

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

## MÉMOIRE

*En vue de l'obtention du*

## DIPLOME DE MASTER

*Spécialité : Chimie*

*Option : Chimie Inorganique et Environnement*

## THÈME

**ADSORPTION DU VERT MALACHITE PAR DES  
COMPOSITES « ALGINATE/BENTONITE »**

**Présentée par : Melle BOUDERGA Meryem**

***Soutenue le 15 Juin 2015 devant le jury composé de :***

**Président** Mr BENGUELLA Belkacem      Maître de Conférences Université de Tlemcen

**Examineur** Mr GUENFOUD Fouad      Maître Assistant      Université de Tlemcen

**Rapporteur** Mr BENABADJI K.Ismat      Maître de Conférences Université de Tlemcen

**ANNEE UNIVERSITERE 2014-2015**

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COLORANTS</b>	
<b>I.1. Historique</b>	3
<b>I.2. Applications</b>	3
<b>I.3. Couleur et structure chimique</b>	4
<b>I.4. Toxicité des colorants</b>	4
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	6
<b>CHAPITRE II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX A BASE D'ARGILE ET DE L'ALGINATE</b>	
<b>II.1. L'alginat</b>	8
<b>II.1.1. Historique</b>	8
<b>II.1.2. Source de l'alginat</b>	8
<b>II.1.3. Composition chimique d'alginat</b>	9
<b>II.1.4. Propriétés chimiques d'alginat</b>	10
<b>II.1.5. Propriétés physiques d'alginat</b>	11
<b>II.1.6. Le processus de spherification</b>	12
<b>II.1.7. Principales applications d'alginate</b>	12
<b>II.2. Les argiles</b>	13
<b>II.2.1. Applications des argiles</b>	13
<b>II.2.2. Généralités sur les argiles</b>	14
<b>II.2.3. La bentonite</b>	14
<b>II.2.4. Structure de la Montmorillonite</b>	14
<b>II.2.5. Propriétés de la bentonite</b>	15
<b>II.2.6. Effet de l'activation acide sur la bentonite</b>	17
<b>II.3. Les composites à base d'alginat</b>	17
<b>II.3.1. Propriétés</b>	17
<b>II.3.2. Méthodes d'encapsulation et de préparation de billes</b>	18
<b>II.3.3. Exemples de matériaux encapsulés.</b>	19
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	20
<b>CHAPITRE III THEORIE SUR L'ADSORPTION</b>	
<b>III. L'Adsorption</b>	23
<b>III.1. Définition</b>	23

<b>III.2. Causes et types d'adsorption</b>	23
<b>III.3. Calcul des quantités adsorbées</b>	23
<b>III.4. Classification des isothermes</b>	24
<b>III.5. Modélisation de l'adsorption</b>	26
<b>III.6. Les paramètres influençant l'adsorption</b>	27
<b>III.7. Modèles cinétiques d'adsorption.</b>	27
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	28
<b>CHAPITRE IV MATERIELS ET METHODES</b>	
<b>IV.1. MATERIELS</b>	30
<b>IV.1.1. Petit matériel</b>	30
<b>IV.1.2. Appareillage</b>	30
<b>IV.1.3. Produits utilisés</b>	30
<b>IV.2. METHODES</b>	31
<b>IV.2.1. Préparation des adsorbants</b>	31
<b>IV.2.2. Adsorption de colorant vert malachite</b>	35
<b>CHAPITRE V RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
<b>Introduction</b>	38
<b>V.1. Caractérisation des adsorbants</b>	38
<b>V.1.1. L'argile activée : Terre décolorante</b>	38
<b>V.1.2. Alginate</b>	40
<b>V.1.3. Composite Alginate/Argile</b>	41
<b>V.2. Caractérisation du colorant vert malachite</b>	43
<b>V.2.1. Spectroscopie infrarouge</b>	43
<b>V.2.2. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale</b>	43
<b>V.2.3. Effet du pH sur l'absorbance du vert malachite 20 mg/L</b>	44
<b>V.2.4. Vérification de la loi de Beer Lambert</b>	45
<b>V.3. Adsorption du colorant vert malachite</b>	46
<b>V.3.1. Cinétiques d'adsorption du colorant vert malachite</b>	46
<b>V.3.1.1. Effet du temps de contact</b>	46
<b>V.3.1.2. Détermination des constantes de vitesse</b>	48
<b>V.3.2. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption</b>	52
<b>V.3.3. Effet du pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption</b>	54
<b>V.3.4. Effet de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption</b>	56

<b>V.3.5. Effet de la température</b>	61
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	63
<b>CONCLUSION</b>	64

## LISTE DES FIGURES

<b>CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COLORANTS</b>	
<b>Figure I.1:</b> formule chimique de mauvéine	3
<b>Figure I.2 :</b> formule chimique de Fuchsine	3
<b>Figure I .3:</b> Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.	6
<b>CHAPITRE II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX A BASE D'ARGILE ET DE L'ALGINATE</b>	
<b>Figure II.1:</b> Présentation d'une structure d'alginate	9
<b>Figure II.2:</b> a) monomères mannuronate M et guluronate G ; b) poly-guluronate GG et polymannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.	11
<b>Figure II .3:</b> Processus de sphérification	12
<b>Figure II.4:</b> Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate	15
<b>CHAPITRE III THEORIE SUR L'ADSORPTION</b>	
<b>Figure III.1:</b> Types d'adsorption	
<b>CHAPITRE IV MATERIELS ET METHODES</b>	
<b>Figure IV.1:</b> Système de précipitation de la solution d'alginate dans la solution de chlorure de calcium	25
<b>Figure IV.2a:</b> Billes d'alginate précipitées dans une solution de chlorure de calcium et en cours de maturation	32
<b>Figure IV.2b :</b> Billes d'alginate sous forme d'hydrogels	32
<b>Figure IV.3:</b> Billes d'alginate sous forme de xérogels	33
<b>Figure IV.4 :</b> Composite Alginate/argile sous forme poudre	33
<b>Figure IV.5 :</b> La structure chimique de vert malachite	35
<b>CHAPITRE V RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
<b>Figure V.1 :</b> Spectre infrarouge de l'argile activée	38
<b>Figure V.2:</b> Spectre infrarouge d'alginate de Sodium	41
<b>Figure V.3:</b> Spectre infrarouge des différents rapports de composite alginate/argile	42
<b>Figure V.4:</b> Spectre infrarouge du vert malachite	43

<b>Figure V.5:</b> Spectre visible d'une solution du vert malachite 40 mg/L	44
<b>Figure V.6:</b> Effet du pH sur l'absorbance du vert malachite à 40 mg/L et à $\lambda_{\max}= 620$ nm	44
<b>Figure V.7:</b> Structures du colorant vert malachite en milieu acide et en milieu basique	45
<b>Figure V.8:</b> Courbe d'étalonnage de vert malachite à $\lambda_{\max}= 620$ nm	45
<b>Figure V.9:</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée pour différentes concentrations en colorant	46
<b>Figure V.10:</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée et sur le composite alginate/argile (rapport 100% et 2% )	47
<b>Figure V.11:</b> Influence du rapport massique du composite (alginate/argile activée) sur la capacité d'adsorption du vert malachite	48
<b>Figure V.12:</b> Détermination des constantes de vitesse du modèle de premier ordre de l'adsorption du vert malachite à différentes concentration sur l'argile activée	49
<b>Figure V.13:</b> Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du vert malachite à différentes concentration sur l'argile activée	49
<b>Figure V.14:</b> Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée et le composite alginate/argile (rapports 100% et 2%)	50
<b>Figure V.15:</b> Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée et le composite alginate/argile (rapports 100% et 2%)	51
<b>Figure V.16:</b> Effet de la masse d'argile activée sur l'adsorption	53
<b>Figure V.17:</b> Effet de la masse de composite alginate/argile sur l'adsorption	53
<b>Figure V.18 :</b> Effet de pH sur l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée et sur le composite alginate/argile 2%	55
<b>Figure V.19:</b> Isotherme d'adsorption du vert malachite sur l'argile activée	58
<b>Figure V.20:</b> Isotherme d'adsorption du vert malachite sur le composite alginate/argile 2%	58
<b>Figure V.21:</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par l'argile activée selon Freundlich	59
<b>Figure V.22:</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par l'argile activée selon Langmuir	59
<b>Figure V.23:</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le composite	

alginate/argile 2% selon Freundlich	60
<b>Figure V.24:</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le composite alginate/argile 2% selon Langmuir	60
<b>Figure V.25</b> Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée et sur le composite alginate/argile 2%	62

## LISTE DES TABLES

<b>CHAPITRE IV MATERIELS ET METHODES</b>	
<b>Tableau IV.1</b> : les rapports massiques de composite alginate/argile	34
<b>CHAPITRE V RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
<b>Tableau V.1</b> : principales bandes d'absorption de l'argile activée	38
<b>Tableau V.2</b> : Composition chimique de l'argile activée utilisée	40
<b>Tableau V.3</b> : principales bandes d'absorption d'alginate	40
<b>Tableau V.4</b> : Paramètres cinétiques de l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée	50
<b>Tableau V.5</b> : Paramètres cinétiques de l'adsorption du vert malachite sur les composites alginate/argile activée (rapport 2 et 100%)	51
<b>Tableau V.6</b> : Les cinétiques d'adsorption du colorant par les différents adsorbants	52
<b>Tableau V.7</b> : Les capacités maximales d'adsorption en mg/g du vert malachite sur des différents adsorbants	57
<b>Tableau V.8</b> : Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du vert malachite sur les adsorbants argile activée et composite alginate/argile 2%	61
<b>Tableau V.</b> : Données thermodynamiques pour l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée et sur le composite alginate/argile 2%	62



## ***REMERCIEMENTS***

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à sa Directrice, Madame le Professeur MOKHTARI Malika.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur K.I.BENABADJI, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur BENGUELLA Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je remercie profondément Monsieur GUENFOUD Fouad, Maître assistant à l'université de Tlemcen, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de le juger.

Je n'oublie pas mes remerciements à tout le personnel du Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement, que j'ai pu côtoyer durant la période de ce modeste travail.

# *Dédicace*

*Au Nom de Dieu Clément et Miséricordieux.*

*C'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste travail à la mémoire de ma chère grande mère qui aurait tant aimée voir ce jour, à la plus proche qui m'a beaucoup encouragée à poursuivre le bon chemin, qui ma donnée l'amour, la tendresse et la volonté, c'est grâce à toi, chère maman...Merci et que Dieu te garde et te bénisse.*

*Je dédie ce travail à mon père, qui m'a donné tendresse et volonté*

*A mon autre moitié et mon soutien, mon fiancé*

*A mes chers frères*

*A mes deux adorables tantes*

*A mes oncles et leurs petites familles*

*A tous mes collègues et mes amies le long de mes études*

*A toutes mes amies et mes collègues du labo*

*A mes meilleures amies Wissem, Yasmine, Amina*

.

## INTRODUCTION

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine. Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature.

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales. La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t /an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques, mutagène et difficilement biodégradables.

Durant les trois dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption, la coagulation-floculation, les traitements biologiques, la séparation membranaire et l'oxydation chimique.

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques. Malheureusement, La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif malgré son coût de production et ses difficultés de régénération. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins couteux et largement disponibles.

La performance et l'efficacité de l'adsorption, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

Les matériaux d'origine biologique comme les biopolymères et les minéraux comme les argiles apparaissent porteurs de solutions quant au choix d'adsorbants abondants, de faible cout et régénérables.

L'efficacité des argiles dans les processus de dépollution connaît elle aussi un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée.

Certains problèmes se posent lorsque ces matériaux sont utilisés comme adsorbants et en particulier dans leur mise en œuvre avec une difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymères permet de pallier ce problème. L'alginate est un des polymères les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation et la réalisation de matériaux pouvant être mis en œuvre dans des procédés du traitement des eaux.

L'étude proposée porte sur la préparation de billes encapsulant la terre décolorante à partir des propriétés physiques et chimiques et une évaluation des propriétés adsorbantes de ce matériau encapsulé. Une comparaison est effectuée avec l'argile activée ou terre décolorante. Cette évaluation est réalisée sur une molécule considérée comme modèle de colorant cationique basique.

Notre étude est une contribution encourageante à mieux comprendre un certain nombre de paramètres gérant l'utilisation de matériaux naturels dans le traitement des eaux. Ce mémoire comporte cinq principaux chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons quelques généralités sur les colorants et leur classification, leur utilisation et toxicité.

Le chapitre II présente une description théorique sur les matériaux à base de bentonite et de l'alginate.

La théorie sur l'adsorption sera décrite dans le chapitre III.

Le chapitre IV présente décrit l'ensemble des modes opératoires suivis lors de cette étude.

Le cinquième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

Et enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**  
**SUR LES COLORANTS**

## I.1. Historique

La longue histoire des matières colorantes se distingue en deux périodes. Pendant la première, on ne connaît que des colorants naturels. Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Les colorants furent, pendant très longtemps d'origine végétale, animale et minérale. Ils étaient peu nombreux, une trentaine environ dont les plus importants : l'indigo pour les bleus, la garance, l'orseille, la cochenille, sans oublier la vénérable pourpre antique pour les rouges, violets, bruns, la gaude, le safran, les grains de Perse ou d'Avignon pour les jaunes, le campêche pour les noirs.

C'est l'année 1856 qui sépare les deux grandes périodes de l'histoire des colorants, et celle qui vit naître en Grande-Bretagne, le premier colorant de synthèse : la Mauvéine (Figure I.1). Peu après, ce fut en France, la découverte de la Fuchsine (Figure I.2). D'autres suivirent dans ces deux pays et en Allemagne, et se multiplièrent au point qu'on les compte aujourd'hui non plus par deux ou trois dizaines comme leurs ancêtres naturels, mais par milliers [1-4].

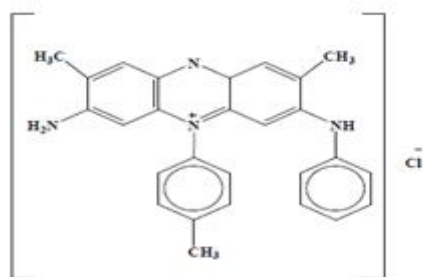


Figure I.1: formule chimique de mauvéine

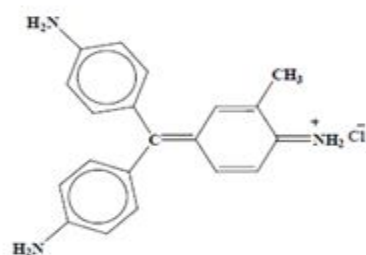


Figure I.2 : formule chimique de Fuchsine

## I.2. Applications

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...;
- Dans l'imprimerie (encres, papier);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...)[5]

### **I.3. Couleur et structure chimique**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, il est excessif de penser que la matière possède une couleur intrinsèque.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm). Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde [7].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Cette absorbance des ondes électromagnétiques est due à l'excitation des électrons d'une molécule. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense.

Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués (liaison  $\Pi$ ), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice ou l'auxochrome.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées [6,8,9].

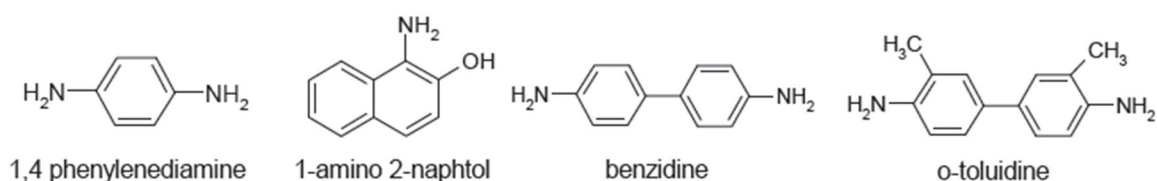
### **I.4. Toxicité des colorants**

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [10, 11]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux, où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [12]

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de  $DL_{50}$  au dessous du poids corporel de 250 mg.  $kg^{-1}$ . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques [13]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [14]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Figure I.3) [15,16].



**Figure I .3:** Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique [17].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement le Chlore). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité.

Des travaux de recherche faisant objet de l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [18].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.



---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]: Guillard C, Disdier J, Monnet C, Dussaud J, Malato S, Blanco J, Maldonado M.I, Herrmann M, "Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications", *Applied Catalysis B : Environmental* , 46, 19,10 novembre 2003
- [2]: Welham A, *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 140–143.
- [3]: Guillermo C," L'évolution des colorants à travers les âges", Laboratoires Pfizer, 14, (1998), 9-38.
- [4]: Perrin R, pierre S.J. "Chimie industrielle". (1999). 2eme édition
- [5]: Crepy M. Dermatoses, "professionnelles aux colorants. DMT", fiche d'allergologie - dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 565, (2004), 565-576.
- [6]: Laurent. A, Wathelet. V, Bouhy. M, Jacquemin. D, Perpète. E" Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques", 2, (2010).
- [7]: Mouaziz S, "préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bisimidazolium –application à l'adsorption du bleu telon", Mémoire de Master, Université de Tlemcen. (2012).
- [8]: Capon. M, Courilleu. V, Valette. C , "Chimie des couleurs et des odeur", Nantes, (1999).
- [9]: Zhenwang. L, Zhenlu. C , Jianyan.L, "The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism", Rome : 15th World Conference on Non-Destructive Testing, (2000).
- [10]: Greene J.C., Baughman G.L, "Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum* ", *Text. Chem. Color.* 28, (1996), 23-30.
- [11]: Little L.W., Chillingworth M.A, "in Reports on selected dyes and their effect", Editor , American Dye Manufacturers Institute, New York, (1974).
- [12]: Specht K., Platzek T, "Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects", *Deut. Lebensm.-Rundsch.* (1995), 352-359.
- [13]: Brown M.A., Devito S.C, "Predicting azo dye toxicity", *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* (1993), 249-324.
- [14]: Reid T.M., Morton K.C., Wang C.Y., King C.M, "Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems", *Environ. Mutagenicity*, (1984), 705-717.

[15]: Rosenkranz H.S., Klopman G, "Structural basis of the mutagenicity of phenylazoaniline dyes", *Mutat. Res.*, (1989), 217-234.

[16]: Rosenkranz H.S, Klopman. G, " Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes", *Mutagenesis*, (1990), 137-146.

[17]: Chung K.T, Cerniglia C.E, "Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships", *Mutat. Res.* 277, (1992), 201-220.

[18]: Jung R, Steinle D, Anliker R, "A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic amino sulphonic acids", *Food Chem. Toxicol.* 30, (1992), 635-660.

## I.1. Historique

La longue histoire des matières colorantes se distingue en deux périodes. Pendant la première, on ne connaît que des colorants naturels. Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Les colorants furent, pendant très longtemps d'origine végétale, animale et minérale. Ils étaient peu nombreux, une trentaine environ dont les plus importants : l'indigo pour les bleus, la garance, l'orseille, la cochenille, sans oublier la vénérable pourpre antique pour les rouges, violets, bruns, la gaude, le safran, les grains de Perse ou d'Avignon pour les jaunes, le campêche pour les noirs.

C'est l'année 1856 qui sépare les deux grandes périodes de l'histoire des colorants, et celle qui vit naître en Grande-Bretagne, le premier colorant de synthèse : la Mauvéine (Figure I.1). Peu après, ce fut en France, la découverte de la Fuchsine (Figure I.2). D'autres suivirent dans ces deux pays et en Allemagne, et se multiplièrent au point qu'on les compte aujourd'hui non plus par deux ou trois dizaines comme leurs ancêtres naturels, mais par milliers [1-4].

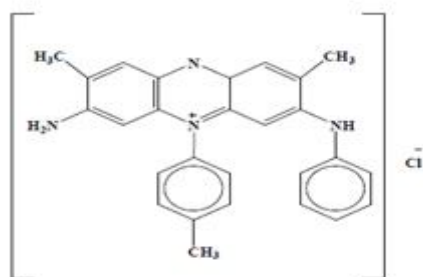


Figure I.1: formule chimique de mauvéine

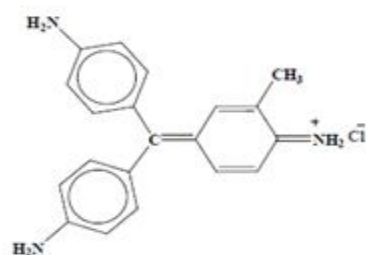


Figure I.2 : formule chimique de Fuchsine

## I.2. Applications

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...;
- Dans l'imprimerie (encres, papier);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...)[5]

### **I.3. Couleur et structure chimique**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, il est excessif de penser que la matière possède une couleur intrinsèque.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm). Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde [7].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Cette absorbance des ondes électromagnétiques est due à l'excitation des électrons d'une molécule. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense.

Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués (liaison  $\Pi$ ), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice ou l'auxochrome.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées [6,8,9].

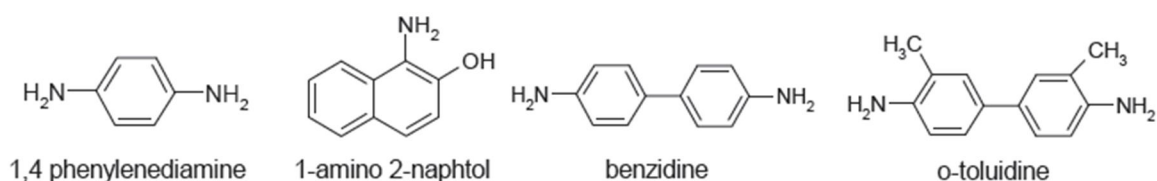
### **I.4. Toxicité des colorants**

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [10, 11]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux, où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [12]

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de  $DL_{50}$  au dessous du poids corporel de 250 mg.  $kg^{-1}$ . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques [13]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [14]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Figure I.3) [15,16].



**Figure I .3:** Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique [17].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement le Chlore). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité.

Des travaux de recherche faisant objet de l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [18].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]: Guillard C, Disdier J, Monnet C, Dussaud J, Malato S, Blanco J, Maldonado M.I, Herrmann M, "Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications", *Applied Catalysis B : Environmental* , 46, 19,10 novembre 2003
- [2]: Welham A, *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 140–143.
- [3]: Guillermo C," L'évolution des colorants à travers les âges", *Laboratoires Pfizer*, 14, (1998), 9-38.
- [4]: Perrin R, pierre S.J. "Chimie industrielle". (1999). 2eme édition
- [5]: Crepy M. Dermatoses, "professionnelles aux colorants. DMT", *fiche d'allergologie - dermatologie professionnelle, INRS*, 4e trimestre, 565, (2004), 565-576.
- [6]: Laurent. A, Wathelet. V, Bouhy. M, Jacquemin. D, Perpète. E" *Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques*", 2, (2010).
- [7]: Mouaziz S, "préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bisimidazolium –application à l'adsorption du bleu telon", *Mémoire de Master, Université de Tlemcen.* (2012).
- [8]: Capon. M, Courilleu. V, Valette. C , "Chimie des couleurs et des odeur", *Nantes*, (1999).
- [9]: Zhenwang. L, Zhenlu. C , Jianyan.L, "The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism", *Rome : 15th World Conference on Non-Destructive Testing*, (2000).
- [10]: Greene J.C., Baughman G.L, "Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum* ", *Text. Chem. Color.* 28, (1996), 23-30.
- [11]: Little L.W., Chillingworth M.A, "in Reports on selected dyes and their effect", *Editor , American Dye Manufacturers Institute, New York*, (1974).
- [12]: Specht K., Platzek T, "Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects", *Deut. Lebensm.-Rundsch.* (1995), 352-359.
- [13]: Brown M.A., Devito S.C, "Predicting azo dye toxicity", *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* (1993), 249-324.
- [14]: Reid T.M., Morton K.C., Wang C.Y., King C.M, "Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems", *Environ. Mutagenicity*, (1984), 705-717.

[15]: Rosenkranz H.S., Klopman G, "Structural basis of the mutagenicity of phenylazoaniline dyes", *Mutat. Res.*, (1989), 217-234.

[16]: Rosenkranz H.S, Klopman. G, " Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes", *Mutagenesis*, (1990), 137-146.

[17]: Chung K.T, Cerniglia C.E, "Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships", *Mutat. Res.* 277, (1992), 201-220.

[18]: Jung R, Steinle D, Anliker R, "A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic amino sulphonic acids", *Food Chem. Toxicol.* 30, (1992), 635-660.

**CHAPITRE II**

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR**

**LES MATERIAUX A BASE**

**D'ARGILE ET DE L'ALGINATE**



## II.1. L'alginate

### II.1.1. Historique

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algue brune, ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Son brevet explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans de l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide [1]. Plus tard, en 1886, il l'identifie comme acide et la rebaptisa acide alginique. Il en conçut quelques applications industrielles, notamment dans le domaine alimentaire pour épaissir et gélifier des solutions : soupes, gelées ... etc. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée par Nelson [2].

La production industrielle des alginates s'est développée ensuite aux Etats Unis USA dans les années 1930.

La seconde guerre mondiale a largement favorisé le développement et l'utilisation des alginates dans divers domaines.

Aujourd'hui, l'alginate est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle [3]. Ce polysaccharide est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés intéressantes: épaississant, stabilisant, gélifiant.

### II.1.2. Source de l'alginate

L'alginate naturel est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Celles-ci sont récoltées dans quelques unes des eaux les plus froides et les plus claires du monde : les mers arctiques au large des côtes norvégiennes et canadiennes et dans l'atlantique nord principalement : aux U.S.A, en Grande Bretagne, France et en Norvège. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation [4].

L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère. L'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que le sodium Na<sup>+</sup> ou le potassium K<sup>+</sup> sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et la séparation d'avec les autres composants. Les principales étapes du processus d'extraction de l'alginate sont :

1. **Prétraitement** : les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de façon à retirer d'éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et broyées finement.

2. **Purification** : la poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.

3. **Extraction** : l'acide alginique est redissous dans une solution légèrement basique de  $\text{NaHCO}_3$  sous forme d'alginate de sodium alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées.

4. **Récupération** : la solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate, celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysées.

### II.1.3. Composition chimique de l'alginate

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide  $\beta$ -D-mannuronique et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type  $\beta$ -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (Figure II.1).

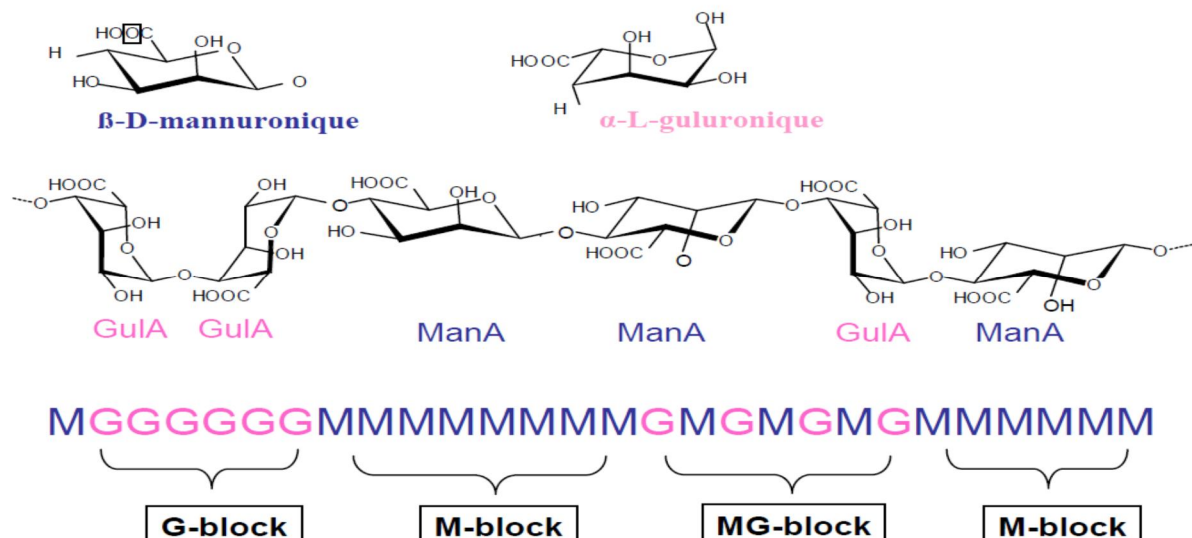


Figure II.1: Présentation d'une structure d'alginate

#### II.1.4. Propriétés chimiques de l'alginate

Comme tous les polymères, l'alginate est caractérisé par différents paramètres tels que les masses molaires moyennes en poids ( $M_w$ ) et les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), d'autres facteurs sont propres à l'alginate donc utiles pour l'appréciation de ses propriétés comme le rapport M/G.

##### II.1.4.1 Masses molaires moyennes :

La masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  est définie comme la masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon divisée par le nombre total de macromolécules de l'échantillon.

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

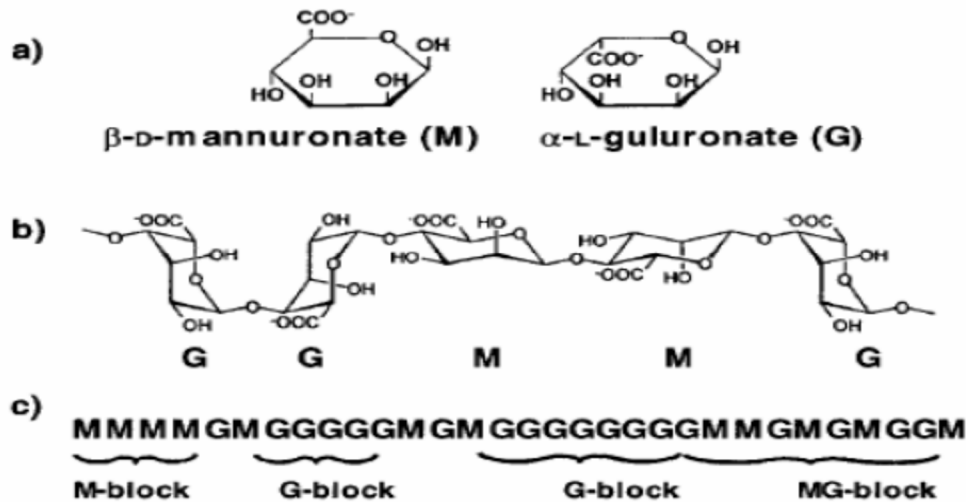
$N_i$  est le nombre de chaînes de masse molaire  $M_i$ .

La masse molaire moyenne en poids  $M_w$  est définie comme le rapport entre la somme des produits de la masse d'une chaîne  $i$  par sa masse molaire sur la masse totale des chaînes. Elle permet de prendre en compte le fait que les plus grosses molécules de polymère contribuent plus à la masse totale de l'échantillon que les plus petites molécules.

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

##### II.1.4.2 Rapport M/G :

La qualité de l'alginate est appréciée par le rapport M/G. Ce rapport est fonction de l'espèce, de la variation saisonnière, de la partie et de la portion de l'algue brune en étude. Les algues brunes du genre Sargassum ont donné un taux élevé du bloc G et un faible pourcentage du bloc M ; tandis que les Laminaires ont une quantité énorme en bloc M, et faible en bloc G. Le rapport M/G des monomères se situe entre 0,25 et 2,25 selon l'espèce, l'organe, ou le tissu considéré. La structure primaire des alginates dépend donc du rapport M/G et des proportions relatives des trois types de blocs dans la chaîne. (Figure II.2)



**Figure II.2:** a) monomères mannuronate M et guluronate G ; b) poly-guluronate GG et poly-mannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.

## II.1.5 Propriétés Physiques :

### II.1.5.1 Solubilité et viscosité :

L'acide alginique pur est insoluble dans l'eau. Sa solubilité ou non dans l'eau dépend du type de sels qui lui sont associés. Les sels de sodium, d'ammonium, de potassium et d'autres métaux alcalins se dissolvent parfaitement en solution aqueuse, en donnant des solutions à haute viscosité. Exemple: pour une dilution de 1% d'alginate à 20°C, la viscosité est de 1.500 à 3.000 centipoises, alors que la gomme arabique à la même dilution donne moins de 30 centipoises. Les sels de cations polyvalents, tel le  $\text{Ca}^{2+}$  sont insolubles en solution aqueuse, à l'exception de celui de  $\text{Mg}^{2+}$  [5, 6].

### II.1.5.2 Stabilité :

L'alginate de sodium sec, en poudre et pur peut avoir une stabilité de plusieurs mois et peut être stocké dans un endroit sec et frais loin de toute lumière du soleil. A basse température, l'alginate de sodium peut être gardé pendant plusieurs années sans réduction significative de son poids moléculaire. En revanche, l'acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires dues à la dégradation intramoléculaire [7].

Vu leurs usages multiples, il est important de se rendre compte des facteurs qui déterminent et limitent la stabilité des solutions aqueuses d'alginate et des réactions chimiques responsables de la dégradation.

La viscosité relative d'une solution d'alginate peut être sévèrement réduite sur une courte période dans des conditions favorisant la dégradation.

### II.1.6 processus de sphérification: [8].

Le gel est obtenu par diffusion lente de solution d'ions alcalins ou d'ions alcalino-terreux principalement les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ). Les blocs G retiennent par coordination les ions calcium. L'agrégation des chaînes parallèles conduit à un assemblage géométrique tridimensionnel régulier appelé "boîte à œufs" ionoréversible et non thermoréversible. Ceci signifie que l'assemblage en question est sensible à l'environnement ionique, mais insensible à l'action de la température. Ce phénomène ne peut se produire avec le bloc M car dans celui-ci, les groupes carboxyliques sont orientés à l'opposé. En conséquence, la rigidité du gel est fonction de la proportion et de la longueur du bloc G. Dans la pratique, la texture et la qualité recherchées du gel sont obtenues en jouant sur la concentration en ions du milieu. Le gel d'alginate peut être redissous facilement en l'immergeant dans une solution contenant une concentration élevée d'ions sodium, potassium, ou magnésium.

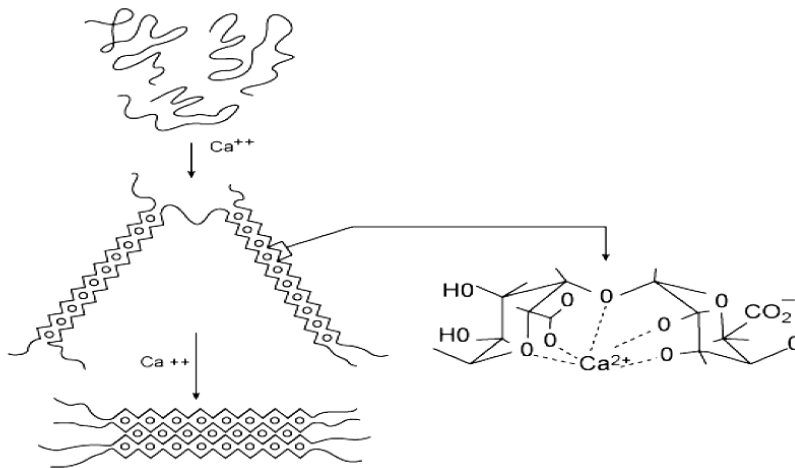


Figure II .3: Processus de sphérification

### II.1.7 Principales applications des alginates

Il y a différentes façons d'utiliser l'alginate dans des industries, aussi diverses que celles du textile, des produits alimentaires et pharmaceutiques, ainsi que toutes industries produisant des substances gélifiantes [9].

#### II.1.7.1 Applications dans le domaine alimentaire

L'alginate est un additif largement accepté par l'industrie alimentaire, où il est utilisé pour gélifier, épaissir et stabiliser. Il offre une solubilité à froid et une stabilité à chaud pour des produits comme les crèmes préparées, les confitures et les gelées. Il sert à la fabrication des sauces, de sirops, de produits en poudre, de conserves de viande et des pâtes de fruits.

#### **II.1.7.2 Applications dans le domaine textile**

L'industrie textile a également largement recours à l'alginate pour épaissir la pâte à imprimer et rehausser la brillance des couleurs. L'alginate de sodium, agissant comme un épaississant, assure une meilleure suspension du colorant, facilite l'étalement et apporte une couverture homogène. Il renforce la brillance, la netteté des dessins et la pureté des couleurs.

#### **II.1.7.3 Applications dans le domaine pharmaceutique**

L'emploi de l'alginate à des fins médicales n'est pas nouveau, les chinois connaissaient déjà des algues comme médicament, il y a 5000 ans. Aujourd'hui, l'alginate est utilisé dans un large éventail de produits concernant toutes les parties du corps humain. Ses propriétés émulsifiantes le font également participer à la fabrication de produits cosmétiques : crèmes, savon, shampoing. Il aide à épaissir les crèmes pour la peau et joue un rôle clé pour la prévention des brûlures d'estomac et dans les additifs dentaires.

#### **II.1.7.4 Applications dans les techniques de moulage**

Ses caractéristiques utilisées dans l'art dentaire pour la prise d'empreintes ont fait de l'alginate un matériau de moulage, à la fois, d'une grande souplesse, facile à utiliser et particulièrement efficace et performant.

De nouvelles applications émergent à l'horizon, avec la contribution potentielle de l'alginate dans des désintoxications contre la drogue, grâce à ses propriétés bio-adhésives et dans les produits antirejet lors d'une transplantation.

## **II.2. Les argiles**

### **II.2.1. Applications des argiles**

Les argiles présentent un intérêt technique considérable et sont utilisées dans différents domaines à savoir : matières premières dans la céramique, les boues de forage, comme adsorbant d'origine minérale dans l'épuration des eaux polluées par les déchets nocifs qui peuvent être métalliques ou organiques, agents gélifiants dans les peintures et dans le domaine pharmaceutique. Récemment sont utilisées comme barrière étanche dans l'élaboration des centres d'enfouissements techniques (géomembranes) et aussi dans la rétention des radios éléments.

Ces multitudes applications dépendent des propriétés des argiles telles que la plasticité, sa capacité d'adsorption, sa capacité d'échange d'ions [10].

### II.2.2. Généralités sur les argiles

Les argiles sont des roches constituées de variétés de minéraux très fins auxquels viennent s'ajouter des minéraux non argileux tels que le quartz, minéraux lourds et matières organiques.

Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumine qui se présentent sous forme de feuillets. L'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à 2  $\mu\text{m}$  [11].

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets.

### II.2.3. La bentonite

Découverte au 19<sup>ème</sup> siècle dans la montagne de Montmorillon près de Vienne (France). C'est une roche friable, onctueuse, sa couleur est blanche ou grise. La bentonite est constituée d'au moins de 75% de montmorillonite. Cependant, elle contient d'autres types d'argiles telles que la kaolinite et l'illite et des minéraux non argileux, sous forme d'impuretés, tels que le gypse [10].

### II.2.4. Structure de la Montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été définie par HOFMAN, ENDEL et WILM.

#### Selon HOFMAN :

La montmorillonite est constituée par une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont formés de quatre atomes d'oxygène et deux hydroxydes reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordinence.

Les tétraèdres ont par contre leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome central de silicium. Les atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre et d'octaèdre sont reliés par une liaison covalente. La projection horizontale de la maille donne des paramètres  $a = 5.19 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.98 \text{ \AA}$  et le cristal anhydre a une hauteur ou une distance réticulaire de  $9.6 \text{ \AA}$ . La structure de la Montmorillonite est obtenue en substituant dans le réseau pyrophyllite un certain nombre d'ions d'aluminium dans la couche octaédrique par les ions de magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  ou de fer  $\text{Fe}^{2+}$ , il en résulte ainsi un déficit de charges positives qui est compensé par la fixation d'un cation  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  qui se placent dans l'espace interfoliaire des feuillets.

La composition chimique de la pyrophyllite est :  $[\text{Si}_4 \text{Al}_2 \text{O}_{10} (\text{OH})_2]_2$

Elle devient pour la montmorillonite  $(\text{Si})_8^{\text{IV}} [\text{Al}_{4-x} \text{Mg}_x]^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$



M : est un cation compensateur monovalent en dehors du feuillet.

X : est le nombre de cations compensateurs.

Les exposants IV et VI indiquent les positions à coordinence tétraédrique et octaédrique.

Cette formule est celle de la montmorillonite dont les feuillets sont caractérisés par une superposition désordonnée, par contre dans la pyrophyllite, les feuillets sont superposés régulièrement de façon à former un réseau cristallin à trois dimensions

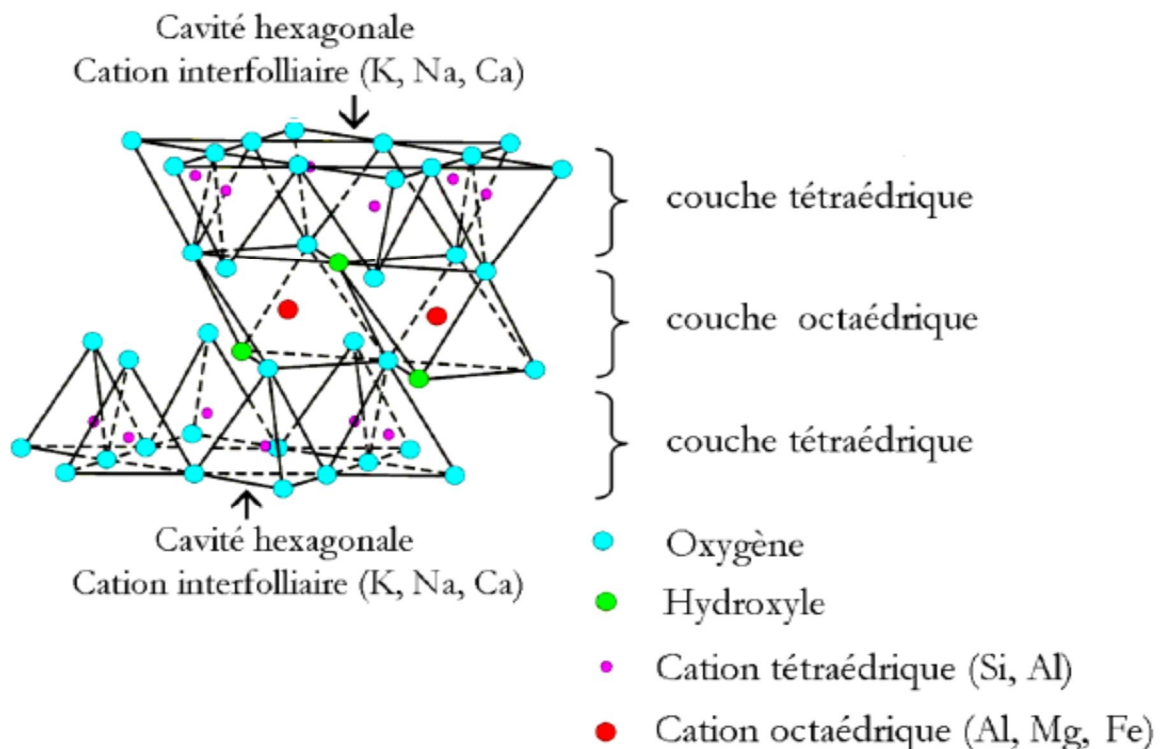


Figure II .4: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [12]

## II.2.5. Propriétés de la bentonite

### a) Propriétés de gonflement

Parmi les propriétés la plus importante de la bentonite est son gonflement dans l'eau en formant une masse visqueuse et gélatineuse. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit au moins se gonfler cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Ce gonflement est dû à son adsorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.

L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se traduit par la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles



de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [13]. Ce gonflement est un processus réversible. Cela veut dire qu'une bentonite gonflée après son séchage à des températures modérées pourra être ensuite gonflée mais à condition que l'eau adsorbée soit pure ne contient pas d'impuretés. Il a été démontré que la présence de certains métaux ou de certains cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [14-15].

#### **b) Etat colloïdal**

La stabilité de l'état colloïdal de la bentonite est due, tout d'abord, à la taille des ses particules (environ 2  $\mu\text{m}$ .) et aussi à sa charge négative. En effet, ces particules de bentonite sont dotées de charges négatives importantes. En conséquence, elles se repoussent les unes des autres lorsque elles flottent dans l'eau et elles demeurent en mouvement constant, qui s'appelle mouvement Brownien. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées et se disposent régulièrement dans l'espace en formant une double couche de matière à maintenir l'électroneutralité du système. Les ions positifs se rassemblent autour de la particule solide chargée négativement et se répartissent en deux couches:

- Une couche fixe de faible épaisseur liée au solide ;
- Une couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage.

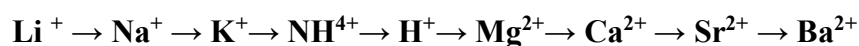
Le pH, la force ionique et la température influent sur la stabilité de l'état colloïdal de la bentonite. L'augmentation de la température diminue l'épaisseur de la double couche qui devrait réduire la stabilité colloïdale. Les particules hydratées se déplacent dans l'eau librement et sont soumises à des forces d'attraction moléculaire qu'elles subissent et aux forces de répulsion dues à la charge négative qu'elles portent. Si les forces électrostatiques de répulsion l'emportent, les particules restent séparées et peuvent donner une suspension stable : l'argile est alors défloculée. La stabilité de la suspension dépend des facteurs suivants :

- la charge des particules ;
- la nature de l'atmosphère ionique, le pH et la température. [16]

#### **c) Cations échangeables**

Une des propriétés les plus anciennement connues des argiles est leur aptitude à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux en particulier à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets. Les argiles peuvent fixer pratiquement tous les cations : d'une manière générale, l'affinité des argiles pour ces cations est d'autant plus grande que leur valence et leur masse molaire est plus élevée.

Les cations courants peuvent être classés par affinité croissante de la façon suivante :



Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique. La capacité d'échange représente la quantité de cations qu'une argile est susceptible de retenir; elle s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100 g d'argile. Pour la montmorillonite, la CEC varie de 80 à 120 meq /100 g [12].

#### **II.2.6. Effet de l'activation acide sur la bentonite**

Les propriétés physiques de la bentonite sont nettement plus intéressantes après une modification chimique de sa structure.

Le traitement acide d'une bentonite fait diminuer la distance interfoliaire puisque les ions se trouvant entre les feuillets sont remplacés par protons  $H^+$  qui sont moins volumineux que les cations échangeables. Par contre, la surface spécifique des grains de la bentonite augmente remarquablement par traitement acide.

### **II.3. Les composites à base d'alginate**

#### **II.3.1. Propriétés**

Des matériaux englobant ou mélangeant différents types d'adsorbants sont envisagés de façon à compenser ou associer les propriétés spécifiques d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère permet la combinaison d'adsorbants. Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution. Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosane, l'agarose, des carbohydrates [17] ou la cellulose. Des polymères synthétiques tels que le polystyrène [18] ou le polyacrylique ont également été utilisés. Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes, influence directement les propriétés finales du gel : porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement [19-20-21].

L'utilisation des polymères biodégradables et biocompatibles, pour l'immobilisation et pour l'encapsulation de molécules biologiques actives permet d'éviter un certain nombre de problèmes rencontrés avec des macromolécules synthétiques. C'est ainsi que l'alginate, polysaccharide linéaire anionique biocompatible a été largement utilisé sous forme de matrices réticulées, films ou billes gélifiées pour la délivrance orale de protéines bioréactives et de médicaments [22]. L'alginate est aussi utilisée en biologie pour immobiliser des cellules

[23] ou des enzymes [24]. L'expérience accumulée lors de l'étude d'encapsulation dans le domaine biomédical peut être étendue pour combiner des matériaux capables d'extraire des polluants contenus dans une eau polluée.

L'efficacité d'un matériau composite adsorbant/polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère.

Récemment, plusieurs études ont été menées pour encapsuler des adsorbants dans une matrice polymère en vue de leur utilisation dans le domaine de dépollution.

### **II.3.2. Méthodes d'encapsulation et de préparation des billes**

Dans la pratique, la gélification des alginates peut être effectuée selon deux technologies :

#### ➤ **La gélification par diffusion**

Le produit contenant l'alginate en solution est immergé dans un bain contenant les ions de calcium. Il se forme alors instantanément en surface une pellicule gélifiée permettant de figer la forme qui reste cependant très fragile puisque la structure interne n'est pas assurée. Toutefois, cette pellicule reste perméable aux ions calcium qui peuvent diffuser vers le centre si le temps d'immersion est suffisant. Ce procédé n'est utilisé que pour les formes de tailles assez petites et permet une gélification dans un temps raisonnable.

#### ➤ **La gélification dans la masse**

Ce procédé nécessite le recours à un réactif réticulant, capable de créer progressivement dans toute la masse des zones de jonction de façon à réaliser un gel homogène. Vu que le gel ne doit se former qu'après la mise en forme, il importe que le réticulant ne réagisse pas trop rapidement; c'est pourquoi, on incorpore aux solutions d'alginate des sels retardateurs [25]. Le réticulant le plus utilisé est le sulfate de sodium alors que le sel retardateur n'est autre que le sulfate de calcium.

La synthèse par extrusion [26] consiste à introduire une solution de sel d'alginate ou l'alginate contenant le matériau encapsulé goutte à goutte à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation.

La gélification d'un aérosol [27] repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille.

L'émulsion [28] propose une méthode reposant sur la réticulation de l'alginate au sein d'une émulsion. Une solution d'alginate et de calcium liée ( $\text{CaCO}_3$  par exemple) est émulsionnée dans une huile. Le pH est ensuite abaissé pour libérer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui gélifient les gouttes d'alginate. La méthode d'émulsion permet une production massive mais une répartition des tailles moins homogène.

### II.3.3. Exemples de matériaux encapsulés

Des alginates ont été largement utilisés en médecine pour encapsuler des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou humaines). Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des polymères notamment avec des alginates, pour une application dans le domaine du traitement des eaux. Parmi ces matériaux encapsulés, on trouve les biomasses algales. Ces matériaux présentent une importante capacité à fixer des polluants inorganiques, en particulier les éléments métalliques qui se trouvent sous forme cationique. Par exemple, des billes issues de l'immobilisation de *C. vulgaris* avec l'alginate [29] ont été utilisées efficacement pour éliminer le nickel d'une solution aqueuse.

Des restes de production agricole comme par exemple des déchets de raisin [30, 31], des résidus de carottes [32] peuvent être également encapsulés pour former des adsorbants de métaux.

Parmi les matériaux encapsulés avec l'alginate, le charbon actif présente un intérêt particulier dans le but de constituer un adsorbant qui soit, à la fois, capable d'adsorber des métaux lourds et des composés organiques toxiques en solutions aqueuses.

Des argiles peuvent également être utilisées. [33] ont mis en place un matériel adsorbant sous une forme de billes composites alginate-goethite. Il existe d'autres exemples d'encapsulation d'argile comme de la kaolinite ou de la bentonite [34].

### References bibliographiques

- [1] Stanford, 1886 E.C.C. Stanford, Algin and other useful products. US Patent #US349,760
- [2] Nelson, 1930 W.L. Nelson, L.H. Cretcher, "The isolation and identification of d-mannuronic acid lactone from the *Macrocystis Pyrifera*". J. Am. Chem. Soc. 52 : 2130-2134.
- [3] J. P. Delpech, M. A. Figueres, N. Mari, Technique du moulage, "Alginates et Bandes Plâtrées", Editions Eyrolles, Paris Août 2000.16, 23, 15,17.
- [4] Vicent Rocher "synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique", thèse de doctorat de l'université PIERRE et MARIE CURIE, Paris, France, 2008.
- [5] J. Bruneton, "les polysaccharides des algues. Eléments de phytochimie et de pharmacognosie", Technique et documentation. Lavoisier, 1987, pp. 23-30
- [6] B. Larsen, "Handbook of phycocological and Biochemical methods", Cambridge University Press, 1978. 181-189
- [7] O. Smidsrod, A. Haug, and B. Larsen, "The influence of pH on the rate hydrolysis of acidic polysaccharide", Acta Chem. 1996
- [8] M. BODARD, D. CHRISTIAEN, M.C. VERDUS, "Mise au point sur les phycocolloïdes", Bull. Soc. Bot. N. France, 1983.36 (1-2). 1-14.
- [9] J. P. Delpech, M. A. Figueres, N. Mari, Technique du moulage, "Alginates et Bandes Plâtrées", Editions Eyrolles, Paris Août 2000.16, 23, 15,17.
- [10] Kadouche Slimane, "Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 50, 2013.
- [11] Bouras Omar, "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation", Thèse de doctorat de Université de Limoges, (2003).
- [12] Adel Benchabane, "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères", Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I. (2006).
- [13] EI-Batouti M, Sadek O, Assaad F.F, "Kinetics and Thermodynamics Studies of Copper Exchange on Na-montmorillonite Clay Mineral", Journal of Colloid and Interface Science, vol. 259, (2003), 223-227.
- [14] Auboiroux M, "Affinité de différents cations métalliques ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications", Thèse de doctorat de l'Université de d'Orléans (1998).

- [15] Kozaki, T, H, Sato S, Sato and H Ohashi, " Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite", *Engineering Geology* 54, (1999), 223-230.
- [16] Sandra García-García, Mats Jonsson, Susanna Wold, " Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water". *Journal of Colloid and Interface Science* 298, (2006) 694-705
- [17] Hou, X., Wang X., Gao B. and Yang J. (2008). "Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres." *Carbohydrate Polymers* 72(2): 248-254.
- [18] Yang, W. W., Luo G. S. and Gong X. C. (2005). "Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336." *Separation and Purification Technology* 43(2): 175-182.
- [19] Fundueanu, G., Nastruzzi C., Carpov A., Desbrieres J. and Rinaudo M. (1999). "Physicochemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods." *Biomaterials* 20(15): 1427-1435.
- [20] Crini, G. (2005). "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment." *Progress in Polymer Science (Oxford)* 30(1): 38-70.
- [21] Morch, Y. A., Donati I., Strand B. L. and Skjak B. G. (2006). "Effect of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  on alginate microbeads." *Biomacromolecules* 7(5): 1471-1480.
- [22] Moebus, K., Siepmann J. and Bodmeier R. (2009). "Alginate-ploxamer microparticles for controlled drug delivery to mucosal tissue." *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 72(1): 42-53.
- [23] Wikstrom, J., Elomaa M., Syvajarvi H., Kuokkanen J., Yliperttula M., Honkakoski P. and Urtti A. (2008). "Alginate-based microencapsulation of retinal pigment epithelial cell line for cell therapy». *Biomaterials* 29(7): 869-876.
- [24] Li, J., Jiang Z., Wu H., Long L., Jiang Y. and Zhang L. (2009). "Improving the recycling and storage stability of enzyme by encapsulation in mesoporous  $\text{CaCO}_3$ -alginate composite gel". *Composites Science and Technology* 69(3-4): 539-544.
- [25] Khaknegar, B. and Ettinger R. L. (1977). "Removal time: a factor in the accuracy of irreversible hydrocolloid impressions." *Journal of Oral Rehabilitation* 4(4): 369-376.
- [26] Rocher, V., Siaugue J. M., Cabuil V. and Bee A. (2008). "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads." *Water Research* 42(4-5): 1290-1298.
- [27] Serp, D., Cantana E., Heinzen C., Von Stockar U. and Marison I. W. (2000). "Characterization of an Encapsulation Device for the Production of Monodisperse Alginate Beads for Cell Immobilization." *Biotechnology and Bioengineering* 70(1):41-53.
- [28] Zhao, Y., Carvajal M. T., Won Y. Y. and Harris M. T. (2007). "Preparation of calcium

alginate microgel beads in an electrodispersion reactor using an internal source of calcium carbonate nanoparticles." *Langmuir* 23(25): 12489-12496

[29] Abu Al-Rub, F. A., El-Naas M. H., Benyahia F. and Ashour I. (2004). "Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells." *Process Biochemistry* 39(11): 1767-1773.

[30] Fiol, N., Poch J. and Villaescusa I. (2004). "Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: Equilibrium and kinetics studies." *Chemical Speciation and Bioavailability* 16(1-2 SPEC. ISS.): 25-33.

[31] Escudero, C., Fiol N. and Villaescusa I. (2006). "Chromium sorption on grape stalks encapsulated in calcium alginate beads." *Environmental Chemistry Letters* 4(4): 239-242.

[32] Guzel, F., Yakut H. and Topal G. (2008). "Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues." *Journal of Hazardous Materials* 153(3):1275-1287.

[33] Lazaridis, N. K. and Charalambous C. (2005). "Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads." *Water Research* 39(18): 4385-4396.

[34] Singh, B., Sharma D. K., Kumar R. and Gupta A. (2009). "Controlled release of the fungicide thiram from starch-alginate-clay based formulation." *Applied Clay Science* 45(1-2): 76-82.

**CHAPITRE III**

**THEORIE SUR L'ADSORPTION**

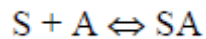


## L'Adsorption

### III.1. Définition:

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [1].

La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante :



### III.2. Causes et types d'adsorption

- **Physisorption** : Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [2].

- **Chimisorption** : Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [3].

### III.3. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en ( $\mu$ moles,  $\mu$ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Avec,  $q$  : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$  : concentrations à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$  : volume de l'adsorbant (L)

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de ( $q_e$ ) en fonction de ( $C_e$ ) [4].

Le taux de fixation (adsorption) du colorant sur l'adsorbant est calculé par la formule suivante :

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

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

$C_0$  : Concentration initiale.

$C_t$  : Concentration de colorant après fixation au temps  $t$ .

#### III.4. Classification des isothermes

On distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure III.1 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

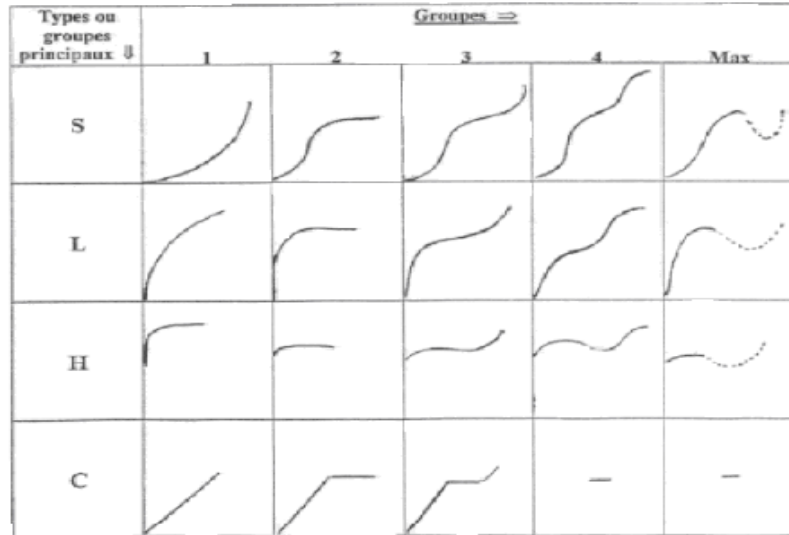
Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [5]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

##### Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition

d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [6].



**Figure III .1:** Types d'adsorption

**Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [7].

**Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [7].

**Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de

l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [7].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

### III.5. Modélisation de l'adsorption

#### a) Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [8]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (3)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ .

L'extrapolation de cette équation pour  $C = C_0$ , à condition que  $C_0 = \text{Constante}$ , (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ( $q_m$ ) dans le domaine de concentration étudiée.

#### b) Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [8].

- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$q_e = q_m \times \left[ \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right] \quad (4)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $(K \cdot C_e)$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad (5)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $(K \cdot C_e)$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ . Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m \cdot K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $K$ .

### III.6. Paramètre influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [9].

### III.7. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux

phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ . Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du modèle de premier ordre, et du pseudo second ordre

Les formes linéaires du modèle de premier ordre et pseudo second ordre sont exprimées par les équations suivantes respectivement:

$$\boxed{\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t} \quad (7)$$

$$\boxed{\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t} \quad (8)$$

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

$k_1$  : la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_2$  : la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants pour le modèle de premier et seconde ordre sont déterminées graphiquement en portant  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour la détermination de  $k_1$  et  $t/q_t$  en fonction du temps pour la détermination de  $k_2$ .

La fixation de colorants sur des particules d'adsorbants peut être modélisée par un ensemble de phénomènes comprenant trois étapes :

1. Le transfert du soluté du cœur de la solution vers le film liquide qui entoure les particules,
2. La diffusion dans le film liquide vers la surface de l'adsorbant (diffusion externe),
3. L'interaction du soluté avec les groupements fonctionnels de fixations.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule.

**Référence bibliographique**

- [1] F.Ramade," Dictionnaire encyclopédique des pollutions", Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
- [2] S.Colombani-Bosinco, "Elimination du chrome hexavalent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux", Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.
- [3] BENAÏSSA E, "Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle", Mémoire de Master, l'Université de Tlemcen, 2012, 15
- [4] Djab M, "Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium – Applications à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Télon) ", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 28, (2012).
- [5] GUVEN. N, "Smectites", Rev. Mineral. , 19, 497559 (1988).
- [6] Mouaziz soumia, "Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu télon", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 24, (2012).
- [7] M. Belmouden,"Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques (cas des acides benzenepolycarboxyliques et des herbicides phenoxyalcanoïques) sur plusieurs supports : charbons actifs et sols ", Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [8] Lata. H., Garg V.K., Gupta R.K, "Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling", Desalination, 219, 250–261 (2008).
- [9] A. Abouzaid, "Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile", Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.

**CHAPITRE IV**

**MATERIELS ET METHODES**



## IV.1. Matériels

### IV.1.1. Petit matériel

- a) Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, ampoule à décanter, éprouvettes, flacons...
- b) Papier filtre
- c) Mortier
- d) Thermomètre

### IV.1.2. Appareillage

- a) Spectrophotomètre Infrarouge FT-IR de marque PERKINELMER
- b) Balance de précision, de marque OHAUS
- c) Spectrophotomètre UV-Visible de marque OPTIZEN
- d) Centrifugeuse de marque Sigma
- e) Agitateur magnétique chauffant.
- f) pH mètre, de marque ADWA AD1030

### IV.1.3. Produits utilisés

- a) Acide sulfurique  $H_2SO_4$
- b) Hydroxyde de sodium (NaOH) (Riedel-de Haen)
- c) Chlorure de Calcium  $CaCl_2$  (Labosy)
- d) Argile activée : Terre décolorante

La terre décolorante (TD) ou appelée bentonite acide activée ou bien argile activée, utilisée au cours de ce travail est le produit d'un traitement acide de la bentonite de forage extraite du gisement de Hammam-Boughrara à Maghnia (Tlemcen) et fournie par la société (ENOF), des bentonites de Maghnia (Tlemcen).

- e) L'alginate: Alginic acid sodium salt (Aldrich Cas 9005-38-3)
- f) Vert malachite : Le vert malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) a été choisi comme un colorant modèle dans cette étude. C'est un colorant cationique (ou basique) du classe chimique triphénylméthane. Le vert malachite est un composé organique de formule brute  $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$  (Figure IV.5). Sa masse molaire est de 929 g/mol. Il est soluble dans l'eau (110 g/L à 24 °C, sous forme d'oxalate). Il a été fourni par (Acros Organics, France)

## IV.2. Méthodes

### IV.2. 1. Préparation des adsorbants

#### a) Activation acide de la bentonite pour l'obtention d'une argile activée: Terre décolorante

Le procédé d'activation consiste à mettre 5 g de bentonite dans 500 mL d'une solution d'acide sulfurique 0.1N durant 4 heures d'agitation (500 tr/min) à une température ambiante. Après filtration, le produit est lavé quatre fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'acide résiduaire puis séché à une température de 80°C pendant 12 heures et enfin broyé.

#### b) Préparation des billes d'alginate

La solution d'alginate est préparée en versant progressivement 1 g d'alginate de sodium dans 100 mL d'eau ultra pure sous agitation. Une agitation de 60 minutes est ensuite appliquée afin d'obtenir un gel bien homogène. L'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue.

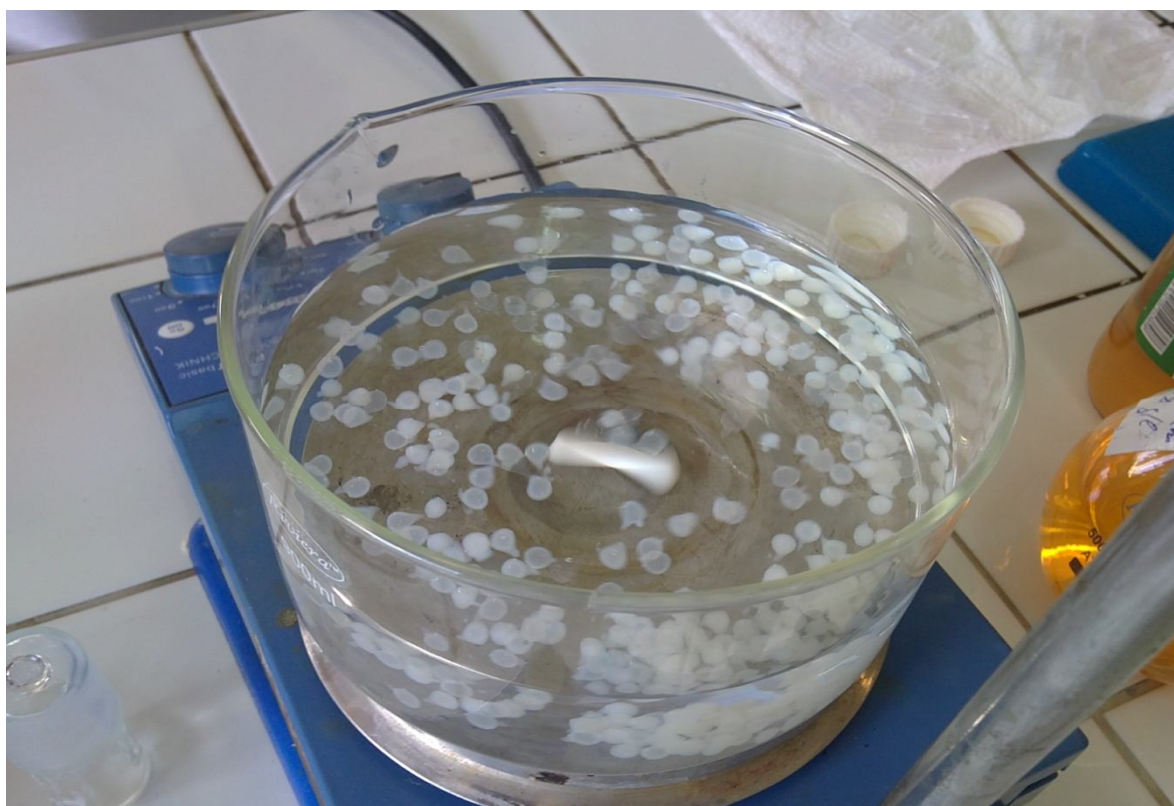
Pour la formation des billes, la solution d'alginate est introduite dans une ampoule à décanter muni d'un tube capillaire à son extrémité (Figure IV.1). La solution aqueuse d'alginate est ensuite versée goutte à goutte dans un bain d'une solution de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$  0.1 M). La gélification dans la solution saline est instantanée et la formation des billes d'alginate se fait par agrégation de chaînes au tour des cations  $\text{Ca}^{2+}$ . La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant à travers la surface de la bille en formation. Cette méthode conduit à la formation des billes de tailles millimétrique ce qui permettra d'encapsuler facilement les différents matériaux envisagés.

Le mélange (billes d'alginate et solution de chlorure de calcium) (Figure IV.2a) est laissé au repos pour un temps de maturation de 10 h, durée largement suffisante pour une gélification complète. Le temps de maturation varie en fonction de la concentration en cations, de la force ionique et du pH.

Après maturation, les billes sont filtrées. Et lavées plusieurs fois à l'eau distillée. Après lavage, les billes sont soit utilisées immédiatement dans le cas des billes dites "hydrogels" (Figure IV.2b), soit séchées à l'air ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) pour obtenir des billes dites "xérogels" (Figure IV.3). Les billes n'ont pas été séchées à l'étuve afin d'éviter la fermeture du volume poreux et la forte réduction de la taille des pores de la matrice d'alginate.



**Figure IV.1:** Système de précipitation de la solution d'alginate dans la solution de chlorure de calcium



**Figure IV.2a:** Billes d'alginate précipitées dans une solution de chlorure de calcium et en cours de maturation



**Figure IV.2b :** Billes d'alginate sous forme d'hydrogels



**Figure IV.3:** Billes d'alginate sous forme de xérogels

➤ **Le taux de gonflement :**

Pour mesurer le taux de gonflement de l'alginate ,des pesés sont effectuées avant et après séchage d'une masse définit de billes d'alginate. Le taux de gonflement des billes est déterminé selon la formule suivante :

$$T\% = \frac{\text{masse des billes gonflées} - \text{masse des billes seches}}{\text{masse des billes gonflées}} * 100$$

Le xérogel obtenu par séchage à l'air libre subit un écrasement important de son réseau .Après séchage on obtient de l'alginate sous forme xérogel. Une perte importante en volume s'accompagne par une perte en masse.

Après séchage à l'air libre une masse de 39,6 mg d'alginate hydrogel devient 1,4 mg seulement sous forme xérogel. Soit une perte en masse de 96%.

On a aussi mesuré le taux de gonflement du composite alginate/argile (rapport100%).On a noté une légère augmentation de 0.3% du taux de gonflement par rapport à celui de l'alginate seul. En effet l'argile activée participe au gonflement du composite puisqu'elle possède des propriétés spécifiques de gonflement

### c)Préparation des billes de composite Alginate/Argile

Pour la préparation des billes mixtes alginate/argiles, une masse d'argile activée de 3 g est dispersée dans un volume de 300 mL) d'eau ultra pure.

Cette suspension est agitée pendant 24 heures, le temps nécessaire pour qu'elle soit homogène on dissout ensuite 3 g d'alginate dans 300 mL d'eau ultra pure et on laisse sous agitation magnétique pendant 1 heure. La solution d'alginate est alors ajoutée dans la suspension qui est maintenue sous agitation rapide pendant 2 heures. Le produit obtenu est précipité dans 600 mL d'une solution de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  0.1M sous agitation moyenne et continue. Les billes de composite ainsi obtenues sont filtrées et lavées à l'eau distillée après 3 heures de maturation dans la solution de chlorure de calcium. L'opération de lavage est répétée autant de fois jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Les composites obtenus sont séchés à l'air libre pendant 24 h, et finalement broyées à l'aide d'un mortier. (Figure IV.4).

On a pu préparer plusieurs composites par cette méthode en variant les rapports massiques (alginate/argile) et en maintenant une masse de 3 g d'argile activée (tableau IV.1).

**Tableau IV.1** : les rapports massiques de composite alginate/argile

Masse d'alginate (g)	Composite
0,03	alginate/argile 1%
0,06	alginate/argile 2%
0,30	alginate/argile 10%
0,90	alginate/argile 30%
01,5	alginate/argile 50%
3,00	alginate/argile 100%

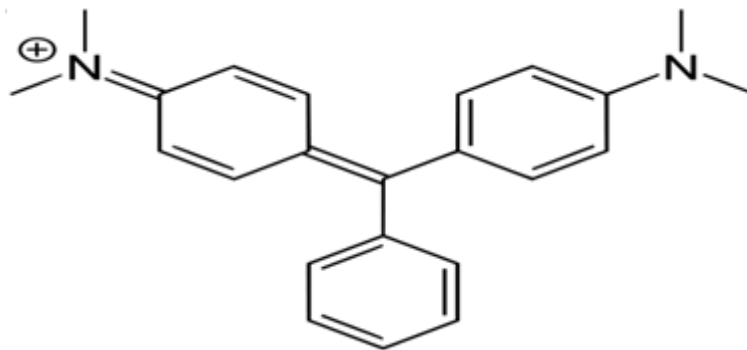


**Figure IV.4 :** Composite alginate/argile sous forme poudre

## IV.2. 2. Adsorption du colorant vert malachite

### a) Structure

Le vert malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de «Vert Malachite» provient du nom d'un carbonate minéral: la Malachite. Une des caractéristiques intéressantes du vert malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (Il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et une en milieu très basique). Outre comme colorant, en tant que toxique à large spectre, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment).



**Figure IV.5 :** La structure chimique de vert malachite

**b) Préparation des solutions de colorant**

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de colorant sur les différents adsorbants, nous avons préparé une solution mère de concentration de 1 g/L de colorant vert malachite par dissolution de 250 mg de colorant dans un volume précis de 250 mL d'eau ultra pure. Pour préparer des solutions de concentrations désirées, la solution mère est diluée dans des volumes connus d'eau ultra pure.

**c) Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale ( $\lambda_{\max}$ )**

La longueur d'onde maximale d'adsorption ( $\lambda_{\max}$ ), a été déterminée par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de 40 mg/L en colorant. Le spectre obtenu est présenté dans la partie résultats et discussion.

**d) Vérification de la loi de Beer-Lambert**

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ), les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations, préparées à partir de la solution mère.

**e) Cinétiques d'adsorption du colorant vert malachite**

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant vert malachite et les différents adsorbants, nous avons procédé comme suit : une masse de 50 mg d'adsorbant (argile activée ou composites (alginate/argile), de différents rapports massiques), sont mis en contact avec 20 ml d'une solution de colorant à 100 mg/L. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant plus de 240 minutes. Une vitesse d'agitation de 400 tours/min a été choisie pour toutes les expériences.

Pour déterminer la quantité de colorant retenue en fonction du temps, on a dosé par spectrophotométrie visible la solution après l'interaction avec les différents adsorbants. Pour ce fait, le mélange adsorbant/solution de colorant est centrifugé à 3000 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant est récupéré et son absorbance est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale.

**f) Influence du pH**

20 mL d'une solution de vert malachite (100 mg/L) est mis en contact avec 50 mg d'adsorbant. Le pH des solutions de colorant a varié entre 2 et 8 en utilisant une solution de soude NaOH à (0,1M ou 1M) ou une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1M ou 1M). Pendant les expériences, nous avons respecté les temps d'équilibres pour les l'interaction du colorant avec les différents adsorbants.

**e) Effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption**

Les concentrations en colorant et la masse de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration en colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant. Une masse 50 mg d'adsorbant est mise en contact avec 20 mL de la solution de colorant, pendant 45 minutes, temps d'équilibre déterminé après les expériences d'effet du temps de contact.

### **g) Effet de la température sur le processus d'adsorption**

La température joue un rôle essentiel dans la détermination des chaleurs d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants, en général, le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température.

Après l'optimisation du temps de contact à l'équilibre, le pH du milieu et la masse d'adsorbant utilisé, nous avons testé l'adsorption à 24, 35,45 et 55°C pour voir l'influence de l'adsorption du vert malachite sur les différents adsorbants et pour déterminer, l'énergie libre, l'entropie et la chaleur d'adsorption.



**CHAPITRE V**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

## Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du vert malachite comme polluant organique, sur l'argile activée et les composites alginate/argile comme matériaux naturels adsorbants, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides.

### V.1. Caractérisation des adsorbants

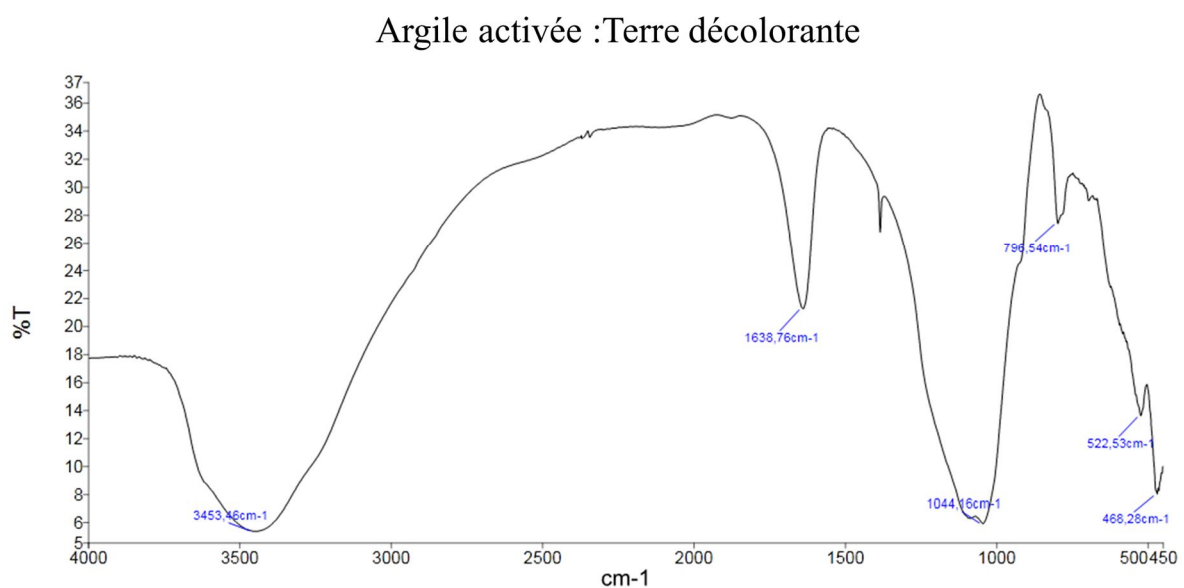
#### V.1.1.L'argile activée: Terre décolorante

##### a) Spectroscopie infrarouge

Sur le spectre infrarouge (Figure V.1), on remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés provenant de la phase cristalline. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorptions caractéristiques regroupées dans le tableau V.1:

**Tableau V.1:** Principales bandes d'absorption de l'argile activée

Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	3453	1638	1044	796
Groupement	OH	OH	Si-O	Si-O-Al



**Figure V.1:** Spectre infrarouge de l'argile activée

---

➤ **Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :**

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre des groupements OH :

**- Liaisons O-H :**

- La bande moyenne qui est centrée à  $1638\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution.
- La bande large située dans l'intervalle  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ , avec un pic intense à  $3453\text{ cm}^{-1}$  et un épaulement à  $3630\text{ cm}^{-1}$  est très caractéristique des montmorillonites. Ce dernier pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements OH de la couche octaédrique, soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium soit à deux atomes d'aluminium ( $3453\text{ cm}^{-1}$ ).

**-Les liaisons Si-O :**

- la bande moyenne située entre  $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1043\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

➤ **Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines :**

- une très faible bande à  $796\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des liaisons Si-O du quartz

**b) Propriétés chimiques et physiques :**

La composition chimique par fluorescence X permet de déterminer les constituants des argiles en oxydes dont les teneurs sont évalués en pourcentages massiques. Le tableau V.2 montre les résultats de l'analyse chimique de l'argile activée utilisée.

**Tableau V.2** : Composition chimique de l'argile activée utilisée [1].

% Massique	ARGILE ACTIVEE
SiO <sub>2</sub>	65.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.19
Na <sub>2</sub> O	2.15
CaO	2.03
K <sub>2</sub> O	0.08
MgO	1.93
TiO <sub>2</sub>	0.11
Perte au feu	12.1
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.52

D'après la composition de l'argile activée utilisée présentée dans le tableau V.2, le SiO<sub>2</sub> et l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont les principaux constituants. Ils ont une influence combinée, et ils sont responsables des mécanismes d'adsorption [1].

#### **Surface spécifique: [1]**

L'activation acide de la bentonite brute provoque une augmentation importante de la surface spécifique. L'argile activée ou bien la terre décolorante qu'on a utilisée présente une surface spécifique de 92 m<sup>2</sup>/g.

La taille des pores et la surface spécifique jouent un rôle important dans le processus d'adsorption.

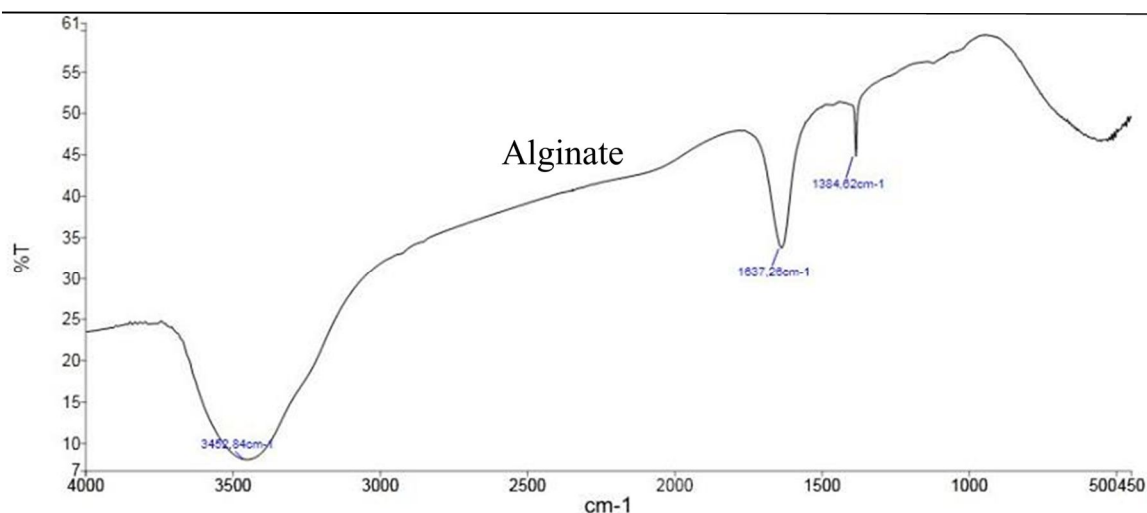
#### **V.1.2.Alginate :**

##### **a) Spectroscopie infrarouge**

La figure V.2 représente le spectre infrarouge de l'alginate utilisée. L'attribution des principaux pics à l'alginate est présentée sur le tableau V.3

**Tableau V.3** : Principales bandes d'absorption d'alginate

Bandes (cm <sup>-1</sup> )	3452	1637	1384
Groupements	OH	COO <sup>-</sup> asymétrique	COO <sup>-</sup> symétrique



**Figure V.2:** Spectre infrarouge de l'alginate de sodium

Le spectre infrarouge d'alginate est présenté sur la figure V.2 les bandes caractéristiques sont :

3452  $\text{cm}^{-1}$  : une large bande caractéristique des groupements OH.

1637  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements carboxylate  $\text{COO}^-$  asymétriques.

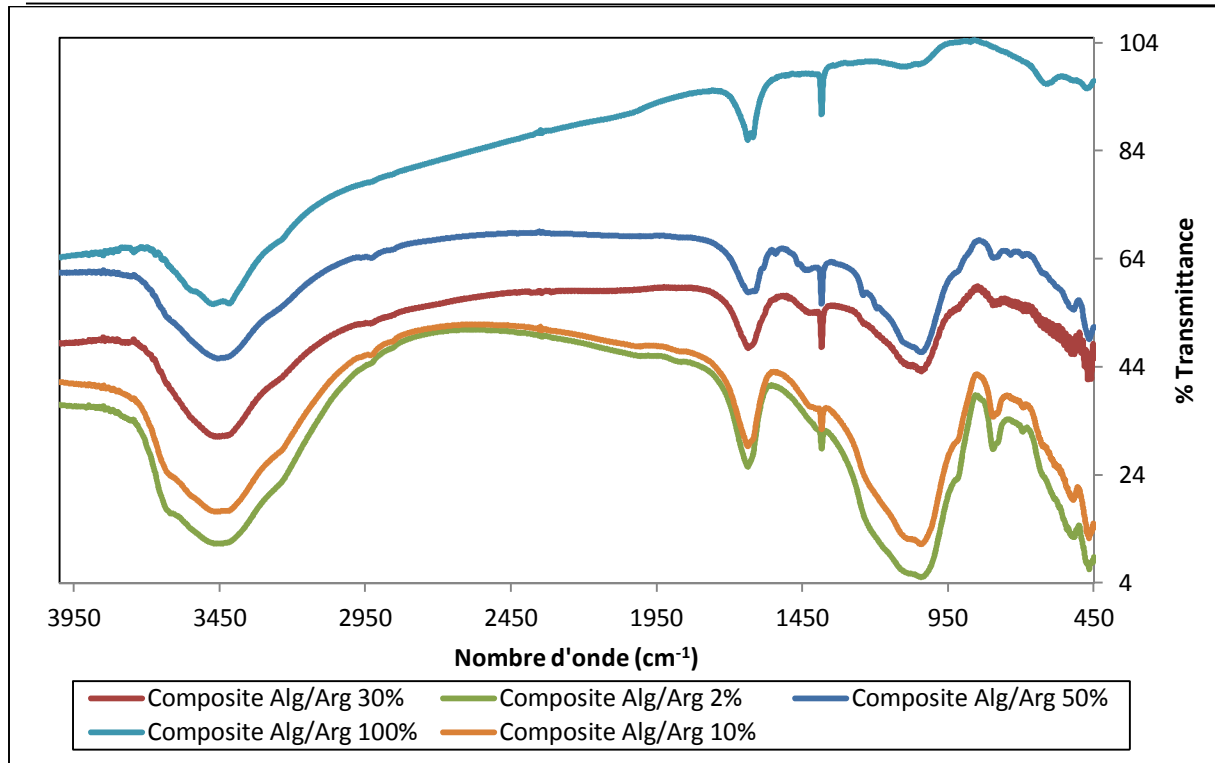
1384  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements carboxylate  $\text{COO}^-$  symétriques.

1037  $\text{cm}^{-1}$  : faible bande caractéristique des liaisons C-O-C.

### V.1.3.Composite alginate/argile

#### a)Spectroscopie infrarouge :

D'après la figure V.3 qui représente les spectres infrarouge des composites de différents rapports alginate/argile (2%, 10%, 30%, 50% et 100%), on remarque la présence de plusieurs bandes caractéristiques.



**Figure V.3:** Spectre infrarouge des différents rapports de composite alginate/argile

Les spectres montrent l'évidence claire de la présence simultanée de l'alginate, et de l'argile activée. La Figure V.3 montre une large bande allant de (3457 à 3470  $\text{cm}^{-1}$ ) attribuée aux groupements OH. Cette bande augmente et varie proportionnellement à la quantité d'alginate utilisée dans la préparation des différents composites.

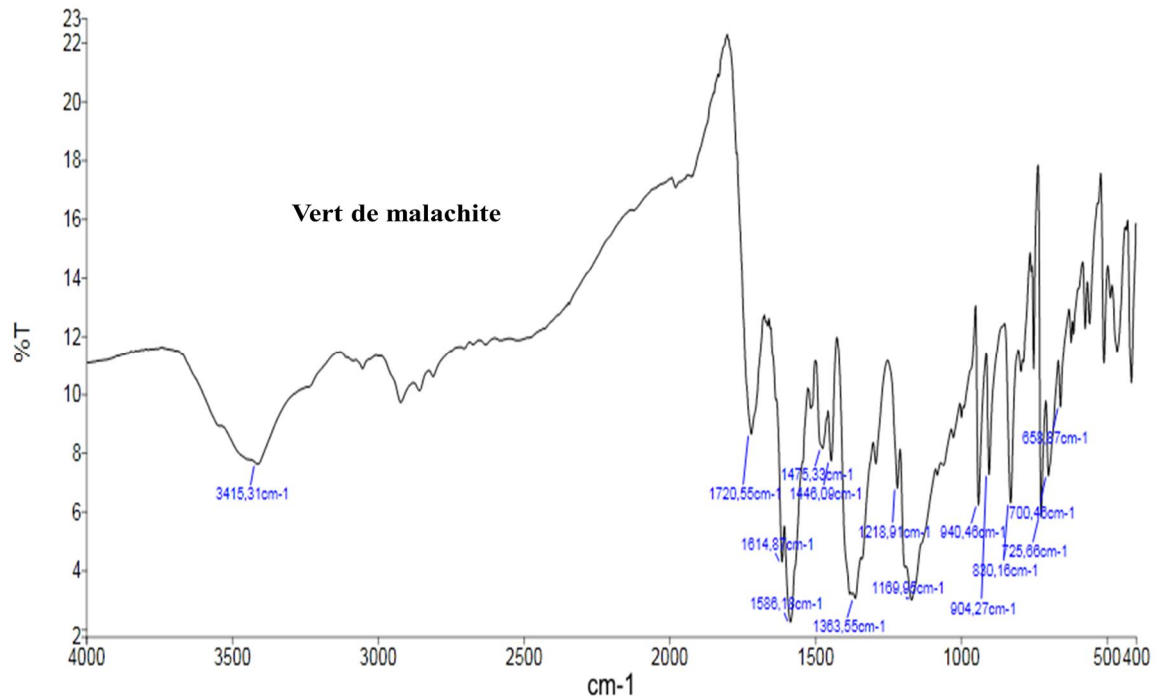
La bande à 3650  $\text{cm}^{-1}$  de l'argile activée, caractéristique des liaisons OH disparaît au fur et à mesure que le rapport alginate/argile augmente.

On remarque la même chose pour les bandes à 795  $\text{cm}^{-1}$  et à 1042  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux liaisons Si-O-Al et Si-O respectivement qui disparaissent en augmentant le rapport alginate/argile.

Les bandes à 1637  $\text{cm}^{-1}$  et à 1334  $\text{cm}^{-1}$  observées sur les spectres sont attribuées aux bandes des carboxylates asymétriques et symétriques de l'alginate respectivement.

## V.2.Caractérisation du colorant vert malachite

### V.2.1.Spectroscopie infrarouge



**Figure V.4:** Spectre infrarouge du vert malachite

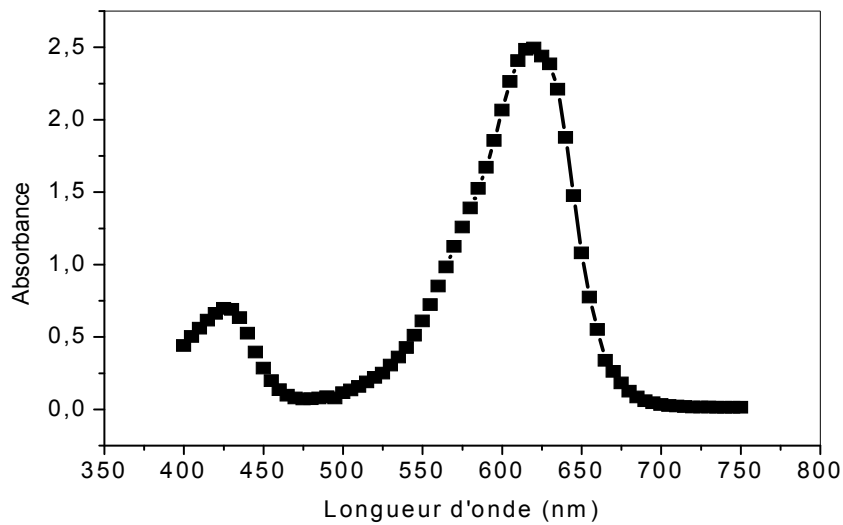
D'après le spectre infrarouge du vert malachite présenté dans la figure V., on peut faire

L'attribution des principaux pics suivante :

- Les bandes à différentes intensités dans la région 658 à 940  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à des élongations de la liaison  $\text{=C-H}$  dans les aromatiques monosubstitués et para-disubstitués
- Les bandes à 1169, 1218, et 1363  $\text{cm}^{-1}$  observés dans les spectres sont attribuées à des bandes d'élongation de la liaison  $\text{N-C}$  des amines
- Les bandes dans la région 1446 à 1614  $\text{cm}^{-1}$  aux liaisons  $\text{C=C}$  des aromatiques conjugués
- La large bande à 3415  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une élongation symétrique de la liaison  $\text{N-H}$  des amines
- La moyenne bande à 1720  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à une déformation de la liaison  $\text{N-H}$

### V.2.2-Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale :

Nous avons établi le spectre d'absorption représenté sur la figure V.5 pour une concentration de 40  $\text{mg/L}$  en colorant.

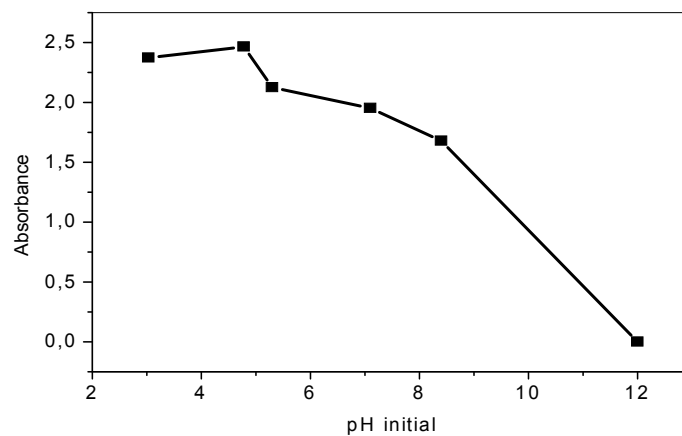


**Figure V.5:** Spectre visible d'une solution du vert malachite à 40 mg/ L

La figure V.5 montre que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde de 620 nm.

### V.2.3.Effet du pH sur l'absorbance du vert malachite 20 mg/L

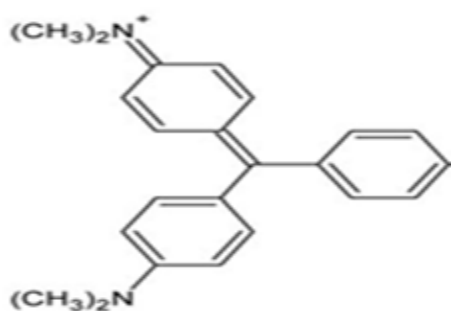
D'après une étude réalisée sur l'adsorption du vert malachite sur une montmorillonite [2], le pH initial de la solution du vert malachite n'a aucune influence sur la longueur d'onde maximale d'absorption. Nous avons suivi l'évolution de l'absorbance en fonction du pH pour voir l'influence de l'acidité et de la basicité du milieu sur la structure de vert malachite (Figure V.6)



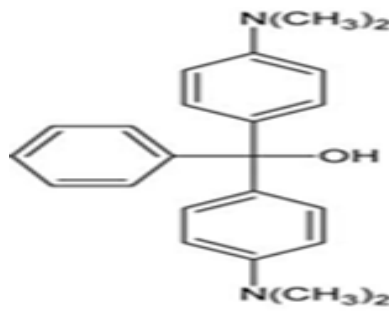
**Figure V.6:** Effet du pH sur l'absorbance du vert malachite à 40 mg/L et à  $\lambda_{\max} = 620$  nm



On remarque que l'absorbance diminue en fonction de l'augmentation du pH. En effet en milieu acide, la structure du colorant est affectée par la présence des ions  $H^+$ . L'intensité de la couleur diminue en fonction du milieu, cela est dû à la prédominance de la forme protonée du vert malachite en milieu acide (liaisons  $C=N^+(CH_3)_2$  de couleur jaune) qui passe à une autre forme déprotonée (carbinol incolore) à des pH plus élevés



Milieu acide : forme protonée

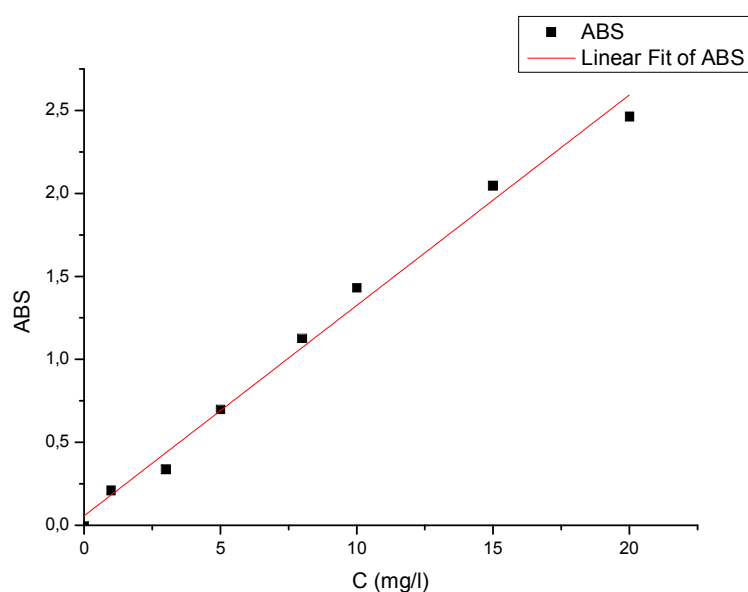


Milieu basique: forme carbinol (déprotonée)

**Figure V.7:** Structures du colorant vert malachite en milieu acide et en milieu basique

#### V.2.4.Vérification de la loi de Beer Lambert

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée. Dans ce but, nous avons mesuré les absorbances des échantillons de solutions de colorant à différentes concentrations, à la longueur d'onde maximale (620 nm).



**Figure V.8:** Courbe d'étalonnage de vert malachite à  $\lambda_{max}= 620$  nm

Les résultats obtenus montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée jusqu'à la concentration 20mg/L en colorant. La courbe d'étalonnage établie nous permet de calculer les coefficients d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \text{ avec un coefficient de régression } (R^2=0.989).$$

Nous avons trouvé un coefficient d'extinction molaire de  $\epsilon=4.78 \times 10^4 \text{ L. mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

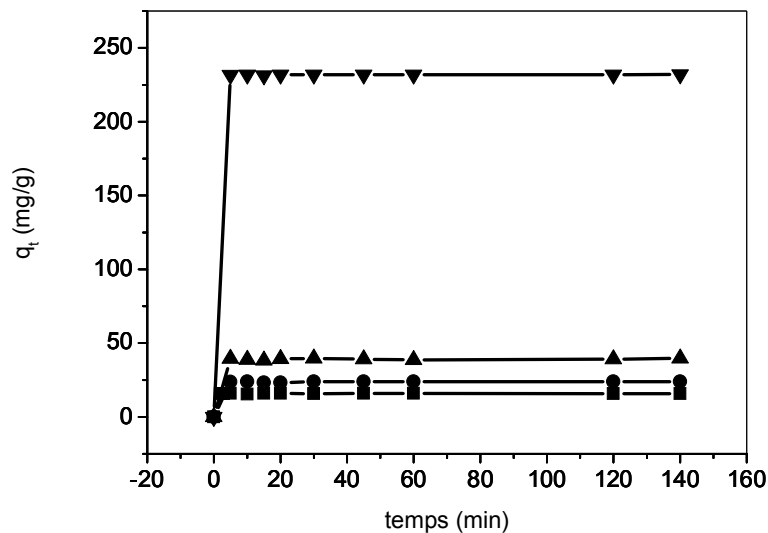
### V.3. Adsorption du colorant vert malachite

#### V.3.1. Cinétiques d'adsorption du colorant vert malachite

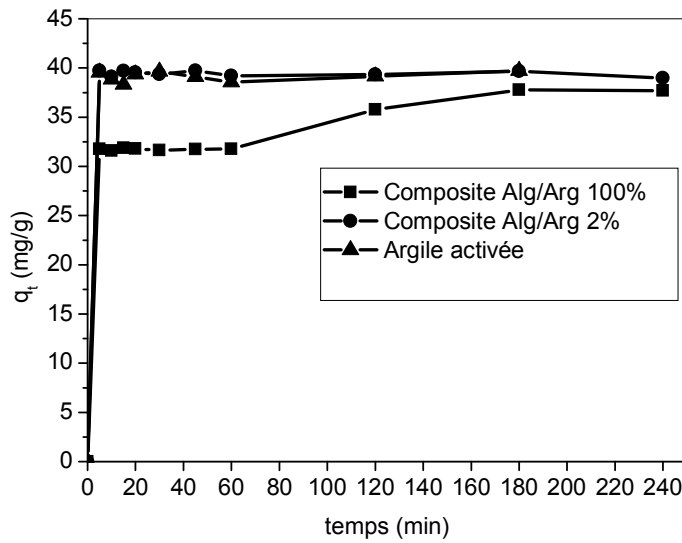
##### V.3.1.1. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact et la concentration initiale en vert malachite sur l'adsorption du vert malachite par l'argile activée (terre décolorante) sont montrés dans la figure V.9. La quantité adsorbée de vert malachite augmente en fonction du temps de contact et l'équilibre est atteint après 45 minutes. Le temps d'équilibre est indépendant de la concentration initiale en colorant. Cependant durant les dix premières minutes, le taux d'adsorption est plus important pour les concentrations les plus importantes en colorant.

Puisque la diffusion des molécules du vert malachite à travers la surface des différents supports dépend fortement de la concentration en colorant, son augmentation accélère la diffusion de la solution du vert malachite sur l'argile activée ou le composite. Ce phénomène est dû à la force d'entraînement des gradients de concentration [3]



**Figure V.9:** Effet du temps de contact sur l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée pour différentes concentrations en colorant ( ▲ : 600 mg/L ; ▼ : 100 mg/L ; ● : 60 mg/L ; ■ : 40 mg/L ) : m(adsorbant)=50 mg; V=20 mL; pH=4; T=24°C

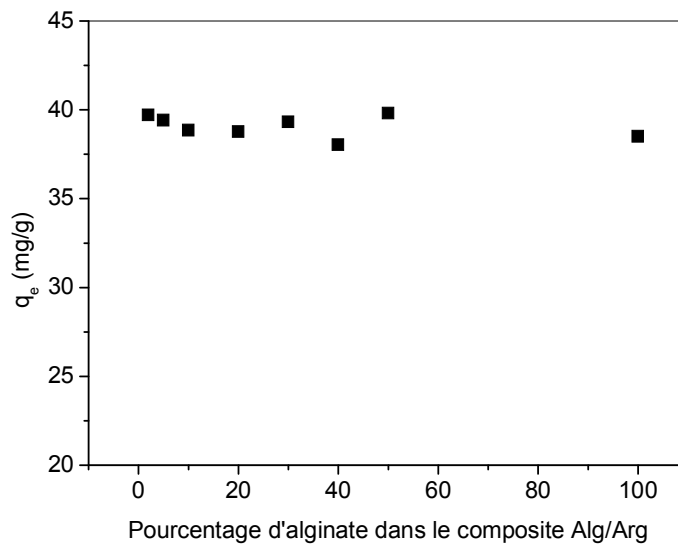


**Figure V.10:** Effet du temps de contact sur l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée (▲) et sur le composite alginate/argile (rapport 100% (■) et 2% (●)); pH=3.65;  $C_0=100$  mg/L;  $m$  (adsorbant)=50 mg ;  $V=20$  mL ;  $T=24^\circ\text{C}$

La figure V.10 représente l'effet du temps de contact sur l'adsorption du vert malachite sur les trois supports: argile activée, composites alginate/argile de rapports massiques de 2% et de 100%. On remarque qu'il y a une forte adsorption de colorant par les différents adsorbants dès les premières minutes de l'interaction. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 45 minutes et il est identique pour les deux adsorbants et 120 minutes pour le rapport 100%.

On remarque aussi que la quantité adsorbée diminue en augmentant le pourcentage de l'alginate dans le composite. Ceci phénomène est probablement dû à la saturation de la surface de l'argile en molécules d'alginate à partir d'un pourcentage de 2.

Pour étudier l'influence du rapport massique alginate/argile activée sur le taux d'adsorption, des méthodes physicochimiques plus performantes seront nécessaires. Nous avons essayé l'adsorption du vert malachite sur les différents composites préparés :



**Figure V.11:** Influence du rapport massique du composite (alginate/argile) sur la capacité d'adsorption du vert malachite ( $C_0=100$  mg/L; pH= 3.65;  $V=20$  mL;  $m(\text{adsorbant})=50$  mg ; temps (45 min);  $T=24^\circ\text{C}$ )

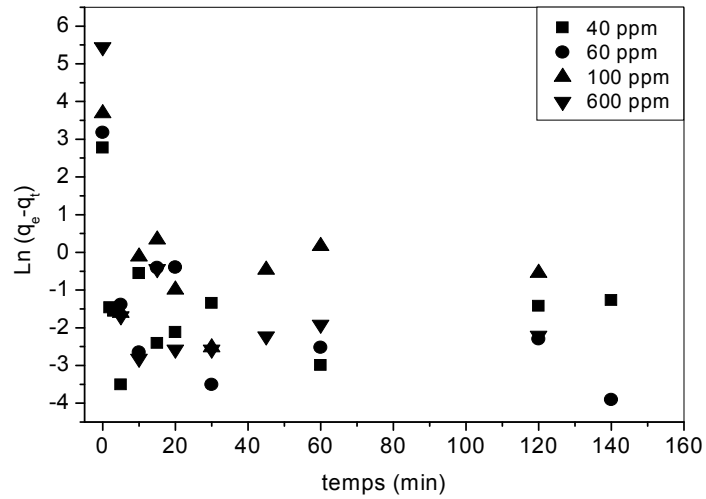
La figure V.11 montre l'effet du rapport alginate/argile sur le taux d'adsorption du colorant. On remarque que la quantité adsorbée ne dépend pas fortement de la quantité d'alginate utilisée dans l'élaboration des différents composites. Ce résultat nous a orienté sur le choix du composite alginate/argile 2% pour étudier l'adsorption du vert malachite.

### V.3.1.2 Détermination des constantes de vitesse

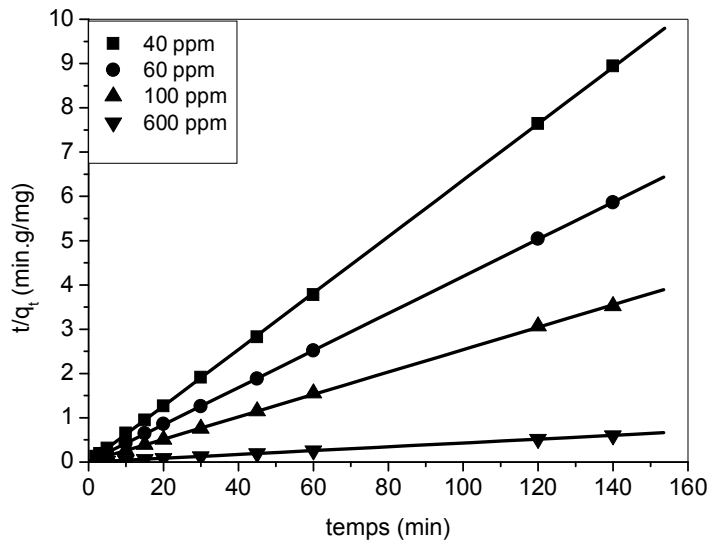
Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du modèle de premier ordre et du pseudo second ordre.

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants pour le modèle de premier et pseudo second ordre sont déterminées graphiquement en portant  $\ln(q_e - q_i)$  en fonction du temps pour la détermination de la constante de vitesse ( $K_1$ ) et  $t/q_t$  en fonction du temps pour la détermination de la deuxième constante de vitesse ( $K_2$ ).

Les figures V.12 à V.15 ainsi que les tableaux V.4 et V.5 présentent les valeurs des constantes de vitesse dans le cas de l'adsorption du colorant sur les différents adsorbants.



**Figure V.12:** Détermination des constantes de vitesse du modèle de premier ordre de l'adsorption du vert malachite à différentes concentration sur l'argile activée :  
 $m$  (adsorbant)=50 mg;  $V$ =20 mL;  $pH$ =4;  $T$ =24°C



**Figure V.13:** Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du vert malachite à différentes concentration sur l'argile activée :  
 $m$  (adsorbant)=50 mg;  $V$ =20 mL;  $pH$ =4;  $T$ =24°C

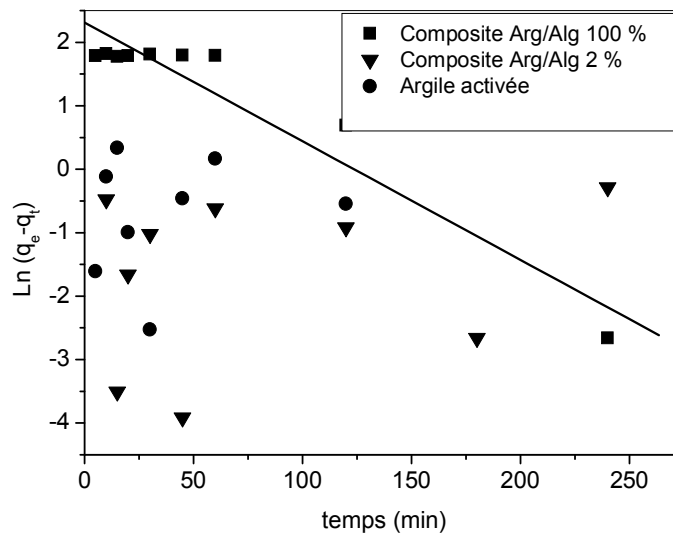
**Tableau V.4 :** Paramètres cinétiques de l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée

Concentration initiale (mg/L)	Pseudo second ordre			R <sup>2</sup>
	q <sub>e</sub> cal (mg/g)	q <sub>e</sub> exp (mg/g)	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> .g/mg)	
40	15,68	15.94	0.446	0,999
60	23,88	23.88	0,227	0,999
100	39,51	39.73	0,077	0.999
600	232.01	231.69	0.299	0.999

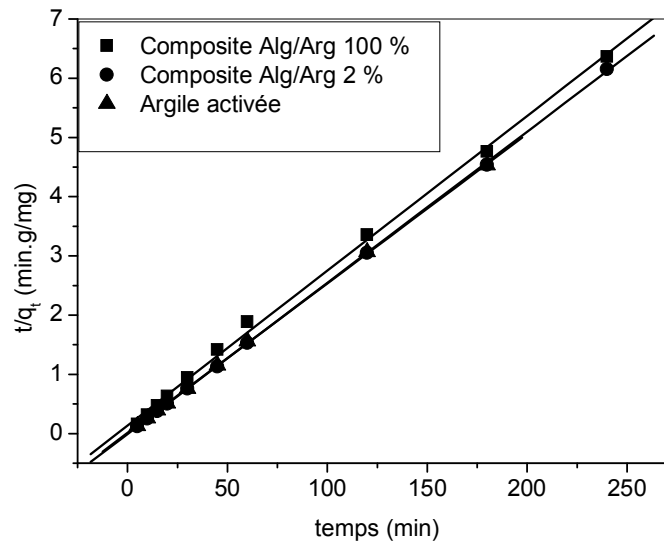
D'après la figure V.12, il est clair que l'équation de Lagergren du premier ordre n'est pas applicable dans le cas de l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée pour les quatre concentrations en colorant.

Par contre, et d'après la figure V.13, et les résultats mentionnés dans le tableau V.4; les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre.

D'après les données de régression linéaire des différents modèles et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité, et les valeurs des capacités d'adsorption calculées qui sont proches de celles expérimentales, il peut être conclu que les cinétiques d'adsorption du colorant sont mieux décrites par le modèle de pseudo deuxième ordre que celui du premier ordre.



**Figure V.14:** Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée et le composite alginate/argile (rapports 100% et 2%) ; pH=3.65; C<sub>0</sub>=100 mg/L; m (adsorbant)=50 mg; V=20 mL; T=24°C



**Figure V.15:** Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l’adsorption du vert malachite sur l’argile activée et le composite alginate/argile (rapports 100% et 2%); pH=3.65; C<sub>0</sub>=100 mg/L; m (adsorbant)=50 mg; V=20 mL; T=24°C

**Tableau V.5 :** Paramètres cinétiques de l’adsorption du vert malachite sur les composites alginate/argile activée (rapport 2 et 100%)

Adsorbants	Pseudo second ordre		
	q <sub>e cal</sub> (mg/g)	q <sub>e exp</sub>	R <sup>2</sup>
Composite alginate/argile 100%	38.27	37.70	0.997
Composite alginate/argile 2%	39.18	39.71	0.999
Argile activée	39,51	39.73	0,077

D’après les figures V.14- V.15, et les valeurs des coefficients de corrélation montrés sur le tableau V.5 , on remarque que le modèle de pseudo second ordre est plus adapté que le modèles de premier ordre. On peut dire que les cinétiques d’adsorption du colorant par les différents adsorbants :l’argile activée ,et les composites alginate/argile des rapports massiques 100% et 2% suivent le modèle du pseudo seconde ordre (Tableau V.6) .

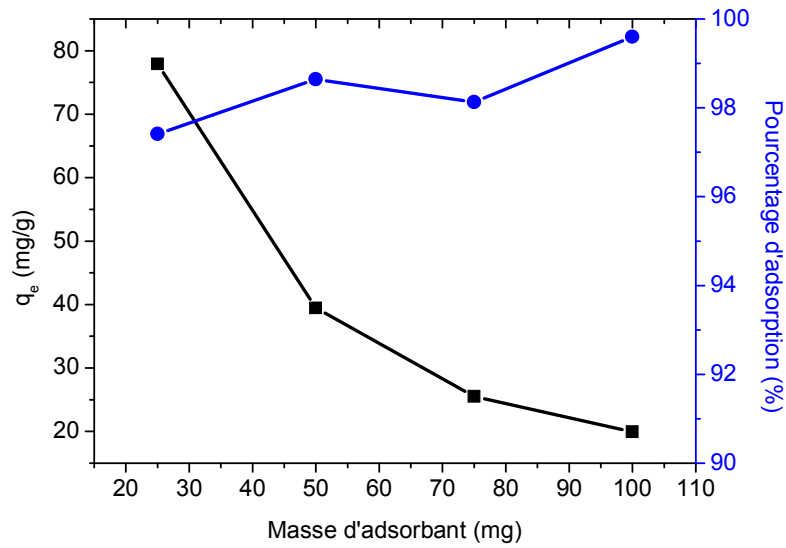
**Tableau V.6:** Les cinétiques d'adsorption du colorant par les différents adsorbants

Pseudo second ordre					
Adsorbants	C <sub>0</sub> mg/L	q <sub>e</sub> cal mg/g	q <sub>e</sub> exp mg/g	K <sub>2</sub> min <sup>-1</sup> .g/mg	R <sup>2</sup>
Argile activée	40	15.68	15.94	0.446	0.999
	60	23.88	23.88	0.227	0.999
	100	39.51	39.73	0.077	0.999
	600	232.01	231.69	0.299	0.999
Composite alginate/argile 100%	100	38.27	37.70	0.00498	0.997
Composite alginate/argile 2%	100	39.51	39.51	0.0994	0.999

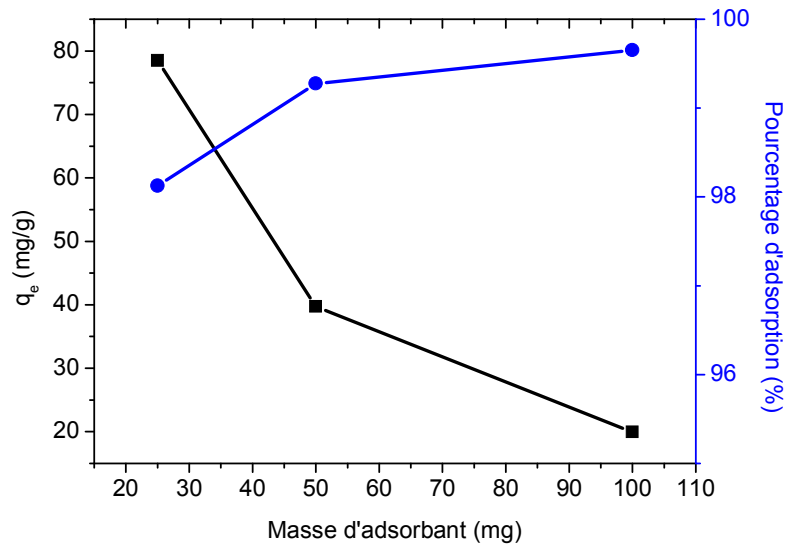
### V.3.2.Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption

Afin de fixer la masse d'argile activée et de composite (alginate/argile 2%) qui sera utilisée le long de cette étude, une série d'expériences a été mise au point en introduisant des quantités variables (entre 25mg et 100 mg ) dans un volume de 20 ml de solution aqueuse de colorant de concentration initiale de 100 mg/L. Le temps choisi pour ces expériences est de 45 minutes et l'adsorption est faite sous agitation constante. Les figures V.16 et V.17 présentent l'effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'adsorption et sur la quantité adsorbée.





**Figure V.16:** Effet de la masse d'argile activée sur l'adsorption  $C_0 = 100$  mg/L; pH = 3.65; temps=45min; V=20 ml et T=24°C



**Figure V.17:** Effet de la masse de composite alginate/argile sur l'adsorption,  $C_0 = 100$  mg/L ; pH = 3.65; t=45min; V=20 ml et T=24°C

La figure IV.16 présente l'effet de la masse d'argile activée sur le taux d'adsorption (P%). Le taux de fixation est calculé par la relation (2) mentionnée dans le chapitre III

---

Le taux d'adsorption du colorant vert malachite en fonction de la masse présente une moyenne avoisinant les 98% pour l'argile activée et les 99% pour le composite alginate/argile 2%. Notons que la quantité retenue d'adsorbat passe de 20 mg/g à 80 mg/g en utilisant que 25 mg d'argile activée ou le composite alginate/argile 2% au lieu de 100 mg, ce qui représente une augmentation importante de la quantité adsorbée.

Il est probable que le nombre de sites d'adsorption disponibles augmente en augmentant la dose d'adsorbant et, par conséquent, il en résulte une augmentation du pourcentage d'adsorption. En passant de 25 mg à 100 mg d'adsorbant, le pourcentage d'adsorption passe de 97.4% à 99.6% pour l'argile activée, et de 80% à 98% pour le composite alginate/argile 2% ce qui ne représente pas une augmentation notable. Une dose d'adsorbant au-delà de 50 mg n'a pas influencé les caractéristiques d'adsorption notamment.

### **V.3.3. Effet du pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption**

Le pH de la solution de colorant joue un rôle important dans le processus entier d'adsorption et en particulier sur la capacité d'adsorption, influençant non seulement la charge extérieure de l'adsorbant, le degré d'ionisation du matériel actuel dans la solution et la dissociation des groupes fonctionnels sur les emplacements actifs de l'adsorbant mais également la chimie de colorant de solution.

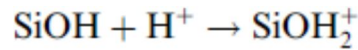
En particulier, le pH est connu pour affecter la stabilité structurale du vert malachite, et donc, son intensité de couleur. La molécule de vert malachite est sous forme protonée dans le milieu acide et deprotonée à des pH plus élevés. En conséquence, elle a la densité élevée de charges positives à des pH inférieurs [3]

La figure V.18 montre que la capacité d'adsorption n'est pas affectée par la variation du pH.

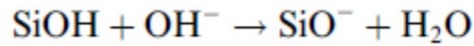
L'argile activée est composée de plusieurs oxydes de métaux qui créent des charges positives ou négatives en surface. Ces charges sont proportionnelles au pH. Le pH de charge nulle ( $pH_{ZPC}$ , zero point charge) est le paramètre déterminant qui contrôle la charge en surface. A un pH supérieur à 2.2 [4], la surface d'argile dispose d'une charge négative qui favorise fortement l'interaction électrostatique avec les molécules de colorant qui sont chargées positivement par la présence des azotes sous forme cationique en milieu acide.

Les liaisons Si-O et Al-O sont responsables de l'interaction avec les molécules de colorant.

A faible pH et dans le cas des Si-O, la réaction suivante est prépondérante :

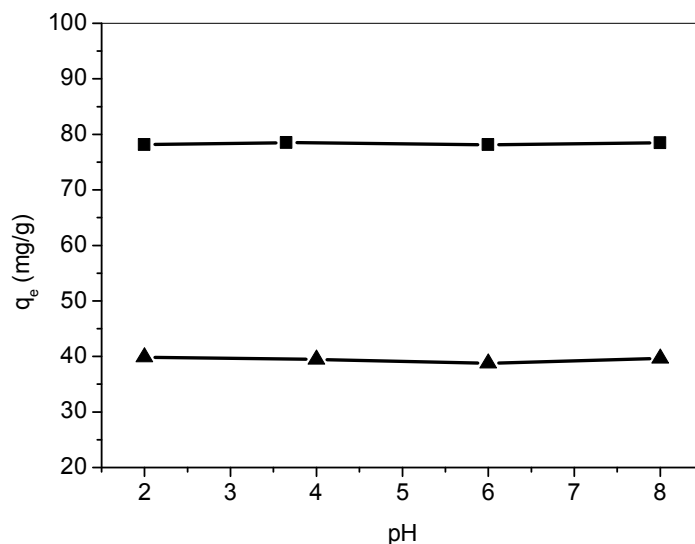


En faisant augmenter le pH, le Si-OH se transforme plutôt en ions  $\text{SiO}^-$ , selon la réaction suivante :



Dans le domaine étudié du pH du milieu, les avis des chercheurs sont contradictoires. Par exemple, Tahir et Rauf [4] ont montré que la capacité d'adsorption du vert malachite augmente avec le pH du milieu. D'un autre côté, les études de Bilgic [5] sont contradictoires. Ils ont prouvé que la capacité d'adsorption n'est que très faiblement influencée par l'augmentation du pH dans le domaine de 2 à 11.5. Dans notre étude, on partage l'avis de dernier.

Pour le composite, il est très probable que l'alginate ne joue pas un grand rôle dans l'adsorption puisque son pourcentage est très faible. La capacité d'adsorption n'est pas significativement affectée par la variation du pH du milieu. On peut conclure que c'est l'argile activée qui gère le mécanisme d'adsorption plutôt que l'alginate. On adopte alors les mêmes explications que pour l'argile activée seule



**Figure V.18 :** Effet de pH sur l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée (▲) ( $C_0=100\text{mg/L}$ ;  $\text{pH}=3.65$ ;  $m(\text{argile})=50\text{ mg}$ ;  $V=20\text{ml}$ ;  $T=24^\circ\text{C}$ ), et sur le composite alginate/argile 2% (■) ( $C_0=100\text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}=3.65$ ;  $m(\text{composite } 2\%)=25\text{mg}$ ;  $V=20\text{ mL}$ ;  $T=24^\circ\text{C}$ )

---

### V.3.4. Effet de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption

#### a) Isothermes d'adsorption

Les concentrations en colorant et de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration en colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations, elles étaient comprises entre 20 et 450mg/l (Figure V.19 et Figure V.20).

Les figures montrent que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface du support et le colorant dans la solution est élevé, et de ce fait un grand pourcentage de colorant peut être retenu par l'adsorbant. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant, qui est plus importante, ce qui provoque une saturation de support.

#### b) Modélisation suivant les modèles de Langmuir et de Freundlich

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Freundlich et de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre.

D'après la représentation graphique de chaque isotherme (figure V.21 et figure V.22) et les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est évident que le mécanisme d'adsorption du colorant est représenté par l'isotherme de Freundlich qui a le facteur de corrélation le plus élevé, par rapport à l'autre modèle. Donc et d'après la théorie de Freundlich, suppose que plusieurs sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies d'activation différentes.

D'après les figures V.23 et V.24, représentant les linéarisations suivant Langmuir et Freundlich de l'adsorption du vert malachite pas le composite alginate/argile 2%, il semble que le mécanisme d'adsorption du colorant est représenté par l'isotherme de Freundlich qui a le facteur le plus élevé par rapport à celui de Langmuir. Il est probable que les molécules d'alginate s'adsorbent aléatoirement à la surface de l'argile, ce qui constitue un adsorbant sur lequel se répartissent des sites d'adsorption de façon hétérogène.

Les valeurs de l'équation de Freundlich (n et k) données sur le tableau V.8 nous informent sur la qualité de l'adsorption. Les valeurs de n sont largement supérieures à k, ce qui annonce une adsorption très favorable du colorant sur les deux types d'adsorbant (argile activée et composite alginate/argile).

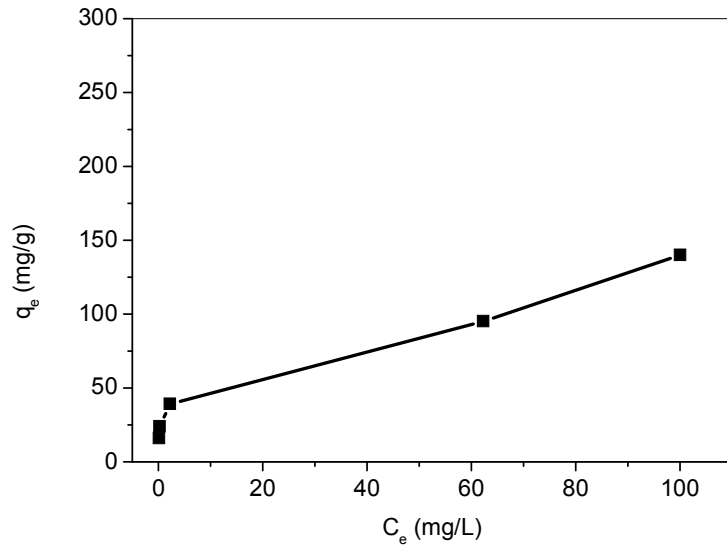
Le modèle de Langmuir nous a permis de calculer les capacités d'adsorption du colorant sur les deux types d'adsorbant. Elles sont de 130 mg/g et 312 mg/g pour l'argile activée et le composite alginate/argile 2%.

Ces taux d'adsorption sont très satisfaisants, puisque l'addition de l'alginate sur l'argile activée a amélioré nettement la capacité d'adsorption puisqu'elle passe de 130 mg/g à 312 mg/g.

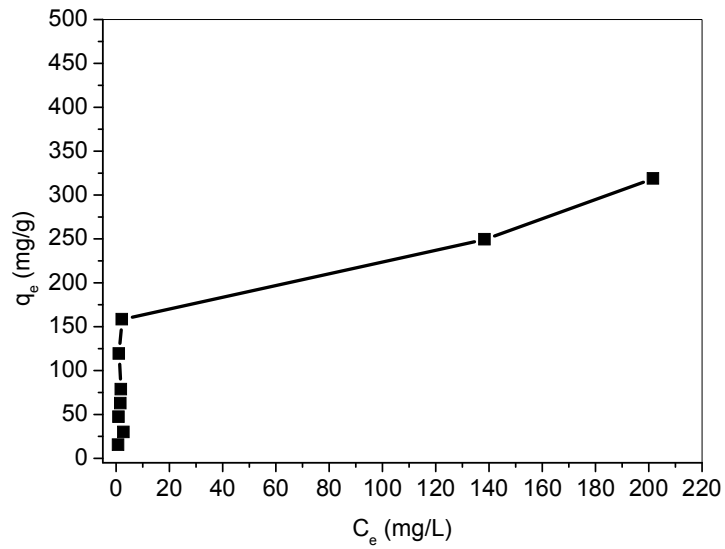
Ces capacités d'adsorption sont comparables à celles observées lors des études des interactions entre le vert malachite et les différents adsorbants.

**Tableau V.7:** Les capacités maximales d'adsorption en mg/g du vert malachite sur des différents adsorbants :

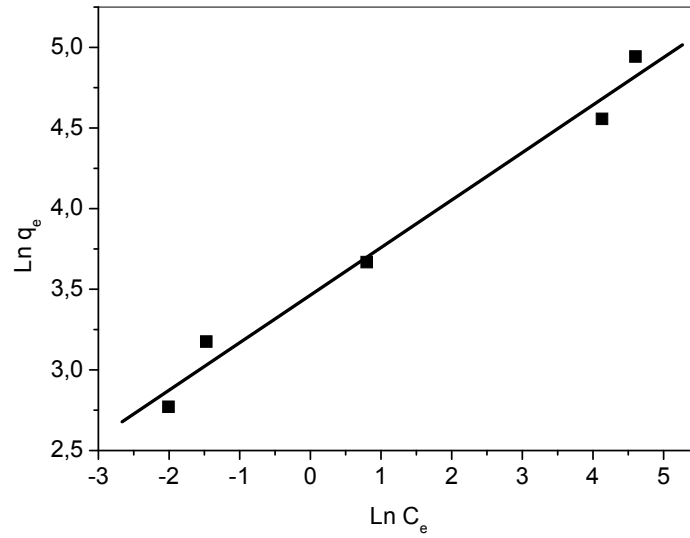
<b>Adsorbant</b>	$q_{\max}$ (mg/g)	Références
<b>bentonite</b>	178.6	[3]
<b>bentonite</b>	7.72	[4]
<b>Charbon actif</b>	509	[6]
<b>Argile activée</b>	130	Notre étude
<b>Composite alginate/argile 2%</b>	312	Notre étude



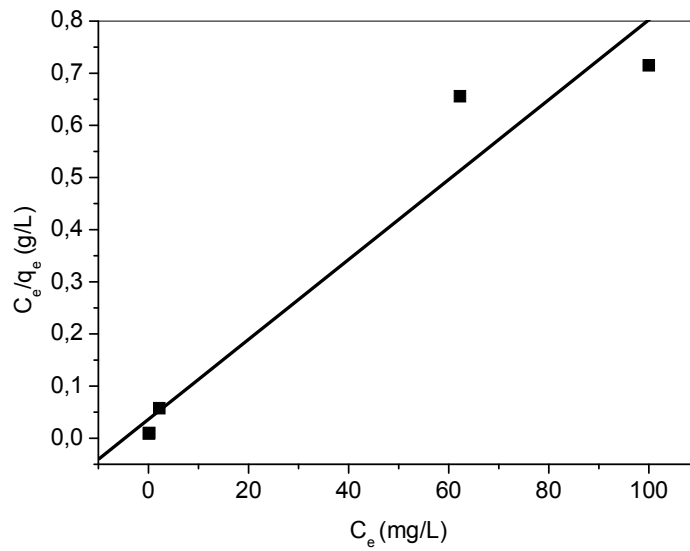
**Figure V.19:** Isotherme d'adsorption du vert malachite sur l'argile activée; pH=4 ; V=20 mL; m(argile)= 50 mg ; t=45 min ; T=24°C



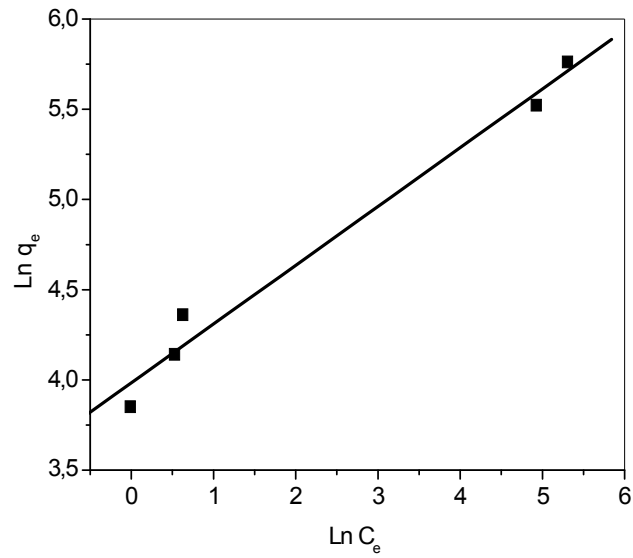
**Figure V.20:** Isotherme d'adsorption du vert malachite sur le composite alginate/argile 2% pH=4 ; V=20 mL; m(composite)= 50 mg ; t=45 min ; T=24°C



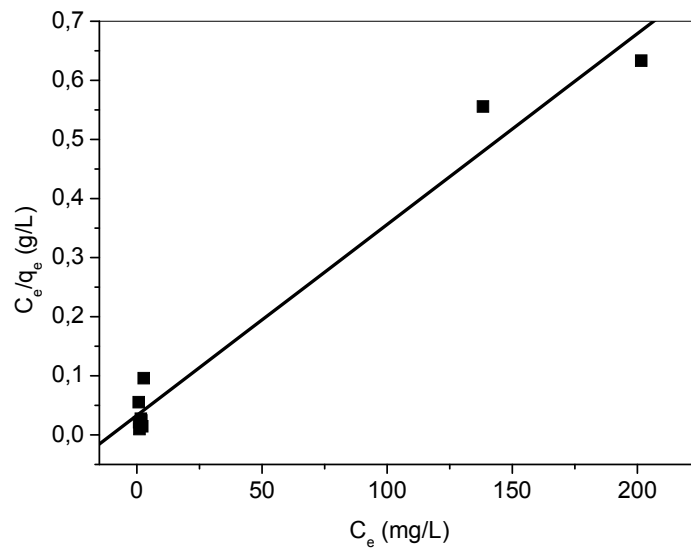
**Figure V.21:** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par l'argile activée selon Freundlich, pH=4 ; V=20 mL; m(argile)= 50 mg ; t=45 min ; T=24°C



**Figure V.22:** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par l'argile activée selon Langmuir, pH=4 ; V=20 mL; m(argile)= 50 mg ; t=45 min ; T=24°C



**Figure V.23:** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le composite alginate/argile 2% selon Freundlich; pH=4; V=20 mL; m(composite)= 50 mg; t=45 min ;T=24°C



**Figure V.24:** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le composite alginate/argile 2% selon Langmuir; pH=3.65 ; V=20 mL; m(composite)= 50 mg ; t=45 min ;T=24°C



**Tableau V.8:** Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du vert malachite sur les adsorbants argile activée et composite alginate/argile 2% : pH=4 ; V=20 mL; m (adsorbant)= 50 mg ; t=45 min ; T=24°C

Adsorbant	Coefficients de Freundlich			Coefficients de Langmuir		
	n	K		qm (mg/g)	b (l/mg)	r
Argile activée	3.39	31.92	0.990	129.87	0.212	0.971
Composite alginate/argile 2%	3.069	53.72	0.99	312.5	0.0966	0.986

### V.3.5. Effet de la température

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la température fait augmenter la diffusion des molécules d'adsorbant et provoque une meilleure capacité d'adsorption en fonction de la température.

L'effet de la température sur l'adsorption du vert malachite sur les différents adsorbants a été étudié dans la figure V.25. Quand la température de la solution augmente de 35 à 55°C, la capacité d'adsorption de vert malachite augmente de 78.58 mg/g à 79.38 mg/g pour l'argile activée et de 77.8 mg/g à 78.83 mg/g pour le composite alginate/argile 2%.

La variation de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et la variation de l'entropie ( $\Delta S$ ) ont été calculées en utilisant l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

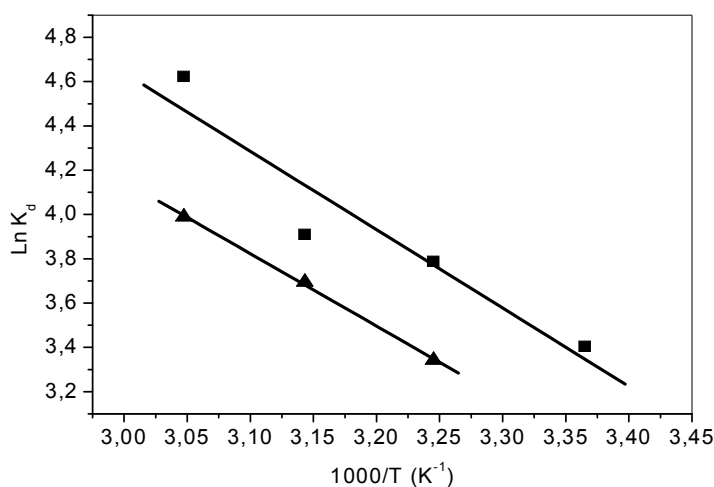
$$K_d = \frac{c_e}{q_e}$$

Où  $K_d$  est le coefficient de distribution.  $C_e$  et  $q_e$  sont respectivement la concentration à et la capacité d'adsorption à l'équilibre du vert malachite,  $T$  est la température en kelvin et  $R$  est la constante des gaz parfaits qui est égale à  $8.3143 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Les valeurs de  $\Delta H$  et de  $\Delta S$  sont calculées à partir de la pente et de l'intersection avec l'axe des ordonnées de la courbe  $\ln K_d$  en fonction de  $(1000/T)$  (Figure V.25).

On donne les valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption sur le tableau V.9.

Les valeurs positives de  $\Delta H$  montrent que l'adsorption du vert malachite sur les différents adsorbants est un processus endothermique. Les valeurs de  $\Delta G$  deviennent de plus en plus négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus est spontané. Les valeurs positives de  $\Delta S$ , montrent que l'adsorption du colorant se fait aléatoirement sur les sites actifs à l'interface solide/liquide.

La variation de l'énergie libre entre -20 et 0 KJ/mole implique une adsorption physique [7]. Nos valeurs indiquent alors qu'on a affaire à une physisorption qui implique plutôt des interactions électrostatiques que des liaisons chimiques.



**Figure V.25** Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée (■) et sur le composite alginate/argile 2% (▲)

$C_0=100$  mg/L ; m (adsorbant) =25 mg ; pH=3,65 ; V= 20 mL ; t= 45 min

**Tableau V.9:** Données thermodynamiques pour l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée et sur le composite alginate/argile 2% à pH= 3.65, temps d'agitation ( 45 min), (V solution, m adsorbant) ( 20 mL, 25 m g), concentration initiale en colorant 100 mg/L.

Adsorbant	- $\Delta G$ (kJ/mol)				$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K <sup>-1</sup> )
	297,15K	308,15K	318,15K	328,15K		
Argile activée	8,72	9,66	10,93	12,2	29,43	126,88
Composite Alg/Arg 2%	7,3	8,58	9,74	10,9	27,18	116,06

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

- [1]: Kamel Ismet Benabadji, Ali Mansri ,Chromium removal using poly(4-vinylpyridinium)-modified treated clay salts, *Desalination and Water Treatment* ,52 (2014) 5931–5941
- [2: ]Elaziouti A1\*, N. Laouedj2 and Bekka Ahmed1, ”Effect of pH Solution on the Optical Properties of Cationic Dyes in Dye/Maghnia Montmorillonite Suspensions”, *Chemical Engineering &Process Technology*, 2011, 2:4
- [3] Emrah Bulut<sup>a</sup>, Mahmut O’zacar<sup>a,\*</sup>, \_I. Ayhan S\_engil<sup>b</sup> ,“Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design” ,*Microporous and Mesoporous Materials* ,115 (2008) 234–246]
- [4]: S.S. Tahir, Naseem,” Rauf Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay” *Chemosphere* 63 (2006) 1842–1848
- [5] [C. Bilgic\_, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 33–38]
- [6] K.V.Kumar, *J.Hazard.Mater*, B 136 (2006) 197-202.
- [7 ] Y.Yu,Y.Y.Zhunang, Z.H. Wang,*J.Colloid Interf.Sci.*242 (2001) 288

# **INTRODUCTION GENERALE**

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION

Dans ce présent travail, nous avons étudié l'adsorption du colorant le vert malachite sur l'argile activée et sur le composite alginate/argile 2%.

Notre étude est réalisée en trois grandes parties: Etude par spectrophotométrie UV-visible et détermination de la nature du vert malachite, caractérisation de l'argile activée seule, préparation et caractérisation du composite (alginate/argile 2%) et enfin suivi des différents paramètres influençant la fixation du colorant sur nos adsorbants.

Au terme de cette investigation nous avons pu relever les constatations et conclusions suivantes :

En solution aqueuse, le vert malachite présente deux formes, une en milieu acide où il est sous forme cationique et la deuxième en milieu basique où la molécule de colorant présente une forme neutre.

Les composites alginate/argile avec différents rapports (2%, 10%, 30%, 50% et 100%) sont préparés par encapsulation de l'argile activée (la terre décolorante) et précipitation dans le chlorure de calcium.

Ces supports sont caractérisés par analyse infrarouge et sont appliqués à l'adsorption du vert malachite.

Le choix s'est porté sur le composite avec le rapport alginate/argile 2% pour les tests d'adsorption.

Selon l'analyse infrarouge, ce rapport représente la quantité maximale d'alginate qui peut s'adsorber a la surface de l'argile activée.

L'argile activée et le composite alginate/argile 2% ont été utilisés dans les tests d'adsorption du vert malachite.

L'influence sur l'adsorption de différents paramètres tels que l'effet de masse, l'effet du temps de contact, l'effet du pH et de la température a été étudié en détails.

Les paramètres ont été optimisés pour l'obtention de la meilleure capacité d'adsorption.

La cinétique d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants est très rapide. Un temps de 45 minutes est largement nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Les cinétiques d'adsorption sont mieux décrites par le modèle de pseudo deuxième ordre que celui du modèle de premier ordre.

Le pH du milieu n'a pas une influence notable sur le taux d'adsorption.

Seulement 25 mg d'argile activée ou de composite sont nécessaires pour adsorber plus que 98% de colorant.

L'effet de la concentration initiale a eu une influence positive sur la capacité d'adsorption du vert malachite sur les deux types d'adsorbants.

L'isotherme de Freundlich décrit correctement le processus d'adsorption pour les deux adsorbants.

Une forte capacité d'adsorption de 130 mg/g et de 312 mg/g est obtenue en utilisant l'argile activée et le composite alginate/argile 2% respectivement.

Les valeurs positives de  $\Delta H$  montrent que l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée et sur le composite alginate/argile activée 2% est un processus endothermique

Les valeurs de  $\Delta G$  deviennent de plus en plus négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus est spontané.

Ces valeurs qui sont comprises entre -20 et 0 kJ /mole nous orientent aussi sur le type d'adsorption qui peut être considérée de la physisorption.

Les valeurs positives de  $\Delta S$ , montrent que l'adsorption du colorant se fait aléatoirement sur les sites actifs à l'interface solide/liquide.

On peut dire que les résultats de notre étude, peuvent être qualifiés d'importants, encourageants et originaux, notamment qu'ils mettent l'accent sur l'utilisation de produits naturels biodégradables dans la préservation de l'environnement.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'essai de traitement d'effluents industriels réels par les mêmes matériaux utilisés.

## **ملخص**

يتم في هذه الدراسة بتحضير مركبات تتكون من الجينيات و الطين المعالج حددت بنيتها بإستعمال الأشعة الحمراء حيث تطرقنا أيضا على دراسة خصائص الإمتزاز لهذه المركبات . أثبتت النتائج المحصل عليها أن حبيبات هذه المركبات لها قدرة هائلة لإمتصاص الكاشف أخضر الملاكيث أظهرنا في هذه الدراسة ، أن النسب الكتلية الجينات/ الطين المعالج أنه له تأثير مباشر على كمية الإمتصاص ، زمن التوازن بالنسبة لهذا الكاشف مع المركب هو 45 دقيقة الذي ينطبق مع زمن التوازن بالنسبة للكاشف مع الطين المعالج لوحده. الدراسة الحركية لعملية الإمتزاز تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية بينما نموذج الامتزاز فإنه يطابق نموذج فراندليش في كلتا الحالتين ( الطين المعالج لوحده أو المركب). أظهرت دراسة تأثير الحرارة على كمية الإمتزاز أن التفاعل ماص للحرارة مع وجود عشوائيات الوسط ، كما بينت قيم الطاقة الحرة للتفاعل أن طبيعة الإمتزاز هي من نوع فيزيائي

## **Résumé**

Dans cette étude, des composites à base d'alginate et d'argile activée ou terre décolorante ont été préparés et caractérisés par spectrométrie infrarouge et leurs propriétés adsorbantes ont été étudiées. Les résultats de l'étude montrent que les billes qui combinent un gel d'alginate et une argile ont une grande capacité d'adsorption pour le vert malachite. L'influence des rapports massiques alginate/argile activée sur le taux d'adsorption du colorant a été étudiée et on a montré que la variation de la masse initiale d'alginate dans le composite n'a pas d'effet notable sur le taux d'adsorption. Le temps d'équilibre de l'adsorption du vert malachite sur l'argile activée et le composite alginate/argile activée est de 45 minutes. La cinétique d'adsorption du colorant suit le modèle de pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption est très bien décrite par le modèle de Freundlich pour l'argile activée et pour le composite alginate/argile activée. L'étude de l'effet de la température sur le taux d'adsorption indique que la réaction est endothermique avec un désordre du milieu. Les valeurs de l'énergie libre montrent que la nature de l'adsorption est de type physisorption.

## **Abstract**

In this study, different composites based on alginate and acid activated clay (bleaching earth) were prepared and characterized using FTIR spectrometry. Their adsorbent properties were tested. The results showed that the beads containing alginate gel and acid activated clay are potential adsorbents for malachite green.

The malachite green adsorption rate is not influenced by the variation of initially alginate weight in the composite.

Equilibrium time was reached after 45 minutes for both of acid activated clay and alginate/acid activated clay.

Kinetic data of adsorption of dye fits well to pseudo-second order kinetic model and isotherm seems to follow the Freundlich isotherms for acid activated clay and alginate/acid activated clay.

The thermodynamic data indicated that the adsorption of malachite green onto different adsorbents is an endothermic process. The numerical values of sorption free energy indicated physical adsorption.