

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*وزارة التعليم العالي و البحث العلمي*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة*  
Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière



*Mémoire de fin d'étude*  
*En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master** en chimie*  
*Spécialité : Chimie pharmaceutique*

**Thème :**

**Préparation des billes à base de montmorillonite  
et d'alginate. Application à l'adsorption du vert  
malachite.**

Devant le jury composé de :

- |                                |              |
|--------------------------------|--------------|
| - M <sup>me</sup> H. DOUBA     | Présidente   |
| - M <sup>me</sup> S. CHERIFI   | Examinatrice |
| - M <sup>me</sup> H. BOUKHATEM | Promotrice   |

Présenté par :

M<sup>elle</sup> SAIDANI Amira  
M<sup>elle</sup> DOUBA Amel

*Année universitaire : 2022/ 2023*



## *Dédicaces*

### *A mon cher père*

Qui n'a ménagé aucun effort pour me fournir tout ce dont j'avais besoin pour réaliser mon ambition et mon objectif dans la vie universitaire. Et j'espère continuer à te rendre fier de moi, je t'aime tellement.

### *À l'être le plus cher et le plus cher de ma vie, ma mère bien-aimée*

Vous avez été très efficace pour me guider vers le succès, me motiver à apprendre et à réaliser de grandes aspirations. Tu as été mon soutien numéro un, mon pilier de force et mon refuge de tous les instants.

### *A ma seule soeur*

Du fond du cœur, je vous dédie ce billet de fin d'études et vous dis à quel point je vous aime. Tu es la seule sœur et tu feras toujours partie intégrante de mon âme.

### *A mes chers frères*

Mes chers frères Abd El-Rraouf, Abd El-Wahab et Abd El-Nour, avec vous tous je me sens en sécurité et fort, je veux que vous sachiez que je suis fier de vous, vous êtes ma force et mon bonheur. Je vous aime tous

### *A ma grande-mère adorée*

Depuis l'enfance jusqu'à aujourd'hui, vous avez toujours été là pour m'encourager et me guider. Je demande à Dieu de vous procurer santé et bonheur tout au long de votre vie, de vous protéger et de prolonger votre vie.

### *A ma chère amie Amel*

Rappelez-vous avec moi tous les moments amusants et difficiles que nous avons passés ensemble. Tu étais là pour écouter mes joies et mes peines. Nous avons partagé des rires et des larmes ensemble, que notre amitié reste forte et durable à travers les années.

### *A mon cher oncle*

Je veux que vous sachiez que vous êtes l'une des personnes incroyables qui ont eu un impact dans ma vie. Et rappelez-vous toujours que vous faites partie intégrante de mon succès.





## *Dédicaces*

### *A ma mère*

qui a été ma source de soutien constant tout au long de ma vie. Elle a toujours été là pour m'écouter, me conseiller et m'encourager dans toutes mes entreprises. Sans elle, je n'aurais jamais pu atteindre mes objectifs.

### *A mon père*

qui a été un modèle pour moi en matière d'intégrité et de travail acharné. Grâce à lui, j'ai appris à ne jamais abandonner et à persévérer en toutes circonstances.

### *A mes frères*

Mouhamed et Habibe, qui ont été mes meilleurs amis depuis mon enfance. Leurs encouragements ont toujours été les bienvenus, et leurs conseils judicieux m'ont été d'une aide précieuse.

### *A mes sœurs*

Imane, Amina et Aya, qui ont toujours été présentes pour moi. Leur amour et leur gentillesse m'ont rassuré dans les moments difficiles et m'ont permis de garder l'espoir et la confiance.

### *A mon amie Amira*

qui a été un soutien indéfectible tout au long de mes années d'études. Sa sagesse et sa foi ont été une source d'inspiration pour moi.

### *A ma famille*

mes oncles, mes tantes, mes cousins et mes cousines, qui ont toujours été présents pour moi.

Cette mémoire est le fruit d'un travail passionné et acharné,  
mais elle doit également son existence à tous ceux qui,  
d'une manière ou d'une autre,  
ont contribué à sa réalisation.  
Merci à toutes et à tous.





## *Remerciements*



Nous tenons tout d'abord à remercier en premier lieu ALLAH le tout puissant de nous avoir aidé à réaliser ce travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à nos parents qui nous ont soutenu moralement et matériellement tout au long de notre vie. Que Dieu les bénisse de bonne santé et d'une longue vie.

Nous adressons nos remerciements spéciaux à notre promotrice, M<sup>me</sup> BOUKHATEM, pour tous les efforts qu'elle a déployés lors du développement de ce travail, son encouragement, ses précieux conseils et la confiance qu'elle nous a toujours témoigné. Nous sommes extrêmement reconnaissants envers elle.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à la présidente de jury M<sup>me</sup> DOUBA et à l'examinatrice M<sup>me</sup> CHERIFI d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous souhaitons remercier tous les enseignants du département des Sciences de la Matière. Nous présentons nos remerciements spéciaux à M<sup>me</sup> FIZIR pour son précieux aide dans ce travail.

Nous tenons également à remercier toutes les équipes du laboratoire de génie des procédés et du laboratoire d'analyse.

Nous exprimons notre sincère gratitude et notre appréciation à M<sup>me</sup> BENHAOUA, responsable du laboratoire d'analyse à l'Université Yahia Fares de Média pour son intérêt à notre travail.



Enfin, nous souhaitons également remercier toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin tout au long de la réalisation de ce travail.

Merci à tous.

## ملخص

في هذه الدراسة، تم تحضير وتطبيق كريات من الألجينات والمونتموريلونيت لامتزاز صبغة اخضر الملاكيت. تمت دراسة تأثير بعض العوامل مثل وقت الاتصال، كتلة الكريات، درجة حموضة الوسط، التركيز الأولي للصبغة ودرجة الحرارة. تشير النتائج إلى أن كريات الألجينات والمونتموريلونيت تظهر مردودات ازالة عالية والتي تقدر بحوالي 99%. حركة امتزاز الصبغة تتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية وازوتارم الامتزاز وصفت جيدا بنموذج فروندليش. بينت الدراسة الديناميكية الحرارية ان عملية الامتزاز تلقائية، فيزيائية، ماصة للحرارة ويسبب بعض الفوضى في الوسط.

**الكلمات المفتاحية :** الألجينات، المونتموريلونيت، اخضر الملاكيت، الامتزاز.

## Résumé :

Dans cette étude, des billes à base d'alginate et de montmorillonite ont été préparées et appliquées à l'adsorption du colorant vert malachite. L'influence de certains paramètres tels que le temps de contact, la masse des billes, le pH du milieu, la concentration initiale du colorant et la température ont été étudiés. Les résultats montrent que les billes alginate/montmorillonite présentent des rendements d'élimination élevés qui sont aux environ de 99%. La cinétique d'adsorption du colorant suit le modèle de pseudo-second ordre et les isothermes d'adsorption sont bien décrites par le modèle de Freundlich. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané, physique, endothermique et provoque un certain désordre du milieu.

**Mots clés :** Alginate, Montmorillonite, Vert malachite, Adsorption.

## Abstract:

In this study, beads based on alginate and montmorillonite were prepared and applied to the adsorption of malachite green dye. The influence of certain parameters such as contact time, beads mass, pH of the medium, dye initial concentration and temperature were studied. The results show that the alginate/montmorillonite beads have high removal efficiencies which are around 99%. The adsorption kinetics of the dye follow the pseudo-second-order model and the adsorption isotherms are well-described by the Freundlich model. The thermodynamic studies showed that the adsorption processus is spontaneous, physical, endothermic and causes some disorder in the medium.

**Keywords :** Alginate, Montmorillonite, Malachite green, Adsorption.

# Table des matières

---

Dédicaces

Remerciements

Résumé

**Introduction générale** .....1

## **Chapitre 1 : Pollution des eaux**

1.1. Introduction.....3

1.2. Pollution des eaux .....3

1.2.1. Définition de la pollution .....3

1.2.2. Sources de pollution de l'eau .....3

1.3. Généralités sur les colorants .....4

1.3.1. Définition .....4

1.3.2. Classification des colorants .....5

1.3.3. Utilisation du vert malachite .....9

1.3.4. Toxicité .....10

1.3.5. Impact environnementale des effluents de colorants textiles.....10

## **Chapitre 2 : Adsorption**

2.1. Introduction.....12

2.2. Définition de l'adsorption.....12

2.3. Types d'adsorption.....12

2.3.1. Adsorption physique .....13

2.3.2. Adsorption chimique.....13

2.4. Mécanisme et cinétique d'adsorption .....14

2.4.1. Mécanisme d'adsorption .....14

2.4.2. Cinétique d'adsorption.....15

2.5. Isothermes d'adsorption .....16

2.5.1. Types d'isothermes d'adsorption.....16

2.5.2. Modèles d'isothermes d'adsorption .....17

2.6. Facteurs influençant l'adsorption .....19

2.7. Thermodynamique de l'adsorption .....20

2.8. Applications de l'adsorption.....21

## **Chapitre 3 : Généralités sur montmorillonite, oxyde de nickel et alginate**

3.1. Montmorillonite .....22

3.1.1. Généralités.....22

## Table des matières

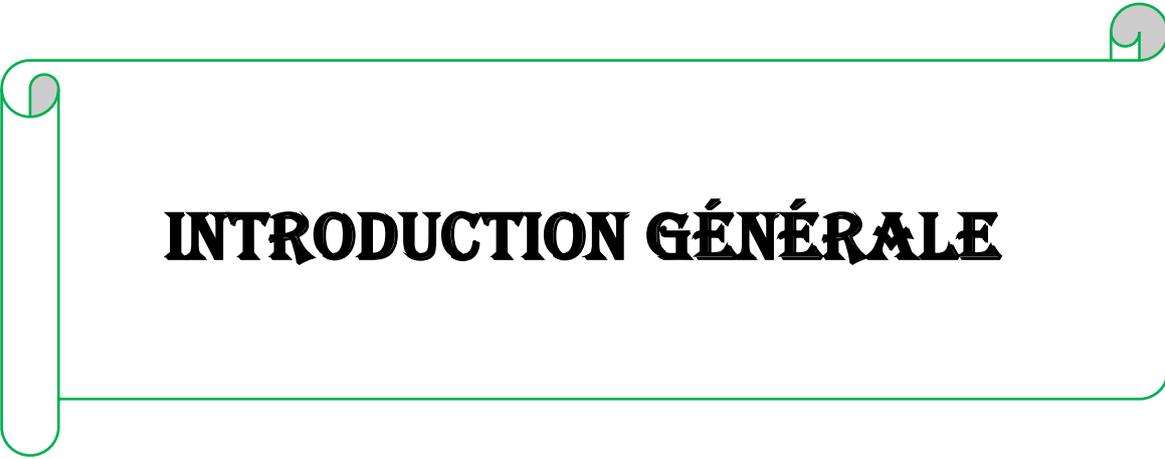
---

3.1.2. Structure de la montmorillonite.....	22
3.1.3. Formule chimique de la montmorillonite.....	22
3.1.4. Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	23
3.1.5. Limites d'utilisation de la montmorillonite en traitement de l'eau .....	24
3.2. Oxyde de nickel .....	24
3.2.1. Définition .....	24
3.2.2. Oxydation thermique du nickel .....	25
3.2.3. Propriétés de l'oxyde de nickel .....	25
3.3. Alginate de sodium.....	27
3.3.1. Définition .....	27
3.3.2. Structure de l'alginate .....	27
3.3.3. Sources de l'alginate .....	28
3.3.4. Gélification de l'alginate, modèle de la boîte à œufs .....	28
3.3.5. Propriétés des gels d'alginate .....	30
3.3.6. Propriétés spécifiques de l'alginate de sodium .....	31
3.3.7. Applications de l'alginate dans le domaine de traitement des eaux .....	31
<b>Chapitre 4 : Matériels et méthodes expérimentales</b>	
4.1. Introduction.....	32
4.2. Matériels et produits.....	32
4.2.1. Produits chimiques.....	32
4.2.2. Matériels utilisés.....	32
4.2.3. Spectrophotométrie UV – Visible .....	33
4.3. Préparation des billes.....	33
4.3.1. Préparation du matériau NiO-Mt.....	33
4.3.2. Préparation des billes Alg/NiO-Mt, Alg/Na-Mt et Alg.....	34
4.4. Caractérisation des billes .....	35
4.4.1. Infrarouge à transformée de fourier .....	35
4.4.2. Détermination du point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ).....	35
4.5. Tests d'adsorption .....	36
4.5.1. Vert malachite .....	36
4.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	37
4.5.3. Effet des paramètres influençant l'adsorption.....	37
4.5.3.1. Effet du temps de contact .....	37
4.5.3.2. Effet de masse des billes .....	38

## Table des matières

---

4.5.3.3. Effet du pH.....	38
4.5.3.4. Effet de la concentration initiale de colorant.....	38
4.5.3.5. Effet de la température .....	38
4.6. Régénération des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.....	39
<b>Chapitre 5 : Résultats et discussion</b>	
5.1. Introduction.....	40
5.2. Caractérisation des billes .....	40
5.2.1. Infrarouge à transformée de fourier .....	40
5.2.2. Point de charge nulle (pHpzc) .....	43
5.3. Courbe d'étalonnage.....	43
5.4. Effet de quelques paramètres influençant sur l'adsorption .....	44
5.4.1. Effet du temps de contact.....	44
5.4.2. Effet de masse des billes .....	45
5.4.3. Effet du pH.....	46
5.4.4. Effet de la concentration initiale de colorant .....	47
5.4.5. Effet de la température.....	47
5.5. Cinétique d'adsorption .....	48
5.6. Isothermes d'adsorption .....	51
5.7. Paramètres thermodynamiques .....	53
5.8. Régénération des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.....	54
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>56</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles et abréviations	



# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

La pollution de l'eau par les colorants est un problème environnemental majeur. Les colorants provenant de diverses sources industrielles, telles que l'industrie textile et les usines de teinture, peuvent être déversés dans les cours d'eau sans avoir été correctement traités. Ces colorants peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques et altèrent la qualité de l'eau. Les rejets industriels représentent un réel danger pour l'homme et son environnement.

Les normes strictes de chimie verte et de protection de l'environnement imposent désormais aux industriels de traiter leurs effluents afin de réduire leur impact sur l'environnement. Par conséquent, il devient nécessaire de mettre en œuvre des processus de dépollution efficaces pour lutter contre ce problème.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption. Parmi ces techniques, l'adsorption est la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant tels que : argiles, zéolites, alumines activées, charbon actif.

Les minéraux argileux naturels, en l'occurrence la montmorillonite, ont récemment fait l'objet d'une attention considérable comme matériaux alternatifs moins coûteux, non toxiques, abondants et possédant des propriétés multifonctionnelles.

Le problème qui se pose lorsque ces matériaux sont utilisés comme adsorbants est la difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymère permet de résoudre ce problème.

L'alginate est l'un des polymères les plus utilisés pour éliminer les polluants en solution aqueuse. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate 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 utilisés dans le traitement des eaux.

L'étude proposée porte sur la préparation des billes à partir de montmorillonite modifiée par l'oxyde de nickel et d'alginate, et l'évaluation des propriétés adsorbantes de ce matériau encapsulé. Une comparaison est effectuée avec des billes de montmorillonite sodique et d'alginate ou d'alginate seul. Cette évaluation est réalisée sur le vert malachite considéré comme une molécule modèle de colorant cationique. Notre étude est une

contribution encourageante à mieux comprendre un certain nombre de paramètres géant l'utilisation de matériaux naturels dans le traitement des eaux.

Notre mémoire se compose de deux parties distinctes.

La première partie consiste en une recherche approfondie de la littérature. Cette partie est divisée en trois chapitres importants qui nous permettent de développer des connaissances et de comprendre les principaux aspects de notre thème.

Au cours du premier chapitre, nous avons décrit les sources de pollution ainsi que les différents types de colorants utilisés dans l'industrie textile et leurs impacts sur l'environnement.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit en détail le phénomène d'adsorption, ses différents types et les mécanismes qui y sont associés. Nous avons également présenté les modèles utilisés pour décrire l'adsorption, ainsi que les principaux facteurs qui peuvent l'influencer.

Le troisième chapitre est consacré à une description de montmorillonite, d'oxyde de nickel et d'alginate, avec l'explication de leurs compositions et propriétés.

La deuxième partie consiste en une étude expérimentale. Cette partie est divisée en deux chapitres.

Le quatrième chapitre explique en détail la méthode de préparation des différents types de billes ainsi que les modes opératoires suivis pour les tests d'adsorption du vert malachite.

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Finalement, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus dans cette étude avec une proposition de quelques perspectives.



# **CHAPITRE 1 : POLLUTION DES EAUX**

## **1.1. Introduction**

L'eau est un élément précieux nécessaire à la vie. Cette ressource naturelle couvre les trois quarts de la terre et ne contient que 0,014 % d'eau douce. Ce sont les eaux de surface (rivières, lacs et étangs). De plus, inégalement répartie sur la surface de la terre, cette ressource présente à la fois des enjeux politiques, économiques et stratégiques. En effet, l'eau joue un rôle fondamental dans de nombreux domaines tels que l'eau potable, l'agriculture, l'industrie, la production d'électricité et l'utilisation domestique de l'eau.

Les déchets textiles contiennent des colorants qui constituent une menace sérieuse pour l'environnement s'ils sont rejetés dans la biosphère sans traitement préalable. Les dysfonctionnements et la corrosion des installations industrielles génèrent également d'autres pollutions (polluants métalliques, organométalliques et surtout organiques) qui ont des effets néfastes sur la faune et la flore aquatiques, ainsi que sur les populations humaines et animales qui consomment de l'eau non traitée. Par conséquent, l'élimination de ces substances nocives pour l'environnement est essentielle [1, 2].

## **1.2. Pollution des eaux**

### **1.2.1. Définition de la pollution**

La pollution est une modification néfaste de l'environnement naturel, qui modifie la distribution du flux d'énergie, le niveau de rayonnement, la constitution physico-chimique du milieu naturel et le niveau de richesse en espèces biologiques par des effets directs ou indirects, apparaissant ainsi en tout ou en partie [3].

### **1.2.2. Sources de pollution de l'eau**

L'eau dans la nature, a fortiori l'eau utilisée à des fins industrielles et domestiques, n'est jamais pure, car elle peut contenir des impuretés sous trois états : solide, liquide ou gazeux, et peut être caractérisée par leur taille dans le milieu aqueux. Les principales sources de pollution sont :

- ❖ Urbaine (activités ménagères ; égouts, eau de cuisine, etc.)
- ❖ Agricole (engrais, pesticides)
- ❖ Microbiologique
- ❖ Industrielle (agroalimentaire, chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage, etc.) [1,4].

**a. Source urbaine**

La source des eaux usées urbaines représente principalement les 3/4 des eaux usées générées par la population domestique. Ces eaux usées sont un mélange d'eau contenant des déchets humains, comme les eaux de toilette et d'assainissement (eaux grises). Les eaux usées municipales peuvent également contenir des eaux usées industrielles, mais généralement ces dernières doivent être prétraitées pour atteindre des caractéristiques comparables aux eaux usées domestiques avant traitement combiné [3].

**b. Source industrielle**

Si la pollution des ressources domestiques est relativement stable, les émissions industrielles sont au contraire très variables selon l'utilisation de l'eau dans les procédés industriels. Parmi les industries généralement considérées comme rejetant des déchets particulièrement polluants pour l'eau, il convient de citer en particulier l'industrie agro-alimentaire, les papeteries, la chimie, le traitement de surface, et surtout la sidérurgie qui régénère une pollution solide, liquide et atmosphérique [5].

**c. Source microbiologique**

La qualité microbienne de l'eau peut également être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Lorsque les canalisations ne sont pas correctement assainies, des accidents peuvent survenir, entraînant une mauvaise qualité microbiologique de l'eau, qui peut être un facteur de risque pour plusieurs maladies, notamment celles du système digestif [3].

**d. Source agricole**

L'agriculture est la principale cause de la propagation de la pollution des ressources en eau. Lorsque l'on considère la pollution d'origine agricole, il est nécessaire d'inclure la pollution liée aux cultures et au bétail. Les activités agricoles en particulier sont principalement concernées par l'approvisionnement en azote, en particulier ses dérivés nitrate et nitrite. La présence de ces derniers dans l'eau peut avoir des effets néfastes sur l'homme et son environnement [5].

**1.3. Généralités sur les colorants****1.3.1. Définition**

Les colorants sont généralement des composés organiques, naturels ou synthétiques, ayant la propriété de colorer de façon permanente le support sur lequel ils sont appliqués. Ils

se caractérisent par leur capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). Les colorants sont généralement constitués de chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques (tableau 1.1) [6].

**Tableau 1.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [6].**

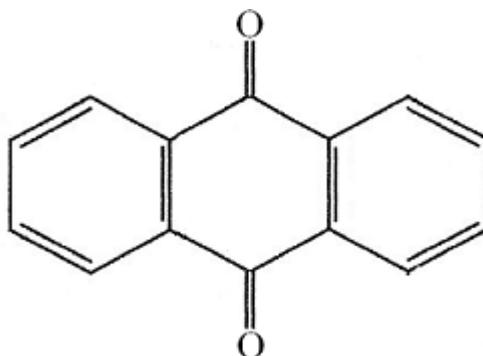
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### 1.3.2. Classification des colorants

#### 1.3.2.1. Classification chimique

##### ➤ Colorants anthraquinoniques

L'antraquinone est un dérivé de l'antracène. Il se produit naturellement dans certaines plantes. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone, qui présente un chromophore carbonyle (>C=O) sur le cycle quinone [7].



**Figure 1.1. Structure chimique d'un colorant anthraquinonique [8].**

### ➤ Colorants phtalocyanines

Ce type de colorant se caractérise par une structure complexe avec un atome métallique central. Ils sont obtenus par réaction de dicyanobenzènes en présence d'halogénures métalliques. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres [8].

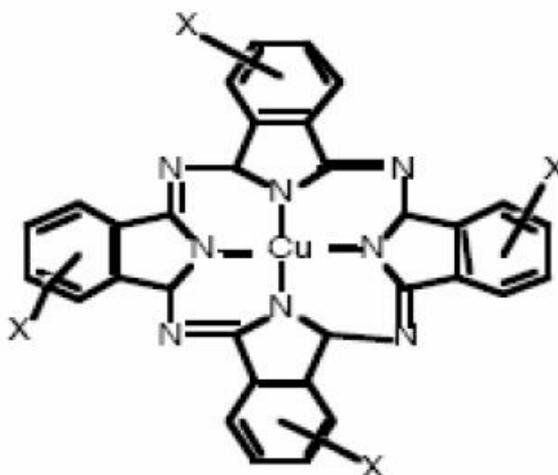


Figure 1.2. Structure chimique du phtalocyanine de cuivre [7].

### ➤ Colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle pyrane flanqué de deux cycles benzéniques. Ces colorants sont fortement fluorescents [7].

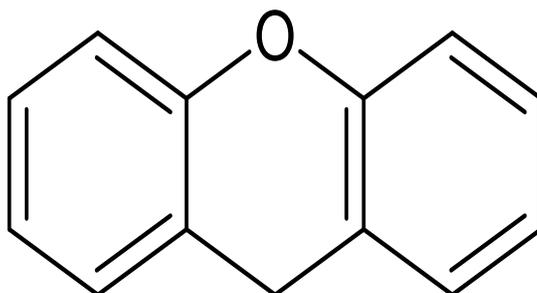


Figure 1.3. Structure chimique d'un colorant xanthènes [8].

### ➤ Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés ont une structure simple caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho du donneur d'électrons. Ces composés nitrés sont à la base des colorants dispersés anioniques ou des pigments dont les couleurs se limitent aux jaunes et aux bruns. Ces colorants sont moins courants et de peu d'intérêt industriel [8].

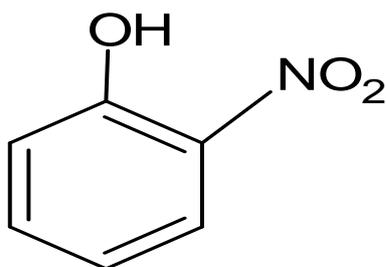


Figure 1.4. Structure chimique d'un colorant nitro [7].

### ➤ Colorants indigoïdes

La teinture indigo tire son nom de l'indigo. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés de l'indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des couleurs allant de l'orange au turquoise [7].

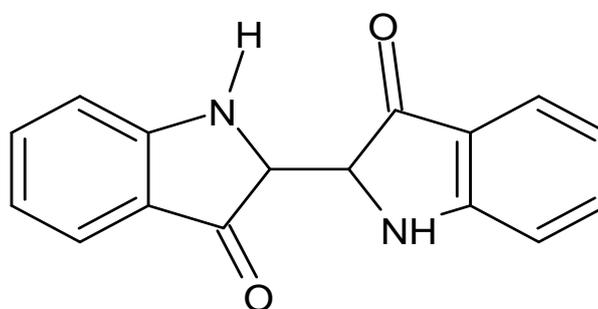


Figure 1.5. Structure chimique d'un colorant indigoïde [8].

### 1.3.2.2. Classification tinctoriale

Le classement par domaine d'application intéresse les teinturiers. Il est ainsi renseigné sur la solubilité du colorant, son affinité pour les différentes fibres et la nature de la fixation.

### ➤ Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des chromophores principalement des familles azoïques et anthraquinoniques. Leur structure implique la formation de liaisons covalentes entre le substrat et la substance colorante. Les colorants réactifs sont facilement solubles dans l'eau et sont utilisés pour teindre le coton, la laine et le polyamide [4].

### ➤ Colorants directs

Ces colorants sont capables de former des charges positives ou négatives qui sont électrostatiquement attirées par la charge de la fibre. Ils ont une grande affinité pour les fibres

de cellulose. Ils peuvent être appliqués sur le substrat en une seule étape sans utiliser de réactifs agressifs [4].

➤ **Colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau en raison de leurs groupements sulfonate ou carboxylate, ainsi nommés car ils teignent les fibres animales (laine et soie) et certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) dans un bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de la formation de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [9].

➤ **Colorants basiques ou cationiques**

Sont des sels d'amines organiques qui ont une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se forment entre les sites cationiques du colorant et les sites anioniques des fibres. Ayant disparu lors de la teinture de la laine et de la soie, ces teintures ont été relancées avec l'avènement des fibres acryliques, qui permettent des teintes très vives et durables [9].

➤ **Colorants de cuve**

Ces colorants sont insolubles dans l'eau et sont appliqués sur la fibre après avoir été convertis en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par une réoxydation in situ du colorant sous sa forme initialement insoluble. Reconnus pour leur bonne résistance aux agents dégradants (lavage, soleil). Les colorants de cuve sont largement utilisés pour le coton, le lin, la rayonne et d'autres fibres cellulosiques, telle que l'indigo pour teindre les jeans ou le denim [10].

➤ **Colorants développés ou azoïques**

Sont insolubles, également connus sous le nom de colorant naphthol et se forment directement sur les fibres. Dans la première étape, le support en tissu est imprégné de naphthol ou d'une solution d'agent de couplage. Les précurseurs des molécules sont suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traitées avec une solution de sel de diazonium pour produire immédiatement le colorant azoïque par une réaction de couplage. Étant donné que les composés phénoliques sont dissous dans des solutions alcalines, ces colorants n'ont été utilisés que sur des fibres de cellulose, bien que d'autres fibres puissent être teintées avec des procédés modifiés [10].

### ➤ Colorants à mordants

Ces colorants comprennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir efficacement avec des sels métalliques tels que l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le Nickel et le fer, produisant divers complexes colorés avec le textile. Il existe deux types distincts : Les colorants qui comprennent des éléments métalliques dans leur structure moléculaire sont appelés colorants à complexe métallifère type 1:1. L'utilisation d'acide sulfurique est nécessaire pour leur application [10].

La deuxième génération de colorants acides traités avec des métaux de mordantage comme le chrome, connus sous le nom de colorants à complexe métallifère type 1:2, pour produire un colorant plus solide sur les fibres que les colorants acides courants. Ils sont appliqués dans un milieu légèrement acide avec un pH de 4,5 à 5 [9,10].

### ➤ Colorants dispersés

En raison de leur solubilité limitée dans l'eau, ces colorants sont utilisés d'une fine poudre dispersée dans les bains de teinture. À des températures élevées, ils sont capables de se diffuser dans les fibres synthétiques et d'y adhérer par la suite.

### 1.3.3. Utilisation du vert malachite

Le vert malachite (VM) trouve de nombreuses applications comme :

- ✓ La teinture de divers matériaux tels que le coton, la soie, le papier, le cuir, la laine et le jute. Il est également utilisé dans la production de peintures, d'encre d'imprimerie et de distilleries.
- ✓ Dans l'aquaculture et la pêche, il est courant d'utiliser un fongicide et un ectoparasiticide pour soigner les infections bactériennes qui affligent les poissons et leurs œufs. Cette solution est également utilisée pour prolonger la durée de vie des poissons qui ont subi des dommages, en traitant les moisissures aquatiques susceptibles de se développer sur leur corps.
- ✓ Un antiseptique destiné uniquement à un usage externe sur plaies et ulcères.
- ✓ Un additif utilisé dans les aliments.
- ✓ Solution antibactérienne à usage médical.
- ✓ Un indicateur de pH basé sur la teinte dans le domaine de la chimie [11, 12].

### **1.3.4. Toxicité**

Le colorant VM est une substance dangereuse qui constitue une menace pour les humains et la vie aquatique en raison de ses propriétés tératogènes, cancérigènes et mutagènes. L'exposition à cette substance peut entraîner une irritation cutanée, des lésions oculaires permanentes et des dommages aux organes vitaux tels que le foie, le cerveau et les reins. Il peut également avoir un effet négatif sur l'apport alimentaire, la croissance et le taux de fertilité. L'ingestion ou l'inhalation de colorant VM peut provoquer une irritation des voies respiratoires et gastro-intestinales, ce qui peut être nocif.

L'utilisation du colorant VM en aquaculture a été associée à des conséquences néfastes pour plusieurs organes, notamment le foie, les branchies, les reins, l'intestin, les gonades et les cellules gonadotrophes hypophysaires.

En 2002, le ministère chinois de l'aquaculture a interdit l'utilisation du colorant VM comme matière première pour divers aliments des animaux. L'utilisation de colorants VM en aquaculture a également été interdite dans l'Union européenne, aux États-Unis et au Canada. De plus, le comité de la sécurité alimentaire et de l'hygiène de l'environnement de Hong Kong a interdit l'utilisation de colorant VM dans tous les produits alimentaires, en particulier les produits de la pêche [13, 14].

### **1.3.5. Impact environnementale des effluents de colorants textiles**

#### **1.3.5.1. Dangers évidents**

##### **a. Eutrophisation**

Différents ions peuvent être émis dans le milieu naturel, comme les phosphates utilisés comme détergents lors de la finition, ou les nitrates libérés par l'action des micro-organismes sur les colorants. L'introduction d'une trop grande quantité de ces ions minéraux peut être toxique pour la vie des poissons et altérer la production en eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à un appauvrissement en oxygène en inhibant la photosynthèse dans les parties les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [10].

##### **b. Sous-oxygénation**

Lorsque de grandes quantités de matière organique pénètrent dans l'environnement par des rejets occasionnels, les processus de régulation naturels ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [6].

### **c. Couleur, turbidité et odeur**

L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau peut entraîner un mauvais goût, la croissance bactérienne, des odeurs pestilentielles et des couleurs inhabituelles [6].

#### **1.3.5.2. Dangers à long terme**

##### **a. Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés qui ne peuvent pas être purifiés par biodégradation naturelle. Cette persistance est étroitement liée à leur réactivité chimique :

- les composés insaturés sont moins persistants que les composés saturés,
- Les alcanes ne sont pas aussi durables que les aromatiques,
- la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupes alkyles [15].

##### **b. Bioaccumulation**

Si l'organisme ne dispose pas d'un mécanisme spécifique pour empêcher la résorption de la substance colorée ou pour l'éliminer une fois absorbée, la substance s'accumulera. Les espèces plus haut dans la chaîne alimentaire, y compris l'homme, sont exposées à des teneurs en substances toxiques allant jusqu'à 100 000 fois la concentration initiale dans l'eau [6].

##### **c. Cancer**

Bien que la plupart des colorants ne soient pas directement toxiques, une grande partie de leurs métabolites le sont. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après la dégradation de la molécule initiale en sous-produits oxydatifs [16].

##### **d. Sous-produits de chloration (SPC)**

Lorsque le chlore est utilisé pour éradiquer des micro-organismes dangereux, il crée des trihalométhanes (THM) lorsqu'il interagit avec des substances organiques. Ces THM peuvent atteindre des concentrations de plusieurs centaines de milligrammes par litre (mg/L). Malheureusement, ces sous-produits de chloration (SPC) sont connus pour causer des cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [10].



## **CHAPITRE 2 : ADSORPTION**

## 2.1. Introduction

Malgré les progrès récents dans le traitement des eaux usées et l'émergence de nouvelles technologies dans ce domaine, l'adsorption reste une méthode fiable pour éliminer les substances toxiques des eaux en raison de sa facilité d'utilisation. Les performances de l'adsorption dépendent de nombreux facteurs tels que la nature de l'adsorbant et l'adsorbat, la température et le pH.

## 2.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide adhèrent aux surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intensifs.

L'entité chimique qui est adsorbée est généralement appelée "adsorbat", et le solide sur lequel l'adsorbat est adsorbé est appelé "adsorbant". L'adsorption de substances à la surface d'un corps solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales du corps solide. La désorption est la transformation inverse de l'adsorption, à la suite de laquelle des molécules ou des atomes adsorbés sont détachés du substrat [17].

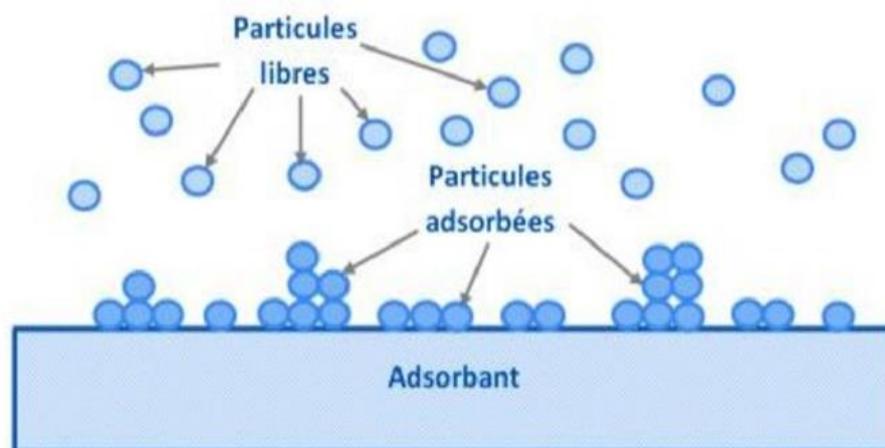


Figure 2.1. Représentation particulière de l'adsorption [17].

## 2.3. Types d'adsorption

L'adsorption des polluants sur des substrats poreux se produit selon deux modes : physique (physisorption) et chimique (chimisorption).

### 2.3.1. Adsorption physique

La physisorption ou adsorption de van der Waals est un phénomène réversible causé par des forces d'attraction intermoléculaires entre les molécules de la substance adsorbée et la surface d'un solide. Ce phénomène est régi par une diffusion moléculaire qui atteint rapidement l'équilibre (de la seconde à la minute), mais dans le cas des adsorbants microporeux il peut persister longtemps du fait de la diffusion ralentie de l'adsorbat à travers sa structure proche du diamètre des particules d'adsorbant. La physisorption est un phénomène non spécifique qui conduit à la formation de plusieurs couches, la première couche étant le résultat de l'interaction adsorbat/adsorbant et les couches suivantes liées à l'interaction adsorbat/adsorbat [18].

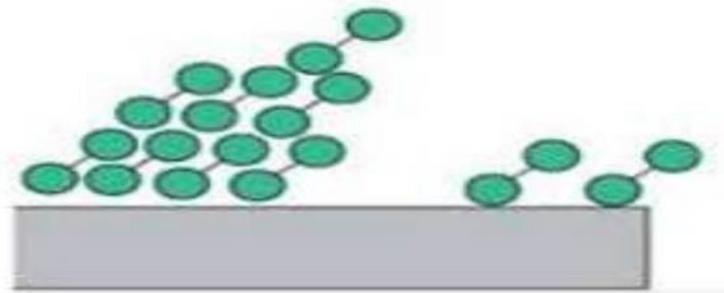


Figure 2.2. Schéma d'adsorption physique [19].

### 2.3.2. Adsorption chimique

La chimisorption est causée par les forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons ; ainsi, il y a rupture et création de liaisons chimiques covalentes en surface entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, avec des énergies d'adsorption supérieures à 80 kJ/mol. Ces interactions sont spécifiques et difficiles à inverser, avec des vitesses d'adsorption lentes et une désorption difficile [20].

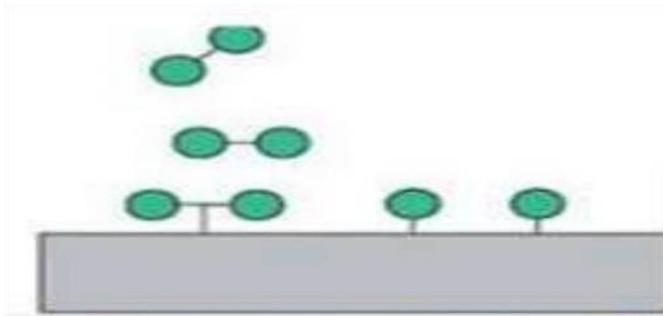


Figure 2.3. Schéma d'adsorption chimique [19].

## 2.4. Mécanisme et cinétique d'adsorption

La rétention des polluants par les surfaces des solides correspond généralement à trois phénomènes possibles :

- L'adsorption, qui correspond à la fixation des polluants à l'intérieur de la matrice solide.
- La précipitation, qui correspond à la formation d'une nouvelle phase solide due à l'interaction entre les deux phases solide et liquide.
- L'adsorption, qui correspond à la fixation de molécules polluantes sur la surface du solide [21].

### 2.4.1. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est un phénomène complexe qui se produit à l'interface de deux phases. Il implique l'accumulation de molécules sur une surface. Cette accumulation est due aux forces d'attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Le type de liaison connu sous le nom de forces de Van der Waals est caractérisé par des forces attractives qui résultent d'interactions dipolaires entre le solvant (l'eau) et le soluté. Ces interactions sont le résultat des mouvements d'électrons qui changent d'orbitales atomiques et sont de nature électrostatique. Ces interactions ont généralement une faible énergie de liaison, comprise entre 4 et 8 kJ/mol. Ces forces sont principalement responsables de l'adsorption physique des polluants organiques.

Les forces de Coulomb sont les forces électrostatiques qui se produisent entre des surfaces chargées et des espèces de charges opposées. Une charge de surface peut se produire en raison de la protonation ou de la déprotonation de groupements fonctionnels de surface ou d'une substitution isomorphe, qui peut être influencée par le pH. Ces forces apparaissent principalement dans le cas de l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organiques ionisées.

Les liaisons hydrogène sont un type de liaison électrostatique qui se produit entre des atomes qui possèdent une ou plusieurs paires d'électrons libres (généralement de l'oxygène, de l'azote ou du soufre) et un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (comme N ou O). Ces liaisons peuvent se manifester soit par les groupements chimiques de l'adsorbant, soit indirectement par les molécules d'eau qui existent à la surface de l'adsorbant.

Les interactions hydrophobes concernent les molécules apolaires. Le mécanisme d'adsorption par ce type d'interaction n'est pas encore entièrement compris. Certains chercheurs suggèrent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes sur la

surface sans aucune compétition des molécules d'eau. D'autres pensent qu'il s'agit d'une partition simple. Quoi qu'il

En soit, les substances apolaires ont tendance à passer des phases aqueuses aux sites hydrophobes présents sur les surfaces des adsorbants [21, 22].

## 2.4.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut déterminer le temps nécessaire pour que l'équilibre entre le soluté et l'adsorbant soit atteint. Il donne également une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et préciser la nature des interactions à l'interface solide-liquide [21].

### 2.4.2.1. Cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est généralement représenté par l'équation de Lagergren, qui peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Après intégration et application des conditions aux limites ( $t = 0, q_t = 0$ ) ou ( $t = t, q = q_t$ ), l'équation devient :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Avec :

$K_1$  : constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$t$  : temps de contact (min).

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  : quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g) [23].

### 2.4.2.2. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est décrit par l'équation empirique suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Après intégration entre  $t = 0$  et  $t$ , d'une part, et  $q_t = 0$  et  $q_t$  on obtient la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} t + \frac{1}{q_e} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Avec :

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g).

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$K_2$  : constante de vitesse de pseudo second ordre (g/mg.min) [24].

### 2.4.2.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Pour mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion impliqué dans le phénomène d'adsorption, le modèle de diffusion intraparticulaire ou modèle de Weber et Morris a été étudié. Elle est représentée par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int}t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Avec :

$K_{int}$  : constante de la diffusion intraparticulaire de Weber (mg/g min<sup>1/2</sup>).

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g).

$C$  : épaisseur de la couche limite (mg/g).

$t$  : temps de contact (min) [25].

## 2.5. Isothermes d'adsorption

### 2.5.1. Types d'isothermes d'adsorption

Comme leur nom l'indique, les isothermes n'ont de sens qu'à température constante. Ce ne sont pas des modèles dynamiques car ils ne dépendent pas du temps.

Les isothermes déterminent la capacité d'un solide à adsorber un soluté donné. Ce sont des courbes de quantité de soluté adsorbé par unité de masse de solide ( $q_e$ ) et de concentration de soluté restant en solution ( $C_e$ ).

Giles et al. (1974) ont classé les isothermes d'adsorption en quatre grandes classes : C, S, L et H, pour différents solutés à solubilité limitée (Fig. 2.4) [26].

#### ➤ Type C (partition Constante)

La linéarité de cette classe d'isothermes découle de la division cohérente entre le substrat et la solution. Les sites sont générés au cours du processus d'adsorption, cela suggère que les isothermes sont atteintes lorsque les molécules solubles ont la capacité de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'étaient auparavant pas ouverts par le solvant [27].

#### ➤ Type S (Sigmoïde)

Obtenu lorsqu'une molécule de soluté est attachée à un solide par un seul groupe. L'adsorption du solvant est appréciable car elle devient de plus en plus facile lorsque la quantité adsorbée augmente. L'explication proposée est qu'en raison de l'effet synergique de

l'attraction latérale, les molécules suivantes sont facilement adsorbées, formant ainsi une couche où les molécules sont adsorbées verticalement. Cette disposition est avantageuse lorsque les molécules de solvant entrent en compétition avec les solutés pour l'occupation des sites d'adsorption [27].

➤ **Type L (Langmuir)**

Les courbes en forme de L (appelées courbes de Langmuir) sont les plus courantes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se produit dans le cas d'une faible adsorption de solvant, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais à plat [26].

➤ **Type H (haute affinité)**

Obtenu lorsqu'un soluté subit une chimisorption. On les rencontre également dans certaines situations d'échange d'ions. L'adsorption initiale des solutés dans les pores peut provoquer l'expansion de ces pores, permettant la pénétration d'autres molécules [26].

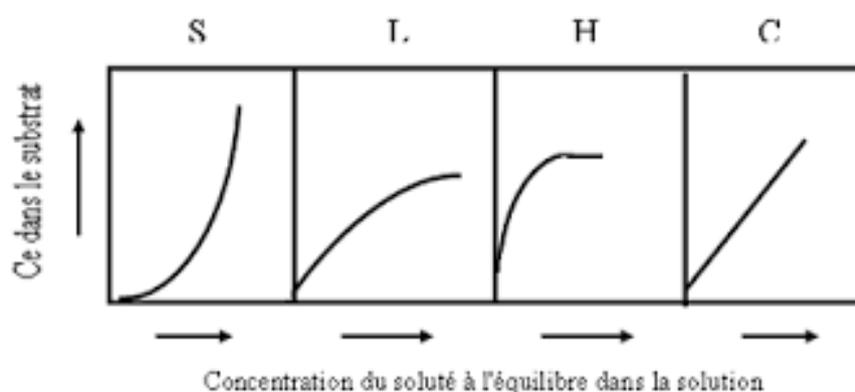


Figure 2.4. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [27].

## 2.5.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

### 2.5.2.1. Modèle de Langmuir

Langmuir suppose que l'adsorption se produit en monocouche dans des sites d'adsorption de même énergie où une seule molécule peut être logée par site, et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Langmuir et sa forme linéaire sont donnés, respectivement, par les équations (Eq 2.6 et 2.7) suivantes :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Avec :

$q_e$  : quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : quantité maximale du substance adsorbée (mg/g).

$C_e$  : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/L).

$K_L$  : constante de Langmuir (L/mg), il dépend de la température.

Le paramètre  $K_L$  est donné par la relation suivante :  $K_L = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$

Avec :  $K_{ads}$  et  $K_{des}$  sont les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption, respectivement [25].

### 2.5.2.2. Modèle de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Le modèle indique l'hétérogénéité de surfaces des absorbants. Il est défini par :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Et sa forme linéaire est donnée par :

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Avec :

$q_e$  : quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/L).

$K_F$ : (mg/g) et  $1/n$  : constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption, respectivement [28].

### 2.5.2.3. Modèle de Temkin

Temkin suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement est linéaire, en particulier à moyen et faible taux de recouvrement. Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre les substances adsorbées sur la surface uniforme.
- L'hétérogénéité de la surface.

Le modèle de Temkin et sa forme linéaire sont donnés, respectivement, par les équations (2.10) et (2.11) suivantes :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \cdot \text{Ln}(K_T \cdot C_e) \quad (\text{Eq. 2.10})$$

$$q_e = B \cdot \text{Ln}K_T + B \cdot \text{Ln}C_e \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Avec :

$B = \frac{RT}{b}$  : Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption.

$K_T$  : constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg).

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L).

T : température absolue (K).

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/ mol.K) [25].

## 2.6. Facteurs influençant l'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés des supports et substrats influencent le processus d'adsorption, notamment la capacité et la cinétique d'adsorption des substances sur les supports. Ce sont les paramètres suivants :

### ➤ Structure de l'adsorbant

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle décisif dans la fixation de divers composés organiques et inorganiques. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés affectant l'affinité des adsorbants pour les solutés [29].

### ➤ Nature de l'adsorbat

Selon la loi de Lundenius : « Moins une substance est soluble dans un solvant, plus elle s'adsorbe facilement ». D'autre part, selon la règle de Traube : « L'adsorption à partir des solutions aqueuses augmente lorsqu'on parcourt une série d'homologue ».

### ➤ Polarité

Les solutés polaires ont une plus grande affinité pour les solvants ou les adsorbants plus polaires. Pour les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux), il est important d'adsorber préférentiellement les composés organiques (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) à solubilité limitée en solution aqueuse. En revanche, elle est négligeable pour les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [30].

### ➤ pH

La valeur du pH a parfois un effet significatif sur l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH les plus faibles. Cette propriété est particulièrement adaptée à l'adsorption de substances acides [30].

### ➤ Température

La physisorption est exothermique et les résultats sont bien meilleurs lorsque le milieu est à basse température. En revanche, la chimisorption est endothermique [31].

## 2.7. Thermodynamique de l'adsorption

Chaque fois qu'un système subit une variation ou une transformation, il y a un changement correspondant dans l'enthalpie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) qui l'accompagne.

Lorsque des molécules réagissent sur une surface, l'enthalpie libre peut être divisée en deux composantes : un terme d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) qui reflète l'énergie de l'interaction entre les molécules et la surface d'adsorbant, et un terme entropique ( $\Delta S^\circ$ ) qui décrit l'organisation des molécules aussi bien en phase liquide qu'en surface.

La signification des deux termes repose sur le système adsorbant-adsorbat en question. Pour qu'une réaction soit réalisable, la condition est que  $\Delta G^\circ$  soit négatif.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Typiquement, le processus d'adsorption est lié à un processus thermique qui peut être exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'impact de la température sont déterminés à partir de l'équation d'Eyring (Eq 2.14) obtenue à partir de l'équation (2. 12) et la relation de Vant'Hoff (Eq 2.13).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{Eq. 2.13})$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Avec :  $K = \frac{q_e}{C_e}$

K : coefficient de distribution.

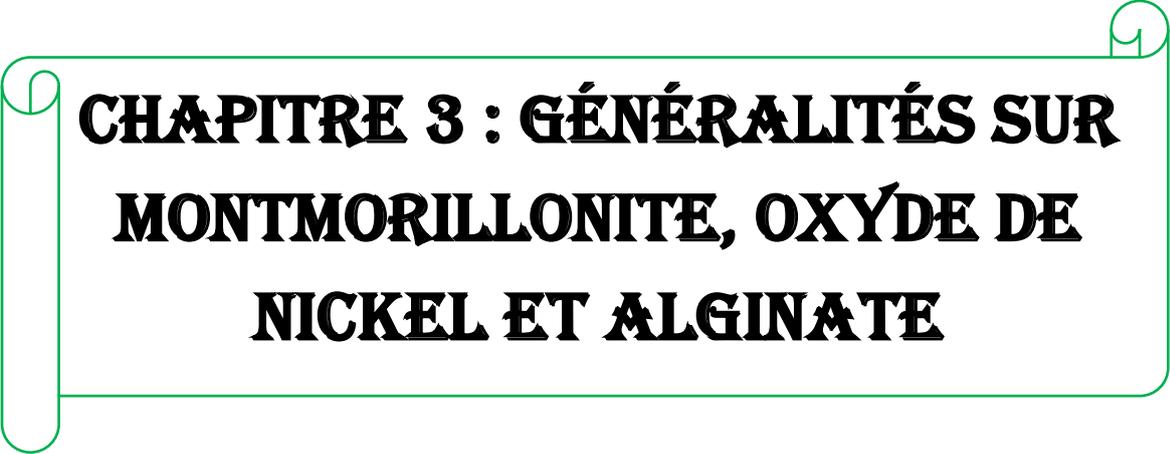
R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).

T : température (K) [32].

## 2.8. Applications de l'adsorption

De nombreuses applications de l'adsorption sont citées, à savoir :

- ✓ La rétention des particules de tailles extrêmement petites, comme les colloïdes.
- ✓ La rétention des composants à très faibles concentrations tels que les impuretés ou les molécules et les ions métalliques qui peuvent donner aux produits la couleur, l'odeur ou la saveur désagréable.
- ✓ La décoloration des jus sucrés.
- ✓ La purification de différents types de produits pétroliers ainsi que de graisses animales et végétales.
- ✓ Le traitement des eaux usées.
- ✓ Le séchage.
- ✓ La purification et désodorisation des gaz [3].



**CHAPITRE 3 : GÉNÉRALITÉS SUR  
MONTMORILLONITE, OXYDE DE  
NICKEL ET ALGINATE**

### 3.1. Montmorillonite

#### 3.1.1. Généralités

Le terme « argile » est généralement utilisé pour désigner diverses roches sédimentaires à forte teneur en minéraux. Selon la composition et la concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes.

La montmorillonite est généralement vendue verte, mais d'autres couleurs peuvent également être trouvées : grise, blanche, bleue. Elle tire son nom de sa ville d'origine, Montmorillon à Vienne. Elle contient une forte concentration de silice et de minéraux comme la potasse, les oxydes de magnésium, de fer, de manganèse, d'aluminium... [33,34].

#### 3.1.2. Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est un phyllosilicate de type T:O:T appartenant à la famille des smectites. Elle est constituée d'une couche octaédrique (O) située entre deux couches tétraédriques (T). La substitution isomorphe dans les octaèdres ou les tétraèdres crée une charge négative sur les couches qui est équilibrée par les cations échangeables hydratés dans l'espace interfoliaire (principalement  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ ) (Fig 3.1) [35].

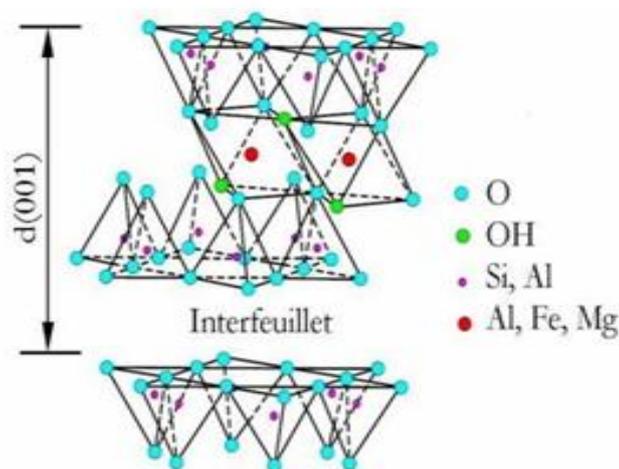
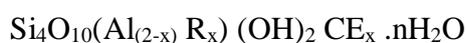


Figure 3.1. Structure de la montmorillonite [33].

#### 3.1.3. Formule chimique de la montmorillonite

La formule générale pour la demi-maille est :



Ou :

CE : cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

R : représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques ou R est remplacé par différents cations divalents [33].

### 3.1.4. Caractéristiques physiques des montmorillonites

La montmorillonite peut être définie par plusieurs propriétés telles que : la surface spécifique, la capacité d'échange cationique, la densité de charge spécifique, le gonflement et le rôle des cations compensateurs.

#### a. Surface spécifique

L'argile est largement utilisée comme adsorbant en raison de sa grande surface spécifique. Cette surface a été estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour l'azote gazeux physisorbé à une température égale à 77 K (-196°C), mais cette méthode ne fait pas intervenir d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surface spécifique beaucoup plus faibles, qui ne représentent que la surface externe des phyllosilicates. Ainsi, la surface spécifique de la montmorillonite est d'environ 600 à 800 m<sup>2</sup>/g, tandis que la mesure BET est d'environ 70 m<sup>2</sup>/g [33].

#### b. Densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique est égale au rapport de la capacité d'échange cationique sur la surface spécifique d'une particule d'argile. L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement du matériau argileux. Cette augmentation se traduit par une force d'attraction pour les ions. Cela conduit à une condensation de la double couche et, par conséquent, à une diminution de son épaisseur [36].

#### c. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond à la quantité de cations monovalents pouvant remplacer les cations de compensation de l'argile pour compenser la charge négative des feuillets. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g), 1 milliéquivalent correspond à 96,5 coulombs. La CEC est généralement mesurée à pH neutre en effectuant un échange cationique dans le but de remplacer les cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire par des cations spécifiques. Pour ce faire, l'argile est introduite dans une solution contenant un excès de cations, généralement NH<sup>4+</sup> ou Ba<sup>2+</sup>. Après échange cationique, le dosage des cations présents dans l'argile peut déterminer la CEC. La CEC de la montmorillonite est comprise entre 70 meq/100g et 120 meq/100g [37].

### d. Propriétés de gonflement

Le gonflement correspond à l'expansion de l'espace entre les feuilles de la montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaire sous une pression donnée, atteignant une distance allant jusqu'à 100 Å sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques.

Cette propriété est plus remarquable dans la montmorillonite que dans d'autres familles. Le gonflement de l'argile est plus important lorsque les cations compensateurs sont faiblement chargés et de petite taille [33].

### 3.1.5. Limites d'utilisation de la montmorillonite en traitement de l'eau

La montmorillonite est un matériau très recherché dans le traitement de l'eau, notamment pour l'élimination des métaux lourds, car il est très efficace à cet égard. Cependant, la capacité de sorption des cations métalliques est limitée par la CEC du matériau, qui n'est typiquement que de quelques dizaines de mg/g. La montmorillonite a également été étudiée pour ses capacités de sorption vis-à-vis des colorants cationiques dans le but de l'utiliser pour le traitement des effluents industriels. Ses performances dans ce domaine vont de quelques dizaines à quelques centaines de mg/g. Il convient de noter, cependant, que les propriétés de sorption de la montmorillonite seule ne sont pas particulièrement utiles pour le traitement de l'eau potable [38].

## 3.2. Oxyde de nickel

### 3.2.1. Définition

L'oxyde de nickel est un composé chimique représenté par la formule NiO. Il est présent dans la nature sous forme bunsénite (minéral rare). Sa structure cristalline ressemble à celle de NaCl (cubique à faces centrées), les ions Ni<sup>+2</sup> et O<sup>-2</sup> occupent les sites octaédriques. Selon son mode de préparation, l'oxyde de nickel peut se présenter sous la forme d'une poudre grise verdâtre plus ou moins dense et plus ou moins noire. Il peut être produit par pyrolyse de composés de nickel divalents tels que Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiCO<sub>3</sub> ou (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). Semblable à d'autres oxydes de métaux divalents, NiO est souvent non stœchiométrique (le rapport Ni/O s'écartant légèrement de 1). Le NiO a une stabilité élevée en termes chimiques et thermodynamiques et est remarquablement résistant à l'oxydation [39].

### 3.2.2. Oxydation thermique du nickel

L'oxydation du nickel a suscité un vif intérêt depuis près d'un siècle en raison de ses applications dans diverses technologies. La bunsénite (NiO) est l'une des phases les plus courantes des oxydes de nickel, comme expliqué précédemment. Cependant, d'autres phases telles que Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO<sub>2</sub> ont également été rapportées. La conversion du nickel lors du processus d'oxydation peut être représentée par la réaction [40] :  $2 \text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NiO}$

### 3.2.3. Propriétés de l'oxyde de nickel

#### a. Propriétés cristallographiques

La cristallisation de l'oxyde de nickel se fait dans un arrangement CFC, également appelé cubique face centrée, c'est-à-dire du type NaCl où le nickel et l'oxygène sont en sites octaédriques (Fig 3.2 a). Le cristal NiO orienté selon (111) correspond à un empilement alterné de plans constitués exclusivement d'anions à une extrémité et de cations à l'autre (Fig 3.2 b).

La maille correspondante à la face (111) a une symétrie hexagonale, avec des atomes d'oxygène occupant les sommets et deux autres atomes d'oxygène situés à l'intérieur du CFC. Les atomes de nickel occupent les milieux des arêtes, avec deux autres atomes présents à l'intérieur du CFC.

La surface (111) de NiO est considérée comme une surface "polaire" en raison de sa charge électrique, et chaque biplan de NiO a un moment dipolaire perpendiculaire à la surface. D'un point de vue électrostatique, cette surface ne peut pas exister car elle est instable, sauf après reconstruction de la surface tout en restant anhydre, ou après hydroxylation en présence d'eau sous forme vapeur ou liquide. Le processus d'hydroxylation est nécessaire pour stabiliser l'orientation de l'oxyde thermique selon le plan (111) [41, 42].

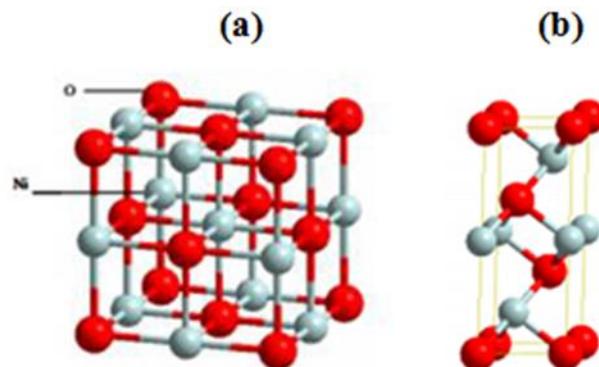


Figure 3.2. Structures : CFC du NiO (a) et de la maille orientée selon (111) (b) [39].

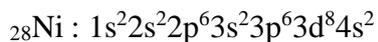
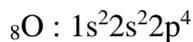
### b. Propriétés optiques

La bande interdite optique de NiO est estimée à environ 4 eV, avec un indice de réfraction de 2,33 pour un photon d'énergie 2 eV. Zhao et al [43] ont constaté que le film NiO déposé par

Méthode électrochimique et dopé avec Cu a de bonnes performances électrochromiques par rapport au film non dopé, et le changement de transmittance est d'environ 80 % dans la gamme de longueur d'onde de 350- 600 nm [44].

### c. Propriétés électroniques et magnétiques

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par une structure de bande d'énergie. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée qui est complètement remplie d'électrons. La bande de conduction est définie comme le premier niveau d'énergie au-dessus de la bande de valence auquel arrivent les électrons excités [44]. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de nickel sont les suivantes :



L'orbitale "2p" de l'oxygène constitue la bande de valence, et l'orbitale "4s" du nickel constitue la bande de conduction. Les propriétés magnétiques et électroniques de NiO sont fortement influencées par les 10 électrons 3d, qui sont situés dans l'espace mais répartis sur une large gamme d'énergie en raison de la forte répulsion coulombienne entre eux [39, 45].

Le niveau d'énergie de la sous-couche électronique "3d" responsable du magnétisme est légèrement supérieur à celui de la sous-couche de conduction 4s. Les orbitales 3d composées de deux niveaux "t<sub>2g</sub>" et "e<sub>g</sub>", les orbitales des ions d'oxygène en recouvrement avec les orbitales 3d des ions de nickel constituent le niveau liant de basse énergie; ce niveau d'énergie et le niveau d'énergie "t<sub>2g</sub>" sont électroniquement complets, et le niveau d'énergie anti-liant « e<sub>g</sub> » n'a que deux électrons (Fig 3.3) [45].

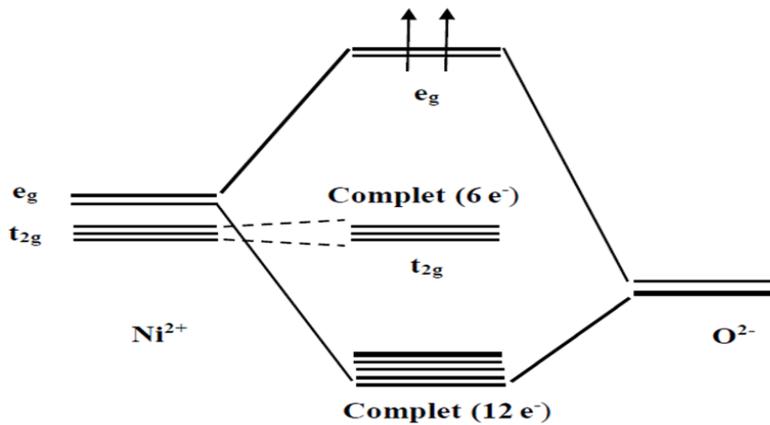


Figure 3.3. Représentation des niveaux d'énergie de NiO [44].

### 3.3. Alginate de sodium

#### 3.3.1. Définition

L'alginate de sodium est une poudre jaune clair de formule chimique ( $C_6H_7O_6Na$ ), qui est un biopolymère anionique, non toxique et biodégradable. Il est présent comme le polysaccharide le plus abondant dans les algues brunes, constituant plus de 40 % de son poids sec. Il existe dans la matrice intercellulaire sous forme de gel contenant des ions sodium, calcium, magnésium, strontium et baryum [46, 47].

#### 3.3.2. Structure de l'alginate

Les alginates sont constitués d'unités  $\alpha$ -L-gulonate (G) et  $\beta$ -D-mannuronate (M) dont la séquence varie (Fig 3.4).

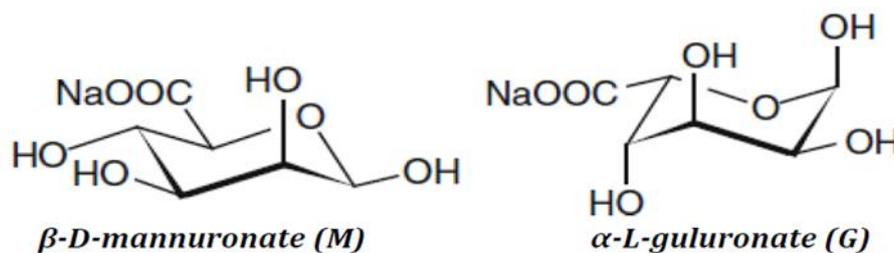


Figure 3.4. Monomères de la chaîne alginate [47].

L'enchaînement des deux monomères d'alginate crée trois types de blocs, qui peuvent se former le long de chaînes de longueurs différentes :

- Un bloc homopolymère de résidus guluronates -G-G-G-G-, appelé bloc G.
- Un bloc homopolymère de résidus mannuronate -M-M-M-M-, appelé bloc M.
- Un bloc de résidus mannuronates et guluronates -M-G-M-G-, appelé bloc MG ou GM.

Ainsi, les alginates sont considérés comme de véritables copolymères à blocs homopolymères de M (blocs MM) et G (blocs GG) séparés par des blocs de structures alternées de M et G (blocs MG) (Fig. 3.5) [47].

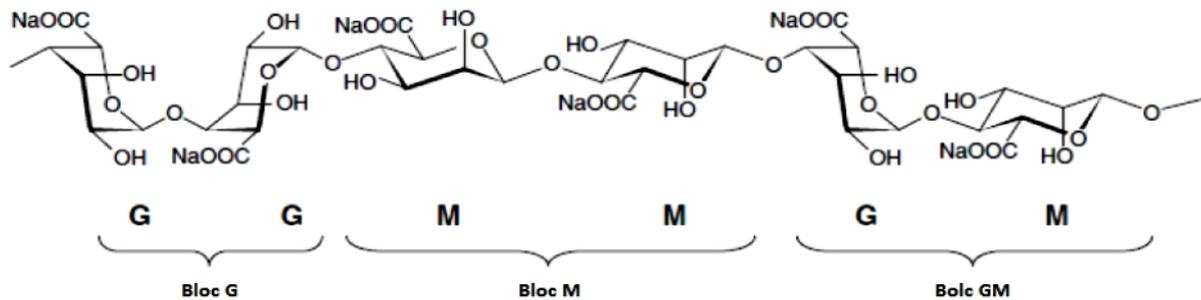


Figure 3.5. Structure chimique de l'alginate de sodium [46].

### 3.3.3. Sources de l'alginate

L'alginate naturel se produit presque exclusivement dans certains types d'algues brunes, notamment *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Ces espèces sont récoltées dans certaines des eaux les plus claires et les plus froides du monde, comme les mers arctiques au large des côtes de la Norvège et du Canada, ainsi que dans l'Atlantique Nord, principalement aux États-Unis, en Grande-Bretagne, en France et en Norvège. Cependant, certaines bactéries, comme *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas*, sont capables de produire de l'alginate par un processus de fermentation microbienne suivi d'une polymérisation [46].

### 3.3.4. Gélification de l'alginate, modèle de la boîte à œufs

L'alginate est un type de polysaccharide qui porte une charge négative et a la capacité de former un hydrogel en présence de cations divalents ou trivalents. La formation de ce gel est obtenue via l'interaction entre les fonctions carboxylates portées par les chaînes d'alginate et les charges des cations [46].

Il existe deux méthodes possibles pour le processus de gélification de l'alginate :

1. **Gélification externe** : implique la diffusion d'ions de réticulation d'une solution externe vers la solution d'alginate. Bien que cette méthode permette une gélification rapide de la solution d'alginate, les hydrogels résultants ne sont pas homogènes [46].

2. **Gélification interne** : implique la combinaison d'ions calcium qui ont été rendus inactifs par chélation ainsi qu'un agent retardateur, avec la solution d'alginate. Comme l'agent retardateur libère des protons, des ions calcium sont ensuite libérés dans la solution [48].

La figure 3.6 illustre les différentes étapes de la gélification de l'alginate (réticulation ionique).

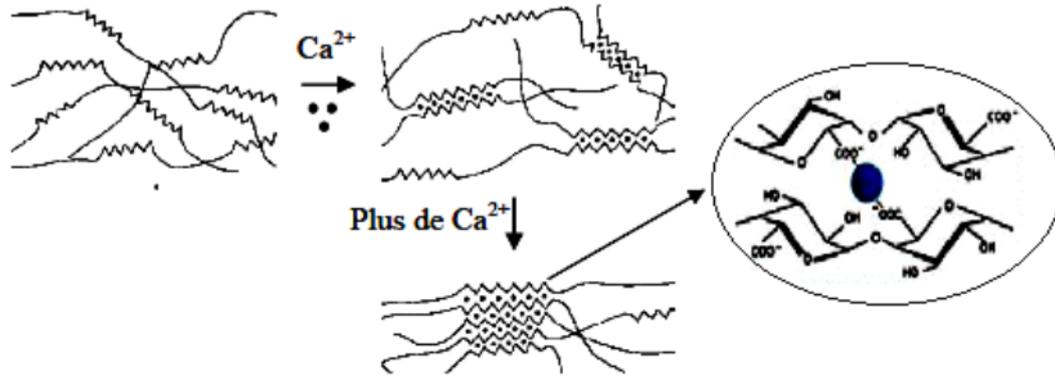


Figure 3.6. Mécanisme de gélification de l'alginate en présence d'ions calcium [46].

En présence d'un cation divalent, deux blocs G ou MG de deux chaînes de polymères adjacentes peuvent être réticulés par des interactions électrostatiques entre deux groupements carboxyliques  $\text{COO}^-$  du polysaccharide. Lorsque deux brins de polymère sont face à face, la conformation des blocs G ou MG crée des cavités qui accueillent les ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

Cette union des blocs est appelée structure de type "boîte à œufs". La formation de gel est induite lorsque les blocs G interagissent et s'associent en jonctions fermes à l'aide de cations divalents. En plus des blocs G, les blocs MG contribuent également à la formation des jonctions moins rigides [46]. La figure 3.7 illustre les trois types de jonctions possibles dans un hydrogel d'alginate.

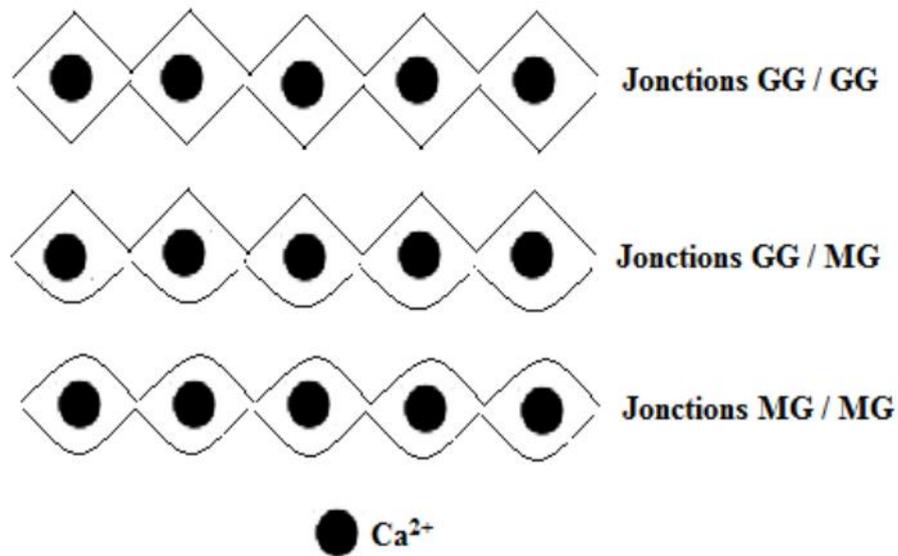


Figure 3.7. Points de jonction possibles dans un hydrogel d'alginate [46].

### 3.3.5. Propriétés des gels d'alginate

Les paramètres physico-chimiques importants du gel sont : la rigidité, la densité du réseau, le phénomène de « gonflement/rétrécissement », la nature chimique des ions divalents, le rapport mannuronate/gulonate dans l'alginate, son poids moléculaire et sa concentration. L'affinité de l'alginate pour les ions divalents décroît dans l'ordre suivant : Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Co, Ni, Zn > Mn. De plus, l'affinité pour ces métaux varie selon la composition de l'alginate : l'affinité pour l'alginate enrichi en guluronate était plus élevée. Les polymères de blocs GG lient le calcium plus fortement que les autres blocs.

La présence de tels blocs affecte les propriétés rhéologiques du gel et la vitesse de diffusion des solutés dans celui-ci. Cela peut s'expliquer par le fait que les blocs GGG longs sont :

Associés à de courts segments élastiques, formant un réseau ouvert, rigide et statique, alors que les gels à faible teneur en guluronate sont caractérisés par de longs segments élastiques et des structures dynamiques.

L'augmentation de la concentration d'alginate, surtout s'il a un poids moléculaire élevé, se traduira par un gel plus rigide. Les conditions de gélification affectent les propriétés mécaniques : il existe une relation entre la température et la vitesse de gélification : les basses températures conduisent à une diffusion réduite du calcium et donc à une gélification plus lente, une structure plus ordonnée et donc une plus grande cohésion [48].

### 3.3.6. Propriétés spécifiques de l'alginate de sodium

L'alginate de sodium a trois propriétés :

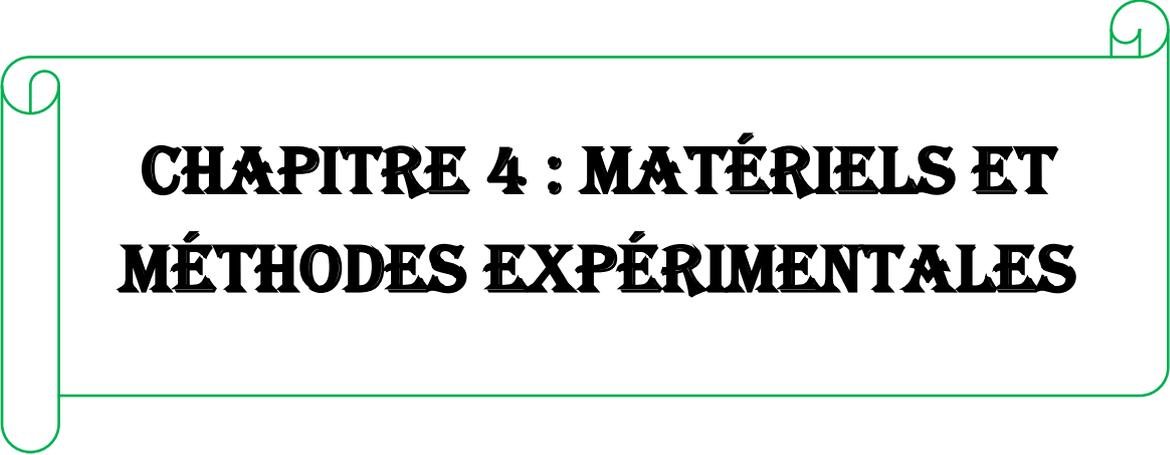
- Son acidité avec un  $\text{pH}=7,2$  ;
- Sa solubilité : il est presque insoluble dans l'éthanol, l'éther, le chloroforme, les solvants organiques et les solutions aqueuses acides dont le  $\text{pH}$  inférieur à 3. En présence d'eau, il forme une solution colloïdale.
- Sa viscosité varie selon la concentration, la température, la présence d'ions métalliques [48].

### 3.3.7. Applications de l'alginate dans le domaine de traitement des eaux

Ces dernières années, plusieurs adsorbants de natures différentes ont été préparés sous forme de billes à base d'alginate. L'objectif principal est de les utiliser pour la dépollution de l'eau. En effet, d'un point de vue pratique, il est beaucoup plus facile de manipuler des billes de gel que des poudres.

La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la production de billes utilisables en décontamination. Ainsi, le groupe de F. Veglio [49] a pu utiliser des billes d'alginate de calcium pour adsorber les ions  $\text{Cu}^{+2}$ . Papageorgio et al [50] ont utilisé un système similaire pour adsorber les cations  $\text{Cu}^{+2}$  et  $\text{Cd}^{+2}$ .

Dans le domaine de l'adsorption des polluants organiques, de nombreux travaux ont été menés sur la décoloration des eaux polluées par les colorants. Ces derniers sont visibles dans l'eau, même à de très faibles concentrations, et sont conçus pour être chimiquement stables et très persistants dans les milieux naturels. Dans ce contexte, certains auteurs ont utilisé des billes d'alginate de calcium pour adsorber certains colorants comme le bleu de méthylène [51], le méthyl orange [52] et le vert malachite [53]. L'adsorption de la tétracycline et de l'amoxicilline [54, 55] a également été étudiée.



## **CHAPITRE 4 : MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

## 4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de préparation des différents types de billes : Alginate (Alg), Alginate/montmorillonite sodique (Alg/Na-Mt) et Alginate/montmorillonite modifiée par l'oxyde de nickel (Alg/NiO-Mt). Nous décrivons également les modes opératoires suivis pour l'étude des différents paramètres influçant l'adsorption du colorant vert malachite (VM) sur les billes préparées tels que : le temps de contact, la masse des billes, le pH initial de solution du colorant, la concentration initiale de colorant et la température, ainsi que la régénération des billes d'Alg/Na-Mt et Alg/NiO-Mt.

## 4.2. Matériels et produits

### 4.2.1. Produits chimiques

- Montmorillonite-Na (Maghnia - Algérie).
- Carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Biochem Chemopharma).
- Nitrate de nickel hexahydraté ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Biochem Chemopharma).
- Alginate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ ) (Biochem Chemopharma).
- Chlorure de calcium dihydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Biochem Chemopharma).
- Vert malachite ( $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$ ) (Biochem chemopharma).
- Acide Sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Biochem Chemopharma).
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (Panreac).
- Ethanol 96° ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ).
- Chlorure de sodium (NaCl) (Biochem Chemopharma).

### 4.2.2. Matériels utilisés

- Balance analytique (Ivymen FA22048).
- Plaques chauffante et d'agitation.
- Centrifugeuse (OHAUS FC5706).
- Etuve (SELECTAP).
- Secoueur (SELECTAP).
- pH - mètre (CRISON).
- Bain marie secoueur (Memmert).
- Spectrophotomètre UV-visible (UV-2005 SELECTAP).
- Spectrophotomètre IRTF (SHIMADZU FTIR-8400).

### 4.2.3. Spectrophotométrie UV – Visible

La méthode d'analyse des solutions de colorant vert malachite utilisée durant la réalisation des tests d'adsorption est la spectrophotométrie ultraviolet-visible. L'analyse par un spectrophotomètre UV-Visible s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Beer-Lambert donnée par la relation suivante :

$$Abs = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{Eq.4.1})$$

Abs : Absorbance.

$I_0$  : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (l/mg.cm, ou, l/mol.cm).

L : Epaisseur de la cuve de quartz (cm).

C : Concentration de l'élément recherché (mg/l, ou, mol/l) [27].

## 4. 3. Préparation des billes

### 4.3.1. Préparation du matériau NiO-Mt

5 g de montmorillonite sodique (Na-Mt) ont été dispersés lentement dans 500 ml d'eau distillée sous agitation forte pendant 7 h afin d'obtenir une suspension. D'autre part, 100 ml d'une solution de carbonate de sodium (0.2M) ont été ajoutés goutte à goutte à 100 ml d'une solution de nitrate de nickel (0.2M) sous agitation forte pendant 4 h. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la suspension de Na-Mt sous agitation forte qui s'est poursuivie pendant 5 h. Le solide dans la suspension est séparé par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois, séché à 100 °C et broyé afin d'obtenir une poudre symbolisée par NiO-Mt.

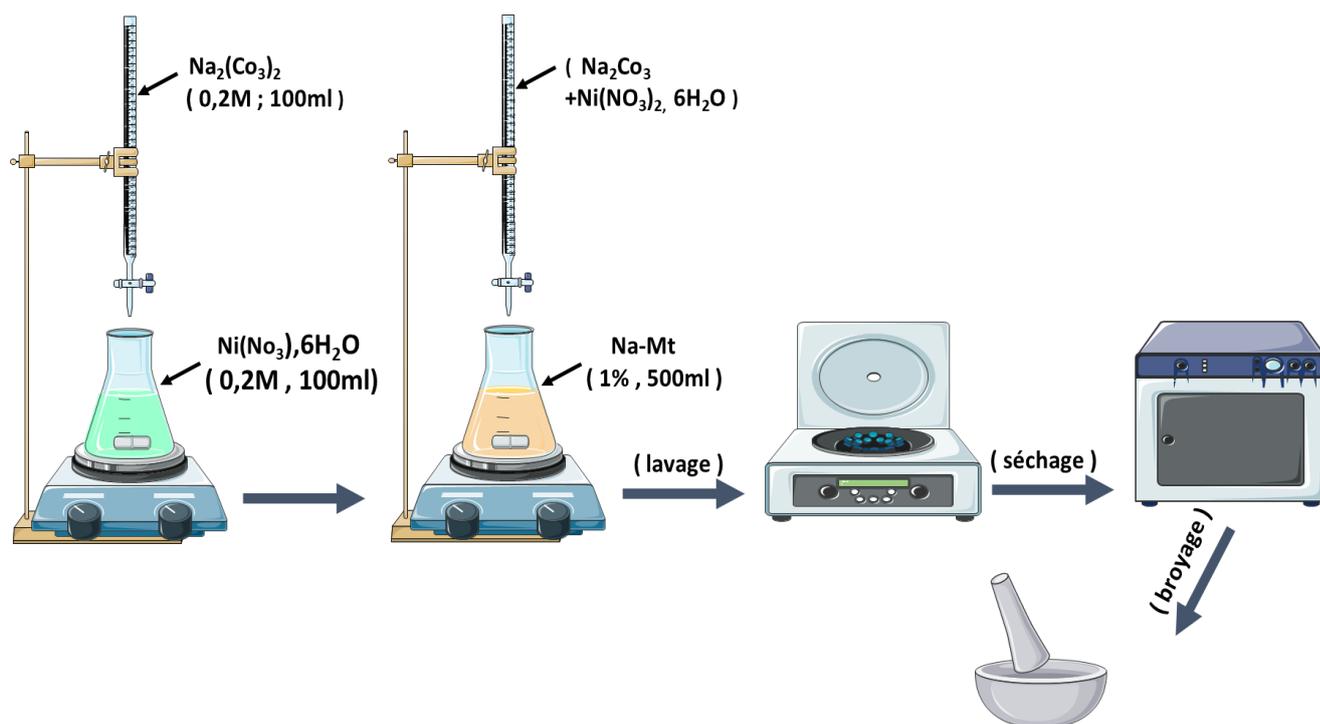


Figure 4.1. Méthode de préparation du matériau NiO-Mt.

#### 4.3.2. Préparation des billes Alg/NiO-Mt, Alg/Na-Mt et Alg

2g d'alginate de sodium ont été dissous dans 50 ml d'eau distillée sous agitation forte pendant 30 min jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse homogène. Parallèlement, 2g de NiO-Mt ou Na-Mt ont été dissous dans 50 ml d'eau distillée sous agitation forte pendant 1h. La solution d'alginate de sodium a été ajoutée goutte à goutte à la suspension de NiO-Mt ou Na-Mt sous agitation forte qui s'est poursuivie pendant 2h et 1h pour NiO-Mt et Na-Mt, respectivement.

Ensuite la suspension d'alginate et NiO-Mt ou d'alginate et Na-Mt obtenue a été ajoutée goutte à goutte à l'aide d'un pousse seringue muni d'une seringue à une solution de chlorure de calcium préparée préalablement en dissolvant 10g dans 500 ml d'eau distillée afin de former des billes parfaitement sphériques. La seringue a été placée à 2cm environ de la surface pour éviter des déformations importantes des gouttes qui conduiraient à des billes irrégulières. Les billes formées ont été maintenues intactes dans la même solution pendant une nuit pour leur vieillissement et renforcement, puis rincées avec de l'eau distillée [56].

Les billes d'alginate seul ont été obtenues sous conditions expérimentales identiques en dissolvant 2g d'alginate de sodium dans 100 ml d'eau distillée.

Les billes à base d'alginate et de montmorillonite modifiée par l'oxyde de nickel, d'alginate et de montmorillonite sodique, et d'alginate de sodium seul sont symbolisées par : Alg/NiO-Mt, Alg/Na-Mt et Alg, respectivement.

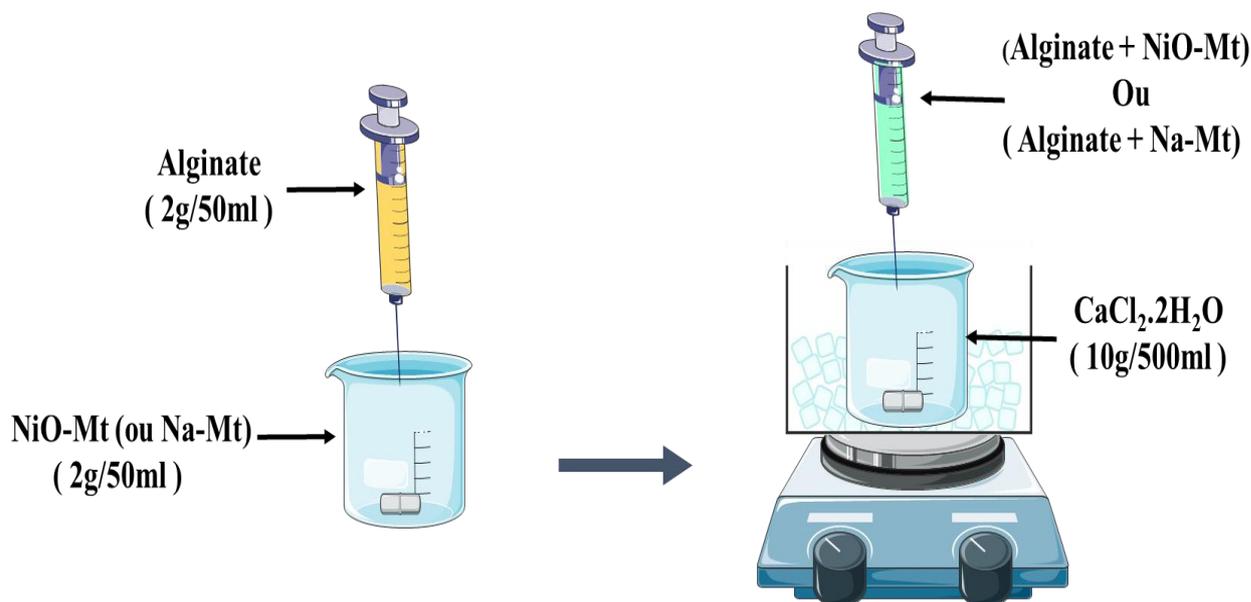


Figure 4.2. Méthode de préparation des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.

## 4.4. Caractérisation des billes

### 4.4.1. Infrarouge à transformée de fourier

La spectrophotométrie infrarouge permet d'identifier les groupements fonctionnels constituant les différents types de billes.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourier (SHIMADZU FTIR-8400) piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel pour l'acquisition et le traitement des résultats.

L'échantillon est dispersé dans le KBr pur. Le mélange est comprimé sous vide afin d'avoir une pastille. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine correspondant à des nombres d'onde compris entre 400 cm<sup>-1</sup> et 4000 cm<sup>-1</sup>.

### 4.4.2. Détermination du point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>)

Le point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

Les pH<sub>PZC</sub> des billes d'Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt ont été déterminés en utilisant la méthode décrite par Milan Kragović [57]. Le chlorure de sodium, à une concentration de 0.01

mol/L, a été utilisé comme électrolyte. Les valeurs de pH initiales ( $\text{pH}_i$ ) de chaque solution ont été ajustées entre 3 et 9 par ajout de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 mol/L) ou de  $\text{NaOH}$  (0,1 mol/L et 1 mol/L). Dans chaque solution initiale (20 ml), 0,9 g de billes d'Alg/NiO-Mt ou Alg/Na-Mt ont été ajoutées dans des flacons en verre qui ont été agités à l'aide d'un secoueur à 150 tr/min pendant 24 h à température ambiante, et le pH final de chaque solution a été mesuré ( $\text{pH}_f$ ).

#### 4.5. Tests d'adsorption

Les différents types de billes ainsi préparées sont appliqués à l'adsorption du colorant cationique vert malachite.

##### 4.5.1. Vert malachite

Le colorant vert malachite est appelée aussi vert d'aniline ou vert de diamant B. Le nom de « vert malachite » provient du nom d'un minéral carbonate : la malachite. Il appartient à la classe des pigments de triphénylméthane et se présente sous la forme de cristaux verts avec un éclat métallique. Sa structure est donnée dans la figure 4.3.

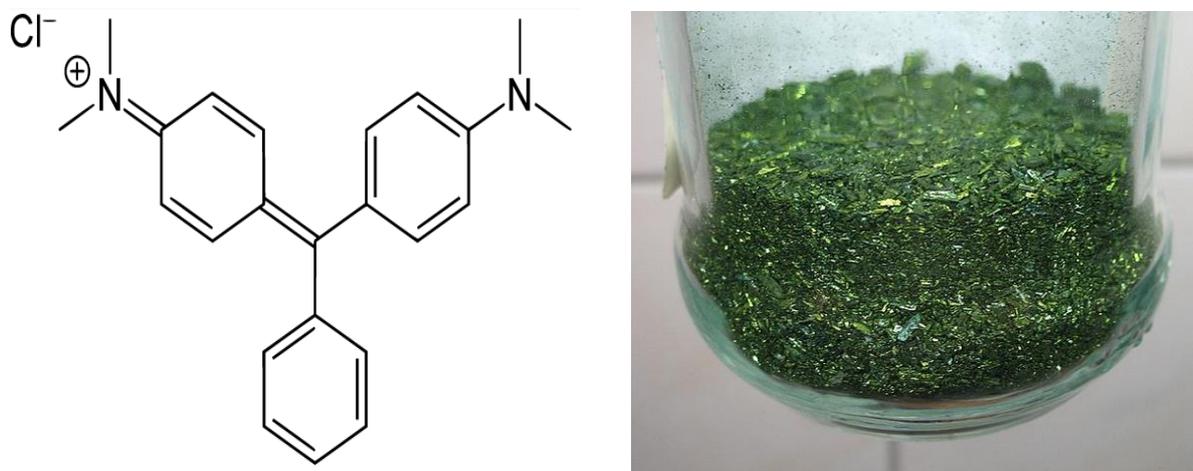


Figure 4.3. Structure chimique du vert malachite.

Une caractéristique intéressante du vert malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie. Il possède deux zones de virage, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique ( $\text{pK}_{a1} = 1.3$ , et,  $\text{pK}_{a2} \approx 12.5$ ) (Tableau 4.1).

**Tableau 4.1. Zones de virage du vert malachite (\*).**

<i>Couleur (forme acide)</i>	<i>zone de virage 1</i>	<i>Couleur (forme classique)</i>	<i>zone de virage 2</i>	<i>Couleur (forme basique)</i>
<b>Jaune</b>	<b>pH 0.2 à pH 1.8</b>	<b>bleu-vert</b>	<b>pH 11.5 à pH 13.2</b>	<b>Incolore</b>

(\*) [https://fr.wikipedia.org/wiki/Vert\\_malachite](https://fr.wikipedia.org/wiki/Vert_malachite)

#### 4.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées (100 ml), des solutions filles de différentes concentrations de 1 jusqu'à 10 mg/L sont préparées à partir d'une solution mère de colorant vert malachite de concentration initiale  $C_0 = 100$  mg/L, puis analysées par spectrophotométrie UV- visible à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max} = 617$  nm. Les lectures de l'absorbance (Abs) des différentes solutions diluées de concentrations (C) permettent de tracer la courbe d'étalonnage :  $\text{Abs} = f(C)$ .

#### 4.5.3. Effet des paramètres influençant l'adsorption

##### 4.5.3.1. Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption des colorants est capitale dans le sens où elle détermine le temps de contact nécessaire entre le matériau adsorbant et la solution à dépolluer, contenant les molécules de colorant. Des masses constantes des billes Alg/NiO-Mt, Alg/Na-Mt ou Alg (1g) sont mises en contact avec des volumes de 10 ml de solution du vert malachite ( $C_0=100$  mg/L) dans une Série de flacons en verre placés sur un secoueur à une vitesse d'agitation de 150 tr/min à différents temps de contact : 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 et 180 min. Les solutions sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde d'absorption maximale de 617 nm. Les rendements d'élimination (R%) et les quantités adsorbées ( $q_e$ ) du vert malachite sont calculés par les relations suivantes :

$$R(\%) = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (\text{Eq.4.2})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq.4.3})$$

Où :

R : Rendement d'élimination de VM.

$C_0$  : Concentration initiale de VM (mg/l).

$C_e$  : Concentration résiduelle de VM (mg/l).

$q_e$  : Quantité adsorbée de colorant par unité de masse des billes sèches (mg/g).

V : Volume de la solution de VM (l).

m : Masse des billes sèches (g).

#### 4.5.3.2. Effet de masse des billes

Pour étudier l'influence de la masse des billes sur la capacité d'adsorption du vert malachite, différentes masses des billes Alg/NiO-Mt ou Alg/Na-Mt (0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,7 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3 g) sont mises en contact avec des volumes égaux à 10 ml de solution du vert malachite ( $C_0 = 100$  mg/L) dans une série de flacons en verre placés sur un secoueur à une vitesse d'agitation de 150 tr/min pendant 1h et 1h30min pour les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt, respectivement. Les solutions du colorant sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à  $\lambda_{\max} = 617$  nm.

#### 4.5.3.3. Effet du pH

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du vert malachite, des expériences sont menées pour différentes valeurs de pH initial de colorant. L'ajustement de pH est fait par ajout de quelques gouttes d'une solution de  $H_2SO_4$  (0.1 mol/L) ou NaOH (0.1 mol/L). Des masses constantes de 1g des billes Alg/NiO-Mt ou Alg/Na-Mt sont mises en contact avec des volumes de 10 ml de solution du vert malachite ( $C_0 = 100$  mg/L) dans une série de flacons en verre placés sur un secoueur à une vitesse d'agitation de 150 tr/min pendant 1h et 1h30min pour les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt, respectivement à pH = 3, 5, 7, 8, 9, 10 et pH naturel de solution. Les solutions du colorant sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à  $\lambda_{\max} = 617$  nm.

#### 4.5.3.4. Effet de la concentration initiale de colorant

Dans une série de flacons en verre, des masses constantes de 1g des billes Alg/NiO-Mt ou Alg/Na-Mt sont ajoutés à des volumes de 10 du vert malachite de différentes concentrations initiales (30, 50, 70, 100, 150, 200 et 300, 400 mg/L). Ces flacons sont placés sur un secoueur à une vitesse d'agitation de 150 tr/min pendant 1h et 1h30min pour les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt, respectivement, à pH naturel de solution (pH = 3.8). Les solutions du colorant sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à  $\lambda_{\max} = 617$  nm.

#### 4.5.3.5. Effet de la température

Pour étudier l'influence de la température sur la capacité d'adsorption de colorant, des masses constantes de 1g des billes Alg/NiO-Mt ou Alg/Na-Mt sont mises en contact avec des

volumes de 10 ml de solution du vert malachite ( $C_0=100$  mg/L) dans une série de flacons en verre placés dans un bain marie secoueur pendant 1h et 1h 30 min pour l'Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt, respectivement, à différentes températures : 20, 25, 30, 40 et 45 °C. Les solutions du colorant sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à  $\lambda_{\max} = 617$  nm.

#### 4.6. Régénération des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt

Parmi les méthodes de régénération la plus répandue est celle utilisant les solvants. L'effet de la régénération sur la capacité d'adsorption des billes utilisées a été étudié par l'utilisation de l'éthanol et l'eau distillée comme solvants.

Des masses de 1g des billes Alg/NiO-Mt ou Alg/Na-Mt sont mises en contact avec 10 ml la solution de vert malachite ( $C_0 = 100$  mg/L) dans des flacons en verre placés sur un secoueur à une vitesse d'agitation de 150 tr/min pendant 1h et 1h30min pour l'Alg/NiO-Mt et l'Alg/Na-Mt, respectivement. Les solutions du colorant sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à  $\lambda_{\max} = 617$  nm. Après adsorption, les billes sont rincées avec de l'eau distillée, puis mises en contact avec 20 ml d'éthanol ou d'eau distillée dans des flacons en verre et agitée à l'aide d'un secoueur à 150 tr/min pendant 1h et 1h30min pour l'Alg/NiO-Mt et l'Alg/Na-Mt, respectivement, pour la désorption. Les tests d'adsorption et de désorption sont répétés sept fois.



## **CHAPITRE 5 : RÉSULTATS ET DISCUSSION**

## 5.1. Introduction

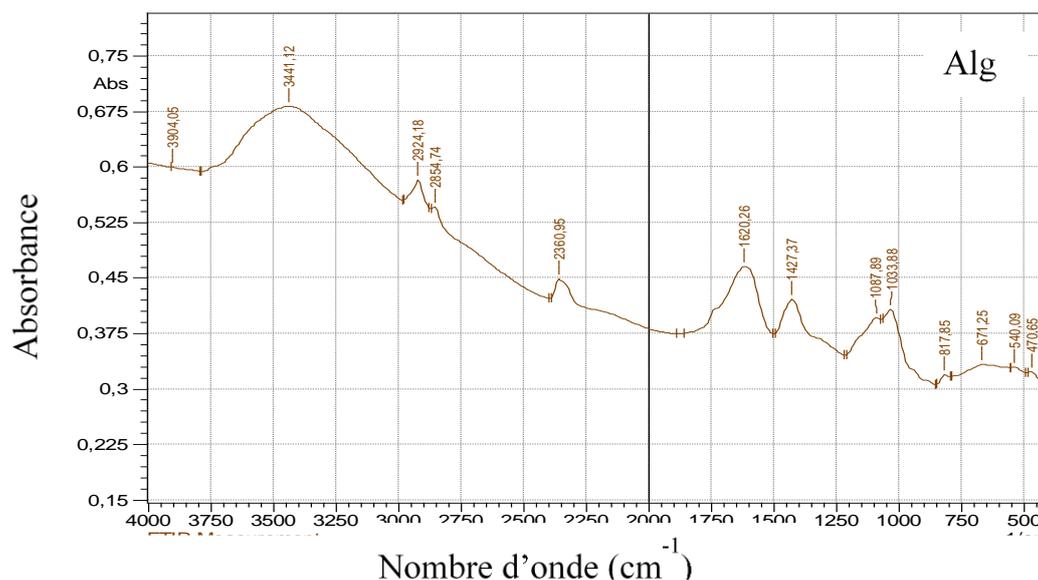
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus des tests d'adsorption du vert malachite (VM) sur les différents types de billes préparées : alginate/montmorillonite modifiée par l'oxyde de nickel (Alg/NiO-Mt), alginate /montmorillonite-Na (Alg/Na-Mt) et alginate seul (Alg). Nous étudions les différents paramètres influençant sur l'adsorption du colorant, à savoir : le temps de contact, la masse des billes, le pH initial de la solution, la concentration initiale de colorant et la température. La régénération des billes Alg/NiO-Mt et d'Alg/Na-Mt a été également étudiée.

## 5.2. Caractérisation des billes

### 5.2.1. Infrarouge à transformée de fourier

L'analyse des billes Alg/NiO-Mt, Alg/Na-Mt et Alg par spectroscopie infrarouge permet d'identifier les différents groupements fonctionnels qui les caractérisent. Les résultats obtenus par cette technique sont représentés par les figures 5.1, 5.2 et 5.3.

- **Billes Alg**



**Figure 5.1. Spectre IRTF des billes Alg.**

La figure 5.1 montre que les principaux groupements fonctionnels des billes Alg sont :

- La large bande d'absorption située à  $3441\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H dans les molécules d'eau [58].
- Les pics observés à  $2924\text{ cm}^{-1}$  et  $2854\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation de la liaison C-H des groupes  $\text{CH}_2$  [59].

- Le pic à  $1620\text{ cm}^{-1}$  est dû aux vibrations d'élongation asymétrique des groupes  $\text{COO}^-$  d'alginate [58].
- Le pic à  $1427\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations d'élongation symétrique des groupes  $\text{COO}^-$  d'alginate [58].
- Le pic à  $1033\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué aux vibrations des liaisons C-O-C de l'alginate [59].

- **Billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt**

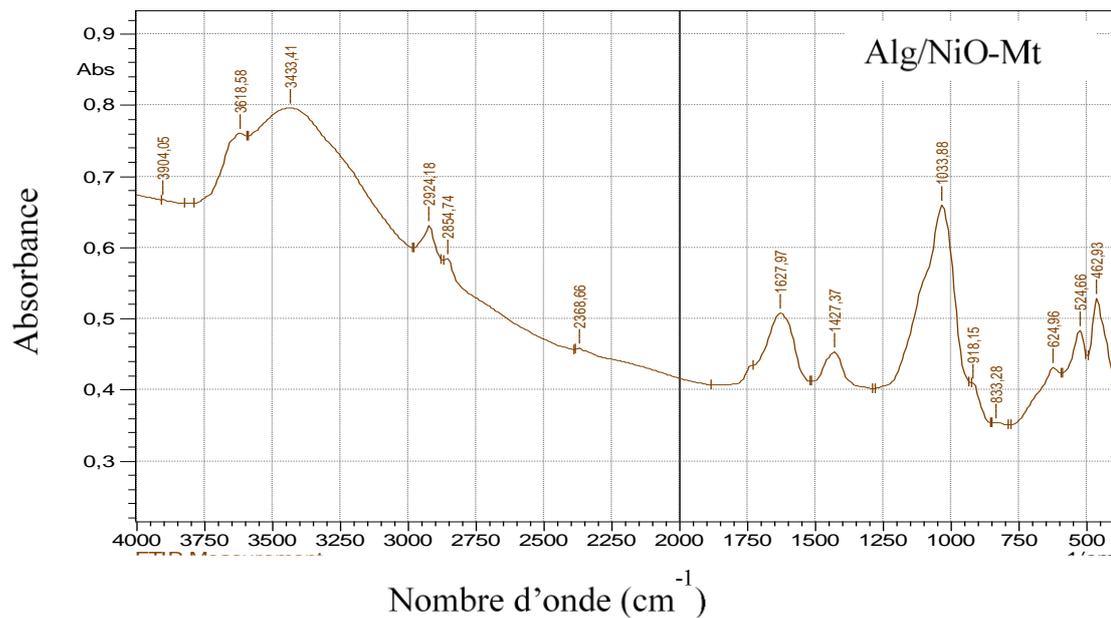
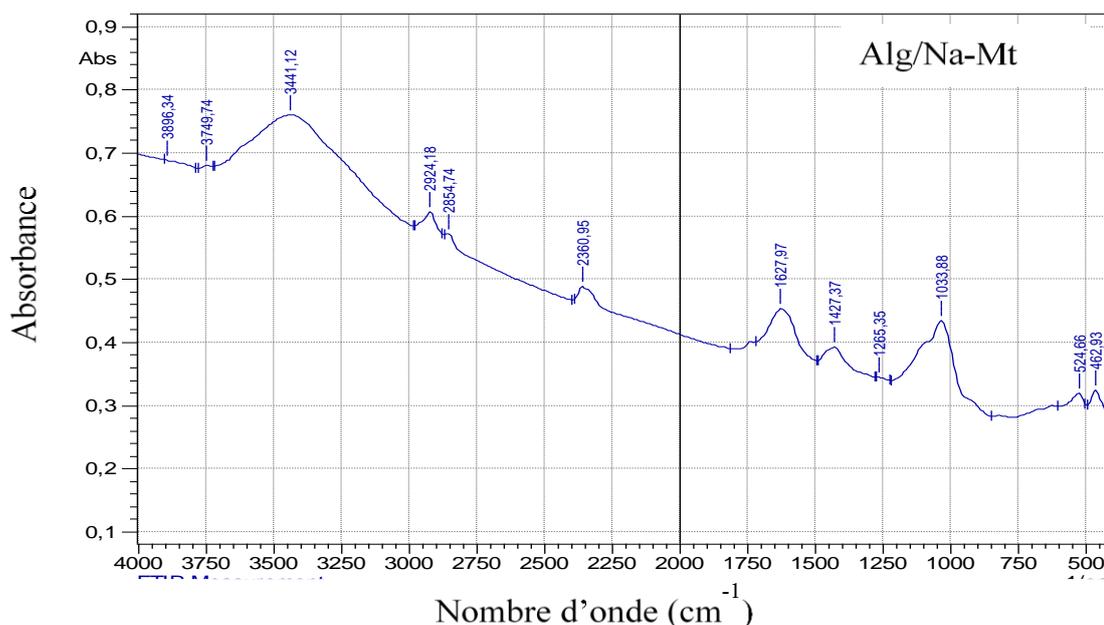


Figure 5.2. Spectre IRTF des billes Alg/NiO-Mt.



**Figure 5.3. Spectre IRTF des billes Alg/Na-Mt.**

Les figures 5.2 et 5.3 montrent que les principaux groupements fonctionnels des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt sont:

- Le pic à  $3618\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations d'élongation de la liaison  $\text{-OH}$  de  $\text{Al-OH}$  de la montmorillonite [60, 61].
- La large bande d'absorption située à  $3433\text{ cm}^{-1}$  et  $3441\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de la liaison  $\text{O-H}$  (dans les molécules d'eau intercalaire de montmorillonite et alginates) [58].
- Les pics observés à  $2924\text{ cm}^{-1}$  et  $2854\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation de la liaison  $\text{C-H}$  des groupes  $\text{CH}_2$  [59].
- Le pic à  $1627\text{ cm}^{-1}$  est dû aux vibrations de déformation des liaisons  $\text{H-O-H}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  [5] et aux vibrations d'élongation asymétrique des groupes  $\text{COO}^-$  de l'alginate [58].
- Le pic à  $1427\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations d'élongation symétrique des groupes  $\text{COO}^-$  d'alginate [58].
- Le pic à  $1033\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué aux vibrations d'élongation des liaisons  $\text{Si-O}$  de la couche tétraédrique de la montmorillonite et aux vibrations des liaisons  $\text{C-O-C}$  de l'alginate [59].
- Le pic à  $624\text{ cm}^{-1}$  est lié aux vibrations des liaisons  $\text{Ni-O-H}$  dans les billes Alg/NiO-Mt [62].
- Les pics à  $524$  et  $462\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de déformation des liaisons  $\text{Si-O-Al}$  et  $\text{Si-O-Si}$ , respectivement [60].

### 5.2.2. Point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)

Sur la figure 5.4, nous avons tracé l'évolution du pH<sub>final</sub> (après 24h d'agitation en présence des billes) en fonction du pH<sub>initial</sub> ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice correspond au pH<sub>PZC</sub> de chaque type de billes. Il est de 8 et 7,5 pour les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt, respectivement. Ainsi pour des pH > pH<sub>PZC</sub>, la surface est chargée négativement. Alors que pour des pH < pH<sub>PZC</sub> la surface est chargée positivement.

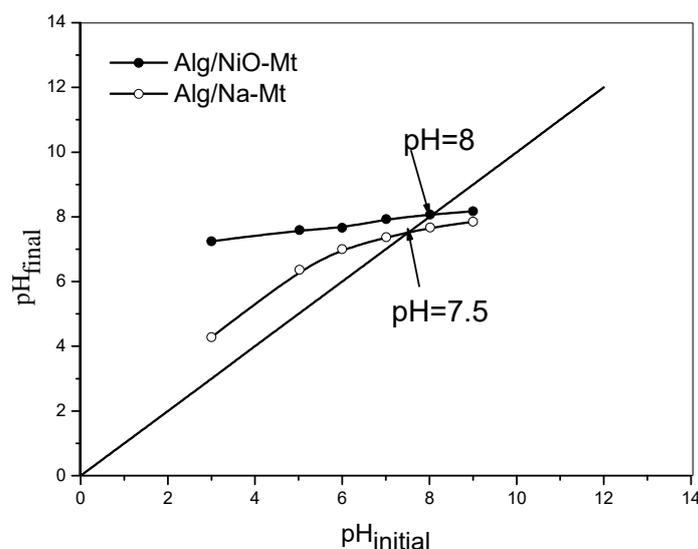


Figure 5.4. Détermination de pH<sub>pzc</sub> des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.

### 5.3. Courbe d'étalonnage

La courbe ci-dessous (figure 5.5) représente l'absorbance en fonction de la concentration est une droite montrant que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans le domaine de concentrations de colorant étudié. Elle permet de déterminer les concentrations résiduelles des solutions de colorant durant les tests d'adsorption.

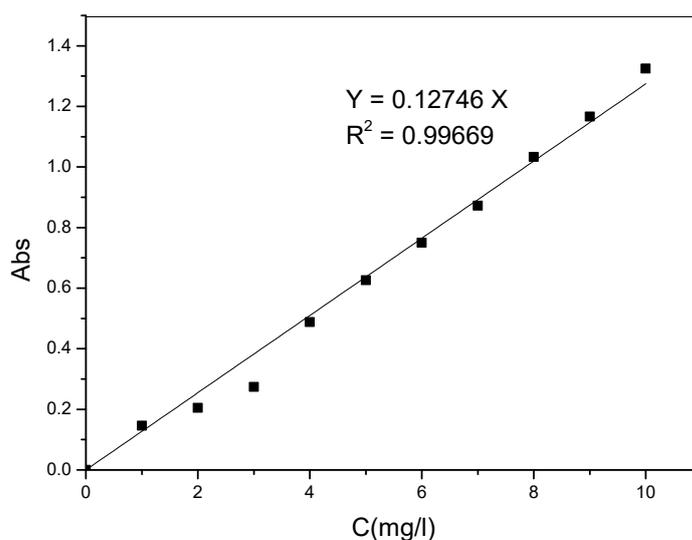


Figure 5.5. Courbe d'étalonnage du vert malachite.

## 5.4. Effet de quelques paramètres influençant sur l'adsorption

### 5.4.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption. Comme le montre la figure 5.6, qui représente l'évolution du rendement d'élimination de colorant par les billes Alg/NiO-Mt, Alg/Na-Mt et Alg en fonction du temps, le rendement d'élimination atteint 99% au bout de 1h et 1h30min pour les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt, respectivement, en raison de la disponibilité des sites actifs des billes qui ont la possibilité de se lier avec les molécules du vert malachite dans la solution. Cependant, une fois que l'équilibre est atteint, il n'y a plus de sites actifs disponibles pour une adsorption supplémentaire. La figure montre aussi que les billes Alg présentent un faible rendement d'élimination qui est de l'ordre de 30%.

On peut également noter que l'adsorption est plus efficace en présence de NiO-Mt et Na-Mt par rapport à l'alginate seul. En outre, NiO-Mt peut améliorer l'adsorption que Na-Mt. La présence de NiO-Mt et Na-Mt dans les billes a donc bien augmenté leur caractère organophile et hydrophobe.

On peut conclure que l'alginate ne joue pas un grand rôle dans l'adsorption puisque son rendement est faible et ce sont la montmorillonite sodique (Na-Mt) et modifiée par l'oxyde de nickel (NiO-Mt) qui gèrent le mécanisme d'adsorption plutôt que l'alginate.

Les expériences suivantes sont faites seulement avec Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt avec des temps d'équilibre de 1h et 1h30min, respectivement.

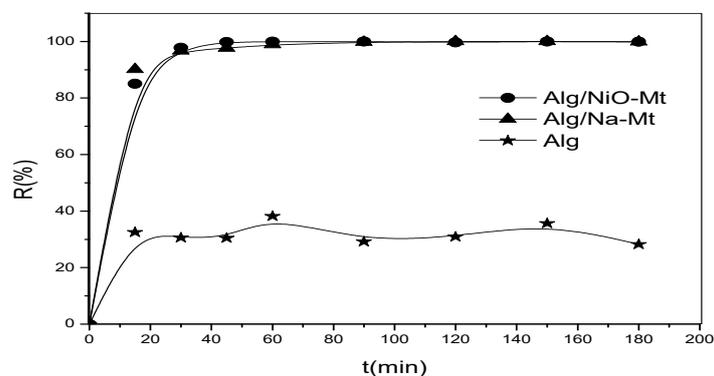


Figure 5.6. Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du VM.

#### 5.4.2. Effet de masse des billes

La masse d'adsorbant est un paramètre important influençant sur les processus d'adsorption puisqu'elle détermine la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour une concentration initiale donnée de l'adsorbat dans les conditions de fonctionnement. Pour déterminer une masse d'adsorbant minimale qui est économiquement viable dans le processus de traitement des eaux usées, nous avons étudié l'effet de la masse des billes sur l'élimination de colorant VM (Fig 5.7).

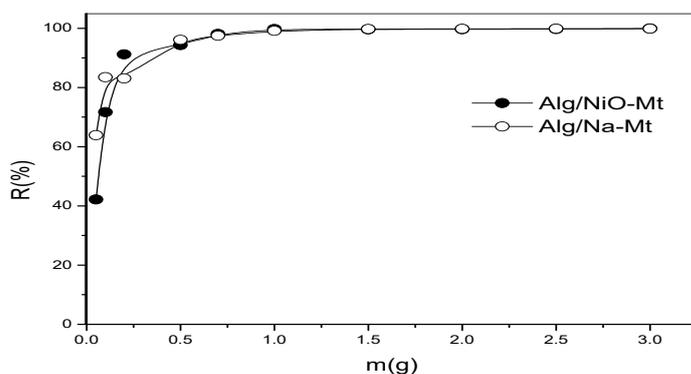


Figure 5.7. Effet de la masse des billes sur le rendement d'élimination du VM.

Cette figure montre que le rendement d'élimination de colorant augmente lorsque la masse des billes augmente jusqu'à ce que la masse atteigne 1g avec un rendement de 99% pour les deux types de billes. Ceci s'explique par le fait que le nombre de site disponible dans cette masse des billes est suffisant pour l'adsorption des molécules du colorant existantes. Selon

ces résultats, la masse d'adsorbant a été fixée à 1 g pour les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt dans le reste des expériences.

### 5.4.3. Effet du pH

Le pH initial de solution est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant et le degré de dissociation des molécules de l'adsorbat. L'effet du pH a été étudié en variant le pH dans la gamme de 3 à 10 et les résultats sont représentés dans la figure 5.8

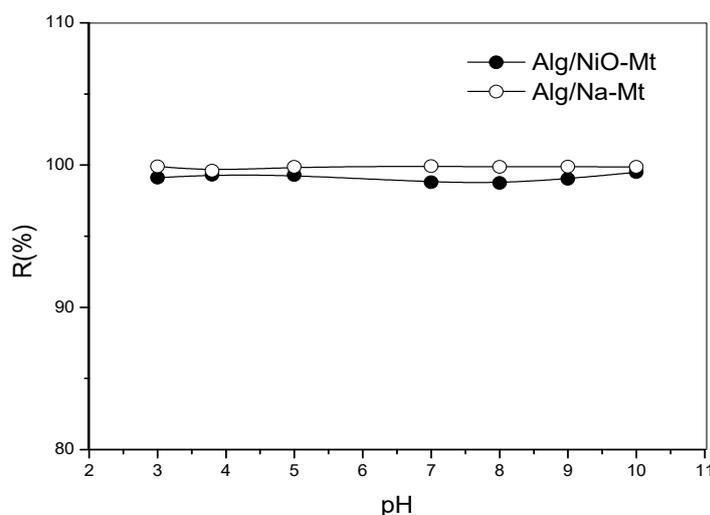


Figure 5.8. Effet du pH sur le rendement d'élimination du VM.

La figure 5.8 montre que le rendement n'est pas affecté par la variation du pH pour les deux types de billes.

L'argile est composée de plusieurs oxydes de métaux qui créent des charges positives ou négatives à la surface. Ces charges sont proportionnelles au pH du milieu. Les liaisons Si-O et Al-O sont responsables de l'interaction avec les molécules de colorant.

Dans le cas des Si-O, à faible pH, la réaction suivante est prépondérante [63] :



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



A pH supérieur à 7.5 pour Alg/Na-Mt (et 8 pour Alg/NiO-Mt), la surface des billes dispose d'une charge négative qui favorise fortement l'interaction électrostatique avec les molécules de colorant qui sont chargées positivement.

A pH inférieur à 7.5 pour Alg/Na-Mt (et 8 pour Alg/NiO-Mt), l'adsorption se fait par des liaisons hydrogène entre les atomes d'azote du colorant et les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène des groupes silanol (Si-OH) de l'argile ou des groupes carboxylates (COOH) de l'alginate. Selon ces résultats, le pH de solution a été maintenu sans ajustement dans le reste des expériences pour les deux types de billes.

#### 5.4.4. Effet de la concentration initiale de colorant

La concentration initiale du VM a un effet remarquable sur l'adsorption du colorant cationique dans les solutions aqueuses.

Les résultats représentés sur la figure 5.9 montrent que le rendement d'élimination du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface des billes et le colorant dans la solution est élevé, et donc tout le colorant peut être retenu par les billes. Cependant, l'augmentation de la concentration initiale de colorant a réduit le taux d'élimination, ce qui peut être attribué à l'absence de sites actifs sur les billes nécessaires à l'adsorption de concentrations élevées de colorant.

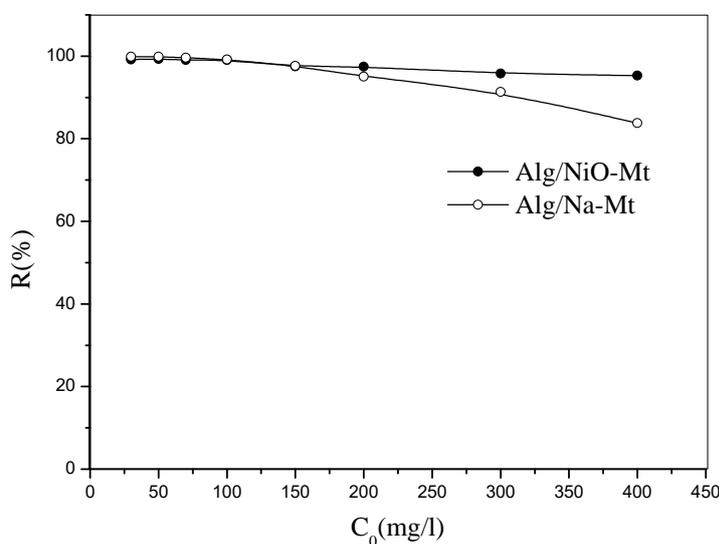


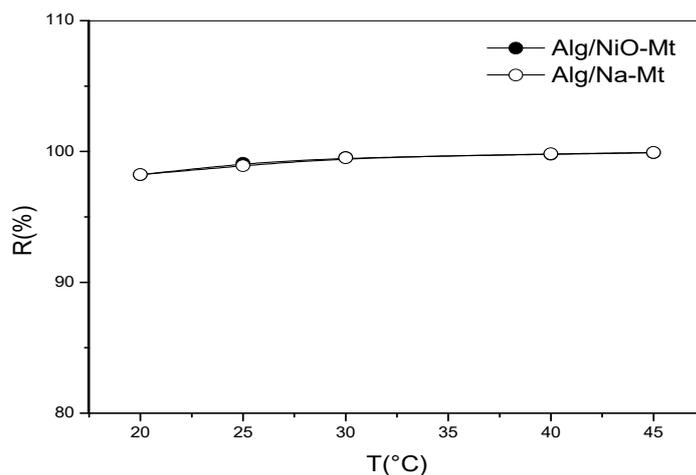
Figure 5.9. Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du VM.

#### 5.4.5. Effet de la température

La température est un paramètre significatif dans le processus d'adsorption. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption de colorant VM par les billes Alg/NiO-Mt

et Alg/Na-Mt, les expériences ont été réalisées dans l'intervalle de température allant de 20 à 45 °C (figure 5.10).

La figure 5.10 montre que l'augmentation de la température de 20°C à 45°C fait augmenter légèrement les rendements d'élimination du 98.21% à 99.9% et du 98.24% à 99.91% pour les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt, respectivement. Ceci suggère que le processus d'adsorption pourrait être endothermique.



**Figure 5.10. Effet de la température sur le rendement d'élimination du VM.**

## 5.5. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intraparticulaire. Les lois cinétiques sont décrites au chapitre 2.

Les formes linéaires des modèles cinétiques sont représentées par les figures 5.11, 5.12 et 5.13, et les paramètres des modèles ainsi que les coefficients de détermination sont résumés dans le tableau 5.1.

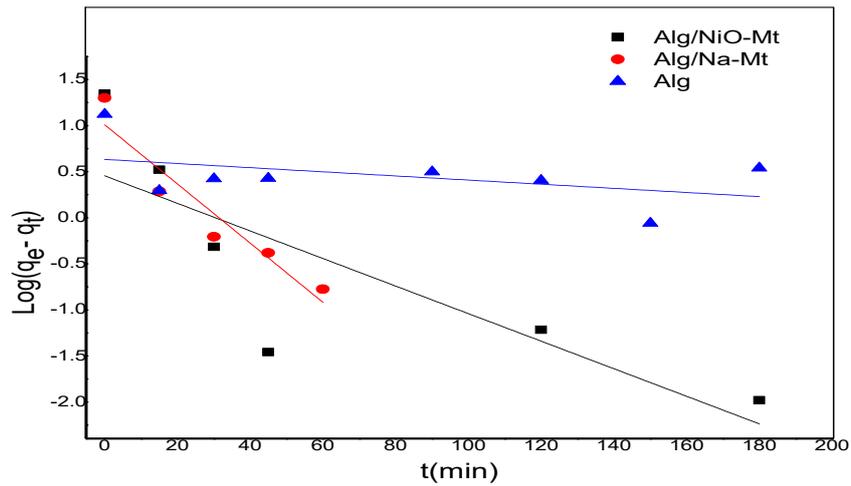


Figure 5.11. Représentation graphique de la cinétique de pseudo premier ordre.

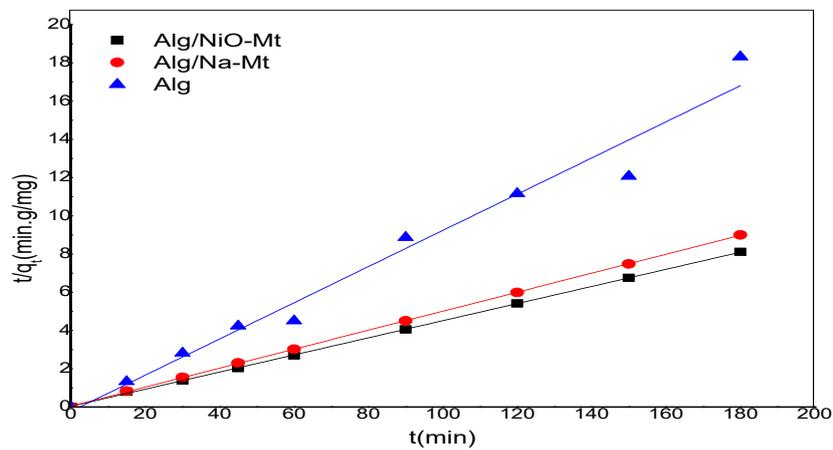


Figure 5.12. Représentation graphique de la cinétique de pseudo second ordre.

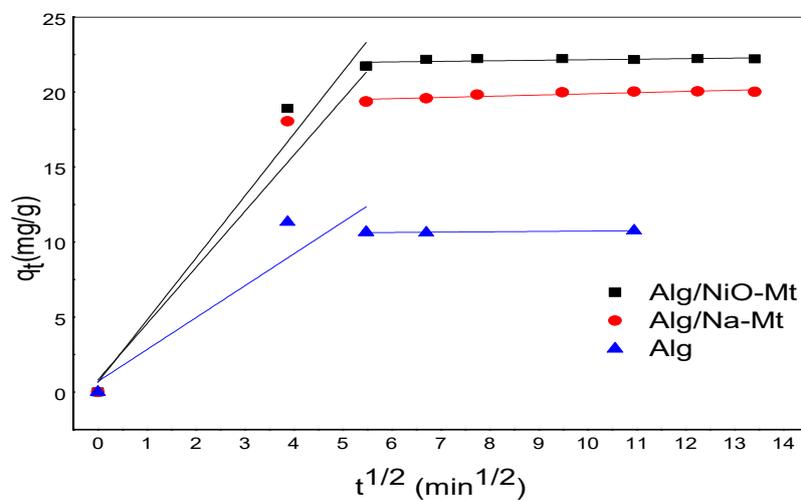


Figure 5.13. Représentation graphique de la cinétique de diffusion intraparticulaire.

**Tableau 5.1. Paramètres cinétiques d'adsorption du VM par les billes Alg/NiO-Mt, Alg/Na-Mt et Alg.**

		Alg/NiO-Mt	Alg/Na-Mt	Alg
$q_{e,exp}$ (mg/g)		22.212	19.987	13.302
<b>Pseudo-premier ordre</b>	$q_e$ (mg/g)	2.851	10.197	4.301
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.034	0.074	0.005
	$R^2$	0.598	0.879	0.076
<b>Pseudo-second ordre</b>	$q_e$ (mg/g)	26.274	20.990	4.512
	$K_2$ (g/mg.min)	0.032	0.0001	1.926
	$R^2$	<b>0.999</b>	<b>0.999</b>	<b>0.971</b>
<b>Diffusion intraparticulaire</b>	$K_{int1}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	4.135	3.743	2.126
	$C_1$ (mg/g)	0.653	0.805	0.702
	$R_1^2$	0.943	0.897	0.774
	$K_{int2}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0.036	0.080	0.023
	$C_2$ (mg/g)	21.786	19.073	10.499
	$R_2^2$	0.233	0.751	0.688

D'après les valeurs obtenues pour les coefficients de détermination ( $R^2$ ) qui sont proches de l'unité, il peut être conclu que les cinétiques d'adsorption du colorant sont mieux décrites par le modèle de pseudo second ordre que celui du pseudo premier ordre et de diffusion intraparticulaire. De plus, les quantités maximales de colorant adsorbé ( $q_e$ ) calculées par le modèle de pseudo Second ordre sont très proches de celles qui ont été déterminées expérimentalement ( $q_{e, exp}$ ). Ce modèle permet de décrire une cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs, et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle de diffusion intraparticulaire a été appliqué pour identifier les voies et le mécanisme de transfert. Selon les résultats, les courbes ne passent pas par l'origine ( $C \neq 0$ ), indiquant que l'adsorption n'est pas entièrement gouvernée par la diffusion intraparticulaire. Le processus peut impliquer une diffusion externe. L'ensemble du processus peut être divisé en deux phases. Premièrement, les molécules de VM diffusent à la surface des billes. Deuxièmement, le processus de diffusion intraparticulaire se produit dans les pores des billes. Les constantes de vitesse de diffusion  $k_{int1}$ ,  $k_{int2}$  diminuent dans l'ordre ( $k_{int2} < k_{int1}$ ) indiquant que le taux d'adsorption diminue progressivement.

## 5.6. Isothermes d'adsorption

Les résultats expérimentaux ont été modélisés afin de mieux interpréter le processus d'adsorption du colorant VM par les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt. Les modèles utilisés sont : Langmuir, Freundlich et Temkin. Les équations correspondantes sont décrites au chapitre 2. Les modèles linéaires des isothermes sont représentés par les figures 5.14, 5.15 et 5.16 et les valeurs des différents paramètres calculés pour chaque modèle sont regroupées dans le tableau 5.2.

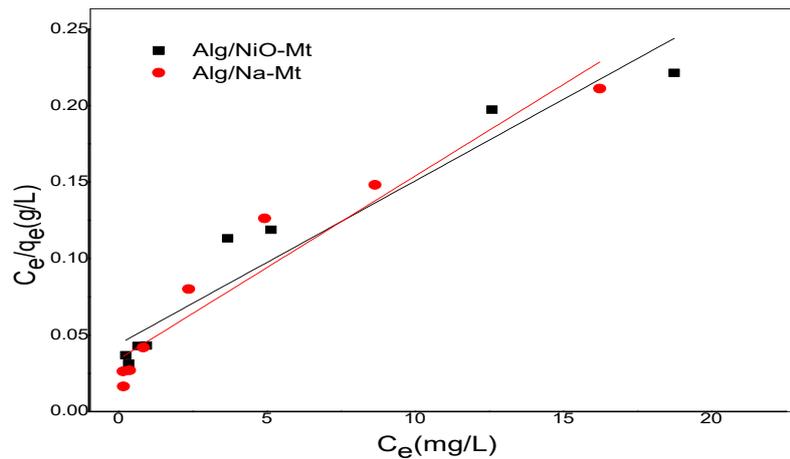


Figure 5.14. Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Langmuir.

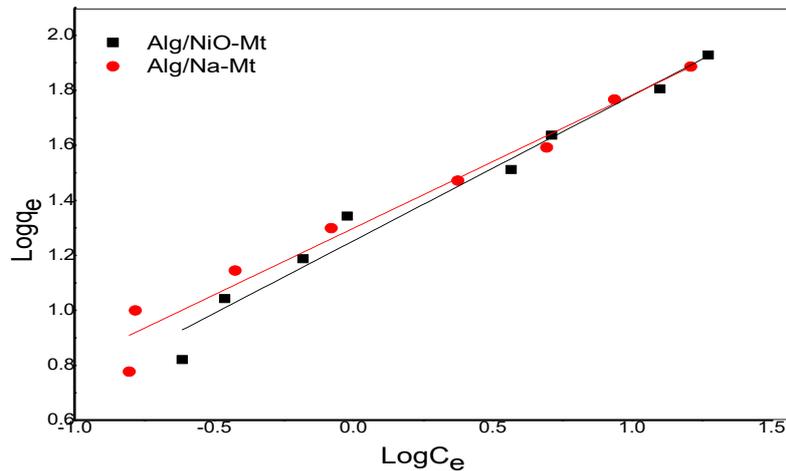


Figure 5.15. Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Freundlich.

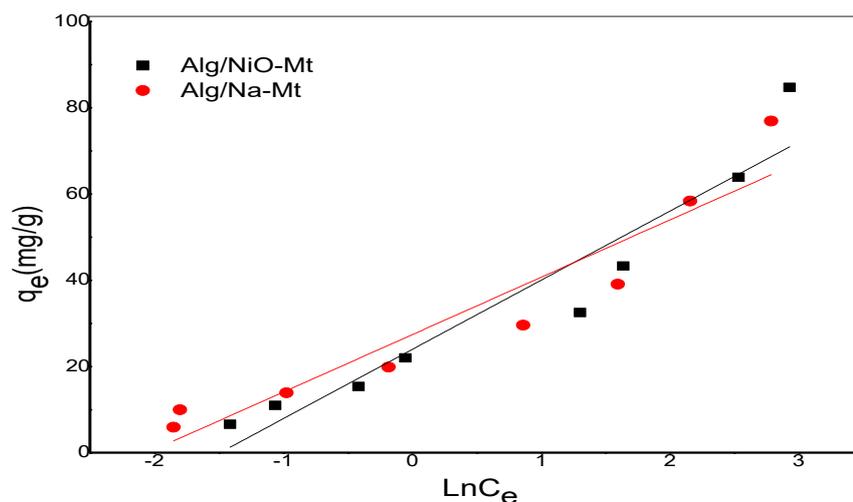


Figure 5.16. Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Temkin.

Tableau 5.2. Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du VM par les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.

		Alg/NiO-Mt	Alg/Na-Mt
Langmuir	$K_L$ (L/mg)	0.242	0.350
	$q_m$ (mg/g)	93.809	83.542
	$R^2$	0.921	0.919
Freundlich	$n$	1.895	2.064
	$K_F$ (mg/g)	17.908	19.897
	$R^2$	<b>0.969</b>	<b>0.966</b>
Temkin	$K_T$ (L/mg)	4.469	7.864
	$B_T$	16.026	13.295
	$R^2$	0.903	0.889

La valeur du coefficient de détermination permet d'estimer l'accord selon chaque modèle entre les données expérimentales et les données modélisées. Par conséquent, nous notons que le modèle de Freundlich décrit généralement le mieux les isothermes d'adsorption pour les deux types de billes. La théorie de Freundlich suppose que plusieurs sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies d'activation différentes et indique aussi l'hétérogénéité des sites d'adsorption de surfaces des billes.

Les valeurs des paramètres de Freundlich ( $n$  et  $K_F$ ) nous informent sur la qualité de l'adsorption. Les valeurs de «  $n$  » sont à la limite de  $1 < n < 10$ , ce qui indique la meilleure adsorption du colorant cationique VM.

Le modèle de Langmuir nous a permis de calculer les capacités d'adsorption du colorant sur les deux types de billes. Elles sont de 93.809 mg/g et 83.542 mg/g pour l'Alg/NiO-Mt et l'Alg/NiO- Mt, respectivement.

### 5.7. Paramètres thermodynamiques

Lorsqu'on utilise une méthode d'adsorption, il est important de considérer les valeurs d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre afin de déterminer quel processus se produira spontanément. Pour obtenir ces valeurs, on trace les droites  $\ln(q_e/C_e) = f(1/T)$  (fig. 5.17), qui permettent d'obtenir les valeurs de  $\Delta H^\circ$  (pente de la droite) et de  $\Delta S^\circ$  (ordonnée à l'origine). À partir de ces valeurs, on peut ensuite déterminer les valeurs de  $\Delta G^\circ$ . Les résultats obtenus sont récapitulés dans les tableaux 5.3 et 5.4.

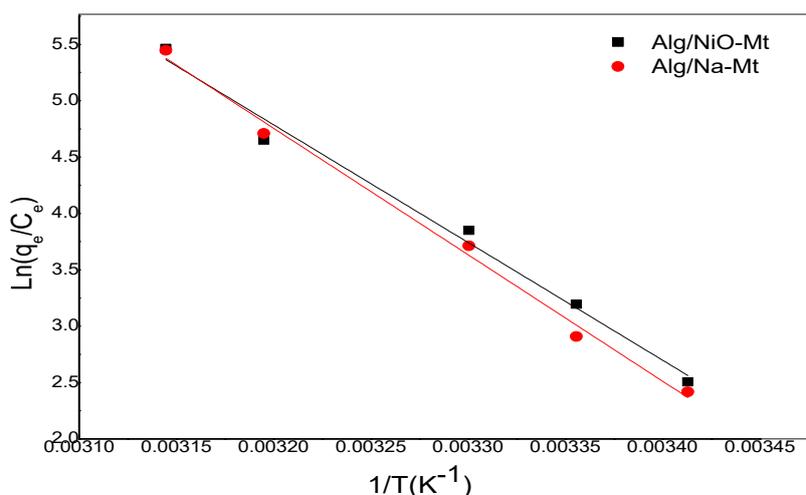


Figure 5.17. Variation de  $\ln(q_e/C_e)$  en fonction de  $(1/T)$ .

Tableau 5.3. Valeurs de l'enthalpie et de l'entropie d'adsorption du VM par les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.

Paramètre Type de billes	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol. K)	$R^2$
Alg/NiO-Mt	86.807	317.573	0.985
Alg/Na-Mt	93.264	337.978	0.992

**Tableau 5.4. Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption du VM par les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.**

Température (K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)				
	293	298	303	313	318
Alg/NiO-Mt	-6.242	-7.829	-9.418	-12.593	-14.181
Alg/Na-Mt	-5.763	-7.453	-9.143	-12.523	-14.213

L'adsorption du vert malachite par l'Alg/NiO-Mt et l'Alg/Na-Mt est un processus qui peut être analysé en utilisant les valeurs de  $\Delta H^\circ$  (variation d'enthalpie),  $\Delta S^\circ$  (variation d'entropie) et  $\Delta G^\circ$  (variation d'enthalpie libre).

Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  indiquent une adsorption endothermique, c'est-à-dire que l'adsorption nécessite l'apport d'énergie sous forme de chaleur. L'énergie thermique fournie peut être utilisée pour surmonter les forces intermoléculaires et permettre à l'Alg/NiO-Mt et l'Alg/Na-Mt de se lier aux molécules du vert malachite.

Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  indiquent une augmentation du désordre du système lors de l'adsorption du vert malachite par l'Alg/NiO-Mt et l'Alg/Na-Mt. Cela peut être dû à la dispersion des molécules du vert malachite dans la solution et à leur interaction avec la surface des billes. L'adsorption de colorant peut provoquer une désorption du solvant et une redistribution des molécules, augmentant ainsi le désordre du système.

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que l'adsorption de vert malachite par l'Alg/NiO-Mt et l'Alg/Na-Mt est spontanée et favorable. De plus, les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont devenues plus négatives avec l'augmentation de la température rendant ainsi l'adsorption plus favorable.

Ainsi que la valeur de  $\Delta G^\circ$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La variation d'enthalpie libre pour l'adsorption physique est généralement comprise entre -20 et 0 kJ/mol, l'adsorption physique et chimique ensemble comprise entre -20 et -80 kJ/mol et l'adsorption chimique comprise entre -80 et -400 kJ/mol [64, 65]. Sur cette base, le processus d'adsorption du colorant VM sur les deux types de billes est qualifié de processus physique.

### 5.8. Régénération des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt

L'effet de la régénération sur le rendement d'élimination des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt a été étudié par le traitement chimique en utilisant l'eau distillée et l'éthanol

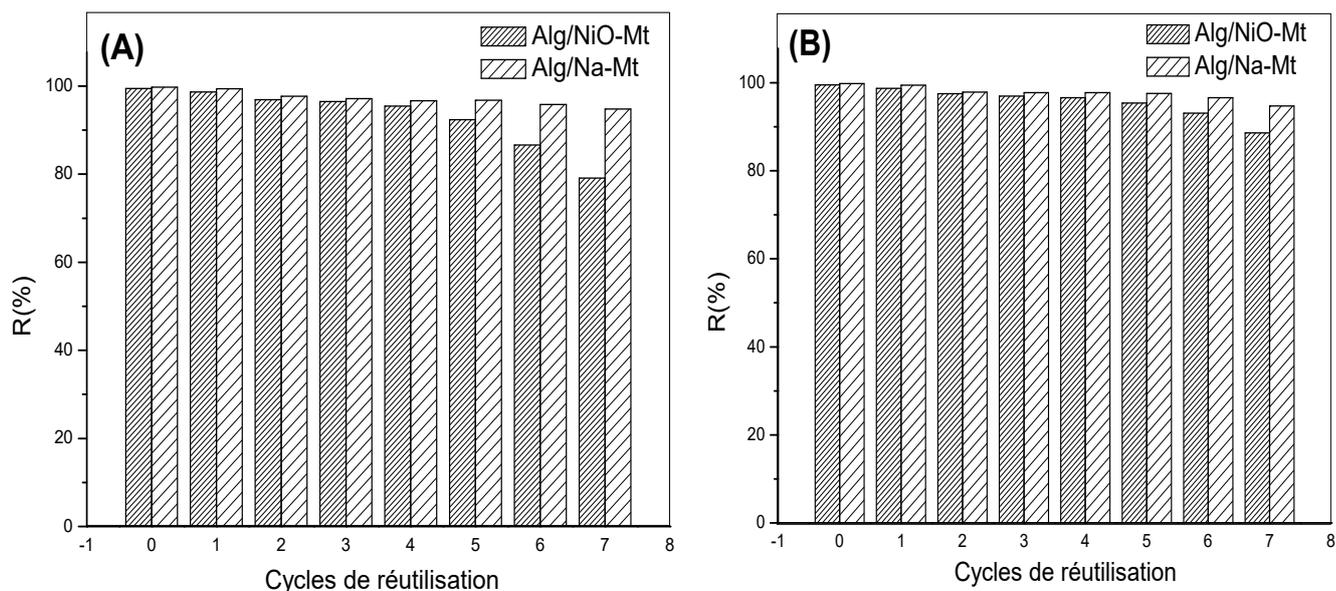
comme solvants. Après adsorption à une concentration initiale de 100 mg/L du colorant, une réadsorption du Colorant dans les mêmes conditions opératoires a été réalisée sur les billes régénérées après sept cycles de désorption. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 5.18.

Après sept cycles, les billes Alg-NiO-Mt ont montré des performances d'adsorption satisfaisantes avec des rendements d'élimination de VM supérieurs à 79% et 94% lors de l'utilisation de l'eau distillée et l'éthanol, respectivement. Comme illustrer dans la figure 5.18, les billes Alg-Na-Mt ont montré également des meilleures performances d'adsorption avec des rendements d'élimination de VM supérieurs à 88% et 94% lors de l'utilisation de l'eau distillée et l'éthanol, respectivement.

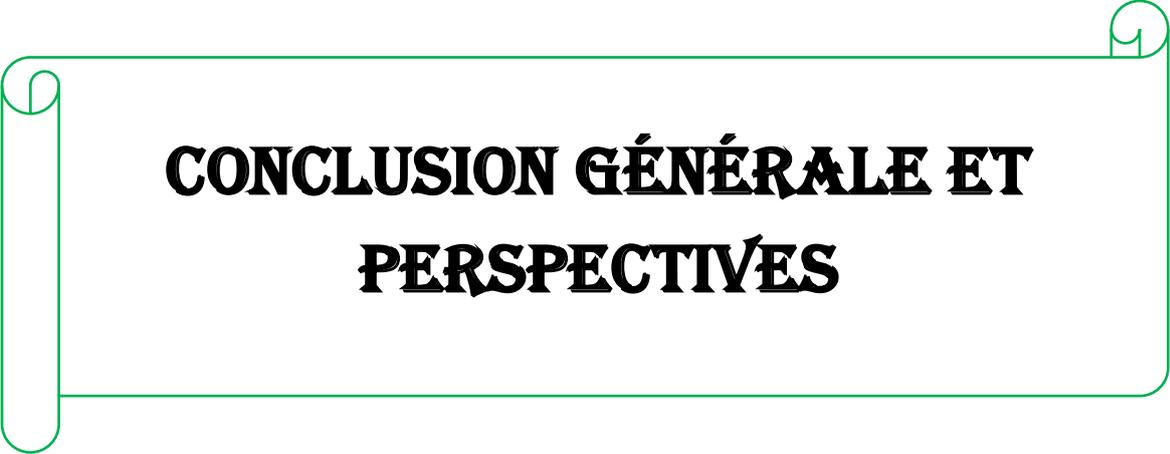
L'éthanol a un effet positif sur la régénération des billes Alg/NiO-Mt que l'eau distillée. D'autre part, les deux solvants ont également régénéré efficacement les billes Alg/Na-Mt. Les billes Alg/Na-Mt présentent des rendements d'élimination élevés que les billes Alg/NiO-Mt pour chaque cycle de réutilisation et pour les deux solvants.

Une raison possible pourrait être responsable de la légère diminution des rendements d'élimination des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt est l'adsorption irréversible des molécules de colorant VM qui pourrait limiter leur désorption.

Par conséquent, ces billes adsorbantes peuvent être réutilisées plusieurs fois pour adsorber le colorant VM sans perte importante de leurs efficacités, signifiant ainsi un avantage économique et une stabilité élevée de ces billes dans le traitement de l'eau.



**Figure 5.18. Régénération des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt par : (A) eau distillée et (B) éthanol.**



# **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

## Conclusion générale et perspectives

---

L'adsorption des polluants organiques en solution aqueuse a reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de traitement des eaux en tant que procédé d'élimination de polluants.

L'objectif principal de ce travail est la préparation des billes à base de montmorillonite sodique (Na-Mt) ou modifiée par l'oxyde de nickel (NiO-Mt) et d'alginate et leur application à l'adsorption du colorant cationique vert malachite.

La caractérisation des billes a été réalisée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), ce qui a permis d'identifier les différentes liaisons chimiques présentes. Les principales liaisons chimiques observées étaient liées à la montmorillonite, à l'alginate et à l'oxyde de nickel.

Le point de charge nulle (pHpzc) était de 8 et 7.5 pour les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt, respectivement, ce qui a permis de comprendre la charge de surface des billes en fonction du pH de la solution.

Les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt ont montré une meilleure efficacité d'adsorption par rapport à celles de l'alginate seul (Alg). Le rendement d'élimination du colorant atteint 99% au bout de 1h et 1h30min pour les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt, respectivement, tandis qu'il est d'environ 30% pour les billes Alg.

Le rendement d'élimination du colorant augmentait avec l'augmentation de la masse des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt jusqu'à ce qu'une masse de 1 g soit atteinte, au-delà de laquelle le rendement était constant.

Le rendement d'élimination du colorant n'était pas significativement affecté par la variation du pH pour les deux types de billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt. L'adsorption se fait par des forces d'attraction électrostatique et des liaisons hydrogène.

La quantité de colorant adsorbé augmente fortement avec l'augmentation de la concentration résiduelle, ce qui traduit une forte affinité du colorant pour les billes.

Le rendement d'élimination du colorant augmente légèrement avec l'augmentation de la température pour les deux types de billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.

Le modèle de pseudo second ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption et le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes d'adsorption,

L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est endothermique, spontanée, physique, ainsi qu'une augmentation du désordre à la surface des billes.

Les billes Alg-NiO-Mt et Alg-Na-Mt ont montré des rendements d'élimination du VM supérieurs à 79% et 88% après sept cycles de régénération par traitement chimique en utilisant l'eau distillée et l'éthanol comme solvants. Par conséquent, ces billes adsorbantes

## Conclusion générale et perspectives

---

peuvent être réutilisées plusieurs fois pour adsorber le colorant VM sans perte importante de leurs efficacités.

L'ensemble des résultats obtenus a montré que les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt peuvent être des adsorbants prometteurs pour dépolluer les solutions aqueuses contenant le colorant vert malachite.

A travers tous les résultats présentés dans ce travail, il est souhaitable de poursuivre cette étude en :

- Utilisant l'adsorption dynamique en colonne.
- Utilisant les billes dans l'adsorption des métaux.
- Appliquant ces billes à des rejets réels.

## Références bibliographiques

---

- [1] B, Benkaddour., « Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'oued Chélif (Algérie) ». Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia et Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2018.
- [2] W, Lemlikhi., « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation ». Thèse de doctorat, Université Moloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2012.
- [3] A, Berrazoum., « Environnement application des biomasses a la récupération des polluants des eaux usées ». Thèse de doctorat, Université Mastapha Stambouli, Mascara, 2017.
- [4] Y, H, Bendahma., « Etude de la rétention des colorants par des résea ». Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, 2019.
- [5] C, Toufik., « Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques ». Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2009.
- [6] N, Abidi., « Interaction argiles natural-effluents teinturiers-influence des propriétés de surface des argiles et mécanisme d'adsorption des colorants ». Thèse de doctorat, Université De Strasbourg, 2015.
- [7] N, Berkane., « Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse ». Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2019.
- [8] Y, Bentahar., « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». Thèse de doctorat, Université Nice Sophia Antipolis UFR, 2016.
- [9] F, Harrlekas « Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile ». Thèse de doctorat Université Cadi Ayyad 2008.
- [10] H, Ben Mansour, O.Boughzala, D.Dridi, D.Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ». Revue des sciences de l'eau / Journal of water science, 24, 3 (2011) 209-238.
- [11] J. Qiu, L. Na, Y. Li, W. Bai, J. Zhang, L. Jin, « N,S-GQDs mixed with CdTe quantum dots for ratiometric fluorescence visual detection and quantitative analysis of malachite green in fish ». Food Chemistry, 390 (2022) 133156.
- [12] S, A,Gnaoui, « Séparation de vert malachite a partir de solution aqueuse par des argiles modifiées ». Mémoire de magister, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.

## Références bibliographiques

---

- [13] M. Chen, Y. Huang, J. Miao, Y. Fan, K. Lai., « A highly sensitive surface-enhanced raman scattering sensor with mil-100 (fe)/au composites for detection of malachite green in fish pond water ». *Spectrochimica acta part a: molecular and biomolecular spectroscopy*, 292 (2023) 122432
- [14] Akash R. Raval , Himanshu P. Kohli , Omprakash K. Mahadwad, « Application of emulsion liquid membrane for removal of malachite green dye from aqueous solution: extraction and stability studies ». *Chemical engineering journal advances*, 12 (2022) 100398.
- [15] D, Chawki., « Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2014.
- [16] N, Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté ». Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, 2008.
- [17] H, Zeghache, « Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux « charbon actif » ». Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi ,2019.
- [18] T, Masmoudi, « Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques. Application a deux effluents résiduaire ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.
- [19] H,K ,gharbi ,K, guentrah « Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile ». Mémoire de fin d'étude de Master Académique, Université Abdel Hamid Ibn Badis – Mostaganem 2021.
- [20] F, Bouazza., « Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose ». Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 2019.
- [21] Y, Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application a l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2016.
- [22] K, Bouhadjra, « Composition de substrats naturels et synthétiques, et interactions avec différents polluants résiduaire organiques ». Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2022.
- [23] H, Abdelkader Née N, Benselka., « Synthèses d'argiles anioniques (mgfeco<sub>3</sub>) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications a l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles ». Thèse de doctorat, Université de Mohamed Boudiaf, Oran, 2015.
- [24] K, Dan Eude Baudouin., « Traitement de la pollution phosphorée des effluents résiduaire urbains par des matériaux de côte d'ivoire constitués de schiste ardoisier, grès et

## Références bibliographiques

---

latérite : approches en réacteur homogène, en mode hydrodynamique contrôlé et en réacteur micro-pilote de terrain ». Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2018.

[25] C, Djelloul, « Experimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2014.

[26] W, Bencheikh Talhi, « Etude des propriétés d'adsorption des précurseurs locaux activés et non activés », Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2018.

[27] N, Douara, « Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement ». Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2015.

[28] I, Marzouk Trifi., « Étude de l'élimination du chrome vi par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2012.

[29] F, Zahaf, « Etude structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluant ». Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara 2017.

[30] E, Eraasia, « Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorante anionique ». Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2011.

[31] M, Amourache-Benazzouz, « Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *claviceps purpurea* hébergé par *elytrigia repens* 1: implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études ». Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2019.

[32] A, Hamouche, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels ». Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdès, 2013.

[33] A, Melouki, « Etude du greffage de divers silanes sur une montmorillonite algérienne par différents mécanismes de polymérisation radicalaire ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif1, 2021.

[34] F, Hernot, « L'argile, son utilisation à l'officine ». Thèse de doctorat, Université Angers, 2016.

[35] F, Gomri, « Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols ». Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas- Setif, 2010.

[36] A, Ahmed, « Etude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques ». Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne, 2019.

## Références bibliographiques

---

- [37] K, Stoeffler., « Elaboration et caractérisation de nano composites polyéthylène/montmorillonite ». Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2008.
- [38] J, S Alvé, « Développement de matériaux hybrides chitosan-montmorillonite pour la coagulation-floculation des eaux naturelles : de l'étude de la relation structure-réactivité en eaux modèles a l'application au traitement d'eaux de rivière ». Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2020.
- [39] H, Labidi, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques ». Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi, 2016.
- [40] S, Benhamida., « Caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) élaboré par spray pyrolyse ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2018.
- [41] S, Koussi-Daoud, « Préparation électrochimique et caractérisation de couches nanostructurées de semi-conducteurs de type p pour cellules photovoltaïques hybrides ». Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [42] T, Massoud, « Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable ». Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, 2012.
- [43] L. Zhao, G. Su, W. Liu, L. Cao, J. Wang, Z. Dong, M. Song, « Optical and electrochemical properties of cu-doped nio films prepared » By Electrochemical deposition, *applied surface science*, 257 (2011), 3974 – 3979.
- [44] Y, Ghalmi, « Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO). Application en photovoltaïques ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif1, 2019.
- [45] R, Barir, « Caractérisation spectroscopique des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) élaborées par spray ». Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019.
- [46] A, Merakchi, « Utilisation des biopolymères modifiés d'origines végétale et animale dans le traitement des eaux ». Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2019.
- [47] F, Hamimed, « Elaboration de billes à base d'alginate. Étude rhéologique et de comportement ». Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougarra – Boumerdès, 2016.
- [48] E, Vincent, « Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application a la construction d'un biomatériau ». Thèse de doctorat, Université Henri Poincare - Nancy 1, 2010.
- [49] F, Veglio, A. Esposito, A.P. Reverberi, « Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium ph-related models », *Hydrometallurgy* 65 (2002) 43–57.

## Références bibliographiques

---

- [50] S.K. Papageorgiou, E.P. Kouvelos, F.K. Katsaros, « Calcium alginate beads from *laminaria digitata* for the removal of  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Cd}^{+2}$  from dilute aqueous metal solutions », *Desalination* 224 (2008) 293–306.
- [51] Hassan A F, Abdel-Mohsen A M, Fouda M M G, « Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption », *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 192-198.
- [52] Y. Li ,K. Sui ,R. Liu , X. Zhao ,Y. Zhang ,H. Liang ,Y. Xia, «Removal of methyl orange from aqueous solution by calcium alginate/multi-walled carbon nanotubes composite fibers », *Energy Procedia* 16 (2012) 863-868.
- [53] Geetha P, Latha M S, Koshy M, « Biosorption of malachite green dye from aqueous solution by calcium alginate nanoparticles: equilibrium study », *Journal of molecular liquids* 212 (2015) 723-730.
- [54] S. Erdem, M. Oztekin, Y. Sag Açikel, « Investigation of tetracycline removal from aqueous solutions using halloysite/chitosan nanocomposites and halloysite nanotubes/alginate hydrogel beads », *environmental nanotechnology, Monitoring & Management* 16 (2021) 100576.
- [55] S. Karimi, H. Namazi, «Magnetic alginate/glycodendrimer beads for efficient removal of tetracycline and amoxicillin from aqueous solutions », *International Journal of biological macromolecules* 205 (2022) 128–140.
- [56] I. A Kumar, N. Viswanathan, « Fabrication of zirconium(IV) cross linked alginate/kaolin hybrid beads for nitrate and phosphate retention », *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (2020) 4111-4125.
- [57] M. Kragović, M. Stojmenović, J. Petrović, J. Loredó, S. Pašalić, A. Nedeljković, I. Ristović, « Influence of alginate encapsulation on point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) and thermodynamic properties of the natural and Fe(III) - modified zeolite », *Procedia manufacturing* 32 (2019) 286–293.
- [58] A. Oussalah, A. Boukerroui, « Alginate-bentonite beads for efficient adsorption of methylene blue dye », *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration* (2020) 5:31.
- [59] M. Kasbaji, M. Mennani, N. Grimi, M. Oubenali, M. Mbarki, H. EL Zakhem, A. Moubarik, « Adsorption of cationic and anionic dyes onto coffee grounds cellulose/ sodium alginate double-network hydrogel beads: isotherm analysis and recyclability performance », *International journal of biological macromolecules* 239 (2023) 124288.

## Références bibliographiques

---

- [60] D. Dutta, D.K. Dutta, « Selective and efficient hydrogenation of halonitrobenzene catalyzed by clay supported nio-nanoparticles », *Applied Catalysis A: General*. 487 (2014) 158-164.
- [61] Y. Zheng, Y. Zhu, A. Wang, « Highly efficient and selective adsorption of malachite green onto granular composite hydrogel », *Chemical Engineering Journal* 257 (2014) 66–73.
- [62] S. Agarwal, F. Nekouei, H. Kargarzadeh, S. Nekouei, I. Tyagi, V. Kumar Gupta, « Preparation of nickel hydroxide nanoplates modified activated carbon for malachite green removal from solutions: kinetic, thermodynamic, isotherm and antibacterial studies », *Process safety and environmental protection* 102 ( 2016 ) 85–97.
- [63] M, Bouderga, « Adsorption du vert malachite par des composites «alginate/bentonite », Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2015.
- [64] A.F. Hassan, H. Elhadidy, « Production of activated carbons from waste carpets and its application in methylene blue adsorption: kinetic and thermodynamic studies », *J. Environ. Chem. Eng* 5 (2017) 955-963.
- [65] J. R. Baseri, P. N. Palanisamy, P. S. Kumar, « Adsorption of basic dyes from synthetic textile effluent by activated carbon prepared from thevetia peruviana », *Indian J.Chem.Technol* 19 (2012) 311-321.

## Liste de tableaux

---

<b>Tableau 1.1.</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	5
<b>Tableau 4.1.</b> Zones de virage du vert malachite .....	37
<b>Tableau 5.1.</b> Paramètres cinétiques d'adsorption du VM par les billes Alg/NiO-Mt, Alg/Na-Mt et Alg.....	50
<b>Tableau 5.2.</b> Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du VM par les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.....	52
<b>Tableau 5.3.</b> Valeurs de l'enthalpie et de l'entropie d'adsorption du VM par les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.....	53
<b>Tableau 5.4.</b> Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption du VM par les billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.....	54

## Liste des figures

---

<b>Figure 1.1.</b> Structure chimique d'un colorant anthraquinonique .....	5
<b>Figure 1.2.</b> Structure chimique du phtalocyanine de cuivre .....	6
<b>Figure 1.3.</b> Structure chimique d'un colorant xanthènes .....	6
<b>Figure 1.4.</b> Structure chimique d'un colorant nitro .....	7
<b>Figure 1.5.</b> Structure chimique d'un colorant indigoïde.....	7
<b>Figure 2.1.</b> Représentation particulière de l'adsorption.....	12
<b>Figure 2.2.</b> Schéma d'adsorption physique .....	13
<b>Figure 2.3.</b> Schéma d'adsorption chimique.....	13
<b>Figure 2.4.</b> Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	17
<b>Figure 3.1.</b> Structure de la montmorillonite .....	22
<b>Figure 3.2.</b> Structures : CFC du NiO (a) et de la maille orientée selon (111) (b) .....	25
<b>Figure 3.3.</b> Représentation des niveaux d'énergie de NiO.....	27
<b>Figure 3.4.</b> Monomères de la chaîne alginate.....	27
<b>Figure 3.5.</b> Structure chimique de l'alginate de sodium.....	28
<b>Figure 3.6.</b> Mécanisme de gélification de l'alginate en présence d'ions calcium .....	29
<b>Figure 3.7.</b> Points de jonction possibles dans un hydrogel d'alginate.....	30
<b>Figure 4.1.</b> Méthode de préparation du matériau NiO-Mt.....	34
<b>Figure 4.2.</b> Méthode de préparation des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.....	35
<b>Figure 4.3.</b> Structure chimique du vert malachite.....	36
<b>Figure 5.1.</b> Spectre IRTF des billes Alg.....	40
<b>Figure 5.2.</b> Spectre IRTF des billes Alg/NiO-Mt.....	41
<b>Figure 5.3.</b> Spectre IRTF des billes Alg/Na-Mt.....	42
<b>Figure 5.4.</b> Détermination de pH <sub>pzc</sub> des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt.....	43
<b>Figure 5.5.</b> Courbe d'étalonnage du vert malachite.....	44

## Liste des figures

---

<b>Figure 5.6.</b> Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du VM.....	45
<b>Figure 5.7.</b> Effet de la masse des billes sur le rendement d'élimination du VM.....	45
<b>Figure 5.8.</b> Effet du pH sur le rendement d'élimination du VM.....	46
<b>Figure 5.9.</b> Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du VM.....	47
<b>Figure 5.10.</b> Effet de la température sur le rendement d'élimination du VM.....	48
<b>Figure 5.11.</b> Représentation graphique de la cinétique de pseudo premier ordre.....	49
<b>Figure 5.12.</b> Représentation graphique de la cinétique de pseudo second ordre.....	49
<b>Figure 5.13.</b> Représentation graphique de la cinétique de diffusion intraparticulaire.....	49
<b>Figure 5.14.</b> Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Langmuir.....	51
<b>Figure 5.15.</b> Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Freundlich.....	51
<b>Figure 5.16.</b> Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Temkin.....	52
<b>Figure 5.17.</b> Variation de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$ ... ..	53
<b>Figure 5.18.</b> Régénération des billes Alg/NiO-Mt et Alg/Na-Mt par : (A) eau distillée et (B) éthanol.....	55

## Liste des symboles et abréviations

---

Abs :	Absorbance.
Alg :	Alginate.
C :	Concentration résiduelle du Vert malachite.
C <sub>0</sub> :	Concentration initiale du Vert malachite.
C <sub>e</sub> :	Concentration du Vert malachite à l'équilibre.
CFC :	Cubique face centrée.
eV :	Electron-volt.
G :	Guluronate.
IRTF:	Infrarouge à transformée de fourier.
m :	Masse des billes.
M:	Mannuronate.
MG (GM):	Mannuronate-Guluronate.
Mt :	Montmorillonite.
Na-Mt:	Montmorillonite sodique.
NiO:	Oxyde de Nickel.
NiO-Mt:	Montmorillonite modifiée par l'oxyde de nickel.
pH:	Potentiel d'hydrogène.
pH <sub>PZC</sub> :	Point de charge nulle.
q <sub>e</sub> :	Quantité adsorbée à l'équilibre.
q <sub>m</sub> :	Quantité adsorbée maximale.
q <sub>t</sub> :	Quantité adsorbée au temps t.
R :	Constante des gaz parfaits.
R(%) :	Rendement d'élimination du vert malachite.
T :	Température absolue.
UV :	Ultra-violet.
V :	Volume de la solution du vert malachite.
VM :	Vert malachite.
ΔG° :	Variation d'enthalpie libre standard.
ΔH° :	Variation d'enthalpie standard.
ΔS° :	Variation d'entropie standard.
ε :	Coefficient d'extinction molaire (L/mg ou L/mol.cm).
λ <sub>max</sub> :	Longueur d'onde maximale.