطين / الجيلاتين (OG / AC / G) والطين/ الجينات / الشيتوزان (BA / Alg / Cts) من أجل إزالة أصباغ المنسوجات مثل الميثيلين الأزرق (BM) والكونغو الأحمر (CR) في المحاليل المائية. تم الكشف عن خصائص وبنية المركبات عن طريق انحراف الأشعة السينية (XRD) ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) والتحليل الحراري (ATG / DTG). تم دراسة العديد من العوامل التي تؤثر على قدرة الامتزاز مثل الرقم الهيدروجيني لمحلول الصبغ، وجرعة المادة الماصة ، ووقت التلامس ، والتركيزات الأولية للصبغة ، ودرجة الحرارة. يمكن وصف سلوك الامتزاز ل RC باستخدام مركبات BA / Alg و GO / BA / G و BA / Alg / Cts بالنسبة للمركبات BA / Alg و GO / BA / G و BA / Alg / Cts تتبع حركية امتصاص الصبغة نموذج Freundlich كما اظهرت دراسة تأثير درجة الحرارة على الامتزاز أن التفاعل محدد للحرارة مع عدم الترتيب في الوسط. إعادة تدوير المركبات لعدة مرات يُبين القيمة الاقتصادية لهذه المركبات وكذلك الكفاءة الجيدة للاستخدام المتكرر

Abstract

The objective of this thesis is the preparation and study of composites based on graphene oxide, activated bentonite and gelatin named (OG/BA/G) and others based on activated bentonite, alginate and of chitosan called (BA/Alg/Cts). These materials have been used for the removal of dyes such as methylene blue and congo red in aqueous solutions. The properties and structure of the composites were studied using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (ATG/DTG). Several parameters that influence the adsorption capacity such as the pH of the dye solution, the amount of adsorbent, the contact time, the initial dye concentrations and the temperature were studied. The adsorption behavior of RC using GO/BA/G, BA/Alg and BA/Alg/Cts composites can be well described by the Freundlich model and the adsorption kinetics follows the pseudo second order model. The influence of temperature on the adsorption efficiency indicated that the adsorption of RC on the composites is exothermic and spontaneous. The regeneration of the composites was carried out for several cycles indicating the economic importance, the good durability. The composite that associates activated clay, aginate, and chitosan is chosen as the best composite in the adsorption of the two dyes simultaneously.

Résumé

La présente thèse a pour objectif la préparation et l'étude des composites à base d'oxyde de graphène, de bentonite activée et de gélatine nommé (OG/BA/G) et d'autres à base de bentonite activée, d'alginate et de chitosane nommée (BA/Alg/Cts). Ces matériaux ont été utilisés pour l'élimination des colorants tels que le bleu de méthylène et le rouge congo en solutions aqueuses. Les propriétés et la structure des composites ont été étudiés en utilisant la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG). Plusieurs paramètres qui influencent la capacité d'adsorption tels que le pH de la solution de colorant, la quantité d'adsorbant, le temps de contact, les concentrations initiales en colorant et la température ont été étudiés. Le comportement de l'adsorption du RC utilisant les composites GO/BA/G, BA/ Alg et BA/ Alg/Cts peut être bien décrit par le modèle de Freundlich et la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo second ordre. L'influence de la température sur l'efficacité de l'adsorption a indiqué que l'adsorption du RC sur les composites est exothermique et spontanée. La régénération des composites a été effectuée pendant plusieurs cycles indiquant l'importance économique, la bonne durabilité. Le composite qui associe la BA, l'alginate, et le chitosane est choisie comme le meilleur composite dans l'adsorption des deux colorants simultanément.

Graphene Oxide/Activated Clay/Gelatin Composites: Synthesis, Characterization and Properties

S. Merad Boudia, K.I. Benabadi* and B. Bouras

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

(Received 17 June 2021, Accepted 24 September 2021)

In this work, graphene oxide/activated clay/Gelatin (GO/AC/G) composite blends were prepared by a simple solution mixing method. X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy were used to study the novelty in the structural characterization of the samples. The thermal stability of these materials was carried out using thermogravimetric analysis (TGA). The obtained results showed that a homogeneous mixture of AC, GO, and G was formed. XRD results indicated on successful formation of an intercalated structure in the composites. The disappearance of peaks at $2\theta = 8.1^\circ$ and $2\theta = 13.5^\circ$ were observed for montmorillonite and GO, respectively, indicating the homogenous distribution of the GO sheets into the activated clay structure. The interlayer spacing increased from 19.4 to 23.5 Å due to the insertion of gelatin molecules into the sheets of the clay. The IR spectrum of (GO/AC/G) composite revealed the presence of C-O-C bonds, C=C bending, C-OH vibration, and C=O bending. These results show that GO was composited with AC structure. Furthermore, an intense band of N-H of gelatin at 3419 cm^{-1} was ameliorated *via* the combination with absorption bonds of O-H, indicating the interaction of gelatin with the clay. A comparison of the thermograms of GO/AC and GO/AC/G showed that the thermal stability was improved in the new prepared composite. High adsorption potential and regeneration capability make the GO/AC and GO/AC/G composites the potential environmentally friendly materials for reducing dye pollution.

Keywords: Activated clay, Graphene oxide, Biopolymer, Gelatin, Composite

INTRODUCTION

Clay minerals have been used in the field of nanocomposites, especially to improve the polymer materials performance, due to their microscopic size and intercalation property. Clay minerals are economic sheet-like inorganic materials that have specific properties. Their crystal molecular structure is composed of one central alumina octahedral sheet and two silica tetrahedral sheets [1]. The atomic model of clay indicates that the hydroxyl groups on the surface of the aluminosilicates promote the formation of hydrogen bonding [2]. It is worth noting that the negative charge on clays provides a high adsorption capacity toward positively charged cations such as heavy

metals, cationic dyes, *etc.* [3]. Materials with combined properties of two or more phases of natural origin seem to have alternative and innovative characteristics. In addition, a simple modification of clays using cationic polymers or surfactants can improve clays' capacities *via* simple ion-exchange reactions; the latter reactions cause several interactions between the cationic species and the adsorbate [3].

A large number of studies have explored to modify clay minerals: ion exchange with inorganic or organic cations, binding of inorganic and organic anions, grafting of organic compounds, pillaring by different types of poly (hydroxo metal) cations, reaction with acids, interlamellar, intraparticle, and interparticle polymerization, calcination and dehydroxylation, reaggregation and delamination of smectitic clay minerals, and physical treatments such as

*Corresponding author. E-mail: bismetdz@yahoo.fr

ultrasound, lyophilisation, and plasma [4].

A study showed that graphene oxide (GO) added an organic modification on the clay due to its hydrophilic and hydrophobic functional groups [5]. Graphene oxide (GO), as an important derivative of graphene, was easily obtained by extraction from animal tissue; GO has many oxygen-containing functional groups including C=O, -O-, -OH, and -COOH [5]. It is very available, inexpensive, and biodegradable. Also, GO has a strong affinity, large specific surface area, an excellent mechanical strength, and a high cation-exchange amount [6]. GO interacts with clay mineral particles *via* hydrogen bonding, electrostatic interaction, hydrophobic interaction, Lewis acid-base interactions, and so on, causing physical and chemical changes on properties of clay mineral. In addition, the O-functional groups of GO shows strong affinities for heavy metal ions, thus GO may have effect on the retention properties of clay mineral when they come in mutual contact [7].

It's noted that there is a weak chemical reaction between graphene oxide and clay mineral due to electronegativity proprieties of the both species, so it's mandatory to add another component to facilitate their connection.

Biopolymers, such as gelatin, have received high interest since 2000s due to their wide range of applications. Gelatin (G) is a natural fibrous protein material, non-toxic, anti-carcinogenic, biocompatible, biodegradable, and it has a considerable number of active groups (amino, hydroxyl, and carboxyl). It is provided by partial hydrolysis of the triple helix structure of collagen, which can be easily obtained by extraction from animal tissue [8]. The incorporation of G can not only improve the ion-exchange behavior, but also ameliorate the properties such as swelling ability, mechanical and thermal stability [9].

Several recent studies have developed composites that combine two components such as GO and clay materials [5,10], GO and gelatin [11-12] and the other ones based on gelatin and bentonite beads [13]. To the best of our knowledge, the modification of activated clay using GO and gelatin has not been studied previously.

Considering the high performance and especial properties of G, GO, and AC, their combination may generate a novel material that holds promising potential for several applications such as water treatment. The main objective of this study is to explore the synergistic effect of

AC, GO, and G components on the properties of the new prepared composite. The present work aims to explore the possibility of combining activated clay (AC), graphene oxide (GO), and hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br) as intercalation agent, and gelatin (G) in order to obtain GO/AC, GO/AC/HDTMA, and GO/AC/G materials. This new adsorbent material is intended for use in wastewater treatment to remove anionic and cationic dyes, heavy metal ions, and refractory organic contaminants.

EXPERIMENTAL

Materials

Graphite powder was provided by Sigma-Aldrich (99% purity) and used as received. Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMABr) and gelatin were purchased from Sigma-Aldrich (99% purity) and used without further purification. Furthermore, sodium nitrate, sulphuric acid, potassium permanganate, and hydrogen peroxide were supplied by Sigma-Aldrich and used without further purification. All solutions were prepared using bidistilled water.

Clay activation (AC)

Activation of raw clay (RC) was carried out according to the method described in our earlier work [3]. Briefly, in order to remove impurities, such as carbonates, quartz, and organic matter, the clay was dispersed in bidistilled water, and the clay fraction (< 2 μm) was recovered through sedimentation. In order to obtain sodium bentonite, the solid phase was then saturated with sodium ions in a 1 M sodium chloride solution. This operation was repeated three times. When saturation was achieved, the resulting solid was washed with bidistilled water several times in order to remove excess salt; the final product was activated clay (AC). The hexamminecobalt(III) chloride was used to determine the cation exchange capacity (CEC), which was found equal to 85 meq g/100 g.

Synthesis of Graphene Oxide (GO)

Graphene oxide was synthesized from natural graphite powder by a modified Hummers method [14]. 1 g of graphite powder and 5 g of sodium nitrate were added into 23 ml concentrated sulfuric acid in an ice bath. After 20 min

stirring, 3 g of potassium permanganate was gradually added into the suspension while stirring as slowly as possible to prevent the temperature exceeding from 20 °C. After 45 min stirring, 45 ml of bidistilled water was slowly added into the mixture. The rapid increase in temperature caused by addition of water was controlled such that it remained less than 98 °C. After 1 h, the suspension was further diluted with 400 ml warm distilled water, after which 20 ml hydrogen peroxide (50%) was added to remove the residual potassium permanganate and manganese dioxide.

The graphene oxide was obtained through centrifugation of the suspension at 4000 rpm for 30 min. The supernatant was discarded, and the solid was washed three times with 100 ml of 5% hydrochloric acid solution. The same washing process was repeated using bidistilled water until the pH of the supernatant became neutral. The obtained product was dried at 80 °C for 24 h.

Synthesis of GO/AC/HDTMA composite

To obtain graphene oxide/activated clay (GO/AC) composite with a ratio (GO/AC) (w/w) of 10%, 500 mg of AC powder was mixed with a solution containing 50 mg of GO.

0.17 g of hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br) was separately dispersed in 20 ml of H₂O, and then added to the suspension of GO/AC10%, which was refluxed at 80 °C for 4 h to obtain (GO/AC/HDTMA) composite.

Afterwards, 60 mg of gelatin was added to the previous solution by continuously stirring for 120 min to obtain composite labelled (GO/AC/G). The suspension was centrifuged at 4000 rpm for 30 min. The supernatant was discarded, and the product was washed with bidistilled water for three times. Finally, the prepared composite was dried for 24 h at 80 °C.

Characterization

The XRD patterns of the samples were obtained with X-ray diffractometer ULTIMA IV (Rigaku, Tokyo, Japan), operating with Copper K α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) at 40 kV and 30 mA. All experiments were carried out at ambient temperature with 2θ varying between 2 and 40°, a scan speed of 2° min^{-1} and a step size of 0.02° .

Thermogravimetric analyses of the samples were obtained using High-resolution TGA (TA Instruments Q Series Q600 SDT). 10 mg of finely ground sample was heated in an open platinum crucible with a heating rate of $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ and temperature from 50 to 800 °C under a nitrogen atmosphere flow rate of 100 ml min^{-1} .

Infrared (IR) spectra of the samples were obtained using an Agilent Cary 600 Series FTIR Spectrometer equipped with DRIFT (Diffuse Reflectance Infra-red Fourier Transform) accessories. Spectra over the $4,000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ range were obtained by the co-addition of 64 scans with a resolution of 4 cm^{-1} and a mirror velocity of 0.6329 cm s^{-1} .

RESULTS AND DISCUSSION

X-ray Diffraction (DRX)

The XRD patterns of the samples are shown in Fig. 1. From the X-ray diffraction results, the major crystal phases contained in raw clay (RC) showed the presence of the peak relating to montmorillonite, in particular at $d = 13.68 \text{ \AA}$, $2\theta = 6.45^\circ$. We noted the presence of quartz at $d = 4.34 \text{ \AA}$, $2\theta = 20.40^\circ$ and at $d = 3.28 \text{ \AA}$, $2\theta = 27.08^\circ$ as major impurity in RC.

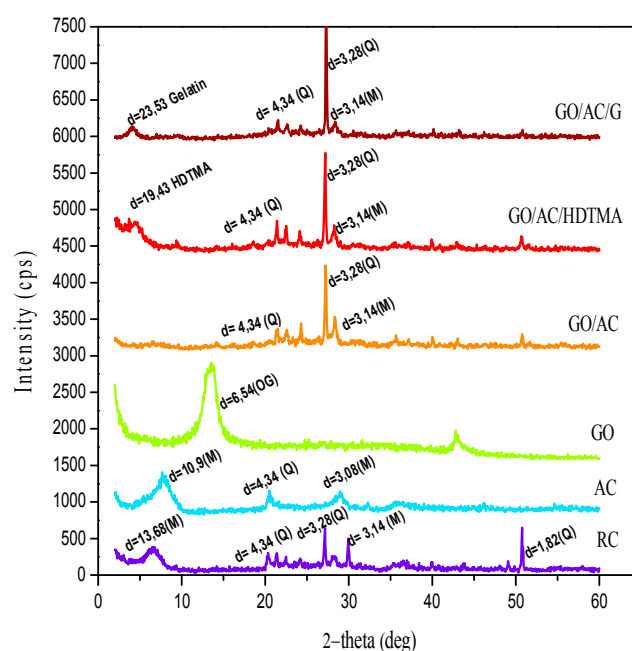


Fig. 1. XRD pattern of RC, AC, GO, GO/AC, GO/AC/HDTMA, GO/AC/G.

On the other hand, in the activated clay (AC) we noticed the shift of montmorillonite characteristic peak from 13.68 Å to 10.9 Å in AC diffractogram. This result suggests a parallel arrangement of the clay mineral layers.

In addition, successful oxidation of graphite to graphene was confirmed by X-ray diffraction (XRD). According to our results, after graphite oxidation, a sharp peak at $2\theta = 26.6^\circ$ ($d_{hkl} = 002$, not shown) vanished and new peak appeared at 13.5° ($d_{hkl} = 001$). According to Bragg's equation [15], the calculated interlayer distance of graphene oxide was 6.55 Å. The increased d-spacing of GO compared to graphite (3.34 Å) resulted from the insertion of oxygen-functional groups and water molecules into graphene layers [16]. This result indicates that graphite was almost oxidized into GO [17].

No predominant GO peak was observed in GO/AC spectrum, indicating the homogenous distribution of GO on activated clay structure. The disappearance of montmorillonite peak at $2\theta = 8.1^\circ$ indicates that the reactants on the GO/AC surfaces have been able to separate away the lamellae and produce a significantly less compact structure at very small angles. This phenomenon might indicate the possibility of the formation of an exfoliated structure in the final nanocomposite, as suggested by Ganjaee *et al.* [18]. The increased in the intensity of the observed peaks at $2\theta = 27.08^\circ$ and 28.3° might be attributed to the change in the structure of activated clay [14].

The X-Ray diffraction patterns of modified clay GO/AC/HDTMA exhibited an interlayer spacing of 19.4 Å. This increase in the basal spacing for the modified clay demonstrates that at least a fraction of the cationic surfactant has replaced the hydrated interlayer cations [19].

When HDTMA molecules were introduced into the suspension of AC and GO, the crosslinking was formed in order to significantly increase the layer spacing of fabricated nanocomposite [5]. Indeed, XRD patterns of composites (GO/AC/G) changed distinctly compared to activated clay. The interlayer spacing increased from 19.4 to 23.5 Å due to the insertion of gelatin molecules into the sheets of GO/AC/HDTMA [20].

Thermal Analysis

In order to investigate the structural properties of GO, RC, AC, and the different composites, some

thermogravimetric analysis (TGA) experiments were conducted under a nitrogen atmosphere.

The obtained results for TG (a) and DTG (b), presented in Fig. 2, indicate that unmodified activated clay (AC) the loss of the interlayer water. A second mass loss of 2.14% between 170 °C and 450 °C was related to the dehydroxylation of clay structure. The mass loss between 450 °C and 650 °C was attributed to dehydroxylation of the aluminosilicate groups in the clay structure [21].

For GO, the first stage, in the range of 50-160 °C, was attributed to the loss of adsorbed or hydrated water (about 11%). The significant weight loss (about 25%) occurred at the second stage in the range of 160-290 °C for GO, due to the release of steam, carbon monoxide, and carbon dioxide resulted from pyrolysis of the labile oxygen functional groups [22].

The same peaks of the activated clay were observed in GO/AC composite thermogram. Furthermore, a new extra weight loss of 6% between 200°C to 400°C might be due to the decomposition of GO in the impregnated catalyst. It has been shown that GO/AC has good thermal stability [23].

As shown in Fig. 2a, the weight losses of gelatin exhibited two decomposition stages. The first stage, in the exhibited a mass loss of 1.36% at 54 °C, corresponding to range of 40-200 °C, was attributed to the release of adsorbed or hydrated water (about 12%). The second stage, a weight loss of 55% observed between 200 and 470 °C, was related to the decomposition of amino acid fragments by an easy degradation [24].

As shown in Fig. 2, TG (a) and DTG (b) curves showed four decomposition stages for GO/AC/HDTMA sample. The first stage degradation at 50 °C was certainly attributed to adsorbed water.

The thermogram showed the presence of both surface bound and intercalated organic modifiers. By comparing TG curves of GO/AC/HDTMA and GO/AC samples, the resulting thermogram showed additional weight losses within the temperature range from 120 to 230 °C for the second degradation stage, and from 340 to 450 °C for the fourth one [25].

Since pure HDTMA bromide decomposes at about 250 °C [26], the peak observed between 120 and 230 °C corresponds to the decomposition of some cationic surfactant molecules adsorbed on the external surface of

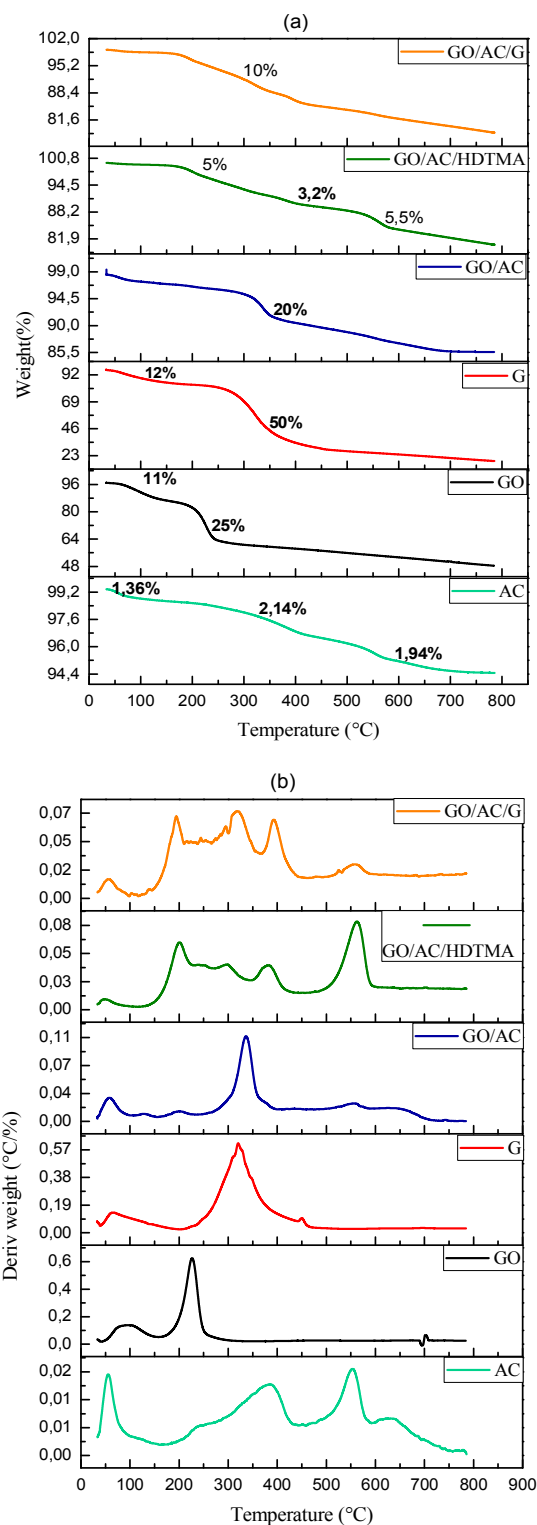


Fig. 2. TG (a) and DTG (b) analysis of different components AC, GO, G, GO/AC, GO/AC/HDTMA, GO/AC/G.

clay. The fourth most important weight loss occurred between 340 and 450 °C is certainly due to the decomposition of cationic surfactants intercalated within the AC layers [27]. The last weight loss occurred between 480 and 600 °C it related to the dehydroxylation of the aluminosilicates [28]. These findings indicate that the surfactant molecules adsorbed onto the external surface of the AC sample and intercalated in the interlayer spaces helped to improve the thermal stability of the corresponding composites [29].

TG and DTG curves of (GO/AC/G) composite showed a new weight loss at 323 °C. This peak is certainly related to the gelatin molecules. Comparing with TG and DTG curves of GO/AC/HDTMA sample, the thermograms showed the same weight losses for GO, AC, and HDTMA molecules.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

GO/AC/HDTMA, Gelatin, and GO/AC/G are shown in Figs. 3a and 3b. AC was characterized by the two broad bands at 3630 and 3440 cm^{-1} , which were attributed to the -OH stretching of the lattice hydroxyl and the -OH stretching of free H_2O , respectively. In addition, the Si-O stretching vibration band appeared at 1032 cm^{-1} and the O-H bending vibration band was observed at 1636 cm^{-1} [30].

Characteristic peaks observed at 1050, 1360, 1620, and 1713 cm^{-1} were ascribed to C-O-C bonds, C=C bending, C-OH vibration, and C=O bending, respectively, which are typical peaks of GO. These results suggest that graphite has been already oxidized to GO.

For GO/AC composite, all the peaks of GO and AC were appeared, and the bands of peaks belonging to GO became weak. These results illustrate that GO was composited with AC [31].

On the other hand, as shown in Fig. 3b in the FTIR spectrum of GO/AC/HDTMA, the new intense bands appeared at 2928 cm^{-1} and 2852 cm^{-1} , which characterized the presence of a symmetric ($\nu_s(\text{CH}_2)$) and an asymmetric ($\nu_{as}(\text{CH}_2)$) vibration of methylene groups on the carbon chain of surfactant [32]. Other vibration bands at 1386 cm^{-1} were arose of the C-H of methyl group in the ammonium groups.

In the case of the gelatin, new bands observed at 3419 cm^{-1} and at 1386 cm^{-1} were attributed to the N-H and

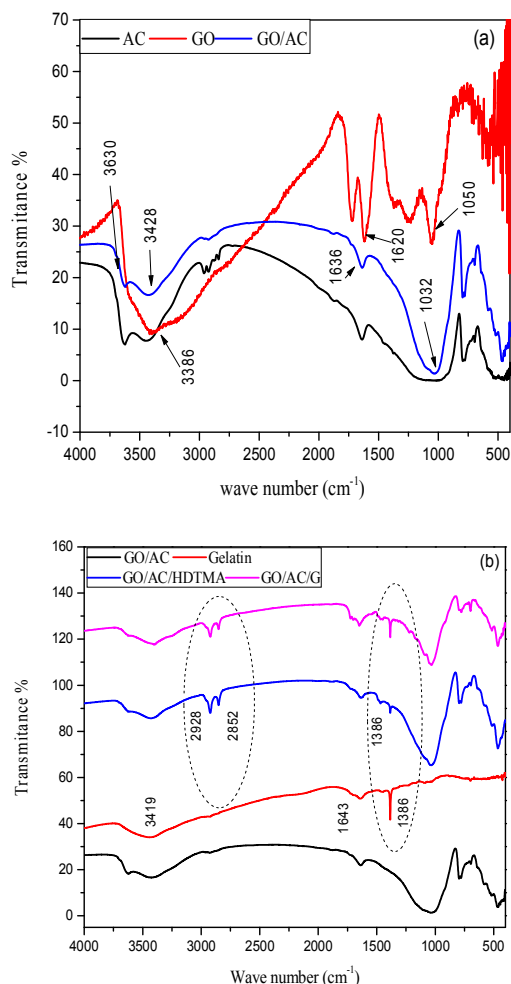


Fig. 3. FT-IR spectra (a) AC, GO, GO/AC 10%; (b) GO/AC, GO/AC/HDTMA, GO/AC/G, gelatin.

the C-H bonds, respectively. Another peak appeared at 1643 cm^{-1} was attributed to the stretching vibrations of the carbonyl group of amide [33].

The IR spectrum of GO/AC/G includes all the previous peaks, while the intensity of the band attributed to the N-H stretching vibration (3419 cm^{-1}) of gelatin, was improved by combination with absorption bonds of O-H, indicating the interaction between GO/AC/HDTMA and gelatin [34].

CONCLUSIONS

In this study, several composites such as GO/AC,

GO/AC/HDTMA, and GO/AC/G were prepared by the modification of activated clay (AC) with an organic base graphene oxide (GO), a surfactant HDTMA, and gelatin biopolymer. The obtained composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), and thermal analysis (ATG/DTG).

The results from the FTIR spectroscopy suggested a good interaction between AC, GO, and G evidenced by the appearance of all characteristic peaks of AC, GO, and G in the final materials. The HDTMA was used as cross-linking agent. Moreover, XRD results showed that a partially exfoliated or intercalated structure was formed. The results of TGA analysis proved the thermal stability of the GO/AC/G composite.

Although several challenges need to be tackled, the current research progress suggests that these distinctive materials have a bright future in water purification. The applications of this composite in wastewater treatment to remove anionic and cationic dyes, heavy metal ions and organic contaminants are expected to be a great breakthrough in future.

REFERENCES

- [1] Xu, W.; Chen, Y.; Zhang, W.; Li, B., Fabrication of graphene oxide/bentonite composites with excellent adsorption performances for toluidine blue removal from aqueous solution. *Adv. Powder Technol.* **2019**, *30*, 493-501, DOI: 10.1016/j.apt.2018.11.028.
- [2] Tao, E.; Ma, D.; Yang, S.; Hao, X., Graphene oxide-montmorillonite/sodium alginate aerogel beads for selective adsorption of methylene blue in wastewater. *J. Alloys Compd.* **2020**, *832*, 154833-154842, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154833.
- [3] Baouch, Z.; Benabadji, K. I.; Bouras, B., Adsorption of different dyes from aqueous solutions using organo-clay. *Phys. Chem. Res.* **2020**, *8*, 767-787, DOI: 10.22036/pcr.2020.234691.1787.
- [4] Bergaya, F.; Lagaly, G., Surface modification of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *19*, 1-3, DOI: 10.1016/S0169-1317(01)00063-1.
- [5] Zhang, C.; Luan, J.; Chen, W.; Ke, X.; Zhang, H., Preparation of graphene oxide-montmorillonite nanocomposite and its application in multiple-

- pollutants removal from aqueous solutions. *Water Sci. Technol.* **2019**, *79*, 323-333, DOI: 10.2166/wst.2019.046.
- [6] Chang, Y. S., Adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions from wastewater onto bentonite and bentonite/GO composite. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 33270-33296, DOI: 10.1007/s11356-020-09423-7.
- [7] Wang, W.; Xu, H.; Ren, X.; Deng, L., Interfacial interaction of graphene oxide with Na-montmorillonite and its effect on the U(VI) retention properties of Na-montmorillonite. *J. Mol. Liq.* **2019**, *276*, 919-926, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.130.
- [8] Bociaga, D.; Bartniak, M.; Grabarczyk, J.; Przybyszewska, K., Sodium alginate/gelatin hydrogels for direct bioprinting-the effect of composition selection and applied solvents on the bioink properties. *Materials.* **2019**, *12*, 1-19, DOI: 10.3390/ma12172669.
- [9] Fernandes, F. M.; Ruiz, A. I.; Darder, M.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E., Gelatin-clay bio-nanocomposites: Structural and functional properties as advanced materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 221-229, DOI: 10.1166/jnn.2009.J002.
- [10] Yang, Y., Rapid adsorption of cationic dye-methylene blue on the modified montmorillonite/graphene oxide composites, *Appl. Clay Sci.* **2019**, *168*, 304-311, DOI: 10.1016/j.clay.2018.11.013.
- [11] Panzavolta, S., Structural reinforcement and failure analysis in composite nanofibers of graphene oxide and gelatin, *Carbon N. Y.* **2014**, *78*, 566-577, DOI: 10.1016/j.carbon.2014.07.040.
- [12] Zhan, J.; Morsi, Y.; Ei-Hamshary, H.; Al-Deyab, S. S.; Mo, X., Preparation and characterization of electrospun in-situ cross-linked gelatin-graphite oxide nanofibers. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2016**, *27*, 385-402, DOI: 10.1080/09205063.2015.1133156.
- [13] Li, W.; Ma, Q.; Bai, Y.; Xu, D.; Wu, M.; Ma, H., Facile fabrication of gelatin/bentonite composite beads for tunable removal of anionic and cationic dyes. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *134*, 336-346, DOI: 10.1016/j.cherd.2018.04.016.
- [14] Ali, B.; Yusup, S.; Quitain, A. T.; Alnarabiji, M. S.; Kamil, R. N. M.; Kida, T., Synthesis of novel graphene oxide/bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification reactions. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *171*, 1801-1812, DOI: 10.1016/j.enconman.2018.06.082.
- [15] Liu, B.; Wang, X.; Yang, B.; Sun, R., Rapid modification of montmorillonite with novel cationic Gemini surfactants and its adsorption for methyl orange. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *130*, 1220-1226, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.064.
- [16] Konicki, W.; Aleksandrak, M.; Moszyński, D.; Mijowska, E., Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *496*, 188-200, DOI: 10.1016/j.jcis.2017.02.031.
- [17] Azarang, M.; Shuhaimi, A.; Sookhajian, M., Crystalline quality assessment, photocurrent response and optical properties of reduced graphene oxide uniformly decorated zinc oxide nanoparticles based on the graphene oxide concentration. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 53117-53128, DOI: 10.1039/c5ra06123g.
- [18] Ganjaee Sari, M.; Shamshiri, M.; Ramezanzadeh, B., Fabricating an epoxy composite coating with enhanced corrosion resistance through impregnation of functionalized graphene oxide-co-montmorillonite Nanoplatelet. *Corros. Sci.* **2017**, *129*, 38-53, DOI: 10.1016/j.corsci.2017.09.024.
- [19] Naranjo, M.; Molina, J.; Sham, E. L.; Farfán Torres, E. M., Synthesis and characterization of HDTMA-organoclays: Insights into their structural properties. *Quim. Nova.* **2015**, *38*, 166-171, DOI: 10.5935/0100-4042.20140302.
- [20] Zheng, J. P.; Li, P.; Ma, Y. L.; De Yao, K., Gelatin/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1189-1194, DOI: 10.1002/app.11062.
- [21] Zhang, Z.; Luo, H.; Jiang, X.; Jiang, Z.; Yang, C., Synthesis of reduced graphene oxide-montmorillonite nanocomposite and its application in hexavalent chromium removal from aqueous solutions. *RSC Advances.* **2015**, *5*, 47408-47417, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.06.016.
- [22] Yang, Y.; Qi, M.; Xu, W.; He, S.; Men, Y., Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *486*, 84-96,

- DOI: 10.1016/j.jcis.2016.09.058.
- [23] Liu, H.; Xie, S.; Liao, J.; Yan, T.; Liu, Y.; Tang, X., Novel graphene oxide/bentonite composite for uranium(VI) adsorption from aqueous solution. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2018**, *317*, 1349-1360, DOI: 10.1007/s10967-018-5992-0.
- [24] De Figueredo, G. P., Synthesis of MgAl₂O₄ by gelatin method: Effect of temperature and time of calcination in crystalline structure. *Mater. Res.* **2017**, *20*, 254-259, DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0105.
- [25] Sternik, D.; Gładysz-Płaska, A.; Grabias, E.; Majdan, M.; Knauer, W., A thermal, sorptive and spectral study of HDTMA-bentonite loaded with uranyl phosphate. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *129*, 1277-1289, DOI: 10.1007/s10973-017-6384-3.
- [26] Erdem, B.; Özcan, S.; Özcan, A., Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran. *Surf. Interface Anal.* **2010**, *42*, 1351-1356, DOI: 10.1002/sia.3230.
- [27] Majdan, M.; Pikus, S.; Gajowiak, A.; Sternik, D.; Zieba, E., Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide. *J. Hazard. Mater. Mater.* **2010**, *184*, 662-670, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.089.
- [28] Xi, Y.; Mallavarapu, M.; Naidu, R., Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 92-96, DOI: 10.1016/j.clay.2009.11.047.
- [29] Zhu, J.; Morgan, A. B.; Lamelas, F. J.; Wilkie, C. A., Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3774-3780, DOI: 10.1021/cm000984r.
- [30] Makhoukhi, B.; Djab, M.; Amine Didi, M., Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1384-1392, DOI: 10.1016/j.jece.2014.12.012.
- [31] Liu, L., Preparation of montmorillonite-pillared graphene oxide with increased single- and co-adsorption towards lead ions and methylene blue. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3965-3973, DOI: 10.1039/c4ra13008a.
- [32] Houhoune, F.; Nibou, D.; Chegrouche, S.; Menacer, S., Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3459-3467, DOI: 10.1016/j.jece.2016.07.018.
- [33] Pilipenko, N., Tailoring swelling of alginate-gelatin hydrogel microspheres by crosslinking with calcium chloride combined with transglutaminase. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *223*, 115035-115043, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115035.
- [34] Li, W.; Ma, Q.; Bai, Y.; Xu, D.; Wu, M.; Ma, H., Facile fabrication of gelatin/bentonite composite beads for tunable removal of anionic and cationic dyes. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *134*, 336-346, DOI: 10.1016/j.cherd.2018.04.016.

ADSORPTION OF ANIONIC DYE FROM AQUEOUS SOLUTION USING ACTIVATED MONTMORILLONITE / GRAPHENE OXIDE/ GELATIN COMPOSITES

Document Type : Research Article

Authors

Sanaa MERAD Boudia ¹; Kamel Ismet Benabadji ²; Brahim Bouras ³

¹ Laboratory of Organic Electrolytes and Polyelectrolytes Application (LAEPO). Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tlemcen University, B. P. 119 13000 Tlemcen, Algeria

² Laboratory of Organic Electrolytes and Polyelectrolytes Application (LAEPO). Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tlemcen University, B. P. 119 13000 Tlemcen, Algeria

³ Laboratory of Organic Electrolytes and Polyelectrolytes Application (LAEPO). Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tlemcen University, B. P. 119 13000 Tlemcen, Algeria.



10.30492/IJCCE.2022.555641.5384

Abstract

The present work describes the adsorption of anionic dye Congo Red (CR) by materials based on activated montmorillonite (AM), graphene oxide (GO) and gelatin (G). The materials were prepared and characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), and thermal analysis (ATG/DTG) in previous study. Adsorption experiments of CR dye on GO/AM at different ratio of GO were performed to evaluate the adsorption efficiencies. The maximum adsorption capacity of anionic dye (CR) onto (GO / AM10%) composite was insufficient. To improve the adsorption capacity, cationic charged component such as gelatin was added to obtain a new composite (GO/AM/G). Therefore, the effects of several factors on the adsorption capacity of (GO/AM/G) composite, such the pH of dye solution, adsorbent dosage, contact time, initial dye concentrations, temperature and regeneration, were investigated. In addition, the kinetics of dye adsorption followed the pseudo second order model and the adsorption isotherm was very well described by Freundlich model. Afterwards, the study of the temperature's effect on the adsorption rate indicated that the reaction was exothermic with medium disorder. The values of the free energy showed that the nature of the adsorption was physisorption. The reusability of the composites using 0.1N HCl for over six cycles indicated the economic significance of these materials as adsorbents. The fast removal rate in a wider range of pH and the easy reusability and regeneration makes the composite (GO/AM/G) a prospective material for dye adsorption from aquatic environments

Keywords

Activated montmorillonite ; Biopolymer ; Adsorption capacity ; Anionic dyes