



Université Tunis El Manar



Université du Pays Basque



## Thèse de Doctorat en Cotutelle

Présentée pour l'obtention du

## Diplôme de Docteur en Chimie

Réalisée par

**Nadia TAHARI**

## Réactivité d'argile modifiée par polymérisation. Etude de l'adsorption des polluants des eaux usées

Soutenue le **DD/MM/2021** devant le jury composé de :

	Pr. Université du Pays Basque	Président
	Pr. Faculté des Sciences de Tunis	Examineur
<b>Mr. Jalel LABIDI</b>	Pr. Université du Pays Basque	Directeur de thèse
<b>Mme. Sameh AYADI</b>	Pr. Université des Sciences de Tunis	Directeur de thèse
		Rapporteur
		Rapporteur

**Année Universitaire 2020-2021**

# Remerciements

*Ce mémoire ne serait pas ce qu'il est sans la collaboration, l'aide et le soutien de nombreuses personnes.*

*Je commence par remercier Monsieur **Jalel Labidi le Directeur du Laboratoire des Procédés de Bioraffineries à l'Université du Pays Basque** d'avoir accepté de diriger et encadrer ce travail et pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce dernier. Je lui suis très reconnaissante pour tout ce que j'ai pu apprendre de lui. Son talent, sa disponibilité et ses remarques fructueuses m'ont été un encouragement permanent.*

*Je voudrais remercier Madame **Sameh Ayadi Professeur à l'université de Tunis El Manar** pour m'avoir proposé ce sujet de recherche ainsi que son encadrement, sa disponibilité et son aide précieuse. Je saisis cette occasion pour l'exprimer mon respect, et la remercier pour sa générosité et ses qualités humaines.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Manef Abderraba le Directeur du laboratoire des Matériaux, Molécules et Application** pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et de mes remerciements pour avoir amené tous les éléments nécessaires à l'accomplissement de ces travaux de thèse.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur ..... pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur ..... et Monsieur ..... pour avoir bien voulu juger ce travail et d'en être rapporteurs. Qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude.*

*J'exprime ici toute ma reconnaissance envers Pedro Luis De Hoyos Martinez pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail. Ces conseils, les discussions, les suggestions et les contributions avisés m'ont permis d'avancer mes travaux de recherche et de mener à bien ce mémoire.*

*Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail par leur collaboration scientifique et technique. Je remercie alors mes collègues et les membres des deux laboratoires Espagnol et Tunisien pour leur aide et leur encouragement.*

*A tous mes sincères remerciements.*

# *Dédicaces*

## *A Mes Parents*

*Pour votre amour et tous les sacrifices que vous ne cessez de me consentir aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour et le respect que je vous porte. Que Dieu vous protège et vous accorde bonne santé et longue vie afin que je puisse vous combler à mon tour. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour et attachement éternel.*

## *A mon mari*

*En reconnaissance de ces encouragements, sa patience, son amour son soutien et sa collaboration morale offerte durant toute ces années. Je vous exprime mon profond amour et je vous souhaite la réussite dans votre vie professionnelle.*

## *A mes frères et sœurs*

*En reconnaissance de leurs soutiens moraux, qu'ils trouvent dans ce travail l'expression de mon profond amour. Je vous souhaite la réussite et le bonheur dans vos vies personnelles et professionnelles.*

## *A Tous Mes Ami(e)s*

*Qui, dans l'optimisme, la fraternité et le bonheur, m'ont permis de vivre pendant toutes ces années une amitié extraordinairement épanouissante. Je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de réussite.*

## *A Toute Ma Famille*

*Qu'ils trouvent en ce travail l'expression de ma gratitude pour l'attention qu'ils portent constamment à mes études.*

*A tous ceux que j'aime...*

*Et à tous ceux qui auraient voulu partager ma joie...*

## *Résumé*

La contamination de l'eau par de nombreuses formes de polluants tels que les composés organiques volatils (COV), les colorants synthétiques et les métaux lourds peuvent endommager notre planète et posent un problème pour la santé humaine.

Cette étude vise à synthétiser de nouveaux adsorbants à base de montmorillonite et de biopolymères renouvelables sous forme d'hydrogels, des films et des billes. Les hydrogels ont été formés via une réaction de réticulation entre une couche de montmorillonite (MMT) et trois types de lignine tels que l'alkali, le kraft et l'organosolv. Ces hydrogels ont été utilisés comme adsorbants pour l'élimination du toluène. Des films de chitosane, de tannin et de montmorillonite (Cs/Tn/MMT) ont été élaborés via une technique de polymérisation à l'état fondue avec différentes concentrations de Tn et de MMT. Les films étaient testés par la suite pour la rétention du méthyle orange (MO) à partir des solutions aqueuses. Cette étude présente aussi une synthèse de nouvelles formulations de billes à base de polyaniline intercalée dans les couches de montmorillonite et encapsulée dans le gel d'alginate. Ces billes ont été testées pour la rétention d'un modèle de métaux lourds tel que le cuivre.

Les formulations tridimensionnelles obtenues ont été caractérisées par différentes techniques physico-chimiques et optiques. Les résultats de la caractérisation ont montré la bonne exfoliation des couches de MMT avec les biopolymères dans les hydrogels, les films et la matrice de billes. Il a été noté également que la quantité de MMT et du tannin affecte l'hydrophobie et la transparence des films. De différents facteurs affectent l'absorption des polluants par ces nouveaux produits tels que la concentration initiale, le pH du milieu et la variation de la température ambiante. Les données cinétiques ont confirmé que l'efficacité d'élimination des polluants était plus adaptée au modèle du pseudo second ordre. De plus, le processus d'élimination du toluène et du méthyle orange s'est avéré réalisable et spontané thermodynamiquement. L'efficacité d'élimination du polluant par les hydrogels, les films et les billes est mieux adaptable aux isothermes de Freundlich, Langmuir et Dubunin Radushkevich.

Mots-clés : toluène ; MO ; cuivre; adsorption; montmorillonite; biopolymères; hydrogels; films; billes

# *Abstract*

Contamination of water with many forms of pollutants such as volatile organic compounds (VOCs), synthetic dyes and heavy metals can damage our planet and pose a problem for human health.

This study aims to synthesis a novel hydrogels, films and beads formulations. The hydrogels were formed via crosslinking reaction between a montmorillonite (MMT) layer and several lignin types such as alkali, kraft and organosolv to be used as adsorbents for toluene removal. Chitosan, tannin and montmorillonite (Cs/Tn/MMT) films were formulated via solvent casting method with different amount of Tn and MMT concentrations. The films were used as an adsorbent for methyl orange (MO) from aqueous solutions. This study presents a successfully synthesis of a new bead's formulations based on polyaniline intercalated in the montmorillonite layers and encapsulated in the alginate gel.

The obtained tridimensional formulations were characterized trough different physicochemical technics. The characterization results showed the good dispersion and the exfoliation of the MMT layers with the biopolymers in the hydrogel, the films and the beads matrix. It was noted also that the amount of MMT and tannin affect the hydrophobicity and the transparency of the films. Different factors affecting the uptake behavior of the pollutants by these new products such as the initial concentration, the pH media and the variation of the room temperature. The highest toluene, methyl orang and copper removal were enhanced with increasing the initial concentration at room temperature and in the initial pH media for each one. The kinetic data confirmed that the removal efficiency can be represented by the second order model. Furthermore, the process of toluene and methyl orang removal were proved to be feasible and spontaneous thermodynamically. The domination of the physical adsorption process for all the adsorbents was also investigated. The removal efficiency of the pollutant by the hydrogels, the films and the beads were best fits with Freundlich, Langmuir and Dubunin Radushkevich isotherms respectively.

Keywords: toluene; MO; copper; adsorption; montmorillonite; biopolymers; hydrogels; films; beads

## *Résumé en Español*

La contaminación del agua por muchas formas de contaminantes como los compuestos orgánicos volátiles (COV), colorantes sintéticos y metales pesados puede dañar nuestro planeta y plantea un problema para la salud humana.

Este estudio tiene como objetivo sintetizar nuevos adsorbentes a base de montmorillonita y biopolímeros renovables en forma de hidrogeles, películas y perlas. Los hidrogeles se formaron a través de una reacción de reticulación entre una capa de montmorillonita (MMT) y tres tipos de ligninas: álcali, kraft y organosolv. Estos hidrogeles se utilizaron como adsorbentes para la eliminación del tolueno. Se produjeron películas de quitosano, tanino y montmorillonita (Cs / Tn / MMT) utilizando una técnica de polimerización por fusión con diferentes concentraciones de Tn y MMT. Las películas se probaron posteriormente para la retención de Naranja de metilo (MO) de soluciones acuosas. Este estudio también presenta una síntesis de nuevas formulaciones de perlas a base de polianilina intercaladas en capas de montmorillonita y encapsuladas en gel de alginato. Estas cuentas han sido probadas para la retención de un modelo de metal pesado como el cobre.

Las formulaciones tridimensionales obtenidas se caracterizaron por diferentes técnicas físico-químicas y ópticas. Los resultados de la caracterización mostraron la buena exfoliación de capas de MMT con biopolímeros en hidrogeles, películas y matriz de perlas. También se observó que la cantidad de MMT y tanino afecta la hidrofobicidad y la transparencia de las películas. Diferentes factores afectan la absorción de contaminantes por estos nuevos productos, como la concentración inicial, el pH del medio y el cambio en la temperatura ambiente. Los datos cinéticos confirmaron que la eficiencia de eliminación de contaminantes era más adecuada para el modelo de pseudo-segundo orden. Además, el proceso de eliminación de tolueno y naranja de metilo demostró ser termodinámicamente factible y espontáneo. La eficiencia de la eliminación del contaminante por hidrogeles, películas y perlas es mejor adaptable a las isothermas de Freundlich, Langmuir y Dubunin Radushkevich.

Palabras clave: tolueno; Naranja de metilo; cobre; adsorción; montmorillonita; biopolímeros; hidrogeles; películas; perlas

# *Publications*

Les travaux présentés dans cette thèse ont donné les publications suivantes :

- ✓ Nadia Taharia, Pedro L. de Hoyos-Martinez, Manef Abderrabba, Sameh Ayadi, Jalel Labidi. **Lignin - montmorillonite hydrogels as toluene adsorbent.** Colloids and Surfaces A, 2020, vol. 602, p 0927-7757.
  
- ✓ Nadia Tahari, Houwaida Nefzi, Abdelkader Labidi, Sameh Ayadi, Manef Abderrabba , and Jalel Labidi. **Chapter 16 Removal of Dyes and Heavy Metals with Clays and Diatomite.** Water Pollution and Remediation: Heavy Metals.

# SOMMAIRE

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique.....</b>	<b>4</b>
I.1. Les polluants des eaux :.....	5
I.1.1. Les composés organiques volatiles « COV » :.....	5
I.1.1.1. Définition et toxicité des COV :.....	5
I.1.1.2. Types des COV .....	5
I.1.2. Les colorants : .....	6
I.1.2.1. Définition et toxicité des colorants :.....	6
I.1.2.2. Types des colorants .....	7
I.1.3. Les métaux lourds : .....	8
I.1.3.1. Définition et toxicité des métaux lourds :.....	8
I.1.3.2. Types des métaux lourds : .....	8
I.2. Phénomène d'adsorption :.....	9
I.2.1. Définition : .....	9
I.2.2. Types d'adsorption :.....	10
I.2.3. Cinétique d'adsorption : .....	10
I.2.4. Isotherme d'adsorption :.....	11
I.3. Les adsorbants : Argile et Polymères biodégradables .....	12
I.3.1. L'Argile : .....	12
I.3.1.1. Définition de l'argile : .....	13
I.3.1.2. Structure de l'argile :.....	13
I.3.1.3. Classification des minéraux argileux : .....	14
I.3.1.4. Propriétés physicochimiques d'argile : .....	16
I.3.1.5. Modification des argiles : .....	17
I.3.2. Les Polymères biodégradables d'origine renouvelable :.....	18
I.3.2.1. Définition du polymère biodégradable :.....	18
I.3.2.2. Types des polymères biodégradables : .....	18
I.3.2.2.1. La lignine :.....	19
I.3.2.2.2. Le tannin (Tn) :.....	20
I.3.2.2.3. Le chitosane (Cs) :.....	21
I.3.2.2.4. L'Alginate (Alg) :.....	21
I.3.2.3. Propriétés adsorbantes des polymères biodégradables :.....	21
I.4. Les complexes argile-polymère biodégradable : .....	22
References bibliographiques : .....	29



<b>Chapitre II : Adsorption du toluène par des hydrogels à base de la Montmorillonite et de la lignine .....</b>	<b>42</b>
II.1. Méthode de la préparation des hydrogels : .....	43
II.1.1. Principe de la préparation des hydrogels d'acrylamide : .....	43
II.1.2. Mode opératoire de la préparation des lignines : .....	44
II.1.3. Mode opératoire de la préparation des hydrogels : .....	45
II.1.4. Optimisation de la préparation des hydrogels : .....	46
II.2. Caractérisation physicochimique des matériaux élaborés : .....	49
II. 2. 1. Analyse chimique des lignines étudiées : .....	49
II. 2. 2. Etude des propriétés physico-chimiques des hydrogels : .....	51
II. 2. 2. 1. Etude de la diffraction des rayons X (DRX) des hydrogels : .....	51
II. 2. 2. 2. Etude de la spectroscopie infrarouge (IR-FT) des hydrogels : .....	54
II. 2. 2. 3. Etude de la microscopie électronique à balayage MEB des hydrogels : .....	57
II. 2. 2. 4. Etude de la thermogravimétrie des hydrogels : .....	58
II.3. Etude cinétique de l'adsorption des contaminants des eaux usées par les hydrogels : .....	60
II.3.1. Etude de la variation de la concentration de toluène : .....	60
II.3.2. Etude de la variation d pH du milieu : .....	63
II.3.3. Etude de la variation de la température : .....	65
II.3.4. Etude des modèles cinétiques d'adsorption : .....	67
II.3.5. Etude des isothermes d'adsorption de toluène par les hydrogels : .....	69
II.4. Conclusion : .....	70
Références bibliographiques : .....	72
<b>Chapitre III : Adsorption de méthyle orange par des films à base de la Montmorillonite, du chitosane et du tannin .....</b>	<b>78</b>
III.1. Méthode de la préparation des films : .....	79
III.1.1. Principe de la préparation des films de chitosane : .....	79
III.1.2. Mode opératoire de la préparation des films : .....	80
III.2. Caractérisation physico-chimiques des films : .....	84
III.2.1. Analyse optique de la transparence des films : .....	84
III.2.2. Etude de la colorimétrie des films : .....	85
III.2.3. Etude de la spectroscopie infrarouge (IR-FT) des films : .....	87
III.2.4. Analyse de la diffraction des rayons X des films : .....	89
III.2.5. Analyse de l'angle de contact : .....	91
III.3. Etude de la cinétique d'adsorption de méthyl orange (MO) : .....	93
III.3.1. Variation de la concentration de MO : .....	93
III.3.2. Variation de la dose d'adsorbants : .....	96
III.3.3. Variation du pH du milieu : .....	99
III.3.4. Etude de la variation de la température : .....	101

III.3.5. Etude cinétique de pseudo et second ordre de l'adsorption de MO par les films :.....	102
III.3.6. Isothermes d'adsorption : .....	104
III.4. Conclusion : .....	105
Références bibliographiques : .....	107
<b>Chapitre IV : Adsorption du cuivre par des billes à base d'Alginate, du Polyaniline et de la Montmorillonite.....</b>	<b>113</b>
IV.1. Méthode de formation des billes : .....	114
IV.1.1. Principe de la formation des billes .....	114
IV.1.2. Mode opératoire de la préparation des billes : .....	115
IV.2. Caractérisation physico-chimiques des billes: .....	117
IV.2.1. Etude de la spectroscopie infrarouge (IR-FT) des billes : .....	118
IV.3. Etude de la cinétique d'adsorption du cuivre (Cu <sup>2+</sup> ) : .....	119
IV.3.1. Etude de la variation de la concentration de Cu (II) : .....	119
IV.3.2. Etude de la variation du pH de sulfate de cuivre : .....	121
IV.3.3. Etude des modèles du pseudo premier et du second ordre de la rétention de cuivre : .....	122
IV.3.4. Etude des isothermes d'adsorption de la rétention de cuivre : .....	123
IV.4. Conclusion : .....	124
Références bibliographiques: .....	125
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>127</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>130</b>

# *Liste des figures*

<i>Figure 1: Schéma de la structure minérale des feuillets d'argile</i> .....	14
<i>Figure 2: Adsorption du chrome par le complexe tannin immobilisé- argile activée [74]</i> .....	24
<i>Figure 3: Mécanisme réactionnel de la formation des hydrogels d'acrylamide</i> .....	44
<i>Figure 4: Processus de la formation des hydrogels</i> .....	46
<i>Figure 5: image des hydrogels élaboré en variant la quantité d'acrylamide</i> .....	47
<i>Figure 6: Image des hydrogels élaboré en présence de NIPAM</i> .....	47
<i>Figure 7: image des hydrogels élaboré en variant le rapport montmorillonite/lignine</i> .....	48
<i>Figure 8: Schéma du processus de la synthèse des hydrogels de Lignines et montmorillonite</i> .....	48
<i>Figure 9: Diffractogramme de la montmorillonite K10</i> .....	52
<i>Figure 10: Diffractogramme des lignines</i> .....	53
<i>Figure 11: Diffraction des rayon X de la MMT et des hydrogels AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT</i> .....	54
<i>Figure 12: Spectre infrarouge des hydrogels dans le moyen infrarouge</i> .....	55
<i>Figure 13: Spectre infrarouge des lignines dans le moyen infrarouge</i> .....	56
<i>Figure 14: Analyse des images MEB de la MMT (A), AL/MMT (B), KL/MMT (C) et OAL/MMT (D)</i> .....	58
<i>Figure 15: Analyse de la perte de masse de la montmorillonite (A) et des hydrogels (C) Analyse du dérivé de la perte de masse de tous les adsorbants (B)</i> .....	59
<i>Figure 16: Variation de la concentration de toluène des trois hydrogels en fonction de temps</i> .....	61
<i>Figure 17 : Etude de la variation de la concentration du toluène par les trois hydrogels</i> .....	62
<i>Figure 18: Capacité de la rétention de toluène de trois hydrogels AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT en fonction de la variation du pH du milieu</i> .....	64
<i>Figure 19: la variation de la température de l'adsorption de toluène</i> .....	65
<i>Figure 20: Etude des modèles de pseudo-premier et second ordre hydrogels</i> .....	67
<i>Figure 21: Variation des isothermes d'adsorption de Langmuir (a) et Freundlich (b)</i> .....	69
<i>Figure 22: Schéma explicatif du processus de formation des films</i> .....	80
<i>Figure 23: Schéma du processus de la synthèse des films de MMT, Cs et Tn</i> .....	82
<i>Figure 24: Image digitale de la série des films préparés</i> .....	83
<i>Figure 25: Spectre UV-Visible des films</i> .....	84
<i>Figure 26: Spectre IRTF des adsorbants</i> .....	87
<i>Figure 27: Spectre IRTF des films</i> .....	89
<i>Figure 28: Analyse de la diffraction des rayons X des adsorbants naturels</i> .....	90
<i>Figure 29: Analyse de la diffraction des rayons X des films</i> .....	91
<i>Figure 30: Analyse de l'angle de contact des différents films</i> .....	92
<i>Figure 31: Etude de la variation de la concentration de MO</i> .....	94
<i>Figure 32: Image digitale des films avant et après adsorption de MO</i> .....	95
<i>Figure 33: Image digital des films après adsorption de MO</i> .....	95
<i>Figure 34: Variation de la dose de Tn et MMT pour l'adsorption de MO</i> .....	96
<i>Figure 35: Variation de la concentration de MMT</i> .....	97
<i>Figure 36: Variation de la concentration de tannin</i> .....	98
<i>Figure 37: Effet de la variation du pH</i> .....	99
<i>Figure 38: Image digitale de la Variation du pH de milieu</i> .....	100
<i>Figure 39: Variation de la température</i> .....	101
<i>Figure 40: Mécanisme de la synthèse des billes d'alginate</i> .....	114
<i>Figure 41; Image des billes d'alginate et montmorillonite</i> .....	115
<i>Figure 42: Image des billes d'alginate/polyaniline/montmorillonite</i> .....	116
<i>Figure 43: Schéma du processus de la synthèse des billes d'Alg/MMT et Alg/PAN/MMT</i> .....	117
<i>Figure 44: Spectre IRTF des billes</i> .....	118
<i>Figure 45: Effet de la variation de la concentration du cuivre</i> .....	120
<i>Figure 46: Etude de la variation du pH de l'adsorption du cuivre</i> .....	121
<i>Figure 47 : Principe de la diffraction des rayons X</i> .....	131

## Liste des tableaux

Tableau 1: Etude bibliographique de l'utilisation de lignine/argile.....	23
Tableau 2: Analyse chimique des trois lignines étudiées.....	49
Tableau 3: Analyse du poids moléculaire des trois lignines étudiées.....	51
Tableau 4: Analyse des paramètres thermodynamique des hydrogels.....	66
Tableau 5: Paramètres calculés des modèles cinétiques de pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour la MMT et les hydrogels AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT.....	68
Tableau 6: Analyse des paramètres des isothermes du Langmuir et Freundlich de l'adsorption de toluène par la MMT et les trois hydrogels AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT.....	69
Tableau 7: Paramètres colorimétriques de tous les films élaborés.....	86
Tableau 8: Paramètres thermodynamiques.....	102
Tableau 9: Paramètres de la cinétique de pseudo premier ordre des films.....	103
Tableau 10: Paramètres de la cinétique de pseudo second ordre des films.....	103
Tableau 11: Paramètres des isothermes d'adsorption des films.....	104
Tableau 12: Paramètres de la cinétique de pseudo premier et second ordre de l'adsorption de cuivre.....	122
Tableau 13: Paramètres des isothermes d'adsorption de cuivre.....	123

## Liste des abréviations

*MMT: Montmorillonite*

*AL: Lignine Alkali*

*KL: Lignine Kraft*

*OAL: Lignine Organosolv*

*Cs: Chitosan*

*Tn : Tannin*

*Alg: Alginate*

*PAN: Polyaniline*

*MO : Methyl Orang*

*Cu: Cuivre*

*C<sub>0</sub>: Concentration initial des polluants (mg L<sup>-1</sup>)*

*C<sub>e</sub>: Concentration of des polluants à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>)*

*q<sub>e</sub>: Quantité des polluants adsorbés à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>)*

*q<sub>t</sub>: Quantité des polluants adsorbés à un instant (t) (mg g<sup>-1</sup>)*

*K<sub>1</sub>: Constant du modèle de pseudo-premier-ordre (min<sup>-1</sup>).*

*K<sub>2</sub>: Constant du modèle de pseudo-second- ordre (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)*

*Q<sub>e,cal</sub>: Quantité adsorbé calculés à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>)*

*Q<sub>e,exp</sub>: Quantité adsorbé expérimental à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>)*

*K<sub>F</sub>: Constant de l'isotherme Freundlich (mg g<sup>-1</sup>)*

*$\frac{1}{n}$ : Constante de Freundlich*

*K<sub>L</sub>: Constante de l'isotherme de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>)*

*Q<sub>m</sub>: La capacité maximum d'adsorption (mg g<sup>-1</sup>)*

*T: Temperature (°C, K)*

*KT: Constante de l'isotherme de Temkin*

*KDR: Constante de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (R-D)*

## *Introduction Générale*

Les polluants des eaux usées qui proviennent des rejets industriels présentent une menace considérable pour l'environnement et la santé de l'homme. Les composés organiques volatiles sont classés parmi les polluants les plus dangereux pour l'environnement [1]. Les industries de textiles et d'impression génèrent une pollution très importante constituée principalement des colorants acides et des colorants basiques. Les industries de fabrication de batteries et de tanneries émettent aussi des métaux lourds dans ces effluents [2]. Tous ces produits chimiques présentent des sources toxiques et dangereuses qui causent le cancer et même le décès chez l'homme. Ils peuvent affecter aussi les milieux aquatiques, les sols, les plantes et même la vie des animaux.

La recherche scientifique a été consacrée depuis longtemps et jusqu'à présent sur l'utilisation des traitements physico-chimiques afin de réduire ce problème environnemental. En effet l'adsorption présente une des techniques les plus rentables pour minimiser la toxicité de ces polluants [3]. Elle permet la fixation des polluants des eaux à la surface des adsorbants de nature synthétique ou naturelle. Les adsorbants naturels tels que les argiles sont plus efficaces puisqu'ils sont plus abondants, moins chers, et ont la capacité d'être réutilisées pendant plusieurs cycles d'adsorption-désorption par rapport aux adsorbants synthétiques.

L'argile permet de réduire les contaminants des eaux usées grâce à son importante surface spécifique, sa structure développée, ses propriétés de gonflement et d'échange ionique. Cette roche peut être modifiée par d'autres molécules afin d'assurer une rétention plus efficace des polluants.

En effet, la structure d'argile peut être modifiée par des polymères biodégradables d'origine renouvelable. Cette modification a montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des polluants [4].

La lignine, le tannin, le chitosane et l'alginate, par exemple, sont des biopolymères très abondants dans la nature. Ils se caractérisent par leurs biocompatibilités, leurs non toxicités et leurs biodégradabilités. En présence d'argile, la structure développée de ces biopolymères assurent la formation des réseaux tridimensionnels, poreux et riches des groupements actifs tels que les hydrogels, les films et les billes.

Comment, alors, peut-on suivre l'intercalation des biopolymères avec les feuillets de l'argile ? Quelles sont les caractéristiques des réseaux tridimensionnelles à former ? Comment peut-on déduire l'efficacité de l'adsorption des produits toxiques tels que les composés aromatiques, les colorants et les métaux lourds via la surface de ces nouveaux hybrides ?

Le présent travail énumère les méthodes de préparation des nouveaux matériaux qui consistent à intercaler les biopolymères renouvelables (la lignine, le tannin, le chitosane et l'alginate) dans les feuilles d'argile afin d'élaborer des hydrogels, des films et des billes qui sont indispensables à la rétention des polluants (les COV, les colorants et les métaux lourds).

L'objectif principal de ces travaux de thèse est de cerner, en première étape, l'amélioration des propriétés absorbantes de la montmorillonite par une polymérisation in-situ de trois types de la lignine dans un réseau d'hydrogels pour l'adsorption du toluène. Dans la deuxième étape, nous allons étudier la relation entre la montmorillonite, le chitosane et le tannin pour la formation des nouveaux films pour l'adsorption de méthyl orange. Au cours de la troisième étape, le travail consiste à élaborer des nouvelles billes à base de polyaniline et d'argile encapsulé dans un gel d'alginate pour l'adsorption du cuivre. Nous allons présenter l'étude de la cinétique de l'adsorption des différents polluants par la variation de la concentration, du pH et de la température. Nous démontrons aussi l'étude des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo second ordre ainsi que les isothermes d'adsorption pour chaque réseau élaborer.

Ce travail est réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Tunis El Manar au sein du laboratoire des 'Matériaux Molécules et Application, IPEST, La Marsa sous la direction de Monsieur Manef Abderraba et encadré par Madame Sameh Ayadi, et l'Université du Pays Basque à San Sébastian (Espagne) au sein de laboratoire des 'Procédés de Bioraffinerie' sous la direction du Monsieur Jalel Labidi.

Ce mémoire de thèse est devisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente le contexte bibliographique dans lequel est effectué ces travaux. Il rappelle des généralités sur la toxicité des différents polluants examinés par le phénomène d'adsorption. L'utilisation de l'argile et des polymères biodégradables en tant que des adsorbants. Un aperçue sur les différents travaux de recherche qui traite la préparation des complexes argile-polymère biodégradable pour la formation des réseaux tridimensionnelles.

- Le deuxième chapitre présente la préparation des hydrogels de montmorillonite et différents types de lignine. Il décrit le mode de préparation des hydrogels et ses différentes techniques de caractérisation. Il présente aussi la cinétique ainsi que les isothermes d'adsorption de toluène par ce type d'hydrogel.
- Le troisième chapitre décrit d'abord la préparation des films à base de chitosane, tannin et montmorillonite. Il présente une optimisation des différents paramètres qui affectent cette modification. Ensuite, il démontre la caractérisation chimique et optique de ces films et présente leurs affinités via l'adsorption du méthyle orange.
- Le chapitre dernier chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption de cuivre par les billes d'alginate, polyaniline et montmorillonite, le mode de préparation et la caractérisation de ce type de billes.

Une conclusion générale sera présentée à la fin de ce travail qui résume les principaux résultats obtenus et les perspectives à suivre.

---

#### Références :

- [1] P. Bankovic *et al.*, "Toluene degradation in water using AlFe-pillared clay catalysts," *Cuihua Xuebao / Chinese J. Catal.*, vol. 30, no. 1, pp. 14–18, 2009, doi: 10.1016/s1872-2067(08)60086-8.
- [2] V. B. Yadav, R. Gadi, and S. Kalra, "Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 232, no. December, pp. 803–817, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.11.120.
- [3] J. E. Aguiar *et al.*, "Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures," *Appl. Clay Sci.*, vol. 135, pp. 35–44, 2017, doi: 10.1016/j.clay.2016.09.001.
- [4] S. Kamel, "Biodegradable grafting cellulose/clay composites for metal ions removal," *Int. J. Biol. Macromol.*, p. #pagerange#, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.105.



## *Chapitre I : Etude Bibliographique*

Ce chapitre présente une étude bibliographique des différentes descriptions utiles à la meilleure connaissance de tous les termes élaborés dans cette thèse. In se compose en quatre parties :

La première partie définit les différents types des polluants des eaux et leur toxicité.

La deuxième partie porte sur le phénomène d'adsorption nécessaire à la réduction de la toxicité de ces polluants.

La troisième partie cite les adsorbants les plus utilisés tels que l'argile et les biopolymères biodégradable, leurs types, leurs caractéristiques et leurs propriétés adsorbantes.

La quatrième partie présente une revue bibliographique qui décrit les complexes formés par l'argile et les biopolymères biodégradables et la formation des nouveaux matériaux à partir de ces complexes tels que les hydrogels, les films et les billes.

## **I.1. Les polluants des eaux :**

Au cours de ces derniers décennies, les effluents des industries deviennent de plus en plus riches de polluants organiques et de polluants inorganiques. La rétention et la réduction de la toxicité de ces polluants a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Ces polluants se répartissent en plusieurs familles, les plus toxiques et les plus reconnus sont les composés organiques volatiles, les colorants et les métaux lourds.

### **I.1.1. Les composés organiques volatiles « COV » :**

#### **I.1.1.1. Définition et toxicité des COV :**

Les composés organiques volatiles (COV) sont les composés qui ont des pressions de vapeur de l'ordre 0. [1]. Selon la directive 2002/3/CE du parlement Européen et du conseil, les COV sont « tous les composés organiques provenant des sources anthropiques et biogènes, autre que le méthane, qui sont capables de produire des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote sous l'effet de rayonnement solaire » [2]. Les COV sont des groupements hétérogènes qui se caractérisent par leur forte volatilité et inflammabilité. Ils sont généralement des hydrocarbures aliphatiques saturés tels que l'acétone, le phénol, le méthanol, le toluène etc

Ces composés sont utilisés dans les industries des carburants, de la fabrication de cuir et de caoutchouc. Ils peuvent être issus des fuites des réservoirs souterrains, de stockage d'essence et dans les rejets de raffinerie [3].

Les COV jouent un rôle important dans la pollution photochimique. Ils permettent la formation d'Ozone ( $O_3$ ), sous l'effet des rayonnements solaire Ultraviolet (UV), qui a un impact néfaste sur les écosystèmes et la santé humaine [4]. Ils se caractérisent par une intense toxicité dans l'eau et dans le sol [5]. Ils peuvent causer des maladies graves (cancer, irritation, déficience de système nerveux et même des changements hématologiques) [6]. La concentration maximale dans l'eau potable de ces composés volatiles et inflammables sont respectivement 0,01 ; 0,7 ; 0,3 et 0,5 mg/L pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène [7].

#### **I.1.1.2. Types des COV**

Les composés organiques volatils se différencient selon leurs toxicités et leurs compositions chimiques. Les plus connus sont le benzène, l'éthylbenzène, le xylène et le toluène.

##### **✓ Le benzène :**

Il est de formule brute  $C_6H_6$  est un solvant industriel utilisé comme un intermédiaire de synthèse de certains composés organiques. C'est un tératogène qui peut causer la leucémie [8].

✓ **L'éthylbenzène :**

Il est de formule brute  $C_8H_{10}$  et de poids moléculaire égale à 106.16. Ce composé organique est utilisé pour la fabrication du styrène et dans l'industrie de revêtement et peinture [9]. L'éthylbenzène peut provoquer la dépression au niveau du système nerveux central. Il peut attaquer aussi les poumons, le foie et les reins [10].

✓ **Le xylène :**

C'est un composé chimique de formule brute  $(C_6H_4[CH_3]_2)$  et il peut exister en position méta, ortho ou para. Il est utilisé dans l'industrie des produits pharmaceutique, de peinture, de préparation d'insecticide et de plastique [11]. Le xylène peut provoquer de la nausée, du vomissement, des étourdissements, des maux de tête et même le décès après une exposition à 10 000 mg/L [12].

✓ **Le toluène :**

Ce type qui a fait l'objet de nos travaux du deuxième chapitre, est un hydrocarbure de formule brute  $C_6H_5CH_3$  et de solubilité égale à 535 mg/L. C'est un liquide inflammable, explosif et volatile à partir de l'eau ou du sol [13]. Le toluène se trouve généralement dans l'essence et il provient des éruptions volcaniques et des incendies des forêts [13].

Le toluène est utilisé comme solvant dans les industries de peintures et de vernis, la formulation des pesticides et des adhésifs. Il est utilisé aussi dans la fabrication des colorants, des parfums, des produits pharmaceutiques et des plastiques [13]. Il est considéré comme un déprimeur qui attaque directement le système nerveux [8]. Il peut provoquer des maux de tête et des irritations au niveau de la muqueuse. Un effet nocif pour le fœtus peut apparaître aussi pendant la grossesse à des concentrations de toluène proches de  $330 \text{ mg/m}^3$ . Il conduit à une irritation de la peau, une atteinte des poumons en cas d'ingestion et provoque la somnolence et la vertige en cas d'inhalation [14].

## **I.1.2. Les colorants :**

### **I.1.2.1. Définition et toxicité des colorants :**

Dès l'antiquité et jusqu'à la moitié de XIXème siècle, l'homme a utilisé les colorants naturels pour modifier l'aspect de son environnement (la nourriture, la coloration des vêtements et la céramique). Ces colorants sont obtenus par extraction à partir des plantes, des fruits, des fleurs et des animaux par exemple le henné, l'indigo bleu et le pourpre [15]. Progressivement,

ces colorants naturels sont remplacés par des colorants synthétiques qui sont adaptés à de nombreuses applications.

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans les peintures, les imprimeries, les produits cosmétique et alimentaires [16]. Ils se caractérisent par leurs facilités de synthèse, leurs variétés et leurs capacités à absorber les rayonnements lumineux blancs dans le domaine du visible (de 380 à 750 nm). L'absorption de ces rayonnements aura lieu par les groupements chromophores qui transforment la lumière blanche en lumière colorée ce qui donne par la suite la coloration de la matière [16].

L'accumulation des colorants dans la nature peuvent avoir des effets nocifs et cancérogènes pour la santé humaine et l'activité biologique de la vie aquatique [17]. Ces polluants organiques peuvent affecter l'activité photosynthétique des milieux marins par la réduction de l'absorption de la lumière ce qui réduit la capacité de la désoxygénation de l'eau.

#### **I.1.2.2. Types des colorants**

Les colorants se différencient en plusieurs types selon leurs groupements chromophores tels que les nitrosés, les nitrés, les stilbéniques, les quinoléiques, les thiaziniques, les indo-phénoliques et les azoïques. Les colorants azoïques font l'objet des travaux de troisième chapitre.

Les colorants azoïques présentent le type le plus important des colorants synthétiques. Ces colorants sont des dérivés de l'azobenzène de formule générale  $C_6H_5-(N=N)-C_6H_5$  dont  $(-N=N-)$  est un groupe chromophore azo. Ils se répartissent en plusieurs catégories, les plus connues sont les colorants cationiques (basique) et les colorants anioniques (acide).

##### **✓ Les colorants cationiques :**

Ils contiennent dans leurs structures un groupement amino ( $-NH_2$ ) ou imino ( $=NH$ ). Ce sont alors des sels d'amines organiques solubles dans l'eau. Ils contiennent une charge organique positive dans leur structure. Le bleu de méthylène est un exemple de ce type des colorants.

##### **✓ Les colorants anioniques :**

Ce sont des molécules organiques qui présentent un groupement sulfonate ( $NaSO_3$ ) ou carboxylate ( $NaCOO^-$ ). Ce sont généralement des colorants très solubles dans l'eau grâce à leur fonction acide [18]. Ils sont utilisés généralement dans le domaine de textile [19]. Parmi les colorants anioniques on peut citer l'exemple de l'orange de méthyle.

**L'orange de méthyle (MO)** appelé aussi hélianthine est un colorant anionique de la famille des azoïques de formule brute  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  et de poids moléculaire égale à 327,34 Da. La

nomenclature du MO est *4-[4-(diméthylamino) phényle diazényl] benzène sulfonates de sodium*.

Ce colorant est utilisé pour la coloration des produits alimentaires, les textiles, les plastiques et les produits cosmétiques [20]. Ce colorant est très utilisé dans les industries de teintures puisqu'il ne se dégrade pas facilement [21]. Le MO est utilisé comme un indicateur coloré pour la détermination des solutions acides et basiques.

Le méthyl orange peut provoquer la lésion et le cancer à faible concentration. Ce colorant cause généralement du diarrhée, vomissement et même la mort a des haute concentration [22].

### **I.1.3. Les métaux lourds :**

#### **I.1.3.1. Définition et toxicité des métaux lourds :**

Les métaux lourds présentent les éléments métalliques qui ont une masse volumique supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup> et un numéro atomique supérieur à 11. Ce sont des éléments de transitions et de postes transitions du tableau périodique [23]. Ces métaux sont des éléments inorganiques et non dégradables. Les métaux lourds se présentent essentiellement dans les roches et les sols. Ils se sont produits par l'activité du raffinage du pétrole, de la fabrication de peinture et de préparation de la pâte à papier [24].

Les métaux lourds sont essentiels pour l'évolution et le maintien du métabolisme des microorganismes suite à leur incorporation via la nourriture, l'aire et l'eau. [25].

Ces métaux peuvent contaminer les écosystèmes aquatiques et la vie humaine. Par ailleurs, ils permettent d'endommager le fonctionnement des poumons, des reins et de la foi. Ils provoquent de différentes maladies telles que la maladie de Parkinson, d'Alzheimer et le Cancer [26].

#### **I.1.3.2. Types des métaux lourds :**

Il existe dans la nature de nombreux types de métaux lourds. Le cuivre qui se considère parmi les métaux les plus toxiques fait l'objet des travaux du quatrième chapitre de la présente thèse.

Le cuivre appartient à la famille des traces métalliques. Il est symbolisé par (Cu) qui vient du mot latin 'Cuprum'. C'est un métal de transition, il se trouve dans le groupe numéro 11 de la quatrième période du tableau périodique. Il a un numéro atomique (Z=29) et une masse molaire égale à 63.546 g/mol. Il se comporte comme un bon conducteur de l'électricité et de la chaleur. Cet élément ne se trouve pas à l'état natif, il est combiné alors avec d'autres éléments pour former les sels (sulfate de cuivre et nitrate de cuivre).

Il a été utilisé la première fois pour la fabrication des pièces de monnaie. Après, il a été utilisé dans la fabrication des chaudronneries (casseroles), des canalisations d'eau et des canalisations du gaz.

Le cuivre devient un élément toxique lorsque sa concentration dépasse le seuil (1 mg/L) déclaré par les normes Américaines et Françaises [27]. Des symptômes indésirables apparaissent chez l'homme lorsqu'il boit de l'eau riche en cuivre (douleurs abdominales, vomissement et hémorragie gastro intestinale). Ce métal peut provoquer aussi une tachycardie sinusoidale (accélération du rythme cardiaque) et même une insuffisance hépatique et rénale [28].

Cependant, le traitement des effluents chargés en composés organiques et volatiles, en colorants et en métaux lourds est indispensable pour la protection de la vie humaine et environnementale. L'élimination et la rétention de ces polluants sont très difficiles par les techniques conventionnelles. L'adsorption présente alors la solution adéquate qui répond à ce problème.

- ✓ C'est quoi l'adsorption ?
- ✓ Quelles sont les adsorbants utilisés pour réduire la toxicité de ces polluants ?

## **I.2. Phénomène d'adsorption :**

### **I.2.1. Définition :**

Le phénomène d'adsorption a été découvert par Fantane et Scheele en 1777. Ils ont remarqué que le charbon calciné puis refroidi est capable d'attirer à sa surface différents gaz.

L'adsorption désigne la fixation et la rétention des molécules d'un fluide à la surface d'un solide lorsqu'ils sont en contact. C'est une interaction adsorbat-adsorbant en monocouche ou en multicouche.

L'adsorption est une technique très utilisée dans le traitement des eaux usées grâce à sa disponibilité et sa simplicité en mode opératoire. Cette technique est utilisée même à l'échelle industrielle afin d'éliminer les traces organiques, inorganiques, solubles et insolubles [29].

Selon la nature de l'adsorbant, ce phénomène présente trois formes :

- L'adsorption liquide-solide
- L'adsorption gaz-solide
- L'adsorption gaz-liquide.

Les travaux de la présente thèse sont consacrés à étudier l'adsorption liquide-solide qui se différencie en deux types : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

### **I.2.2. Types d'adsorption :**

#### **✓ L'adsorption physique ou physisorption :**

Elle se traduit par une interaction faible entre les espèces adsorbées et la surface de l'adsorbant sans modification de la surface. Les espèces adsorbées peuvent se désorber facilement par une augmentation de la température. Ce type d'adsorption n'applique pas les énergies d'activation.

#### **✓ L'adsorption chimique ou chimisorption :**

Elle établit des liaisons chimiques entre les espèces adsorbées et les atomes de l'adsorbant. Dans ce cas, les espèces adsorbées ne peuvent pas se désorber par une simple élévation de la température sauf s'il y a une diminution de la pression. L'adsorption chimique possède une énergie d'activation non nulle.

### **I.2.3. Cinétique d'adsorption :**

La cinétique d'adsorption est l'étude de la vitesse d'extraction des contaminants. Cette vitesse varie selon la complexité du matériau adsorbat-adsorbant. Elle est déterminée par l'écart entre l'état du système à l'équilibre et l'état d'un système considéré.

La cinétique d'adsorption est basée sur la composition du milieu à un instant (t) donnée. L'ordre de la réaction est un paramètre très important à la détermination de la cinétique d'adsorption. Il peut être étudié selon deux modèles cinétiques : le modèle de pseudo premier ordre et celui de pseudo second ordre.

#### **✓ Modèle du pseudo premier ordre :**

Ce modèle cinétique a été découvert par Lagergren en 1898 est déterminé par l'équation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t$$

Avec  $q_t$  et  $q_e$  sont les quantités adsorbées à un instant (t) et à l'équilibre et  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption de premier ordre ( $s^{-1}$ ).

#### **✓ Modèle du pseudo second ordre :**

Une réaction est dite de second ordre si l'ordre global cinétique est égal à deux. Il suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre des sites actifs occupés par l'adsorbat. Ce modèle est déterminé par l'équation suivante :

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

Avec  $q_e$  et  $q_t$  sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à un instant (t) (mg/g),  $K_2$  est la constante d'adsorption du pseudo second ordre.

#### **I.2.4. Isotherme d'adsorption :**

L'isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'adsorbat à une température donnée. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur le type d'interaction, la capacité, la chaleur et l'énergie d'adsorption [30]. L'adsorption présente différents modèles :

##### **✓ Isotherme d'adsorption de Langmuir :**

Le modèle de Langmuir repose sur l'adsorption sur une surface parfaitement homogène et en monocouche [31]. Avec ce modèle il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. L'équation de la modélisation de modèle de Langmuir et la suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e}$$

Avec  $Q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre,  $Q_m$  est la quantité adsorbée maximale,  $K_L$  est la constante de Langmuir et  $C_e$  est la concentration de soluté à l'équilibre. La variation de ce modèle est traduite par la variation linéaire de  $\frac{1}{Q_e} = f(\frac{1}{C_e})$ .

##### **✓ Isotherme d'adsorption de Freundlich :**

Ce modèle repose sur l'adsorption des contaminants sur une surface hétérogène et en multicouche. La distribution entre les sites d'adsorption est exponentielle et il y a des interactions entre les espèces adsorbées [32]. L'équation de la modélisation de ce modèle est la suivante :

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f$$

Avec  $Q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre,  $K_f$  est la constante de Freundlich,  $C_e$  est la concentration de soluté à l'équilibre et  $1/n$  est le facteur d'intensité d'adsorption



- Si  $1/n < 1$  l'adsorption est favorable et la liaison d'adsorption est forte.
- Si  $1/n = 1$  l'adsorption est forte.
- Si  $1/n > 1$  l'adsorption est défavorable et la liaison d'adsorption faible).

✓ **Isotherme d'adsorption de Temkin :**

Le modèle de Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement qui est due aux interactions entre les espèces adsorbées [33].

L'équation de la modélisation de ce modèle est la suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{K_T} \ln C_e + \frac{RT}{K_T} \ln A_T$$

Avec R est la constante des gaz parfait, T est la température en Kelvin,  $K_T$  est la constante de Temkin,  $C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre et  $A_T$  est la constante de liaison à l'équilibre (g/L).

✓ **Isotherme d'adsorption de Dubunin-Radushhewich :**

Ce modèle est utilisé pour les solides qui ont une surface hétérogène et microporeuse [34]. Il permet de calculer l'énergie libre selon l'équation suivante :

$$\ln Q_e = -K_{DR} \varepsilon^2 + \ln Q_m$$

Avec  $K_{DR}$  est la constante de D-R, l'énergie libre est donnée par  $E = \frac{1}{(2 K_{DR})^{1/2}}$  et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi qui est égal à  $RT \ln (1 + 1 / C_e)$  où R (J / mol K) est la constante du gaz parfait et T (K) est la température absolue.

Cette approche permet de donner une idée sur la physisorption ou la chimisorption :

- Si l'énergie libre est inférieure à 8 KJ/moL : prédominance de la physisorption
- Si l'énergie libre entre 8 et 16 KJ/moL : prédominance d'échange ionique

Si l'énergie libre est supérieure à 16 KJ/moL : prédominance de la diffusion intramoléculaire

### I.3. Les adsorbants : Argile et Polymères biodégradables

#### I.3.1. L'Argile :

L'argile se considère parmi les matériaux inorganiques les plus abondants. Il est le fameux adsorbant naturel qui peut retenir des différents polluants des eaux usées. Ce matériau est l'unité de base de tous les travaux de la présente thèse.

#### **I.3.1.1. Définition de l'argile :**

L'argile est à l'origine du mot Latin 'Argilla' et du mot Grecs 'Argilos' qui signifie 'une blancheur éclatante'. L'argile est à l'origine de la vie sur terre. Elle appartient à la construction de la couche superficielle de la terre et plus précisément à la composition du sol. Le sol est constitué principalement des différentes couches appelées 'roches'. L'argile résulte alors de l'altération des roches silicatées sous l'effet de la température et joue un rôle important dans la fertilité de la terre (altération sédimentaire).

Ces roches argileuses sont utilisées depuis longtemps par l'homme dans plusieurs domaines (stockage des réserves alimentaires par la poterie, lavage de tous les types de cheveux). Ce matériau est utilisé aussi dans le domaine de la construction (ciments, construction des briques, Carrelage, faïence...), dans le domaine de la cosmétique (dentifrice, écran solaire ...) et dans le domaine pharmaceutique (talc, médicaments de la sphère digestive et même en orthodontie) [35].

Cette matière polyvalente est constituée des particules de cristallite très fine de l'ordre inférieure à  $3.9 \mu\text{m}$ , selon la classification de Wentworth. A l'échelle microscopique, l'argile est une structure en feuillets ce qui explique sa plasticité. Industriellement, cette roche sédimentaire est très utilisée pour le traitement des eaux usées et ceci grâce à son pouvoir adsorbant des différents types de polluants.

#### **I.3.1.2. Structure de l'argile :**

L'argile est un silicate, simple ou complexe, formé généralement d'une association d'un motif de silice  $\text{SiO}_2$ , d'Aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de l'eau. L'argile est constituée par des substances diverses sous forme de particules de très petites tailles telle que les carbonates, les silices, l'aluminium, le sulfure, l'oxyde de fer, l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse et la matière organique.

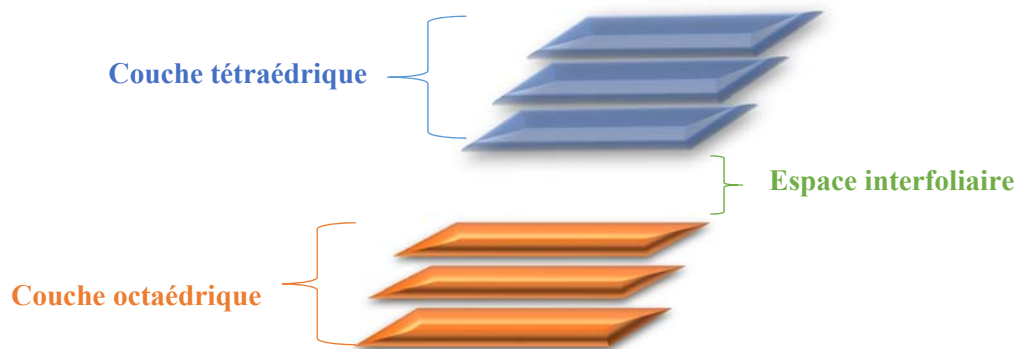
La répétition des molécules de silice forme une couche tétraédrique (T) tandis que les molécules d'aluminium forment une couche octaédrique (O). L'empilement entre ces couches forme un réseau en feuillet : Les phyllosilicates.

La couche tétraédrique est formée généralement par un atome central ( $\text{Si}^{4+}$ ) entouré par quatre atomes d'oxygène dont l'un est au sommet. Les tétraèdres sont liés entre eux par ces atomes d'oxygène. L'association entre six tétraèdres forme une cavité hexagonale.

La couche octaédrique est formée par un atome central ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) entouré par six ligands (O, OH) [36].

L'unité de base de la structure argileuse est alors constituée principalement des feuillets et des espaces entre les feuilles est appelée 'espace interfoliaire'. Elle peut être vide, occupée par des molécules d'eau, des cations alcalins et/ou des cations alcalino-terreux. Ces constituants diffèrent selon la nature du minéraux argileux et peuvent être substitués avec les atomes centrales [37].

La structure des minéraux argileux est présentée dans la figure 1 suivante :



**Figure 1: Schéma de la structure minérale des feuillets d'argile**

Il existe alors trois familles de minéraux argileux qui sont classées selon l'ordre d'empilement des couches (T) et (O) [38] :

Famille **T-O** (1 :1) : formé par une couche tétraédrique (T) et une couche octaédrique (O).

Famille **T-O-T** (2 :1) : formé par une couche (O) entre deux couches (T) équidistance.

Famille **T-O-T-O** (2 :1 :1) : formé par une couche (O) entre deux couches (T) et une couche (O) dans l'espace interfoliaire.

### **I.3.1.3. Classification des minéraux argileux :**

Il existe un nombre important de minéraux argileux qui diffèrent selon l'arrangement des couches tétraédriques et octaédriques et selon leurs épaisseurs [39].

- **Les Kaolinites** appartiennent à la famille (1 :1) et sont constituées seulement d'une couche d'Aluminium, une couche de Silicium. La surface spécifique des Kaolinites est de l'ordre de 10 à 30 m<sup>2</sup>/g et la capacité d'échange cationique (CEC) est de 3 à 15 meq par 100 g de matière sèche.
- **Les Illites** appartiennent à la famille (2 :1) des phyllosilicates et sont constituées d'une couche d'Aluminium comprise entre deux couches de Silicium. L'Illite a une surface spécifique (100-175 m<sup>2</sup>/g) et du CEC (25-40 meq/100g).
- **Les Vermiculites** sont caractérisées par une structure similaire aux smectites mais avec un édifice de charge plus important. Dans l'espace interfoliaire, il existe principalement le magnésium (Mg<sup>2+</sup>) et l'eau. La surface spécifique de cette famille est de l'ordre de 750 m<sup>2</sup>/g et la CEC est de 100 à 150 meq/100g.
- **Les Chlorites** appartiennent à la famille (2 :1 :1) sont constituées d'un feuillet (2 :1) entre lequel s'intègre un autre feuillet de brucite. Ce type d'argile a la plus petite surface spécifique qui est de l'ordre de 2 m<sup>2</sup>/g et la CEC de l'ordre de 5 à 15 meq/100g.
- **Les Smectites** appartiennent à la famille (2 :1) et sont caractérisées par l'insertion des cations qui existent dans l'espace interfoliaire et qui sont susceptibles d'être échanger avec les autres cations. Cette famille est constituée alors par un arrangement d'Al, Mg, Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> qui est compris entre deux couches de Silicium (Si). Les deux couches de Si peuvent être substitués par l'aluminium (Al) ou le Fer (Fe). Les smectites ont un important caractère gonflant puisqu'ils sont susceptibles d'insérer des molécules dans l'interfeuillet tels que les molécules d'eau, le glycérol et les molécules organiques. Cette famille se caractérise par une surface spécifique très élevée (700-840 m<sup>2</sup>/g) et une importante capacité d'échange ionique (80-100 meq/100g).

Les smectites et plus précisément la montmorillonite fait l'objet des travaux de cette thèse.

La Montmorillonite (MMT) est une argile blanche composée de Silicate, d'Aluminium et de Magnésium de formule  $[\text{Si}_{n1} \text{Al}_{(8-n1)}] (\text{Al}_{(n1+n2-8)} \text{Fe}^{\text{III}}_{n3} \text{Fe}^{\text{II}}_{n4} \text{Mg}_{n5} \text{M}_{n6}) \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{C}_{x/z}$  avec M est le symbole du métal autre qu'Al, Fe, Mg et x désigne la charge négative de structure compensée par des cations C de charge z [40].

La MMT possède des propriétés très intéressantes telles qu'une surface spécifique importante de l'ordre de 250 m<sup>2</sup>/g et une capacité d'échange cationique de l'ordre de 30 meq/100 g. Le poids moléculaire de la montmorillonite est de 1101,2545 g/mol.

Ce type d'argile appartient aussi à la couche dioctaédrique. Ceci désigne que deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont remplies par des cations trivalents, contrairement à l'argile trioctaédrique qui désigne que toutes les trois cavités sont remplies par les cations trivalents.

#### **I.3.1.4. Propriétés physicochimiques d'argile :**

Les argiles se caractérisent par un certain nombre de propriétés physicochimiques telles que :

- Capacité d'échange cationique
- Propriétés de gonflement
- Son pouvoir d'adsorption des polluants

##### **✓ La capacité d'échange cationique :**

La capacité d'échange cationique est la quantité maximale de cations que l'argile peut les adsorber. L'échange cationique se réalise par un échange entre les cations compensateurs qui se trouvent dans l'espace interfoliaire tel que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  et la charge négative qui existe dans les couches d'argile [29]. Cette charge résulte de la substitution des cations de valences (présentes dans la couche tétraédrique et octaédrique) avec des cations de charge inférieure. Dans le cas de la montmorillonite, le déficit de charge se trouve dans la couche octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ ).

##### **✓ Gonflement d'argile :**

Le gonflement d'argile est une propriété très intéressante. Elle se définit comme étant l'éloignement des feuillets d'argile les uns des autres par la modification de la force électrique des cations interfoliaires hydratés en milieu aqueux. Le gonflement des argiles se produit alors au niveau de l'espace interfoliaire. La MMT présente un taux de viscosité et de gonflement très intéressant [41].

##### **✓ Pouvoir d'adsorption des polluants :**

Depuis longtemps, les travaux de recherche ont été consacrés à l'utilisation de l'argile pour réduire la toxicité des polluants [42]. L'argile peut adsorber jusqu'à 70% des contaminants des

eaux usées et ceci grâce aux fortes interactions qui existent entre sa surface et la structure des polluants. La montmorillonite a été largement étudiée comme une matrice adsorbante très intéressante grâce à son importante surface spécifique, son abondance et son coût accessible.

Plusieurs études ont été consacrées à l'adsorption des polluants à travers cette barrière adsorbante [43]. Nurhana Mohd. Z et al ont récemment étudié l'adsorption de cuivre et du Nickel sur des membranes de Kaolinite. Cette étude a montré que la taille des pores et le pH du milieu joue un rôle important pour renforcer le pourcentage de rétention qui peut atteindre 59 et 87 % [44]. L'adsorption du toluène par des minéraux argileux a été largement étudiée au cours des dernières décennies et les résultats ont été rapportés par différents auteurs [45]. L'adsorption du méthyl orange par une montmorillonite est généralement exothermique à pH neutre ou acide et suit la cinétique de pseudo seconde ordre [46].

#### **I.3.1.5. Modification des argiles :**

Les chercheurs montrent que les feuillets de la montmorillonite peuvent intercaler entre elles plusieurs molécules grâce aux réactions d'échange ioniques. Ces argiles modifiées se transforment en matériaux microporeux et plus volumineux ce qui leur rendent un excellent potentiel dans la rétention des polluants [47]. L'étude de Thomas et al en 2020 ont montré que la modification des argiles par les surfactants augmente le taux de la rétention des polluants [48]. Leila Khalfa et son équipe ont étudié l'adsorption du Fer à partir d'une smectite naturelle et une smectite traitée par l'acide sulfurique. Cette étude a montré que la capacité d'adsorption augmente de 12,86 mg/g vers 19,25 mg/g pour la smectite naturelle et pour la smectite modifiée [49].

La stabilité chimique et mécanique d'une smectite activée agit également sur l'adsorption de toluène. Les chercheurs ont montré que l'activation acide agit sur la surface spécifique ainsi que le volume et la taille des pores ce qui augmente la capacité d'adsorption de 66 mg/g à 197 mg/g par rapport à une smectite naturelle [50].

Hua Ping et al 2018 ont utilisés trois types de montmorillonites modifiées par des surfactants pour l'adsorption du méthyl orange [51]. Ils ont montré que l'hydrophobicité des matériaux augmente la rétention de ce colorant à pH acide et à 30°C.

ZnO/Montmorillonite est connue aussi comme un bon adsorbant pour la rétention du cuivre [52]. La cinétique d'adsorption obéit au modèle de pseudo second ordre et à l'isotherme de Langmuir.

Récemment, les chercheurs ont réussi à produire des polymères biodégradables d'origine renouvelable pour les utiliser en tant qu'adsorbant. Ils ont montré que ces polymères se comportent comme des excellents matériaux en présence de l'argile.

- ✓ Qu'est-ce qu'un polymère biodégradable d'origine renouvelable ?
- ✓ Qu'elles sont les polymères biodégradables utilisés dans la présente thèse ?

### **I.3.2. Les Polymères biodégradables d'origine renouvelable :**

#### **I.3.2.1. Définition du polymère biodégradable :**

Un polymère est une macromolécule composée par de longues chaînes de molécules. Ce polymère est formé par un enchainement de la même molécule organique qui est appelée monomère.

La recherche scientifique moderne réussit à produire des polymères naturels extraits de la biomasse à travers des plantes, du bois et des animaux. Les polymères biodégradables résultent de la dégradation de la matière par des bactéries ou d'autres agents biologiques (champignons) afin de produire une matière non toxique pour l'homme et l'environnement [53]. Ces biopolymères sont des matériaux très performants qui sont très adaptés aux exigences de notre époque. Ils sont caractérisés par une longue durée de vie ce qui permet leur utilisation dans plusieurs domaines de la vie quotidienne (emballage, textile, automobile, cosmétique, domaine médicale etc..) [54].

La protection de l'environnement à travers le développement des matériaux biodégradables est devenue un sujet important pour de nouvelles recherches. Les polymères biodégradables ont démontré aussi une efficacité raisonnable pour surmonter la restriction des ressources pétrochimiques dans l'avenir.

#### **I.3.2.2. Types des polymères biodégradables :**

Il existe plusieurs types de polymères biodégradables tels que la cellulose, l'amidon, le chitosane, la lignine, l'alginate, le tannin etc. qui diffèrent selon leurs structures et leurs origines d'extraction.

### **I.3.2.2.1. La lignine :**

La lignine vient du mot latin ‘lignum’ qui identifie les résidus solides du bois. Elle est le troisième biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose et l’hémicellulose. C’est une biomolécule qui se présente au niveau de certains tissus de la plante et plus précisément dans les parois des cellules végétales.

Les cellules lignifiées hydrophobes sont indispensables à la formation des vaisseaux et aussi au transport de l’eau dans les végétaux. Ces cellules assurent la rigidité et la résistance mécanique de la plante [55].

Ce biopolymère présente un large groupe des polymères biosourcés à squelette aromatique qui varie selon l’espèce végétale. La lignine est un polymère tridimensionnel constituée de trois groupes de monomères d’unité phénylpropane tels que l’alcool coumarylique, l’alcool sinapylique et l’alcool coniférylique [56]. Des mécanismes enzymatiques entre ces trois monomères conduisent à la formation des unités gäicyles (G), syringyles (S) et p-hydroxyphényles (H).

La lignine admet alors une structure hétérogène et complexe qui varie selon la nature de la plante. Elle est caractérisée par sa solubilité dans les solvants alcalins et dans certain solvants organiques [57].

La lignine est généralement utilisée comme un agent émulsifiant, un dispersant des pesticides et des colorants. Elle est utilisée aussi comme un additif dans les formulations de nettoyage alcalins et comme un diluant pour les adhésifs [58].

Il existe plusieurs types de lignines qui sont principalement produits par des procédés commerciaux tels que le procédé kraft, sulfite, soude et organosolv.

La lignine kraft (KL) est produite à partir d’une réaction de complexation de la liqueur noire issue des rejets des industries de la fabrication de la pâte à papiers [59]. La lignine kraft est très condensée et elle présente un très grand nombre de bandes C-C et d’hydroxyles phénoliques. Elle est caractérisée par un important poids moléculaire, une pureté mineure et de plusieurs groupements carboxylates [60].

La lignine organosolv peut être extraite directement de la biomasse lignocellulosique en utilisant un solvant organique afin de solubiliser la lignine à une température élevée [61]. Néanmoins, les lignines organosolv sont très pures, très solubles, chimiquement réactives et présentent un faible poids moléculaire.



La lignine alkali peut être produite par un procédé similaire avec un autre solvant qui est généralement l'hydroxyde de sodium (5%) à une température de 100°C. Ce type de lignine présente des groupements hydroxyles phénoliques libres ce qui lui confèrent un caractère hydrophile important [62].

Ces trois types de lignines font l'objet des travaux pratiques de deuxième chapitre.

#### **I.3.2.2.2. Le tannin (Tn) :**

Le tannin est le biopolymère le plus abondant après la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [63]. Il existe dans le vin, le thé, la cannelle et même dans les proliférations causées par les acariens sur les feuilles des plantes. Il se produit dans la quasi-totalité des différentes parties de la plante et il présente un moyen de défense chimique contre les microbes [50]. En effet, il est extrait généralement à partir des grains, des feuilles des plantes et des algues [64].

Cet abondant biopolymère a une structure polyphénolique (contenant plusieurs phénol) et se caractérise par sa propriété hétérogène, antioxydante [65] et sa nature anionique [66]. Le tannin se caractérise aussi par sa grande solubilité dans l'eau (>60 wt %) [64], l'acétone, l'alcool et plus ou moins l'éther [50]. Il se caractérise par sa grande masse moléculaire qui est comprise entre 500 et 3000 Da. La répétition des groupements carboxyles et hydroxyles dans la structure aromatique de ce composé lui confère une haute pureté et une haute réactivité [67].

Grace à sa structure et ses importantes propriétés, le tannin est largement utilisé dans les domaines pharmaceutiques, médicales et les industries alimentaires [68]–[70]. Le tannin est utilisé aussi comme adhésif [69], additif du vin [71] et plastifiant du ciment [72]. Il est utilisé comme un coagulant, comme un agent de conservation du bois et dans les industries de cuir [50].

Selon sa composition chimique, le tannin est classé en tannin hydrolysable et tannin condensé.

Le tannin hydrolysable est constitué par des molécules phénoliques simples. Il se caractérise par sa forte hydrolyse en milieux acide et alcalin afin de donner des glucides et des acides phénoliques [73].

Le tannin condensé est non hydrolysable, il se caractérise par un poids moléculaire très élevé. Le tannin Mimosa est le tannin condensé le plus répandu (il se présente jusqu'à 45 % dans les écorces de l'Acacia). Il est produit à partir d'*Acacia mearnsii* qui se trouve généralement au Brésil, Inde, Zimbabwe et Tanzanie [64]. Il est caractérisé par sa couleur sombre et par sa solubilité dans l'eau. Le tannin Mimosa est généralement extrait par un

traitement dans une autoclave avec de l'eau bouillante pendant plusieurs heures [74]. Ce type de tannin est très utilisé pour la fabrication des aérogels, les mousses légères et pour la purification des eaux usées [75].

#### **I.3.2.2.3. Le chitosane (Cs) :**

Le chitosane est un dérivé N-désacétylé de chitine qui est découvert en 1811 par le Professeur Henri Braconnot. Il est dérivé du mot grec 'Khiton' qui définit l'enveloppe des insectes [76]. Le chitosane se présente dans les exosquelettes d'invertébrés comme les crustacés et les mollusques.

Ce biopolymère est constitué d'une même chaîne de glucose avec une substitution de l'acétamide par le NH<sub>2</sub>. Il est un biopolymère linéaire composé par des polysaccharides aminés tels que le D-glucosamine et le N-acétylé-D-glucosamine [77].

Le chitosane est un polymère biocompatible, non toxique et il a une affinité avec les protéines [78]. La solubilité de ce biopolymère dans les conditions acides se traduit par sa forte viscosité. Il a aussi un important poids moléculaire de l'ordre de 100 à 1000 kDa [78]. Ce copolymère cationique est hydrophile, réactif et flexible.

Le chitosane est utilisé principalement dans les domaines de biomédicale [79], de cosmétique, de agroalimentaire [80] et dans le traitement des eaux [81].

#### **I.3.2.2.4. L'Alginate (Alg) :**

L'alginate est un polysaccharide issu d'algues brunes. L'alginate de sodium est la forme principale de ce biopolymère, il est produit de la conversion de l'acide alginique en sel [82].

La structure chimique de ce biopolymère est composée d'un monomère (1-4)- beta-D-acide manuronique et d'un monomère alpha-L- acide guluronique qui sont liés ensemble [83].

Ce matériau marin est non toxique, biodégradable et biocompatible. Il est aussi anionique et hydrophile.

L'alginate est utilisé dans le domaine biomédical (greffe des os et thérapie cellulaire) et comme un additif alimentaire [84]. C'est un épaississant, gélifiant, émulsifiant et stabilisant des produits industriels.

#### **I.3.2.3. Propriétés adsorbantes des polymères biodégradables :**

La recherche scientifique a démontré l'importance de l'utilisation de ces biopolymères en tant qu'adsorbants des différents contaminants des eaux.

Une revue bibliographique a montré que la capacité d'adsorption du Plomb et du Zinc par la lignine est très intéressante qui est due à l'existence des groupements phénoliques à la surface de ce biomatériau et de son importante capacité d'échange ionique [85].

L'existence des groupement hydroxyles phénoliques dans la structure des tannins leurs confèrent une bonne propriété adsorbante pour la rétention des colorants cationiques (Bleu de méthylène) [86]. Le tannin présente aussi une bonne affinité vis-à-vis de l'adsorption des métaux lourds en milieu acide [66]. En effet, des réactions de complexations et d'échanges ioniques résultent entre la charge positive de ces métaux et les groupements hydroxyles du tannin.

Le chitosane a été largement utilisé comme un excellent adsorbant. Entre 2010 et 2015, plus que 15 000 articles et 20 livres ont publié des travaux sur l'utilisation du chitosane en tant qu'adsorbant grâce à sa facilité d'être modifié chimiquement, à son faible coût et à son abondance [87].

Le sodium alginate est un important adsorbant des contaminants de l'eau grâce à la présence de groupements polysaccharides dans sa propre structure. Subrata et Biswas (2019) ont étudié l'élimination de zinc par l'alginate, ils ont montré que ce biopolymère est très excellent pour la rétention de ce polluant (120 mg/g) [88].

L'intercalation de ces biopolymères dans les feuillets de l'argile a fait l'objet de plusieurs travaux bibliographique. Cette intercalation permet de produire des complexes argile-polymères biodégradables qui peuvent améliorer les propriétés adsorbantes de chacun deux.

- ✓ Comment peut-on discuter l'adsorption des polluants à partir de ces complexes ?
- ✓ Qu'elles sont les différentes formes de ces complexes ?

#### **I.4. Les complexes argile-polymère biodégradable :**

**I.4.1. Adsorption des polluants à partir des complexes argile-polymère biodégradable :**

#### I.4.1.1. Complexe argile-lignine :

Récemment, la lignine a été ajoutée à l'argile pour renforcer l'adsorption des contaminants des eaux usées. Cependant, la structure de la lignine présente une bonne affinité avec la structure de l'argile puisqu'elle est facile à être bien intercalée entre ces feuilles. Cette combinaison argile-lignine augmente la capacité d'adsorption par rapport à l'argile seule [89].

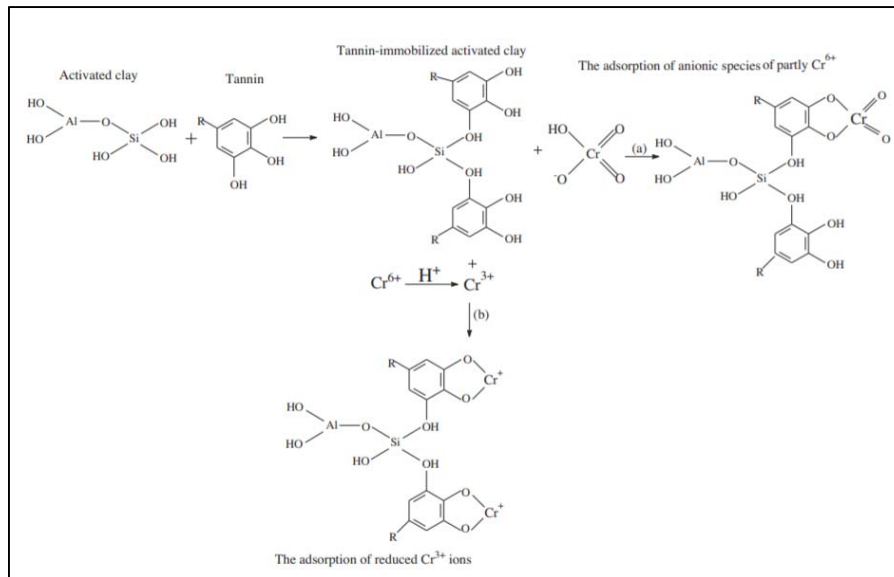
Le tableau suivant illustre quelques travaux de recherche effectués qui présentent l'utilisation de la lignine et l'argile pour l'adsorption des polluants.

**Tableau 1: Etude bibliographique de l'utilisation de lignine/argile**

<i>Adsorbant</i>	<i>Adsorbat</i>	<i>Capacité d'adsorption</i>	<i>Références</i>
<b>lignosulfonate /MMT</b>	Pb (II) Cu (II)	144,09 (mg/g) 31,43	[90]
<b>Lignine /MMT</b>	Cu (II)	1,17 (mol/g)	[91]
<b>Lignine/acide polyacrique/MMT</b>	Pb (II)	1,0803 (mmol/g)	[92]
<b>Lignine/OMMT</b>	Cd (II)	0,6240 (mmol/g)	[93]
<b>Lignine/MMT</b>	Bleu de méthylène	9649,92 (mg/g)	[94]

#### I.4.1.2. Complexe argile-tannin :

Le tannin immobilisé par une argile activé présente un excellent adsorbant pour la rétention des métaux lourds. Li et al en 2012 montrent que la capacité d'adsorption maximale atteint 24,09 mg/g pour l'adsorption de chrome hexavalent [74]. Les auteurs ont montré que le chrome est piégé, d'une part, dans les espaces poreuses de l'argile et attiré, d'autre part, par les groupements phénoliques du tannin à travers sa forme anionique. Le mécanisme d'adsorption est représenté alors dans la figure 2 suivante :



**Figure 2: Adsorption du chrome par le complexe tannin immobilisé- argile activée [74].**

L'hydrocalcite calciné (type d'argile) a été immobilisé par le tannin afin d'être utilisé pour la rétention du Cu (II), Zn (II) et Cd (II). La capacité d'adsorption maximale détectée est égale 8,47; 78,91 et 74,97 mg/g respectivement pour le cuivre, le zinc et le cadmium. Ce type d'adsorption est plus adéquat avec le modèle de Langmuir ce qui désigne que la surface d'adsorbant utilisée est uniforme et homogène [95].

#### **I.4.1.3. Complexe argile-chitosane :**

La combinaison entre chitosane et argile a fait l'objet de plusieurs études de recherches [96]–[98]. Ces deux adsorbants réagissent entre eux à travers des interactions électrostatiques et à la présence d'une concentration importante de protons en milieu acide [99]. La composition entre le chitosane et l'argile agit sur la surface du composé résultant. Elle augmente la sélectivité, le taux de régénération, les forces mécaniques et la surface spécifique [100].

Les métaux lourds peuvent être éliminés par les composites argile/chitosane [101]. Les résultats montrent l'influence de la distance inter lamellaire sur l'interaction entre ces deux adsorbants. La rétention du chrome a été étudiée récemment, entre une argile, chitosane/argile et chitosane/argile/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption maximale augmente de 63,69 mg/g à 117,64 mg/g respectivement pour l'argile et le composé Chitosane/argile/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [102].

#### **I.4.1.4. Complexe argile-alginate :**

L'encapsulation d'argile avec l'alginate peut conduire à la formation des matériaux granulaires qui peuvent être utilisées pour le traitement des eaux usées. Le complexe montmorillonite-alginate a été préparé pour la rétention de biphényle polychloriné. Les résultats montrent que le rendement d'adsorption augmente avec l'ajout de la montmorillonite. Il est noté que la combinaison entre alginate et argile augmente la stabilité mécanique et thermique par rapport à l'argile seul. Les billes d'alginate/argile ont été très utilisées pour la rétention des colorants (bleu de méthylène) et les composés organiques volatiles [103]. La combinaison entre alginate, montmorillonite et polyaniline a été étudiée récemment afin de produire un nanocomposite très efficace pour l'adsorption des colorants tel que le Réactif Orangé 13 [104].

#### **I.4.2. Les formes des complexes argile-polymère biodégradable :**

Les nouvelles technologies visent à produire des nouveaux biomatériaux dans des réseaux tridimensionnelles. L'encapsulation des adsorbants entre eux dans un réseau de polymères présente l'une des méthodes envisagées pour la production de ces réseaux tridimensionnelles.

Ces réseaux sont capables d'augmenter l'efficacité de la rétention des différents types de polluants. Les travaux de recherche portent sur la mise au point des biomatériaux réticulés ou des biomatériaux associés. Ils sont constitués généralement par une association de chaînes de polymères et de feuillets d'argile.

Ces nouveaux matériaux admettent généralement une structure hétérogène. Ils sont très volumineux et très riches en sites actifs. Ces réseaux se caractérisent par leurs importants poids moléculaires, leurs grandes surfaces spécifiques et leurs meilleurs pouvoirs adsorbants de polluants.

Les nouveaux biomatériaux se présentent selon plusieurs formes. Les hydrogels, les films et les billes sont les formes les plus connues comme les meilleurs adsorbants des polluants. Ces formes font l'objet des travaux de la présente thèse.

##### **I.4.2.1. Les hydrogels :**

Un hydrogel est un solide mou capable d'adsorber l'eau à 95 %. C'est une substance poreuse qui a une perméabilité importante et significative. Les hydrogels sont des polymères tridimensionnels insolubles dans l'eau même à haute valeur de chaleur et de pression. Ils sont utilisés dans différents domaines à savoir l'agriculture, la médecine, l'architecture etc. Ils sont aussi utilisés pour la rétention de différents polluants organiques et inorganiques des eaux usées

grâce à la présence des groupements hydroxyles, carboxyles, sulfoniques et amines dans leurs structures [86].

Les hydrogels se caractérisent par leurs élasticités, leurs perméabilités et leurs flexibilités ce qui leurs confèrent leurs emplois dans de nombreuses applications (pharmaceutiques et environnementales) [105].

En outre, des hydrogels de lignine ont été préparés par un procédé de 'réticulation'. Ces hydrogels ont été testés pour l'adsorption du Plomb et du Nickel [106]. Cependant, des hydrogels à base de Persimmon tannin, par exemple, ont été étudiés pour l'adsorption du Au (II) à partir d'un milieu riche en acide chlorhydrique [107]. Des hydrogels à base de la lignine, de la montmorillonite et d'un réseau de gel de polyacrylamide ont été testés pour l'adsorption du bleu de méthylène [108]. Les résultats montrent qu'à partir de ces hydrogels, la capacité d'adsorption maximale peut atteindre 9646,92 mg/g et que le processus d'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir et Freundlich.

#### **I.4.2.2. Les films :**

Un film est un matériau mince qui a une structure tridimensionnelle très développée constituée par des chaînes de polymères. Cette structure est capable d'augmenter l'efficacité de la rétention des contaminants des eaux usées [109]. La structure des films permet alors d'immobiliser de différents polymères ce qui leurs confèrent une propriété adsorbante très intéressante [110]. Les films se caractérisent par leurs importantes élasticités et leurs flexibilités [111].

Des films de chitosane ont été préparés récemment pour l'adsorption du fluorure et d'un colorant azoïque [112]. Dans une autre étude, des films de chitosane et saponite ont été étudiés pour l'adsorption de méthyle orange et du chrome [113]. Le complexe tannin/chitosane et sericite ont été préparés pour l'adsorption du Plomb. Les auteurs montrent que la capacité d'adsorption augmente grâce à la présence de groupements hydroxyles, carboxyles, carbonyles et amines dans la structure des adsorbants. Les films de chitosane peuvent être élaborés grâce à la présence des groupements OH et NH<sub>2</sub> dans la structure du chitosane [114]. La montmorillonite assure la perméabilité, la sensibilité au pH du milieu et la stabilité des films préparés à base de chitosane [115].

#### **I.4.2.3. Les billes :**

La formation des billes présente l'une des méthodes les plus utilisées pour former un réseau tridimensionnelle poreux apte d'adsorber différents polluants des eaux usées. L'alginate se considère l'un des biopolymères qui a la capacité de former des billes dans un milieu calcique. Les billes d'alginate nécessitent l'intervention d'un agent réticulant ionique pour leurs formation [116]. La formation des billes d'alginate peut influencer sur les propriétés adsorbantes d'alginate seule [117].

Pour augmenter les propriétés adsorbante des billes d'alginate il est nécessaire de les combiner avec d'autre matériaux adsorbants [118]. Les propriétés adsorbantes de ces billes ont été très étudiés récemment pour éliminer les polluants organiques et inorganiques [119]. L'encapsulation d'alginate avec l'argile sous forme des billes améliore aussi la stabilité thermique et mécanique de l'argile seule [120]. Lang Cong et son équipe ont réussi à produire un nouveau matériau à base d'alginate, lignine et bentonite sous forme de billes. Ce matériau a été testé pour l'adsorption de mercure (II) [121]. La caractérisation de ces billes montre qu'ils sont des mésopores d'une surface spécifique égale à 5,98 m<sup>2</sup>/g. De ce fait, ces caractéristiques agissent considérablement sur le taux de rétention de ce polluant et ceci pour atteindre 85% après trois cycles d'adsorption-désorption.

Dans une autre étude, le tannin immobilisé avec des silicates mésoporeuses sous forme de billes à fait l'objet de l'étude bibliographique de Huang et al [122]. Les résultats montrent que l'efficacité d'adsorption du chrome augmente avec la variation du pH du 2,5 à 5,5 avec une capacité d'adsorption maximale de 68 mg/g.

Le Polyaniline (PAN) est un exemple de polymère synthétique très utilisé pour la modification de la surface d'argile et ceci grâce à son importante stabilité thermique [123]. La combinaison entre Polyaniline et argile nous permet de produire un matériau caractérisé par une meilleure propriété mécanique, physique et chimique. L'adsorption du chrome a été réalisée par un complexe de nanocomposite Alg/PAN/MMT. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de ce métal augmente significativement on utilisant le complexe Alg/PAN/MMT par rapport à Alg/MMT et Alg/PAN [124].



À notre connaissance et en se basant sur cette recherche bibliographique, aucun travail n'a rapporté la préparation de matériaux hybrides tridimensionnelles associant à la fois :

- Trois types de lignines et la montmorillonite dans un réseau d'hydrogels.
- Deux biopolymères renouvelables tel que le chitosane et le tannin avec la montmorillonite sous forme des films.
- L'alginate, le polyaniline et la montmorillonite sous forme de billes.

Ces trois propositions de ces nouveaux matériaux peuvent être utilisées comme des adsorbants pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques tels que le toluène, l'orange de méthyle et le cuivre.

Les trois chapitres qui suivent vont discuter chacune de ces propositions.

**References bibliographiques :**

- [1] A. Cicoella, "Volatile Organic Compounds (VOC): Definition, classification and properties," *Rev. Mal. Respir.*, vol. 25, no. 2, pp. 155–163, 2008, doi: 10.1016/S0761-8425(08)71513-4.
- [2] LE PARLEMENT EUROPÉEN ET LE CONSEIL DE L'UNION EUROPÉENNE, "Directive n° 2002 / 3 / CE du 12 / 02 / 02 relative à l' ozone dans l' air ambiant," no. 5, 2002.
- [3] Z. Dali-Youcef, H. Bouabdasselem, and N. Bettahar, "Elimination des composés organiques par des argiles locales," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 10, pp. 1295–1300, 2006, doi: 10.1016/j.crci.2006.05.001.
- [4] S. Host and I. Gremy, "Les composés organiques volatils ( COV )," 2007.
- [5] P. Bankovic *et al.*, "Toluene degradation in water using AlFe-pillared clay catalysts," *Cuihua Xuebao / Chinese J. Catal.*, vol. 30, no. 1, pp. 14–18, 2009, doi: 10.1016/s1872-2067(08)60086-8.
- [6] H. Nourmoradi, M. Nikaeen, and H. H. Khiadani, "Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study," *Chem. Eng. J.*, vol. 191, pp. 341–348, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.03.029.
- [7] Z. Yang, J. Liu, X. Yao, Z. Rui, and H. Ji, "Efficient removal of BTEX from aqueous solution by  $\beta$ -cyclodextrin modified poly(butyl methacrylate) resin," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 158, pp. 417–421, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2015.12.027.
- [8] B. Bina, M. M. Amin, A. Rashidi, and H. Pourzamani, "Water and wastewater treatment from BTEX by carbon nanotubes and Nano-Fe," *Water Resour.*, vol. 41, no. 6, pp. 719–727, 2014, doi: 10.1134/S0097807814060037.
- [9] M. B. B. Doornaert, C. H. S. Joachim, and C. Gillet, "Ethylbenzène," pp. 1–54, 2005.
- [10] F. Chimique, "Ethylbenzène," pp. 1–10, 2018.
- [11] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), "Toxicological Profile for Xylenes," *Public Heal. Serv. U.S. Dep. Heal. Hum. Serv.*, no. August, p. 385, 2007, [Online]. Available: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71.pdf>.

- [12] M. H. Labrecque, “ÉTUDE DE LA CAPACITÉ DE DEUX SOUCHES DE LEVURES À DÉGRADER LE XYLÈNE,” 2003.
- [13] G. Negraia, “IMPACT ÉCOTOXICOLOGIQUE DES HYDROCARBURES MONOAROMATIQUES DANS L’ENVIRONNEMENT AU CANADA Par,” *ISSN 2502-3632 ISSN 2356-0304 J. Online Int. Nas. Vol. 7 No.1, Januari – Juni 2019 Univ. 17 Agustus 1945 Jakarta*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2019, [Online]. Available: [www.journal.uta45jakarta.ac.id](http://www.journal.uta45jakarta.ac.id).
- [14] M. M. G. Emond, M. Claude, “Profil toxicologique du toluène (n°CAS 108-88-3),” 2014.
- [15] C. Souheyla, “Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse,” *Memoire*, 2010.
- [16] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods,” *Rev. des Sci. l’eau*, vol. 24, no. 3, p. 209, 2011, [Online]. Available: <https://id.erudit.org/iderudit/1006453ar>.
- [17] N. E. A. El-Naggar, R. A. Hamouda, A. A. Saddiq, and M. H. Alkinani, “Simultaneous bioremediation of cationic copper ions and anionic methyl orange azo dye by brown marine alga *Fucus vesiculosus*,” *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–19, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-82827-8.
- [18] C. Pellegrin, “Docteur de l’ Université de Lorraine,” *Docnum.Univ-Lorraine.Fr*, [Online]. Available: [http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC\\_T\\_2016\\_0021\\_PELLEGRIN.pdf](http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2016_0021_PELLEGRIN.pdf).
- [19] B. Meroufel-zenasni, “Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin , racines de *Calotropis procera* et noyaux de dattes To cite this version : HAL Id : tel-01754582 soutenance et mis à disposition de l ’ ensemble de la Contact : ddo,” 2018.
- [20] M. A. Nazir *et al.*, “Surface induced growth of ZIF-67 at Co-layered double hydroxide: Removal of methylene blue and methyl orange from water,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 190, no. March 2021, p. 105564, 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105564.

- [21] S. Yang *et al.*, “An experimental study on the degradation of methyl orange by combining hydrodynamic cavitation and chlorine dioxide treatments,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 59, pp. 289–294, 2017, doi: 10.3303/CET1759049.
- [22] A. Alseddig, A. Eljiedi, and A. Kamari, “Removal of Methyl Orange and Methylene Blue Dyes from Aqueous Solution Using Lala Clam ( *Orbicularia orbiculata* ) Shell,” vol. 040003, 2017, doi: 10.1063/1.4983899.
- [23] H. Ali and E. Khan, “What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’—proposal of a comprehensive definition,” *Toxicol. Environ. Chem.*, vol. 100, no. 1, pp. 6–19, 2018, doi: 10.1080/02772248.2017.1413652.
- [24] R. Rajaram and A. Ganeshkumar, *Anthropogenic Influence of Heavy Metal Pollution on the Southeast Coast of India*. Elsevier Inc., 2019.
- [25] E. V Soares, K. Hebbelinck, and H. M. V. M. Soares, “Toxic effects caused by heavy metals in the yeast *Saccharomyces cerevisiae* : a comparative study,” vol. 343, pp. 336–343, 2003, doi: 10.1139/W03-044.
- [26] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, and K. N. Beeregowda, “Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals,” *Interdiscip. Toxicol.*, vol. 7, no. 2, pp. 60–72, 2014, doi: 10.2478/intox-2014-0009.
- [27] “Les métaux au fil de l ’ Histoire.”
- [28] M. Gharagozloo *et al.*, “CLINICAL STUDY Immune-mediated cochleovestibular disease,” *Bratisl. lek?rske List.*, vol. 116, no. 5, pp. 296–301, 2015, doi: 10.4149/BLL.
- [29] M. Z. Hachemi, “Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les sols : Application à une smectite bionique Na-Ca,” vol. 2015, p. 37380, 2012.
- [30] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [31] I. Langmuir, “The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part II.- Liquids,” *J. Franklin Inst.*, vol. 184, no. 5, p. 721, 1917, doi: 10.1016/s0016-0032(17)90088-2.
- [32] H. Freundlich, “Über die Adsorption in Lösungen,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol.

- 57U, no. 1, pp. 385–470, 1907, doi: 10.1515/zpch-1907-5723.
- [33] M.I. Temkin, “Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst,” 1991.
- [34] M. Dubinin, “Surface and sorption properties of active -carbons,” vol. 4, pp. 531–538, 1955, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01167331>.
- [35] F. Hernot, “L’argile, son utilisation à l’officine,” *Dépôt Univ. Numérique des Étudiants (Université Angers)*, p. 139, 2016, [Online]. Available: <http://dune.univ-angers.fr/fichiers/20073109/2016PPHA5426/fichier/5426F.pdf>.
- [36] Y. Bentahar, “Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l’adsorption de l’arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse Yassine Bentahar To cite this version : HAL Id : tel-01452518 Docteur en Sciences application à l’adso,” 2019.
- [37] C. RIVARD, *Contribution à l’étude de la stabilité des minéraux constitutifs de l’argilite du Callovo-Oxfordien en présence de fer à 90°C Présentée*. 2011.
- [38] KHENIFI Aicha, “Elaboration De Matériaux à Base D’Argiles, Caractérisation, Et Application à L’Élimination Des Polluants Organiques,” *Thèse*, pp. 2009–2010, 2010.
- [39] C. Truche, “Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, pp. 1689–1699, 2013.
- [40] B. Abbès, “Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite,” 2017.
- [41] S. Boussen, D. Sghaier, F. Chaabani, B. Jamoussi, S. Ben Messaoud, and A. Bennour, “The rheological, mineralogical and chemical characteristic of the original and the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-activated Tunisian swelling clay (Aleg Formation) and their utilization as drilling mud,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 118, pp. 344–353, 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.10.017.
- [42] A. A. Adeyemo, I. O. Adeoye, and O. S. Bello, “Adsorption of dyes using different types of clay: a review,” *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 543–568, 2017, doi: 10.1007/s13201-015-0322-y.
- [43] O. Velasco-Garduño, M. E. Martínez, M. Gimeno, A. Tecante, R. Beristain-Cardoso, and K. Shirai, “Copper removal from wastewater by a chitosan-based biodegradable

- composite,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 23, pp. 28527–28535, 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07560-2.
- [44] N. M. Zaidan, N. Ahmad, Y. Nakamura, and M. Abubakar, “Sayong Ball Clay Membrane for Copper and Nickel Removal from Effluent,” *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.*, vol. 79, no. 2, pp. 131–138, 2021, doi: 10.37934/arfmts.79.2.131138.
- [45] T. O. Egbuchunam, G. Obi, F. E. Okieimen, and F. Tihminlioglu, “Removal of BTEX from Aqueous Solution Using Organokaolinite,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 505–513, 2016, [Online]. Available: <http://www.ripublication.com>.
- [46] D. Chen, J. Chen, X. Luan, H. Ji, and Z. Xia, “Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange,” *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 1150–1158, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.05.013.
- [47] Z. B. Molu and K. Yurdakoç, “Microporous and Mesoporous Materials Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 127, no. 1–2, pp. 50–60, 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.06.027.
- [48] T. Thiebault, “Raw and modified clays and clay minerals for the removal of pharmaceutical products from aqueous solutions: State of the art and future perspectives,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 14, pp. 1451–1514, 2020, doi: 10.1080/10643389.2019.1663065.
- [49] L. Khalfa, M. L. Cervera, S. Souissi-Najjar, and M. Bagane, “Removal of Fe(III) from synthetic wastewater into raw and modified clay: Experiments and models fitting,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 4, pp. 708–718, 2021, doi: 10.1080/01496395.2017.1323923.
- [50] E. T. D. E. La and R. Scientifique, “Effet des polyphénols et des tanins sur l’activité métabolique Dosage des polyphénols,” pp. 2005–2006, 2006.
- [51] H. P. Ren *et al.*, “Modification of montmorillonite by Gemini surfactants with different chain lengths and its adsorption behavior for methyl orange,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 151, no. June 2017, pp. 29–36, 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.10.024.
- [52] H. A. Sani, M. B. Ahmad, M. Z. Hussein, N. A. Ibrahim, A. Musa, and T. A. Saleh, “Nanocomposite of ZnO with montmorillonite for removal of lead and copper ions from

- aqueous solutions,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 109, pp. 97–105, 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.03.024.
- [53] T. Var, Andréa Stanojlovic Davidovic, A. STANOJLOVIC-DAVIDOVIC, and T. Var, “Matériaux biodégradables à base d ’ amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l ’ emballage alimentaire,” p. 201, 2007.
- [54] F. KHALIL, “Mélanges de polymères biodégradables immiscibles: Influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles Composition,” p. 198, 2015.
- [55] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, and W. Boerjan, “Lignin biosynthesis and structure,” *Plant Physiol.*, vol. 153, no. 3, pp. 895–905, 2010, doi: 10.1104/pp.110.155119.
- [56] R. Datta *et al.*, “Enzymatic degradation of lignin in soil: A review,” *Sustain.*, vol. 9, no. 7, 2017, doi: 10.3390/su9071163.
- [57] M. A. Mogni, “Fractionnement Des Complexes Ligninespolysaccharides Issus De Differentes Biomasses Lignocellulosiques Par Extrusion Bi-Vis Et Separation Chromatographique,” pp. 1–308, 2015.
- [58] J. Li, “Isolation of lignin from wood,” p. 57, 2011, [Online]. Available: <https://theseus17-kk.lib.helsinki.fi/handle/10024/37903>.
- [59] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 297, no. 2, pp. 489–504, 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2005.11.023.
- [60] F. José Borges Gomes, R. E. de Souza, E. O. Brito, and R. C. Costa Lelis, “A review on lignin sources and uses,” *J. Appl. Biotechnol. Bioeng.*, vol. 7, no. C, pp. 100–105, 2020, doi: 10.15406/jabb.2020.07.00222.
- [61] P. L. de Hoyos-Martínez, X. Erdocia, F. Charrier-El Bouhtoury, R. Prado, and J. Labidi, “Multistage treatment of almonds waste biomass: Characterization and assessment of the potential applications of raw material and products,” *Waste Manag.*, vol. 80, pp. 40–50, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.08.051.
- [62] Y. Ge and Z. Li, “Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy

- Metal Ions in Water: A Review,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 7181–7192, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b01345.
- [63] P. L. de Hoyos-Martínez, J. Merle, J. Labidi, and F. Charrier – El Bouhtoury, “Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production,” *J. Clean. Prod.*, vol. 206, pp. 1138–1155, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.09.243.
- [64] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, “Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 10715–10722, 2015, doi: 10.1039/b000000x.
- [65] M. Park, H. Cho, H. Jung, H. Lee, and K. T. Hwang, “Antioxidant and anti-inflammatory activities of tannin fraction of the extract from black raspberry seeds compared to grape seeds,” *J. Food Biochem.*, vol. 38, no. 3, pp. 259–270, 2014, doi: 10.1111/jfbc.12044.
- [66] H. A. M. Bacelo, S. C. R. Santos, and C. M. S. Botelho, “Tannin-based biosorbents for environmental applications - A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 303, pp. 575–587, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.06.044.
- [67] G. Amaral-Labat, L. I. Grishechko, V. Fierro, B. N. Kuznetsov, A. Pizzi, and A. Celzard, “Tannin-based xerogels with distinctive porous structures,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 56, pp. 437–445, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.06.001.
- [68] I. G. A. S. Wangiyana, Sawaludin, W. Y. Nizar, and W. Wangiyana, “Tannin concentrations of Gyronops tea with different leaf processing methods and addition of herbal medicine ingredients,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2199, no. December, 2019, doi: 10.1063/1.5141326.
- [69] J. Cui *et al.*, “Enhancement of mechanical strength of particleboard using environmentally friendly pine (*Pinus pinaster* L.) tannin adhesives with cellulose nanofibers,” *Ann. For. Sci.*, vol. 72, no. 1, pp. 27–32, 2015, doi: 10.1007/s13595-014-0392-2.
- [70] M. Fraga-Corral *et al.*, “By-products of agri-food industry as tannin-rich sources: A review of tannins’ biological activities and their potential for valorization,” *Foods*, vol. 10, no. 1, 2021, doi: 10.3390/foods10010137.
- [71] R. L. Hanlin, M. Hrmova, J. F. Harbertson, and M. O. Downey, “Review: Condensed tannin and grape cell wall interactions and their impact on tannin extractability into



- wine,” *Aust. J. Grape Wine Res.*, vol. 16, no. 1, pp. 173–188, 2010, doi: 10.1111/j.1755-0238.2009.00068.x.
- [72] N. Kharouf *et al.*, “Tannic acid speeds up the setting of mineral trioxide aggregate cements and improves its surface and bulk properties,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 589, pp. 318–326, 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.12.115.
- [73] M. Rira, “Les tanins hydrolysables et condensés : une piste pour la réduction de la production du méthane entérique par les ruminants en milieu tropical,” 2019, [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02861917>.
- [74] W. Li, Y. Tang, Y. Zeng, Z. Tong, D. Liang, and W. Cui, “Adsorption behavior of Cr(VI) ions on tannin-immobilized activated clay,” *Chem. Eng. J.*, vol. 193–194, pp. 88–95, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.03.084.
- [75] T. Sepperer *et al.*, “Purification of industrial tannin extract through simple solid-liquid extractions,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 139, no. February, p. 111502, 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111502.
- [76] G. Crini, “Historical review on chitin and chitosan biopolymers,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 1623–1643, 2019, doi: 10.1007/s10311-019-00901-0.
- [77] A. Sionkowska, M. Michalska-sionkowska, and M. Walczak, “International Journal of Biological Macromolecules Preparation and characterization of collagen / hyaluronic acid / chitosan film crosslinked with dialdehyde starch,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 149, pp. 290–295, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.262.
- [78] N. Toncheva-moncheva, A. Aqil, M. Galleni, and J. Christine, “Conversion of Electrospun Chitosan into Chitin : A Robust Strategy to Tune the Properties of 2D Biomimetic Nanofiber Scaffolds,” pp. 271–286, 2021.
- [79] M. Rodríguez-vázquez, B. Vega-ruiz, R. Ramos-zúñiga, D. A. Saldaña-koppel, and L. F. Quiñones-olvera, “Chitosan and Its Potential Use as a Scaffold for Tissue Engineering in Regenerative Medicine,” *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, pp. 1–15, 2015, doi: doi.org/10.1155/2015/821279.
- [80] A. Duran and H. I. Kahve, “The effect of chitosan coating and vacuum packaging on the microbiological and chemical properties of beef,” *Meat Sci.*, vol. 162, no. November 2019, p. 107961, 2020, doi: 10.1016/j.meatsci.2019.107961.

- [81] J. Janesch, M. Jones, M. Bacher, E. Kontturi, A. Bismarck, and A. Mautner, “Mushroom-derived chitosan-glucan nanopaper filters for the treatment of water,” *React. Funct. Polym.*, p. 104428, 2019, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104428.
- [82] H. H. Tønnesen and J. Karlsen, “Alginate in drug delivery systems,” *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 28, no. 6, pp. 621–630, 2002, doi: 10.1081/DDC-120003853.
- [83] J. Sun and H. Tan, “Alginate-based biomaterials for regenerative medicine applications,” *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 4, pp. 1285–1309, 2013, doi: 10.3390/ma6041285.
- [84] T. Andersen, P. Auk-Emblem, and M. Dornish, “3D Cell Culture in Alginate Hydrogels,” *Microarrays*, vol. 4, no. 2, pp. 133–161, 2015, doi: 10.3390/microarrays4020133.
- [85] H. M. Zwain, M. Vakili, and I. Dahlan, “Waste material adsorbents for zinc removal from wastewater: A comprehensive review,” *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/347912.
- [86] F. Ning, J. Zhang, M. Kang, C. Ma, H. Li, and Z. Qiu, “Hydroxyethyl cellulose hydrogel modified with tannic acid as methylene blue adsorbent,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 8, pp. 1–17, 2021, doi: 10.1002/app.49880.
- [87] D. C. da Silva Alves, B. Healy, L. A. d. A. Pinto, T. R. S. A. Cadaval, and C. B. Breslin, “Recent Developments in Chitosan-Based Adsorbents for the Removal of Pollutants from Aqueous Environments,” *Molecules*, vol. 26, no. 3, 2021, doi: 10.3390/molecules26030594.
- [88] F. S. El-banna and M. E. Mahfouz, “applied sciences Chitosan as as a a Natural Natural Copolymer Copolymer with with Unique Unique Chitosan Properties for for the the Development Development of of Hydrogels Hydrogels Properties,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 2193, pp. 1–11, 2019, doi: 10.3390/app9112193.
- [89] Y. Kong, L. Wang, Y. Ge, H. Su, and Z. Li, “Lignin xanthate resin–bentonite clay composite as a highly effective and low-cost adsorbent for the removal of doxycycline hydrochloride antibiotic and mercury ions in water,” *J. Hazard. Mater.*, pp. 33–41, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.01.026.
- [90] J. Ma *et al.*, “Effective adsorption of heavy metal ions by sodium lignosulfonate reformed montmorillonite,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 138, pp. 188–197, 2019, doi:

- 10.1016/j.ijbiomac.2019.07.075.
- [91] X. Sun, Y. Hao, Y. Cao, and Q. Zeng, "International Journal of Biological Macromolecules Superadsorbent hydrogel based on lignin and montmorillonite for Cu (II) ions removal from aqueous solution," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 127, pp. 511–519, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.058.
- [92] Y. Ma *et al.*, "Porous lignin based poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites: Swelling behaviors and rapid removal of Pb (II) ions," *Polymer (Guildf)*, vol. 128, pp. 12–23, 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.09.009.
- [93] E. Lian, R. Shi, Y. Deng, H. Zhu, and Y. Ma, "Adsorption of low cross-linking density hydrogel OMMT/acid hydrolysis lignin grafted polyacrylic acid for Cd (II)," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1820, no. March, 2017, doi: 10.1063/1.4977249.
- [94] Y. Wang, Y. Xiong, J. Wang, and X. Zhang, "Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.050.
- [95] T. S. Anirudhan and P. S. Suchithra, "Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 1–2, pp. 214–223, 2008, doi: 10.1016/j.clay.2007.12.002.
- [96] J. C. S. da Silva *et al.*, "What happens when chitosan meets bentonite under microwave-assisted conditions? Clay-based hybrid nanocomposites for dye adsorption," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 609, no. September, 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125584.
- [97] M. Vakili, S. Deng, L. Shen, D. Shan, D. Liu, and G. Yu, "Regeneration of Chitosan-Based Adsorbents for Eliminating Dyes from Aqueous Solutions," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1080/15422119.2017.1406860.
- [98] X. Xu, Y. Cheng, X. Wu, P. Fan, and R. Song, "La(III)-bentonite/chitosan composite: A new type adsorbent for rapid removal of phosphate from water bodies," *Appl. Clay Sci.*, vol. 190, no. December 2019, p. 105547, 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105547.
- [99] E. Salehi, P. Daraei, and A. Arabi Shamsabadi, "A review on chitosan-based adsorptive

- membranes,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 152, pp. 419–432, 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.07.033.
- [100] M. Auta and B. H. Hameed, “Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue,” *Chem. Eng. J.*, vol. 237, pp. 352–361, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.09.066.
- [101] H. Wang, H. Tang, Z. Liu, X. Zhang, Z. Hao, and Z. Liu, “Removal of cobalt(II) ion from aqueous solution by chitosan-montmorillonite,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 26, no. 9, pp. 1879–1884, 2014, doi: 10.1016/j.jes.2014.06.021.
- [102] R. Foroutan, S. J. Peighambaroust, R. Mohammadi, M. Omidvar, G. A. Sorial, and B. Ramavandi, “Influence of chitosan and magnetic iron nanoparticles on chromium adsorption behavior of natural clay: Adaptive neuro-fuzzy inference modeling,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 151, pp. 355–365, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.202.
- [103] M. Lezehari, J. P. Basly, M. Baudu, and O. Bouras, “Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 366, no. 1–3, pp. 88–94, 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.05.021.
- [104] Z. Ayazi, Z. M. Khoshhesab, F. F. Azhar, and Z. Mohajeri, “Modeling and Optimization of Adsorption Removal of Reactive Orange 13 on the Alginate – Montmorillonite – Polyaniline Nanocomposite via Response Surface Methodology Zahra Ayazi ,” pp. 627–639, 2017, doi: 10.1002/jccs.201600876.
- [105] M. Irani, H. Ismail, Z. Ahmad, and M. Fan, “Synthesis of linear low-density polyethylene-g-poly (acrylic acid)-co-starch/organo-montmorillonite hydrogel composite as an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions,” *JES*, pp. 1–12, 2014, doi: 10.1016/j.jes.2014.05.049.
- [106] D. Parajuli *et al.*, “Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: A modified lignin gel,” *React. Funct. Polym.*, vol. 62, no. 2, pp. 129–139, 2005, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2004.11.003.
- [107] M. Gurung, B. B. Adhikari, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, and S. Alam, “Recovery of Au(III) by using low cost adsorbent prepared from persimmon tannin extract,” *Chem. Eng. J.*, vol. 174, no. 2–3, pp. 556–563, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.09.039.

- [108] Y. Wang, Y. Xiong, J. Wang, and X. Zhang, "Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: Highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 520, pp. 903–913, May 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.050.
- [109] Z. Wang, P. Fang, P. Kumar, W. Wang, B. Liu, and J. Li, "Controlled growth of LDH films with enhanced photocatalytic activity in a mixed wastewater treatment," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 6, 2019, doi: 10.3390/nano9060807.
- [110] Y. Duan, A. Freyburger, W. Kunz, and C. Zollfrank, "Lignin/Chitin Films and Their Adsorption Characteristics for Heavy Metal Ions," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 6965–6973, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b00805.
- [111] S. Bhuvaneshwari, D. Sruthi, and V. Sivasubramanian, "Development and characterization of chitosan film," *Int. J. Eng. Res. Appl.*, vol. 1, no. 2, pp. 292–299, 2011.
- [112] B. Barik, P. S. Nayak, L. S. K. Achary, A. Kumar, and P. Dash, "Synthesis of alumina-based cross-linked chitosan-HPMC biocomposite film: An efficient and user-friendly adsorbent for multipurpose water purification," *New J. Chem.*, vol. 44, no. 2, pp. 322–337, 2019, doi: 10.1039/c9nj03945g.
- [113] L. Laysandra *et al.*, "Highly adsorptive chitosan / saponin-bentonite composite film for removal of methyl orange and Cr ( VI )," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, pp. 5020–5037, 2019, doi: 10.1007/s11356-018-4035-2.
- [114] A. M. Shehap, R. A. Nasr, M. A. Mahfouz, and A. M. Ismail, "Preparation and characterizations of high doping chitosan/MMT nanocomposites films for removing iron from ground water," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104700, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104700.
- [115] P. Daraei *et al.*, "Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support: Preparation, characterization and performance in dye removal," *J. Memb. Sci.*, vol. 436, pp. 97–108, 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.02.031.
- [116] E. Axpe and M. L. Oyen, "Applications of alginate-based bioinks in 3D bioprinting," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 17, no. 12, 2016, doi: 10.3390/ijms17121976.

- [117] H. Zhang, A. M. Omer, Z. Hu, L. Y. Yang, C. Ji, and X. kun Ouyang, "Fabrication of magnetic bentonite/carboxymethyl chitosan/sodium alginate hydrogel beads for Cu (II)adsorption," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 135, pp. 490–500, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.185.
- [118] A. Ely, M. Baudu, J. Basly, M. Ould, S. Ahmed, and O. Kankou, "Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite / alginate microcapsules," vol. 171, pp. 405–409, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.015.
- [119] A. Ely, M. Baudu, M. Ould, S. Ahmed, O. Kankou, and J. Basly, "Copper and nitrophenol removal by low cost alginate / Mauritanian clay composite beads," *Chem. Eng. J.*, vol. 178, pp. 168–174, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.10.040.
- [120] S. Barreca, S. Orecchio, and A. Pace, "The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies," *Appl. Clay Sci.*, vol. 99, pp. 220–228, 2014, doi: 10.1016/j.clay.2014.06.037.
- [121] L. Gong, Y. Kong, H. Wu, Y. Ge, and Z. Li, "Sodium Alginate Microspheres Interspersed with Modified Lignin and Bentonite (SA/ML-BT) as a Green and Highly Effective Adsorbent for Batch and Fixed-Bed Column Adsorption of Hg (II)," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 31, no. 2, pp. 659–673, 2021, doi: 10.1007/s10904-020-01757-6.
- [122] X. Huang, X. Liao, and B. Shi, "Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT-SiO<sub>2</sub>) as an effective adsorbent of Cr(III) in aqueous solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 173, no. 1–3, pp. 33–39, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.003.
- [123] X. Li *et al.*, "Polyaniline on surface modification of diatomite : a novel way to obtain conducting diatomite fillers," vol. 207, pp. 378–383, 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00010-2.
- [124] P. Taylor, A. Olad, and F. F. Azhar, "Desalination and Water Treatment A study on the adsorption of chromium ( VI ) from aqueous solutions on the alginate-montmorillonite / polyaniline nanocomposite," no. September, pp. 37–41, 2013, doi: 10.1080/19443994.2013.794711.

## *Chapitre II : Adsorption du toluène par des hydrogels à base de la Montmorillonite et de la lignine*

Ce chapitre présente une approche qui vise l'intercalation de la montmorillonite avec un polymère renouvelable qui est la lignine sous forme d'hydrogel et de les tester dans l'adsorption du toluène. Il est réparti en trois subdivisions :

La première subdivision explicite le principe et le mode opératoire de la formation des hydrogels à base de la montmorillonite (MMT) et de la lignine Alkali (AL), du Kraft (KL) et de l'Organosolv (OAL). Elle décrit aussi la méthode de la préparation des lignines et l'optimisation des paramètres de formation des hydrogels.

Les différentes techniques de caractérisation physicochimiques des lignines et des hydrogels sont présentées dans la deuxième subdivision.

La troisième mentionne les facteurs qui influent sur la rétention du toluène par les hydrogels telles que la variation de la concentration, du pH et de la température. Elle présente aussi les modèles cinétiques et les isothermes d'adsorption.

Les résultats aboutis à partir de ce chapitre sont mentionnés au niveau de la conclusion.

## II.1. Méthode de la préparation des hydrogels :

### II.1.1. Principe de la préparation des hydrogels d'acrylamide :

Les hydrogels peuvent être réticulés physiquement ou chimiquement selon des interactions intramoléculaires. La réticulation chimique consiste à mélanger des chaînes de polymères avec des agents de réticulations. Ils sont connectés entre eux par des jonctions et des liaisons covalentes [1]. Le but principal de cet agent de réticulation est de lier les chaînes de polymère entre elles pour former un réseau tridimensionnel. Les hydrogels formés sont donc le résultat d'une polymérisation radicalaire In-situ entre les monomères et les agents de réticulation.

Le monomère utilisé au cours de ces travaux de thèse est l'Acrylamide. Cependant, ce monomère réagit avec le Persulfate d'ammonium (APS) afin d'initier la réaction de polymérisation [2]. La réaction de polymérisation résulte alors de l'attaque des radicaux sulfatés ( $\text{SO}_4^-$ ) de l'APS avec les doubles liaisons des dérivés acryliques de l'acrylamide. Ceci entraîne la formation de polyacrylamide.

Le N,N'-Méthylène bisacrylamide (MBA) est l'agent de réticulation utilisé. Il réagit avec le polyacrylamide obtenue afin de former un hydrogel [3]. Le mécanisme réactionnel de la formation des hydrogels d'acrylamide est représenté dans la figure 3.

Les réseaux tridimensionnels d'hydrogels formés peuvent être intercalés par d'autres molécules chimiques. Cette intercalation augmente la surface spécifique ce qui améliore l'efficacité de la rétention des polluants des eaux usées. Au cours de ces travaux de thèse, nous avons préparé trois formulations d'hydrogels. Chaque formulation contient la montmorillonite comme unité de base et d'un type de lignine. Les lignines utilisées sont l'alkali, le kraft et l'organosolv.



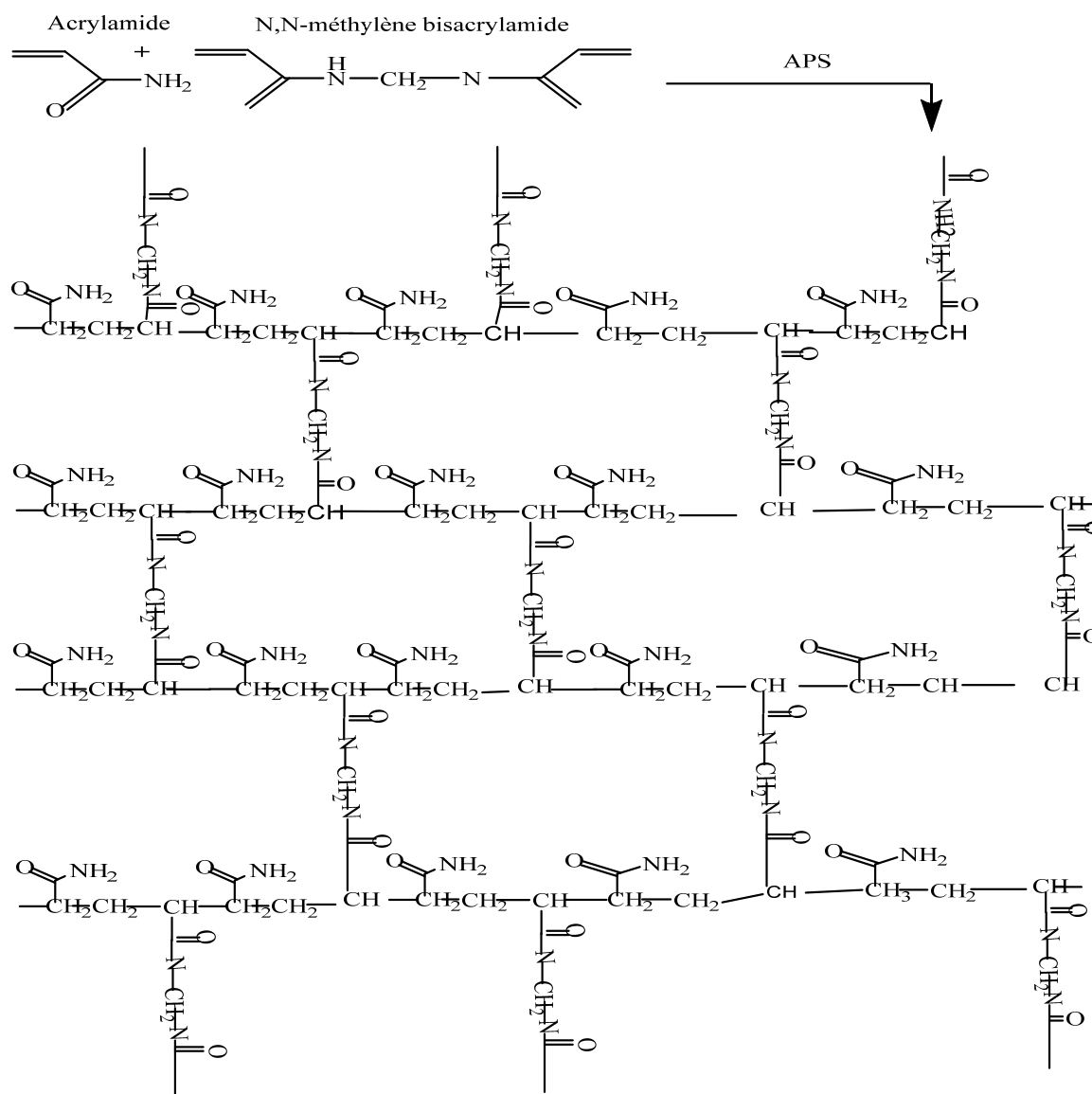


Figure 3: Mécanisme réactionnel de la formation des hydrogels d'acrylamide

### II.1.2. Mode opératoire de la préparation des lignines :

Le processus d'obtention de la lignine que nous avons utilisé consiste à acidifier la liqueur noire par l'acide sulfurique (à un pH égal à 2) jusqu'à l'obtention d'un précipité noir-marron [4]. Ce précipité est filtré par la suite à travers des filtres de nylon à une porosité de 0.45  $\mu\text{m}$ . Le filtrat obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée afin de neutraliser le milieu et éliminer l'excès de l'acide sulfurique. Le surnageant obtenue subit un processus de séchage à 50°C pendant au moins 24 heures afin d'obtenir une poudre légère qui est la Lignine Kraft (KL).

La Lignine Organosolv (OAL) a été préparée par notre groupe de recherche en Espagne. Ce type de lignine est extraite directement à partir des écorce d'amande [5].

**II.1.3.** La lignine alkali (AL) est une poudre commerciale du Sigma-Aldrich qui a un poids moléculaire à l'ordre de 11646 g/mol et de formule brute  $C_{16}H_{28}O_6Ti$ . **Mode opératoire de la préparation des hydrogels :**

La préparation des hydrogels à base de lignine et montmorillonite par polymérisation In-situ consiste à dissoudre d'abord 1,5 g de MMT dans 20 ml d'eau distillée sous agitation pendant 30 minutes. Ensuite, une quantité de 0,3 g de chaque lignine à part est dispersée dans la solution de la montmorillonite sous agitation pendant 30 min et à température ambiante jusqu'à une solubilisation complète des deux adsorbants pour obtenir enfin trois milieux réactionnels différents.

On ajoute à chaque milieu réactionnel 1 g d'Acrylamide sous agitation pendant 30 min, 0,15 g d'APS afin d'obtenir un gel de polyacrylamide [6] et 0,05 g de MBA pour associer la réaction de copolymérisation [7].

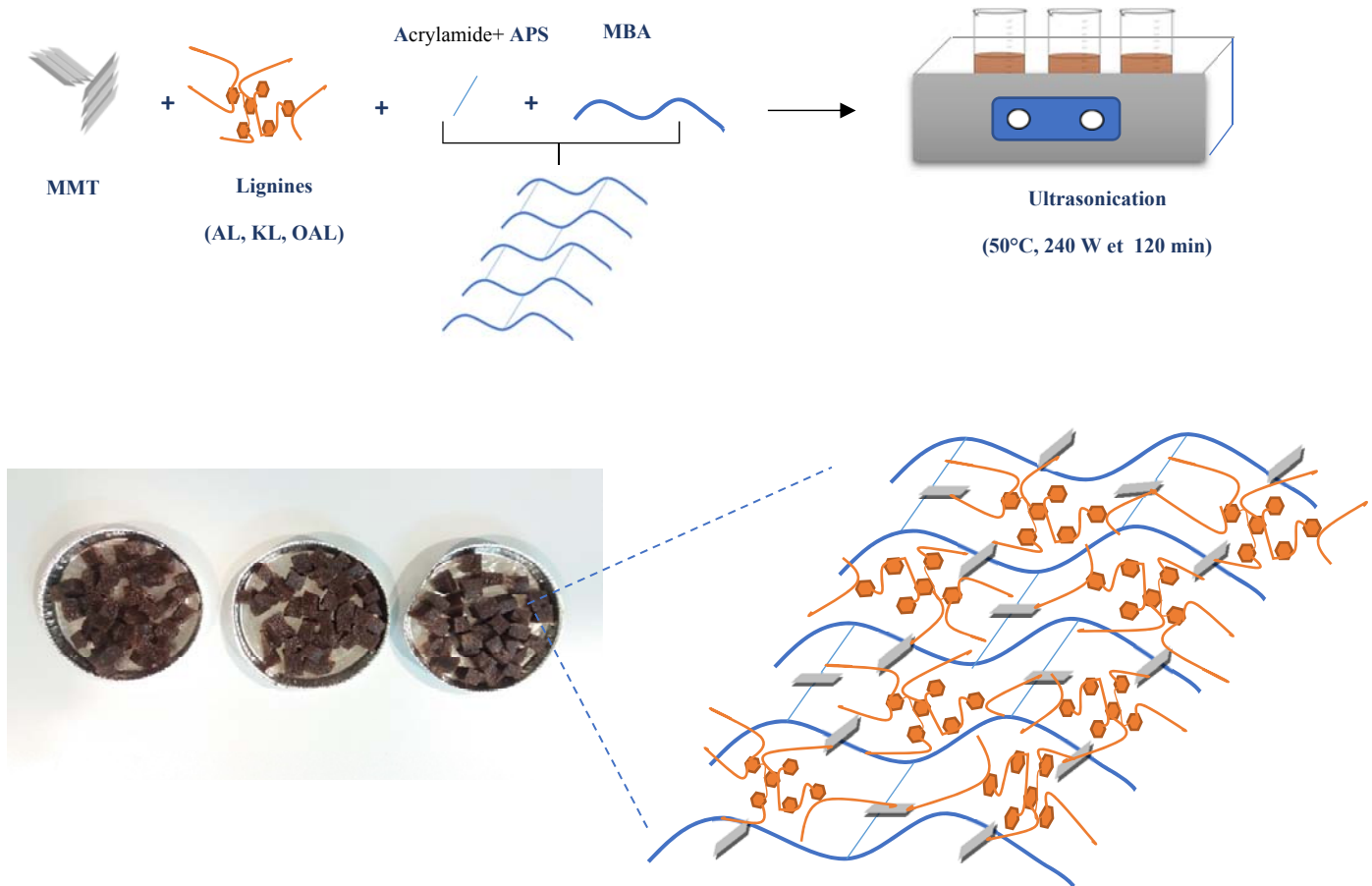
Après avoir mixer et polymériser tous les réactifs pendant 30 minutes, on met chaque mélange dans un bain à Ultrasons pendant deux heures à 50 °C et à 240 W. Cette étape consiste à exfolier les feuilles de la montmorillonite à travers la matrice de polymères [3]. Trois hydrogels différents sont ainsi obtenus au bout de 15 minutes. Chaque hydrogel est plongé par la suite dans l'eau distillée pendant 48 heures afin d'éliminer l'excès des réactifs. Enfin, ces hydrogels sont coupés en petit morceaux et séchés à température ambiante avant d'être utilisés **comme une matrice adsorbant**.

Nous avons réussi à produire trois types d'hydrogels de différente composition selon la nature de la lignine utilisée. Ces hydrogels sont à base des lignines alkali (symbolisé AL/MMT), Kraft (symbolisé KL/MMT) et organosolv (OAL/MMT).

**Contrairement aux autres publications, cette méthode de préparation de ces nouveaux types d'hydrogels a montré les avantages suivants :**

- ✓ **Utiliser trois types de lignines.**
- ✓ **Utiliser un minimum de réactifs.**
- ✓ **Obtenir un temps minimum de gélification**
- ✓ **Ignorer l'étape de lyophilisation (séchage sous vide à basse température).**

Le mécanisme de la formation des trois types d'hydrogel et la structure finale proposé est représenté dans la figure 4 suivante :



*Figure 4: Processus de la formation des hydrogels*

#### II.1.4. Optimisation de la préparation des hydrogels :

Dans le but d'optimiser les différents paramètres qui favorisent la création d'une bonne qualité des hydrogels, nous avons réalisé trois séries de préparation en agissant à chaque fois sur la quantité de deux monomères (acrylamide, N-isopropyl acrylamide) et du rapport entre la MMT et la lignine.

##### **Essai 1 : Rôle et variation de la quantité d'acrylamide pour la formation des hydrogels**

L'hydrogel ne se forme plus en absence d'acrylamide même après une heure d'agitation. Par contre, nous avons testé la formation des hydrogels en variant la quantité d'acrylamide des valeurs suivantes 0,1 ; 0,5 et 1 g. Nous avons remarqué que la gélification ne commence qu'à partir d'une masse d'un gramme (figure 5).



*Figure 5: image des hydrogels élaboré en variant la quantité d'acrylamide*

### **Essai 2 : Rôle de N-isopropyl acrylamide (NIPAM) pour la formation des hydrogels**

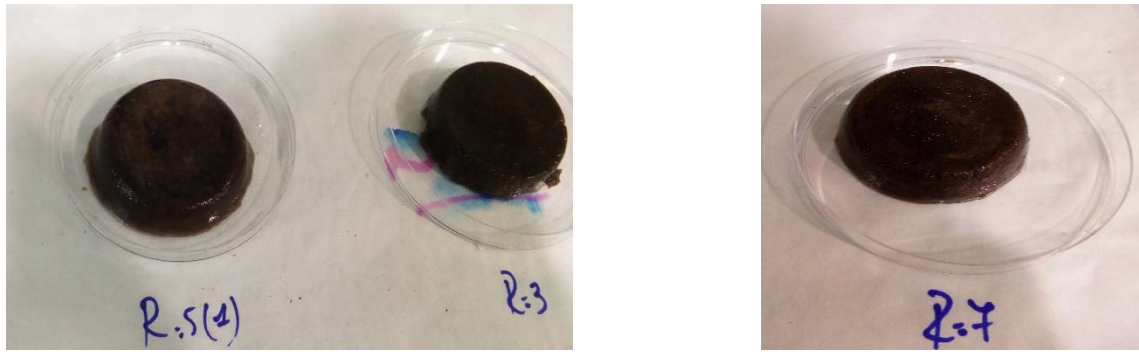
Nous avons étudié le rôle d'un autre monomère qui est le NIPAM en présence d'acrylamide pour la formation du réseau de polymère [8]. Nous avons obtenu un hydrogel mou et de mauvaise qualité (figure 6).



*Figure 6: Image des hydrogels élaboré en présence de NIPAM*

### **Essai 3: Etude de l'homogénéité des hydrogels:**

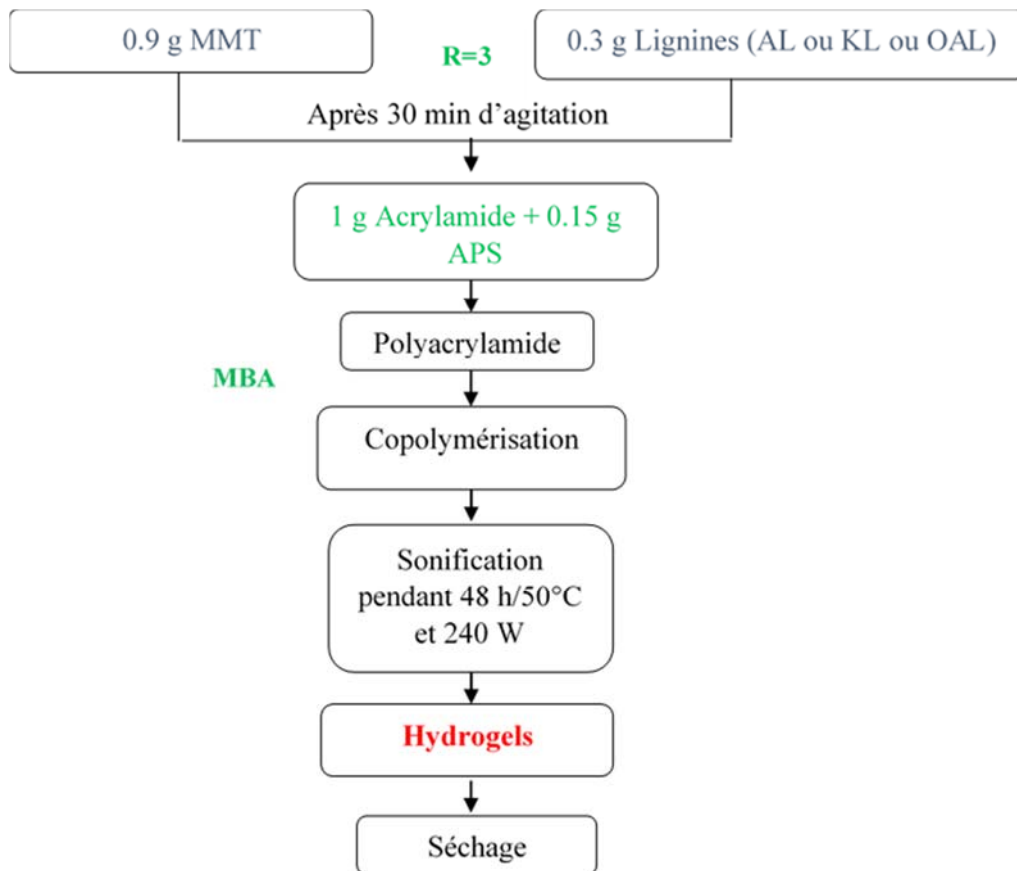
Dans le but de contrôler l'homogénéité des hydrogels, nous avons varié la quantité de la Montmorillonite par rapport à la lignine ( $R = \text{quantité de MMT} / \text{quantité de lignine}$ ) tel que  $R=3$ , 5 et 7. Les hydrogels obtenus sont représentés dans la figure 7.



**Figure 7: image des hydrogels élaboré en variant le rapport montmorillonite/lignine**

Le résultat obtenu montre que la variation du rapport étudié peut varier l'homogénéité des hydrogels. Avec un rapport  $R=3$  les hydrogels se considèrent plus homogène par rapport aux autres. En effet, cette constatation montre que moins de quantité de MMT plus que l'hydrogel est homogène et vise vers ça.

La figure 8 schématise le protocole expérimental finale après l'optimisation de la préparation des nouvelles matrices.



**Figure 8: Schéma du processus de la synthèse des hydrogels de Lignines et montmorillonite**

## II.2. Caractérisation physicochimique des matériaux élaborés :

### II. 2. 1. Analyse chimique des lignines étudiées :

La lignine désigne généralement l'ensemble des substances de haut poids moléculaire. C'est un polymère tridimensionnel hétérogène. L'évaluation de la pureté de ce polymère et de l'impureté organique (sucre) et inorganique (minéraux) nécessite des méthodes de dosage à l'échelle industrielle. L'analyse chimique des lignines Alkali, Kraft et Organosolv utilisés tout au long le processus de la préparation des trois types d'hydrogels est présenté dans cette partie. Cette étape nous permet de comprendre la composition chimique de chaque lignine utilisée et ceci afin de différencier la composition des hydrogels entre eux. Les techniques de caractérisation sont basées sur des méthodes de dosage et d'analyse normalisés selon les standards TAPPI 222-om-15, T211-om-16 et T249-cm-00. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

*Tableau 2: Analyse chimique des trois lignines étudiées*

Paramètres	Lignines		
	AL	KL	OAL
Lignine de klason (%)	85,61	71,50	89,30
Solubilité dans l'acide (%)	1,57	8,09	2,19
Cendre (%)	8,11	12,10	4,04
Sucre résiduel (%)	3,16	6,56	1,47

#### Dosage de la lignine de Klason :

Le dosage de la lignine de Klason (lignine insoluble dans l'acide) est un traitement qui mesure la pureté des lignines (lignine à 100%) [9]. Ce traitement consiste à hydrolyser les fractions ligneuses par un acide concentré (acide sulfurique à 72%). Ensuite, il est suivi par un post-hydrolyse afin d'obtenir une fraction soluble et une autre fraction insoluble dans le milieu acide. En effet, la partie soluble contient des polysaccharides tel que la cellulose et l'hémicellulose et une partie de lignine insoluble dans l'acide tandis que la partie insoluble contient une fraction 100% pure en lignine. La partie insoluble est récupérée alors afin de déterminer la pureté de l'échantillon à analyser [10].

Les résultats montrent que toutes les lignines utilisées tout au long du processus de fabrication ont une pureté importante avec un taux de l'ordre de 70 à 90 %. La valeur de lignine de Klason

est plus importante avec le type organosolv. En effet, ce type est le plus pure que les autres pour la préparation des hydrogels [4]. Ces résultats sont en bon accord avec la bibliographie notant que le traitement organosolv permet de produire des lignines de haute pureté tout en évitant la formation des sels avec le processus alcalin [5].

#### **Analyse de la solubilité de la lignine en milieu acide :**

Après avoir hydrolyser la fraction ligneuse dans l'acide sulfurique, la fraction soluble est récupérée afin de déterminer la teneur des impuretés. Etant donnée que les impuretés s'hydrolysent en milieu acide, la méthode ALS (Acid Soluble Lignin) permet de quantifier alors par spectroscopie UV le contenu en lignine soluble obtenue par la méthode Klason [11]. Les résultats montrent que la lignine Kraft est la plus soluble dans l'acide (8,09 %) [4] donc c'est la lignine qui contient plus d'impureté par rapport aux autres.

#### **Analyse de la teneur en cendre :**

La calcination des lignines dans un four à moufle à 900°C permet de quantifier le taux des minéraux qui sont présent dans les échantillons. L'extraction de la cendre désigne l'extraction de la matière inorganique de l'échantillon à analyser. La teneur en cendre obtenu est assez importante avec KL (12,10%) par rapport aux autres types (8,11 et 4,08% pour AL et OAL). Ces résultats montrent que la richesse de la lignine kraft en impuretés et en minéraux peut réduire par la suite sa propre réactivité [12].

#### **Analyse de taux des sucres (polysaccharides) :**

L'analyse des sucres résiduels tel que l'arabinose, le galactose, le glucose, le mannose et la xylose se fait par double hydrolyses de la lignine suivie par une filtration sous vide. L'analyse se réalise par chromatographie de haute performance en utilisant une colonne calibrée par des standards. Les polysaccharides se considèrent comme des contaminants (impuretés organique) qui peuvent influencer la pureté des échantillons ligneux [4]. Il est noté que l'impureté de la lignine augmente avec le taux de sucre qu'elle contient [5]. Les résultats présentés dans le tableau montrent que la plus basse valeur en sucre est présentée avec OAL (1,47 %) tandis que la plus importante est donnée pour KL. Ces résultats confirment que le type organosolv est le plus pure (moins d'impureté) et que le type Kraft est celui qui contient plus d'impureté organiques et inorganiques.

**Analyse de la masse moléculaire :**

La masse moléculaire moyenne des lignines employées est déterminée par chromatographie de perméation sur gel (GPC : Gel Permeation Chromatography). Cette technique permet de séparer les macromolécules en fonction de leurs volumes hydrodynamiques [13]. L'analyse des chromatogrammes permet de différencier la taille de la lignine par l'analyse de la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) et en masse (Mn). Elle permet de déterminer aussi la distribution des biopolymères par l'analyse de l'indice de polydispersité qui est égale au rapport de Mw par Mn. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau 3: Analyse du poids moléculaire des trois lignines étudiées**

Paramètres	Lignines		
	AL	KL	OAL
<b>Mw (Da)</b>	12715	6196	6598
<b>Mn (Da)</b>	1365	932	1135
<b>I<sub>p</sub></b>	9,32	6,65	4,91

A partir de ce tableau, il apparait clairement que la masse moyenne en nombre et en poids pour les deux lignines kraft et organosolv sont plus faible que celle de la lignine alkali. Ces résultats indiquent que le traitement organosolv et kraft peuvent dégrader la structure moléculaire de la lignine [14]. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux bibliographiques précédentes indiquant que le traitement organosolv provoque une rupture des liaisons intermoléculaire [15]. Contrairement à la lignine alkali (plus grand Mw=12715 et Ip=9.32), ce type se considère comme le plus condensé et le plus stable par rapport aux autres types [5].

**II. 2. 2. Etude des propriétés physico-chimiques des hydrogels :**

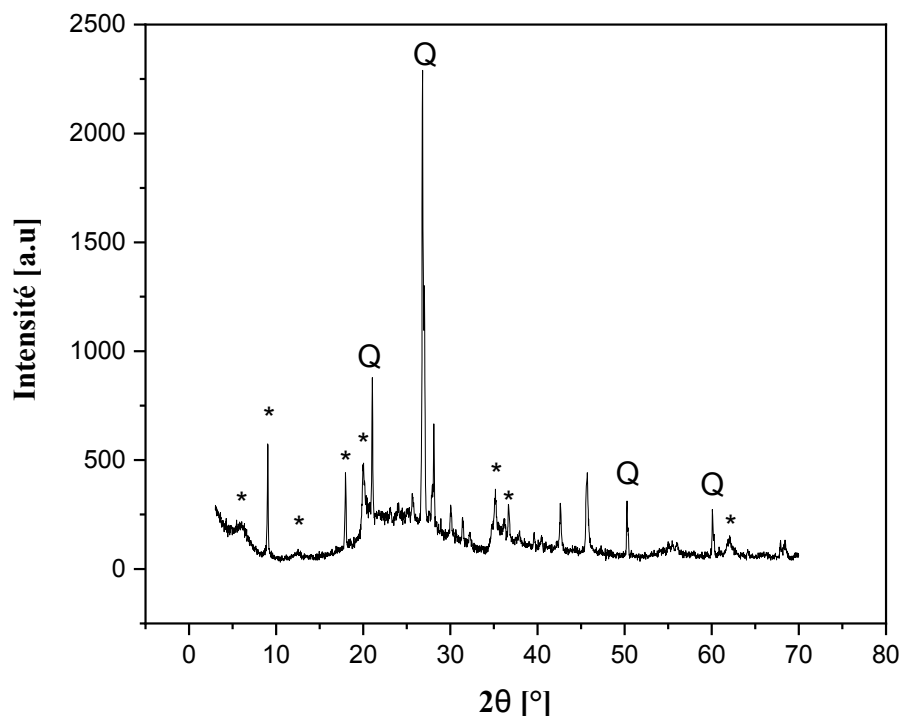
Les hydrogels préparés précédemment sont caractérisés moyennant diverses techniques de caractérisations afin d'étudier ses propriétés physicochimiques. Ces techniques que nous avons réalisées permettent aussi de vérifier l'interdépendances des différents constituants entre eux afin de former les hydrogels.

**II. 2. 2. 1. Etude de la diffraction des rayons X (DRX) des hydrogels :**

La diffraction des rayons X permet d'identifier les paramètres cristallographiques de notre matériau et les différentes phases cristallines qui y sont présentes. Le diffractogramme de la



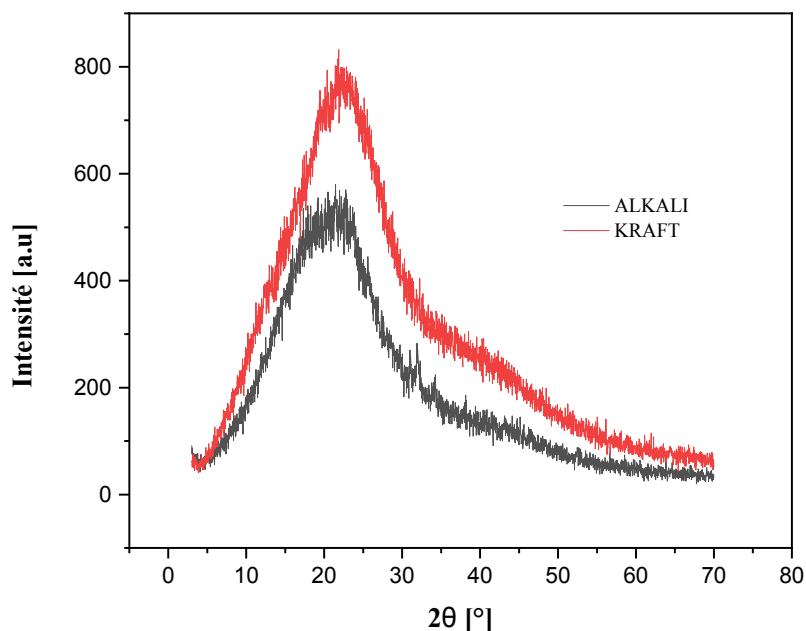
montmorillonite K10 (l'unité de base de la préparation des hydrogels) est représenté dans la figure suivante.



**Figure 9: Diffractogramme de la montmorillonite K10**

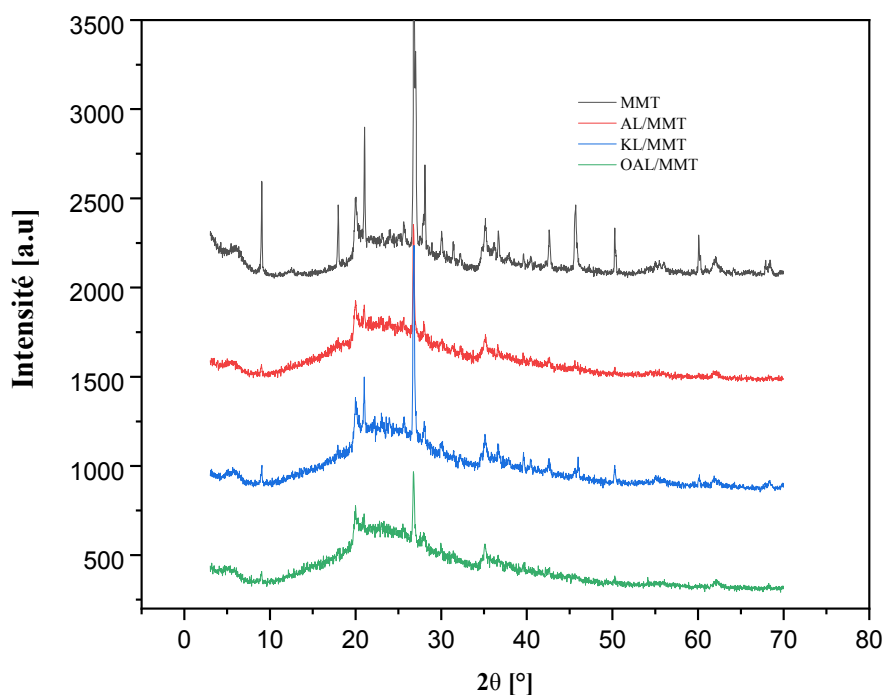
Le diffractogramme révèle la présence des raies caractéristiques de la montmorillonite qui apparaissent au allons tours de  $2\theta = 5,8^\circ ; 8,8^\circ ; 12,2^\circ ; 17,4^\circ ; 19^\circ ; 35^\circ$  et  $62^\circ$  [16]. Le pic à  $8,8^\circ$  indique la structure cristalline des phyllosilicates 2 :1 (T-O-T des smectites) [17]. Le pic de faible intensité qui apparaît vers  $12,5^\circ$  correspond relativement au distance réticulaire  $7,2 \text{ \AA}$  spécifique des phyllosilicates de type 2 :1. Les phyllosilicates présentent aussi un pic d'intensité plus importante vers  $6^\circ$  correspond à  $15,2 \text{ \AA}$ . Cette réflexion est caractéristique des argiles smectites qui sont saturé par des cations divalents  $\text{Ca}^2$ [18]. Les pics qui apparaissent vers  $20^\circ$  et  $26^\circ$  correspondent généralement au quartz (fiche JCPDS : 99-101-2545) [19]. Les pics à  $2\theta = 12,2^\circ ; 17,4^\circ ; 35^\circ ;$  et  $62^\circ$  correspondent au plan de réflexion (002), (110 ; 220), (200 ; 130) et (060, 330) de la montmorillonite MMT. Les impuretés (quartz) apparaissent aussi vers  $50^\circ$  et  $60^\circ$ . Les pics à  $19^\circ$  et  $36^\circ$  correspondent à la MMT.

L'analyse du diffractogramme des lignines alkali et kraft présente une large bande vers  $20.7^\circ$  ce qui indique l'absence de la cristallinité de ce type de polymère. Cette constatation reflète la nature amorphe de la lignine [20].



*Figure 10: Diffractogramme des lignines*

Le diffractogramme des hydrogels à base de la montmorillonite et la lignine (figure 11) révèle d'une part, la disparition des raies caractéristiques de la MMT dans la région de  $0-10^\circ$  et de  $35-70^\circ$  [21]. Cette disparition des pics montre la bonne interaction des feuilles de la MMT à travers le réseau d'hydrogel. Ces résultats confirment l'exfoliation des feuillets avec les chaînes de polymères [8]. D'autre part, la structure amorphe de la lignine diminue la cristallinité des hydrogels à base de MMT tandis que les impuretés persistent.

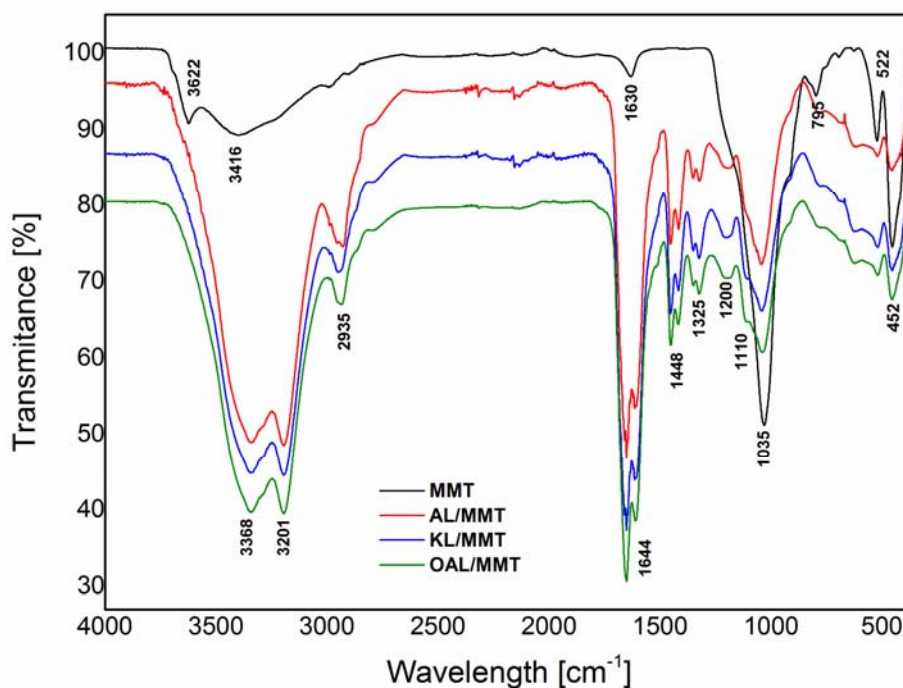


**Figure 11: Diffraction des rayons X de la MMT et des hydrogels AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT**

Il a été noté aussi par Prashant B. 2007 que l'incorporation des polymères (polyacrylamide) peut diminuer la cristallinité des matériaux [22]. Ces résultats confirment la diminution de la cristallinité de la MMT dès qu'elle interagit avec la structure amorphe du polyacrylamide et de la lignine [23].

#### **II. 2. 2. 2. Etude de la spectroscopie infrarouge (IR-FT) des hydrogels :**

La spectroscopie infrarouge présente un appui supplémentaire sur l'interaction entre les différentes composantes des hydrogels tels que la montmorillonite, la lignine et la matrice des polymères de polyacrylamide. La gamme spectrale de la montmorillonite et les différents types d'hydrogel notent une différence significative des bandes caractéristiques qui est jugée selon la figure 12 suivante.



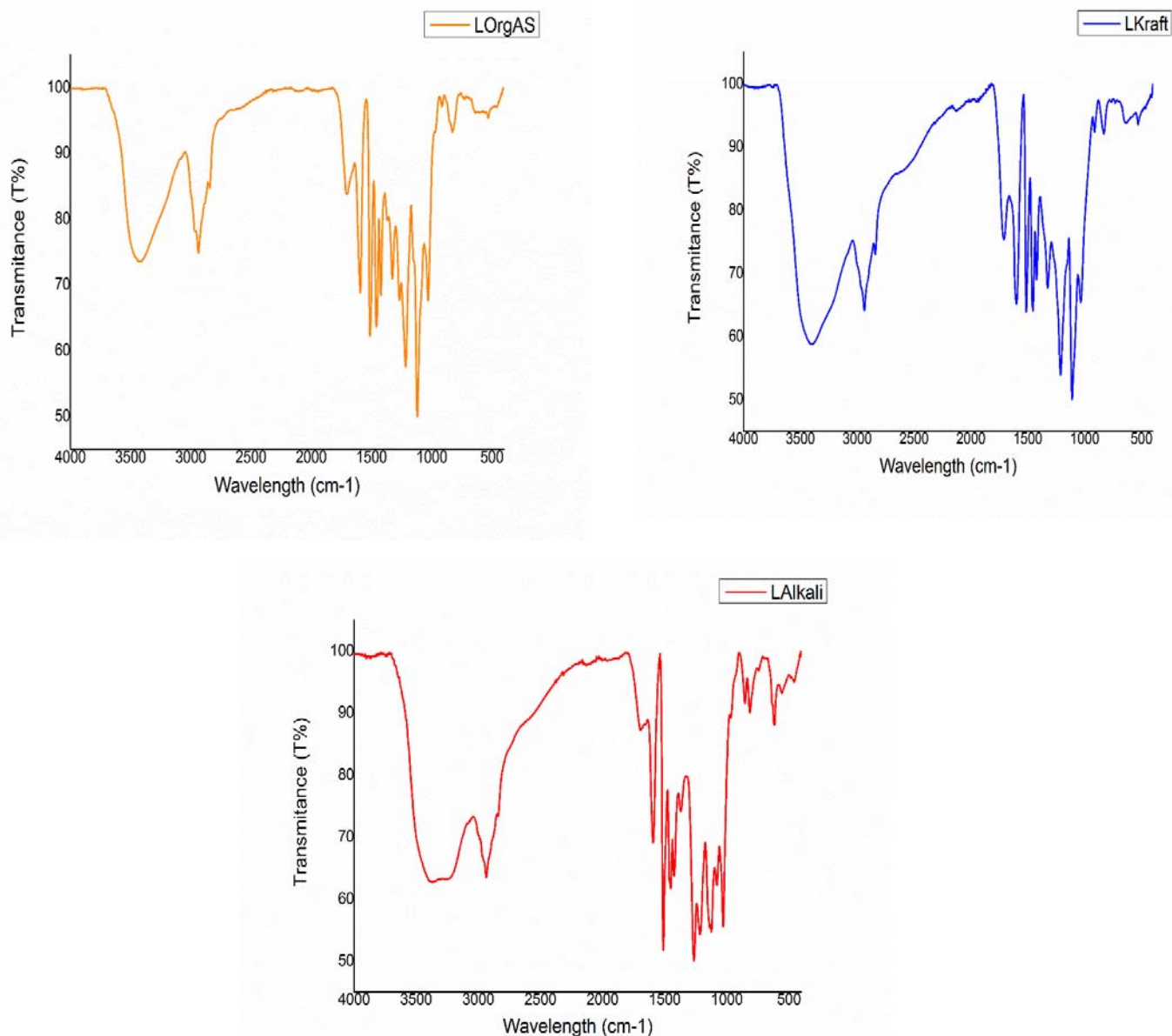
**Figure 12: Spectre infrarouge des hydrogels dans le moyen infrarouge**

Selon des études antérieures menées sur l'élaboration des biomatériaux d'argile, les spectres IR-TF de la MMT sont dominés par :

- Vers  $3600\text{ cm}^{-1}$  bande liée au groupements OH des smectites [24].
- Dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH, il existe une autre bande située à  $3416\text{ cm}^{-1}$  caractérisant de l'élongation des molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).
- Une bande caractéristique de la vibration de flexion de la liaison O-H vers  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée à la présence d'eau dans les feuilles d'argile [25].
- Une bande de vibration asymétrique de  $\text{SiO}_2$  vers  $1035\text{ cm}^{-1}$ .
- Vers  $795\text{ cm}^{-1}$ , la bande est attribuée à la vibration d' $\text{Al}^{\text{IV}}$  tétraédral [26].
- La présence des deux bandes de vibration vers  $522$  et  $452\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des Al-Si-O et Si-O-Si.

Les bandes les plus caractéristiques des différents types de lignine ont été observées dans les spectres de la figure 13. Dans la région de  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , on observe une apparition de la bande de vibration d'élongation O-H des groupements aliphatiques et aromatiques vers  $3300\text{ cm}^{-1}$ . C'est une bande de forte intensité ce qui confirme la richesse de la lignine par des noyaux aromatiques [4]. Selon les études antérieures, ces bandes sont liées à la réaction de réticulation

entre la lignine et son copolymère [8]. Le spectre présente aussi des bandes vers  $2930\text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique de l'élongation du  $\text{CH}_{\text{sym}}$  et  $\text{CH}_{\text{assym}}$  des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ . Ces groupements figurent dans la structure de la lignine. Une faible intensité est détectée à  $2850\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du vibration C-H du groupement  $\text{CH}_3$  du cycle aromatique [4].



**Figure 13: Spectre infrarouge des lignines dans le moyen infrarouge**

Ce polymère donne généralement des bandes de forte intensité d'élongation symétrique et asymétrique COO qui apparaissent à  $1644$  et  $1448\text{ cm}^{-1}$  [8]. Vers  $1462$  et  $1424\text{ cm}^{-1}$ , on détecte la présence des vibration C-H du groupement méthyl [27]. Les deux unités syringyle et gaïacyle sont fortement présentes vers  $1328$  et  $1266\text{ cm}^{-1}$  respectivement [27]. Toutefois, les bandes qui apparaissent dans la gamme spectrale de  $1325$  jusqu'à  $1035\text{ cm}^{-1}$  pourraient révéler la présence

des bandes de déformation C-C, C-O et C-H de la lignine [8]. Vers  $830\text{ cm}^{-1}$  on visualise du vibration C-H hors le plan [27]. Ces vibrations sont visibles dans toutes les formes d'hydrogels avec une forte intensité.

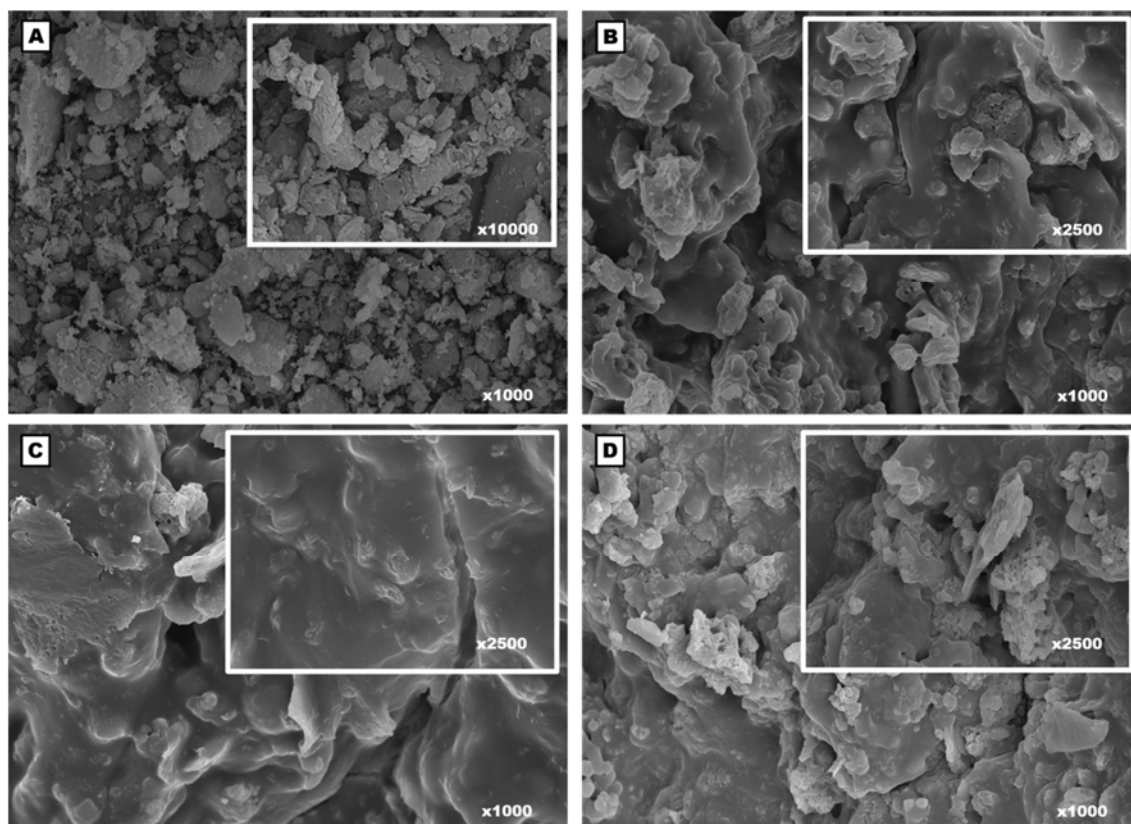
Dans le spectre des hydrogels de AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT, on remarque une distinction qualitative des différentes fractions de la MMT et la lignine et la présence de toutes les bandes caractéristiques des deux adsorbants avec un décalage de la longueur d'onde de la bande relative à O-H vers  $3368\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande peut être attribuer aussi à la vibration d'élongation des groupements fonctionnels des amides ( $\text{NH}_2$ ) dans les chaines de polyacrylamide [28]. Les hydrogels présentent aussi de nouvelles bandes de très faible intensité à  $1609$  et  $1417\text{ cm}^{-1}$  associé aux vibrations de liaison  $\text{NH}_2$  et d'élongation C-N dans la chaîne de polyacrylamide [28].

En effet, les bandes caractéristiques de la montmorillonite et de trois types de lignine se répartissent et se superposent dans le spectre des hydrogels. Cette répartition suggère la bonne interaction des feuillets d'argile et de la structure aromatiques du biopolymère avec les chaines de polyacrylamide et ceci afin de former un réseau bien homogène qui est l'hydrogel. Ces résultats valident celles qui ont été déterminés par la diffraction des rayons X.

### II. 2. 2. 3. Etude de la microscopie électronique à balayage MEB des hydrogels :

La microscopie électronique à balayage MEB donne une bonne interprétation sur la texture ainsi que la porosité des adsorbants par l'analyse des espaces inter et intra granulaires [29]. La lecture des images MEB avec différent agrandissement pour la MMT et les trois types d'hydrogels est présenté dans la figure 14. A partir de l'image (A) de la MMT, nous pouvons visualiser la présence des agrégats, des lamelles et des plaquettes. Ces formes révèlent la présence de la forme minéralogique en feuillet des argiles [30]. La comparaison des images (B-D) montre que tous les hydrogels présentent une même structure hétérogène, poreuse et ondulée [31]. La taille des pores estimée à partir de ces images est de l'ordre de  $10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$  [8]. En se basant sur les résultats de la caractérisation de différents types de lignine, la haute pureté de la lignine organosolv peut augmenter le nombre de pores dans la structure d'hydrogels OAL/MMT. En outre, il a été décrit dans la littérature que plus que la quantité d'argile est concentrée dans la matrice des adsorbants plus que la porosité augmente [30]. Nous pouvons constater que les feuillets d'argile et les chaines aromatiques de la lignine ont été bien assemblés dans le réseau d'hydrogels formant ainsi une matrice poreuse à l'ordre de micromètre. La

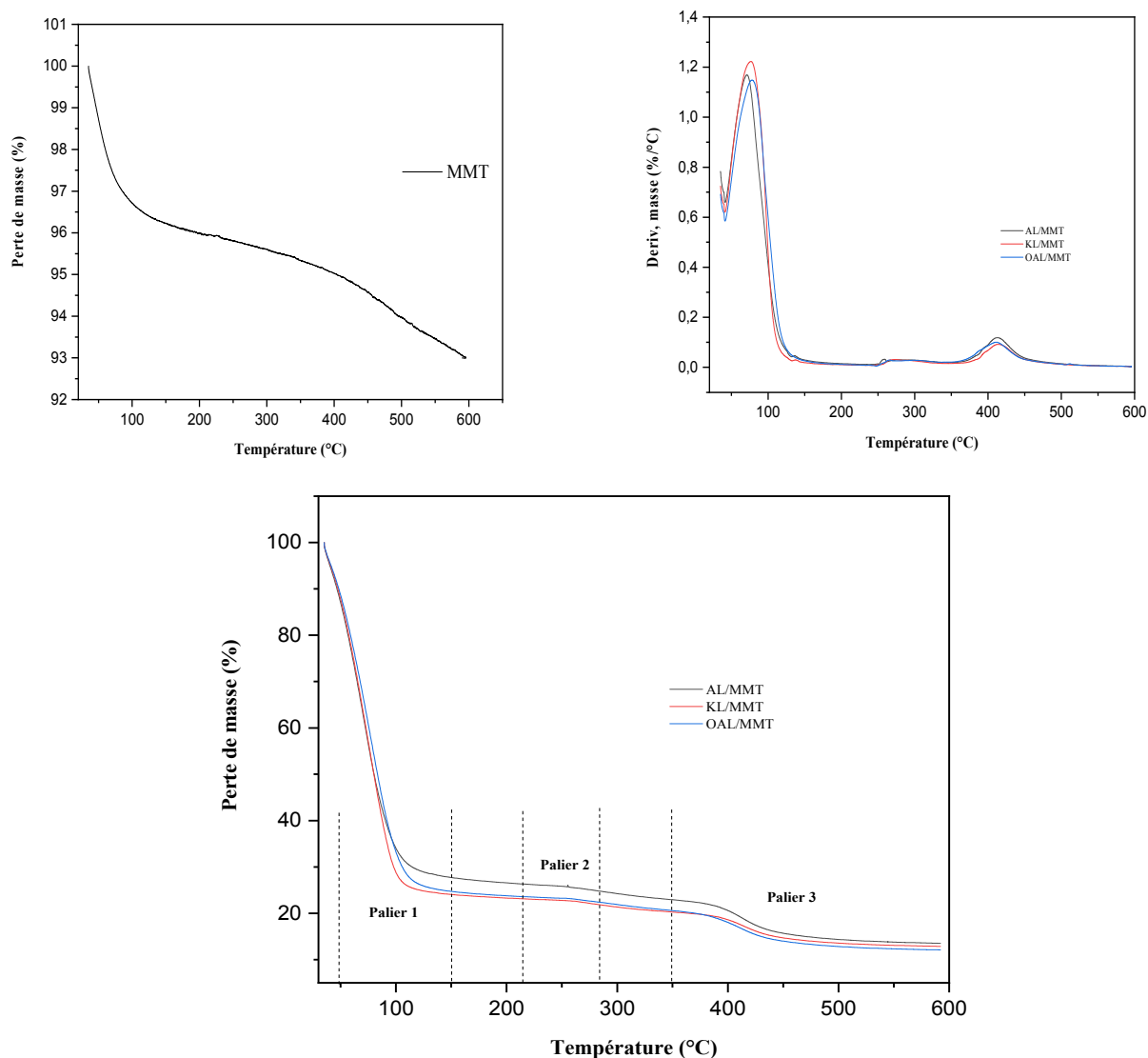
formation de ces pores facilite par la suite, la rétention et l'adsorption des contaminants des eaux usées. [32].



**Figure 14: Analyse des images MEB de la MMT (A), AL/MMT (B), KL/MMT (C) et OAL/MMT (D)**

#### II. 2. 2. 4. Etude de la thermogravimétrie des hydrogels :

L'étude de la thermogravimétrie repose sur le processus de la dégradation thermique des constituants des adsorbants en fonction de la température. Cette dégradation donne une information supplémentaire sur la composition chimique (groupement oxygéné) et l'hétérogénéité des matériaux à analyser. L'analyse de la variation de la perte de masse et de son dérivé est illustré dans la figure 15. Les résultats révèlent la présence de trois paliers de température. Le premier palier qui s'étale entre 50 et 150°C est caractérisé par une importante dégradation de la majorité des adsorbants du 96,47% vers 27,72 ; 24,78 et 24,05 %. Cette perte significative de la masse due essentiellement à la dégradation de la quantité d'eau absorbée par la MMT et la lignine [26]. Le deuxième palier entre 220 et 280 °C est attribué à une légère perte de masse de tous les constituants des hydrogels. Cette perte est attribuée, selon des études antérieures, à une réaction d'hydratation et de décarboxylation [33]. A partir du troisième palier



**Figure 15: Analyse de la perte de masse de la montmorillonite (A) et des hydrogels (C) Analyse du dérivé de la perte de masse de tous les adsorbants (B)**

(plus que 350°C), la perte de masse atteint 92 ; 11,77 ; 11,22 et 10,70 % pour la MMT et les trois hydrogels. Selon la bibliographie, cette perte est attribuée à la décomposition de la structure de la lignine d'une part, et à la déshydroxylation des groupements OH de la montmorillonite et celle de la lignine d'autre part. Il a été montré aussi que la présence de l'argile joue le rôle d'une barrière à la volatilisation de différentes formules chimiques dans la



matrice à analyser. Cette fonction améliore par la suite la stabilité thermique des hydrogels. A la fin de la dégradation thermique il se constitue alors le résidu de la matière inorganique.

### **II.3. Etude cinétique de l'adsorption des contaminants des eaux usées par les hydrogels :**

Les différents hydrogels élaborés ont été évalués, dans la partie suivante, pour l'adsorption d'un modèle de polluant organique telle que le toluène. Nous allons présenter une description du mode opératoire du test d'adsorption et les facteurs qui interfèrent l'adsorption tels que l'étude de la variation de la concentration, du pH et de la température. L'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption sont employés aussi afin de d'interpréter l'ordre et le modèle de processus de rétention de ce polluant.

#### **II.3.1. Etude de la variation de la concentration de toluène :**

La variation de la concentration de toluène en présence de chaque type d'hydrogel (AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT) a été étudiée dans les mêmes conditions opératoires en utilisant successivement trois valeurs de concentration qui ont été préparés à partir de la dilution d'une solution mère de toluène à 10 mmol/L tels que 0,5 ; 1 et 2 mmol/L (ou 46,07 ; 92,14 et 184,28 mg/g). Les réactions d'adsorption ont été effectuées dans des béchers identiques en pyrex avec un volume de 100 mL. Pour chaque concentration, on ajoute 10 mg d'adsorbant sous une agitation continue à une température ambiante, à un pH neutre et à une vitesse modérée de 150 tours/min. Nous avons effectué un prélèvement de surnageant après chaque 5 min (dans un intervalle de temps de 5 à 60 min) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Ces prélèvements ont été filtrés par des filtres microporeuses à 0,22 µm et dosés par spectrophotométrie UV-Visible de type Jasco-V-630 à une longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ ) de toluène égale à 261 nm. Les concentrations obtenues nous permettent d'identifier la capacité et le rendement de la rétention maximale (à l'équilibre) du toluène pour chaque type d'hydrogel.

La capacité d'adsorption est calculée en se basant sur la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

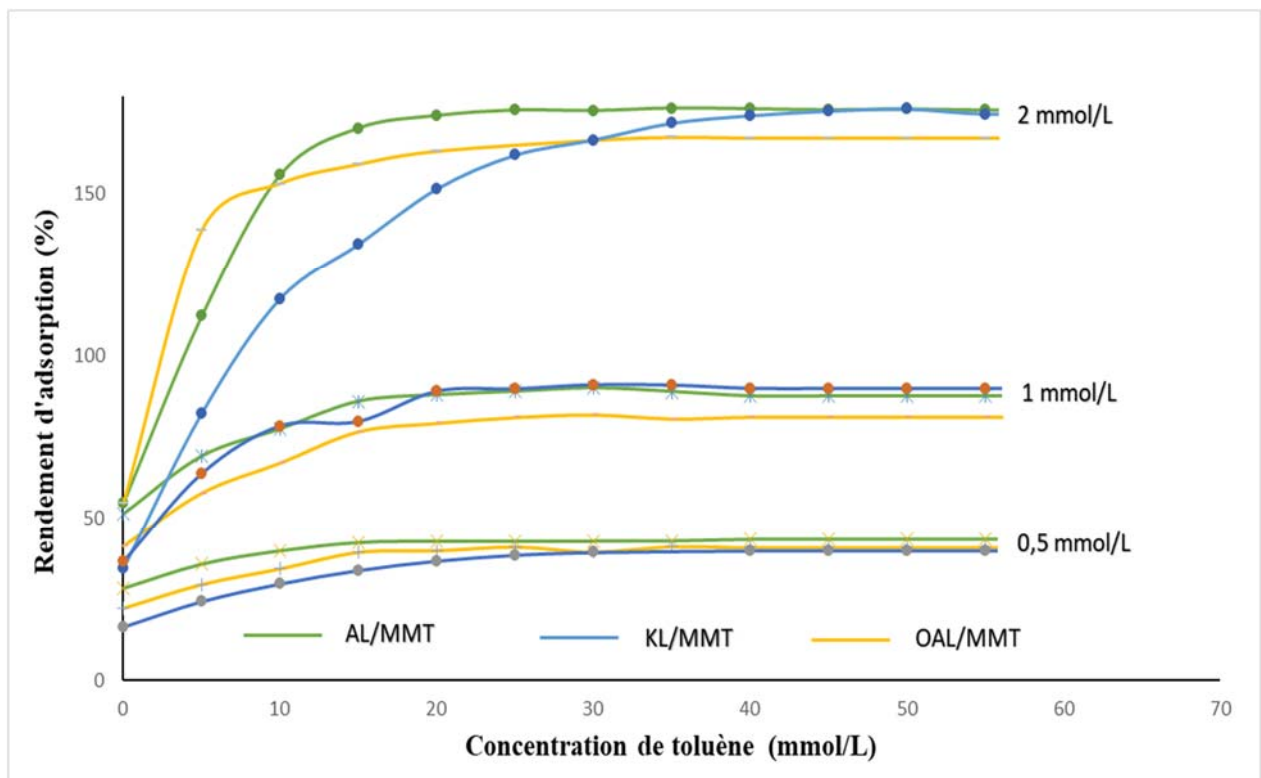
Avec :

$q_t$  est la capacité d'adsorption (mg/g),  $C_0$  et  $C_t$  sont la concentration initial et la concentration à un temps  $t$  (mg/L),  $m$  est la masse adsorbé (g) et  $V$  est le volume de la solution (L).

Le rendement de l'adsorption de toluène est calculé à partir de la formule suivante :

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

La mesure de la concentration du toluène des échantillons à des intervalles de temps de 5 à 60 min est illustrée dans la figure 16 suivante :

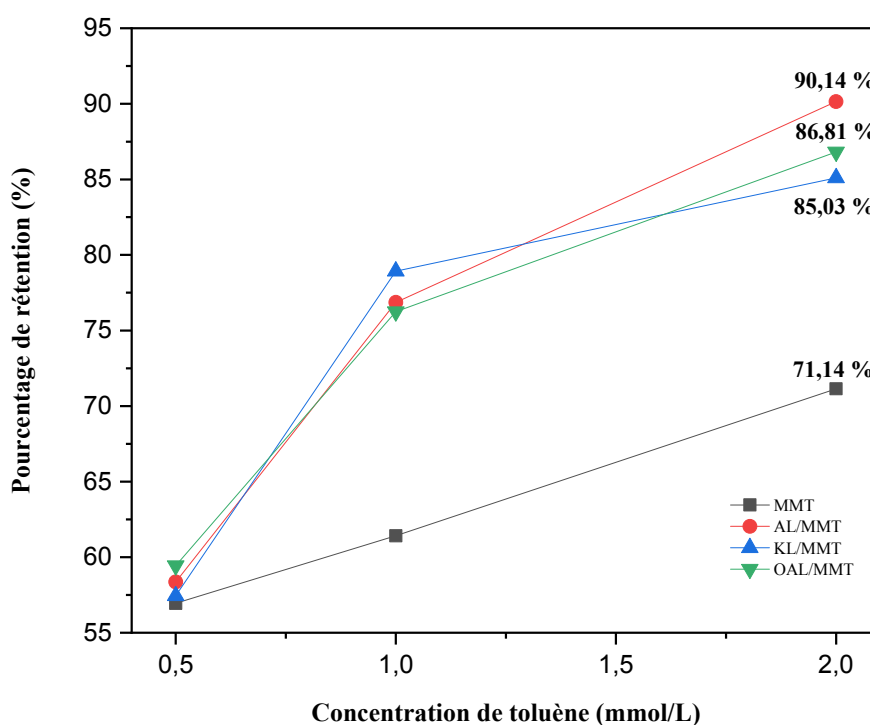


**Figure 16: Variation de la concentration de toluène des trois hydrogels en fonction de temps**

La cinétique d'adsorption du toluène par une variation de la concentration présente trois phases différentes : Une première phase très rapide, une deuxième phase de rapidité moyenne et une troisième phase constante qui présente le palier de saturation. La première phase explique l'existence de plusieurs sites d'adsorption qui sont facilement accessibles pour la rétention de toluène. La deuxième phase indique la diffusion de ce polluant vers des sites d'adsorption moins accessibles. Tandis que la troisième mentionne que tous les sites d'adsorption deviennent

occupés. Cependant, l'équilibre d'adsorption atteint au bout de 20 min pour tous les adsorbants dans les mêmes conditions opératoires.

La variation de la capacité d'adsorption (rendement d'adsorption) en fonction des trois différentes concentrations du toluène est illustrée dans la figure 17 suivante :



**Figure 17 : Etude de la variation de la concentration du toluène par les trois hydrogels**

Nous pouvons constater que le rendement de rétention augmente d'une manière significative en variant la concentration de toluène de 0.5 à 2 mmol/L. Cette augmentation est traduite par la forte affinité de ce polluant avec la surface des adsorbants. Les plus hautes valeurs de rétention sont associées à la concentration du toluène la plus élevée. Il est connue que la concentration la plus élevée provoque l'interaction des forces de Van Der Waals entre le polluant et les sites actifs des adsorbants [34]. Nous avons pu comparer aussi le rendement de la rétention de toluène à la surface de la MMT avec le rendement de rétention à la surface des hydrogels.

Nous avons constaté que le rendement d'adsorption augmente avec l'intercalation de la MMT dans le réseau de polymère du 71,14 % aux 90,15 ; 86,81 et 85,10% pour les hydrogels AL/MMT, OAL/MMT et KL/MMT.

En effet, la présence d'une part, de plusieurs sites actifs dans la structure des hydrogels (des polymères, des cycles aromatiques et des feuillets d'argile) favorise l'augmentation des liaisons hydrogènes et des liaisons covalentes et la présence d'autre part, de la lignine augmente aussi le degré de la réticulation dans la matrice des hydrogels avec ce type de polluant [8].

Nous pouvons constater aussi que le rendement maximal (90,15 %) de la rétention du toluène est attribué à l'hydrogel de type AL/MMT. Selon l'étude de la caractérisation des lignines qui a été décrite antérieurement cette valeur peut être attribuée à la lignine alkali qui a le plus grand poids moléculaire [35].

Nous pouvons constater aussi que la présence des impuretés minérales et organiques dans la lignine kraft diminue le rendement de la rétention du toluène tandis que la forte pureté de la lignine organosolv l'augmente.

### **II.3.2. Etude de la variation d pH du milieu :**

La variation du pH est un facteur important dans l'étude de la cinétique d'adsorption. En effet, il détermine la spéciation du polluant ainsi que la nature des fonctions à la surface de l'adsorbant. Nous avons réalisé cinq essais d'adsorption en variant successivement le pH à 2, 4, 6, 8 et 10 dans les mêmes conditions opératoires suivantes :

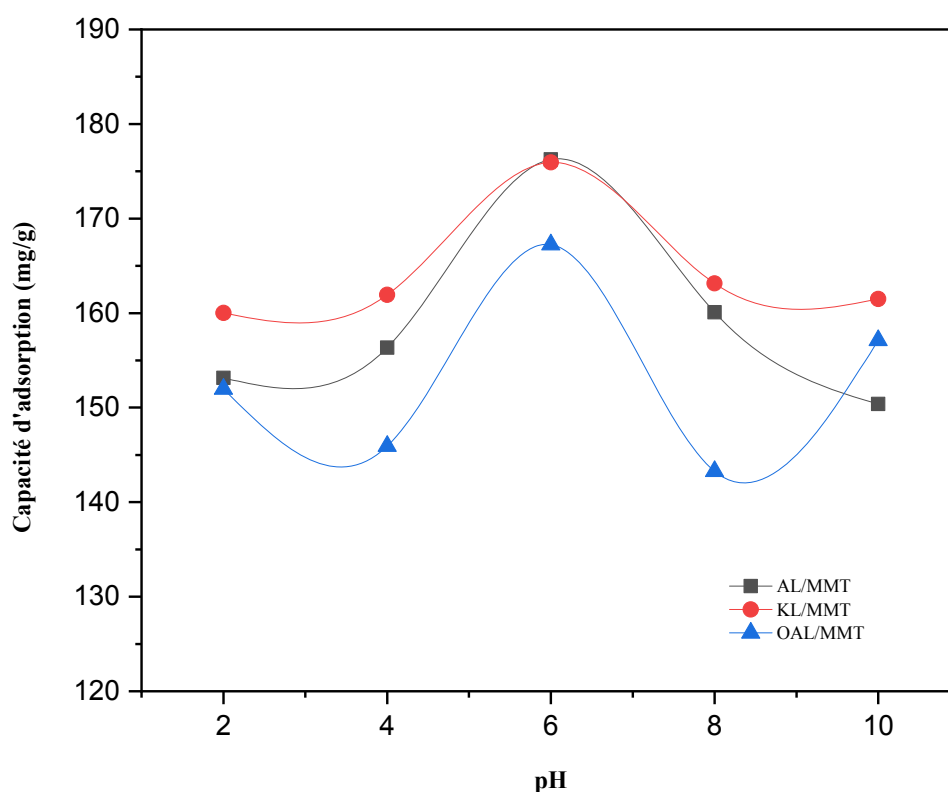
Nous avons ajusté le pH des solutions de toluène à 2 mmol/L (184,28 mg/g) à l'aide des solutions d'hydroxyde de sodium (0,1 N) et d'acide chlorhydrique (0,1 N). Nous avons maintenu les solutions des différents pH en présence des trois types d'hydrogels sous une agitation continue jusqu'à 60 minutes et à température ambiante. La capacité d'adsorption maximale pour chaque échantillon est présentée dans la figure 18.

Nous pouvons visualiser à partir de cette figure que la rétention de ce polluant présente une tendance similaire pour tous les adsorbants dans les trois milieux acides, neutre et basique.

Dans le milieu acide (pH égale à 2), nous constatons que la capacité d'adsorption de toluène est faible pour tous les adsorbants. Comparativement à des travaux similaires, les groupements protomés de la solution de HCl en milieu acide entrent en compétition pour occuper les sites active des adsorbants. Ces groupements forment (cation  $H^+$ ) des liaisons avec les pores, les radicaux des polymères et les noyaux aromatiques qui existent à la surface des hydrogels ce qui diminuent l'interaction du toluène. Cette diminution réduit par la suite l'élimination et la rétention de ce polluant [32].

Nous pouvons constater aussi que dans la gamme de pH de 2 à 6, la capacité de la rétention augmente jusqu'elle atteint le maximum à un pH égal à 6. Les meilleurs rendements d'élimination obtenus sont 176,25 ; 175,93 et 167,23 mg/g pour les hydrogels de AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT. Cependant, à cette valeur de pH (pH 6 à l'échelle industriel), les cations  $H^+$  commencent à se libérer de plus en plus ce qui favorise la fixation de tous les molécules de toluène augmentant par la suite le rendement de la rétention de celui-ci à partir des eaux à analyser [36].

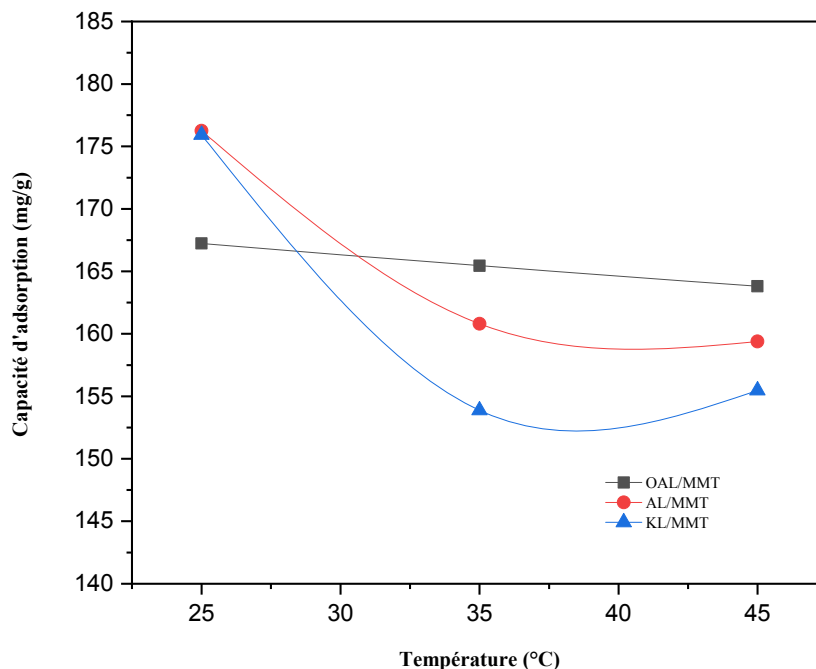
A un pH basique (pH entre 8 et 10), la visualisation des différents courbes montre une diminution brusque de la capacité de rétention. La diminution de l'adsorption de toluène pour chaque adsorbant est due probablement aux forces de répulsion électrostatiques qui peuvent se former entre l'adsorbant et l'adsorbant. Selon la bibliographie et dans les conditions basiques, les fortes valeurs du pH augmentent la concentration résiduelle de toluène, ce qui entraîne une décroissance de l'adsorption de ce polluant [37].



**Figure 18: Capacité de la rétention de toluène de trois hydrogels AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT en fonction de la variation du pH du milieu**

### II.3.3. Etude de la variation de la température :

Nous avons suivi tout au long de cette partie, l'impact de la variation de la température sur la rétention de toluène par les trois hydrogels afin de donner une idée si le processus d'adsorption est de nature endothermique ou exothermique. Nous avons varié la température initiale (25°C) de la solution de toluène par un chauffage à 35 et à 45°C tout en gardant les mêmes conditions opératoires (pH optimal égale à 6, concentration maximale égale à 2 mmol/l, même quantité d'hydrogels et même vitesse d'agitation). La capacité d'adsorption en fonction de la variation de la température de 25 °C à 45 °C est présentée dans la figure 19 suivante.



*Figure 19: la variation de la température de l'adsorption de toluène*

Les résultats indiquent que la capacité d'adsorption diminue en fonction de la température de la manière suivante :

- de 176,25 mg/g à 159,39 mg/g pour le AL/MMT
- de 175,93 mg/g à 155,46 mg/g pour le KL/MMT
- de 167,23 mg/g à 163,81 mg/g pour le OAL/MMT.

Ces résultats montrent aussi que l'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption ce qui reflète à un processus exothermique [38]. En effet, l'élimination du toluène atteint son maximum à la température ambiante (25°C).

Une étude thermodynamique a été réalisée à partir de l'exploitation des résultats précédentes et ceci afin de confirmer la stabilité thermique du processus d'adsorption [39]. Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre standard  $\Delta G^\circ$  ( $\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  ont été calculés à partir du traçage des droites du  $1/T$  en fonction du  $K$  (avec  $T$  est la température en kelvin et  $K$  égale au rapport de la quantité adsorbée maximale  $Q_e$  par la concentration à l'équilibre  $C_e$ ). Les valeurs calculées sont représentées dans le tableau 4 suivant :

**Tableau 4: Analyse des paramètres thermodynamique des hydrogels**

	Temperature (K)	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$ ( $\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$
<b>AL/MMT</b>	298			-5,86
	308	-28,51	-0,07	-5,10
	318			-4,34
<b>KL/MMT</b>	298			-4,35
	308	-16,54	-0,04	-3,91
	318			-3,50
<b>OAL/MMT</b>	298			-4,66
	308	-7,43	-0,01	-4,56
	318			-4,47

Le tableau montre que tous les hydrogels présentent des valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  (-28,51, -16,54 et -7,43). Ce résultat indique que l'adsorption du toluène par les différentes formulations d'adsorbant est exothermique. Ce dégagement de chaleur peut être alors déduit par les forces d'attraction de Van der Waals présentes entre adsorbant et adsorbé.

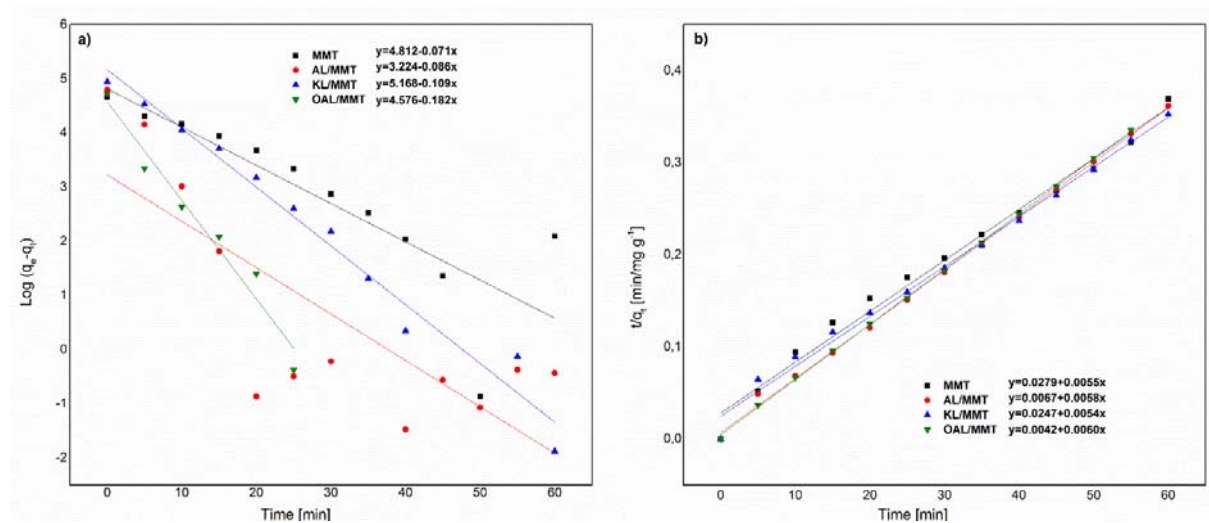
L'entropie  $\Delta S^\circ$  présente aussi des valeurs négatives ce qui indique que l'adsorption du toluène à la surface des hydrogels est désordonnée. Par ailleurs, l'examen des valeurs de l'enthalpie standard de l'adsorption est négatif ce qui signifie que le processus d'adsorption est réalisable et spontané thermodynamiquement [8], [38]. Toutes les valeurs de l'enthalpie sont inférieures

à 40 kJ/mol ce qui signifie que le processus d'adsorption est purement physique (une physisorption) [40].

On remarque aussi, que  $\Delta G^\circ$  augmente en fonction de la température pour les trois matrices. Ceci est expliqué par le fait que l'adsorption devient très difficile et défavorisée avec les températures les plus élevées. On assiste alors à un désordre lors de la rétention de toluène.

### II.3.4. Etude des modèles cinétiques d'adsorption :

L'analyse des modèles cinétiques d'adsorption est souvent étudiée pour décrire l'ordre ainsi que la vitesse de la réaction de fixation de toluène par la montmorillonite et les trois adsorbants élaborés. Les modèles étudiés sont le modèle de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre. Le choix de la concentration, du pH et de la température a été imposés par le pouvoir adsorbant des hydrogels (capacité d'adsorption maximale à 2 mmol/L, pH égale à 6 et à température ambiante de 25°C). Le traçage des droites des deux équations caractérisant chaque modèle est représenté dans la figure 20 suivante :



**Figure 20: Etude des modèles de pseudo-premier et second ordre hydrogels**

Les valeurs des coefficients de corrélation et le calcul des quantités théoriques d'adsorption à l'équilibre ainsi que les constantes de chaque modèle cinétique sont représentés dans le tableau suivant.



**Tableau 5: Paramètres calculés des modèles cinétiques de pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour la MMT et les hydrogels AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT**

	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre		
	Q <sub>e</sub> exp (mg/g)	Q <sub>e</sub> cal (mg/g)	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> calc (mg/g)	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
<b>MMT</b>	131,27	133,43	0,0757	0,7654	180,83	0,001	<b>0,9873</b>
<b>AL/MMT</b>	176,25	<b>24,885</b>	0,0859	0,6416	170,06	0,0051	<b>0,9984</b>
<b>KL/MMT</b>	175,93	174,26	0,1083	0,9756	184,84	0,0011	<b>0,9921</b>
<b>OAL/MMT</b>	167,23	<b>28,65</b>	0,0802	0,742	166,38	0,0086	<b>0,9997</b>

A partir de toutes ces données, nous pouvons constater que l'adsorption de toluène par les différents types d'adsorbant s'accorde mieux avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre qu'avec celui de pseudo-premier ordre et ceci à cause de :

- La comparaison de la valeur du coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) montre qu'elle est proche à l'unité avec le modèle du pseudo second ordre qu'avec l'autre modèle.
- L'exploitation de la valeur de l'ordonné à l'origine et de la pente de chaque droite permet de calculer la quantité d'adsorption de toluène théorique à l'équilibre (Q<sub>e</sub>). Les résultats montrent que toutes les valeurs théoriques de q<sub>e</sub> sont très proches aux valeurs obtenues au niveaux des expériences réalisées pour le modèle de second ordre (131,27 ; 176,25 ; 175,93 et 167,23 pour MMT, AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT respectivement) tandis qu'elles sont très loin avec l'autre modèle.

En effet, à partir de l'exploitation de ces résultats, il s'avère que le modèle de premier ordre ne traduit pas la réaction de la rétention de ce type de polluant par les adsorbants. En plus et selon la bibliographie, la non-linéarité des droites de régression spécifique à la linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre limite le processus d'élimination des polluants [41]. En se basant, alors, sur les résultats trouvés par l'étude de....., les chercheurs confirment aussi que l'élimination du toluène par la MMT et les hydrogels est plus appropriée et suit le modèle du pseudo-second ordre [36].

Cependant, dans cette partie de nos travaux de thèse, la cinétique de rétention de second ordre est bien appliquée pour l'élimination de ce polluant par les nouvelles matrices élaborées.

### II.3.5. Etude des isothermes d'adsorption de toluène par les hydrogels :

Dans le but d'étudier le type de la distribution et de l'affinité du toluène aux sites actifs de chaque adsorbant, nous avons étudié les isothermes de Langmuir et Freundlich. La linéarisation mathématique de chaque modèle est représentée dans la figure 21 suivante :

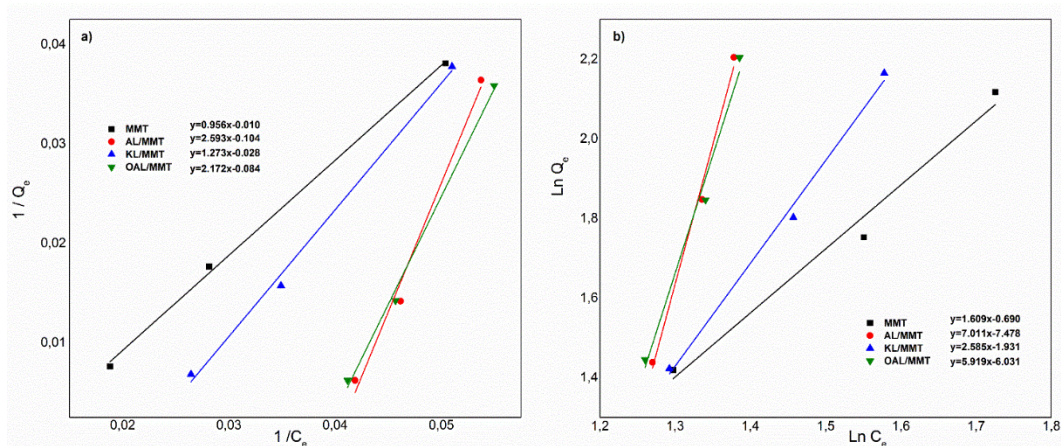


Figure 21: Variation des isothermes d'adsorption de Langmuir (a) et Freundlich (b)

L'analyse des deux droites de régression de Langmuir et Freundlich nous a permis de calculer la capacité d'adsorption maximale ainsi que les paramètres d'adsorption de chaque isotherme. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 6 :

Tableau 6: Analyse des paramètres des isothermes du Langmuir et Freundlich de l'adsorption de toluène par la MMT et les trois hydrogels AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT

	Langmuir Isotherm			Freundlich Isotherm		
	$Q_m$	$K_L$	$R^2$	$Q_0$ (KJ/mol)	$K_F$	$R^2$
MMT	(-) 101,01	(-) 0,01	0,998	5,15	0,204	0,9829
AL/MMT	(-) 9,65	(-) 0,03	0,988	0,32	$3,3 \cdot 10^{-8}$	0,992
KL/MMT	(-) 36,23	(-) 0,01	0,996	1,28	0,011	0,994
OAL/MMT	(-) 11,91	(-) 0,05	0,996	0,61	$9,3 \cdot 10^{-7}$	0,984

On observe tout d'abord que toutes les valeurs des coefficients de régression indiquent que l'isotherme de Freundlich décrit mieux le processus d'adsorption.

Par ailleurs, les valeurs négatives de la capacité d'adsorption maximale et de la constante de Langmuir montrent que l'adsorption du toluène n'est pas applicable par ce modèle. On peut déduire alors que la surface des adsorbants n'est ni homogène ni en monocouche.

Le calcul de l'énergie  $Q_0$  présente aussi des valeurs inférieures à 50 KJ/mol. Ces valeurs reflètent que le processus d'adsorption est purement physique ce qui confirme les résultats de l'étude thermodynamique.

En se basant sur ces résultats, on peut déduire alors que notre modèle d'adsorption est plus adapté avec le modèle de Freundlich : La rétention de toluène est attribuée à une surface hétérogène, une distribution exponentielle entre les sites d'adsorption et une interaction entre les espèces adsorbés [42].

Ces résultats confirment la structure hétérogène et microporeuse des hydrogels présentés dans la partie de la caractérisation.

#### **II.4. Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons abouti aux conclusions suivantes :

- ✓ Au bout de 15 minutes et en utilisant différents paramètres, trois nouveaux hydrogels ont été produits à base de la montmorillonite, de trois types de lignine et d'un réseau de polymère d'acrylamide :AL/MMT, KL/MMT et OAL/MMT.
- ✓ La caractérisation chimique des différentes lignines employées montre que le type organosolv est le plus pure tandis que le type kraft est celui qui a plus d'impureté minérales et organiques.
- ✓ La lignine alkali a le plus important poids moléculaire.
- ✓ La caractérisation physico-chimique des hydrogels montre une bonne incorporation et intercalation de la MMT et de la lignine dans la suspension des adsorbants.
- ✓ Les conditions optimums de la rétention de toluène sont :
  - Une concentration de toluène égale à 2 mmol/L
  - Un pH égal à 6
  - Une température égale à 25°C

- ✓ L'hydrogel AL/MMT est le meilleur adsorbant.
- ✓ Le processus d'adsorption est exothermique et spontanée thermodynamiquement.
- ✓ Le modèle cinétique du pseudo-second ordre s'est révélé le plus adapté pour la modélisation de ce processus d'adsorption.
- ✓ Le modèle d'adsorption n'est pas adapté avec l'isotherme de Langmuir (des valeurs négatives de la constante et de la capacité d'adsorption maximale).
- ✓ Le modèle de la rétention de ce type de polluant est plus approprié avec l'isotherme de Freundlich (coefficient de régression est proche à l'unité).
- ✓ La rétention de toluène par les trois hydrogels se fait sur une surface hétérogène.
- ✓ Le mécanisme d'adsorption est purement physique.

**Références bibliographiques :**

- [1] Y. Wang, W. Wang, and A. Wang, “Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay,” *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 132–139, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.04.090.
- [2] Z. W. Low, P. L. Chee, D. Kai, and X. J. Loh, “The role of hydrogen bonding in alginate/poly(acrylamide-co-dimethylacrylamide) and alginate/poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate-based tough hybrid hydrogels,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 71, pp. 57678–57685, 2015, doi: 10.1039/c5ra09926a.
- [3] L. Z. Zhao, C. H. Zhou, J. Wang, D. S. Tong, W. H. Yu, and H. Wang, “Recent advances in clay mineral-containing nanocomposite hydrogels,” *Soft Matter*, vol. 11, no. 48, pp. 9229–9246, 2015, doi: 10.1039/c5sm01277e.
- [4] O. Gordobil, R. Delucis, I. Egüés, and J. Labidi, “Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 72, pp. 46–53, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.01.055.
- [5] P. L. de Hoyos-Martínez, X. Erdocia, F. Charrier-El Bouhtoury, R. Prado, and J. Labidi, “Multistage treatment of almonds waste biomass: Characterization and assessment of the potential applications of raw material and products,” *Waste Manag.*, vol. 80, pp. 40–50, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.08.051.
- [6] O. Okay and W. Oppermann, “Polyacrylamide-clay nanocomposite hydrogels: Rheological and light scattering characterization,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 9, pp. 3378–3387, 2007, doi: 10.1021/ma062929v.
- [7] M. Irani, H. Ismail, Z. Ahmad, and M. Fan, “Synthesis of linear low-density polyethylene-g-poly (acrylic acid)-co-starch/organo-montmorillonite hydrogel composite as an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions,” *JES*, pp. 1–12, 2014, doi: 10.1016/j.jes.2014.05.049.
- [8] Y. Wang, Y. Xiong, J. Wang, and X. Zhang, “Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.050.

- [9] S. Bauer and A. B. Ib, “ScienceDirect Downscaled method using glass microfiber filters for the determination of Klason lignin and structural carbohydrates n,” vol. 8, pp. 4–10, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.06.013.
- [10] S. GIGER, “Revue sur les méthodes de dosage de la lignine utilisées en alimentation animale,” *Ann. Zootech.*, vol. 34, no. 1, pp. 85–122, 1985, doi: 10.1051/animres:19850107.
- [11] O. Condassamy, “Valorisation d ’ une lignine alcaline industrielle : vers le d ’ eveloppement de nouveaux synthons et oligom ` eres es issus de la lignine L ’ UNIVERSITÉ DE BORDEAUX École Doctorale des Sciences Chimiques,” 2016.
- [12] A. Mlonka-Mędrala, A. Magdziarz, M. Gajek, K. Nowińska, and W. Nowak, “Alkali metals association in biomass and their impact on ash melting behaviour,” *Fuel*, vol. 261, no. October 2019, p. 116421, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116421.
- [13] B. Berrima, “Etude structurale et chimique de la lignine d’Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précurseur du charbon actif,” 2015, [Online]. Available: <https://jeannicod.ccsd.cnrs.fr/STAR/tel-01259480v1>.
- [14] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 297, no. 2, pp. 489–504, 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2005.11.023.
- [15] E. H. Roland, “Prétraitement du Miscanthus x giganteus . Vers une valorisation optimale de la biomasse,” 2010.
- [16] S. Maiti, A. Pramanik, S. Chattopadhyay, G. De, and S. Mahanty, “Electrochemical energy storage in montmorillonite K10 clay based composite as supercapacitor using ionic liquid electrolyte,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 464, pp. 73–82, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.11.010.
- [17] F. W. Harun, E. A. Almadani, and S. M. Radzi, “Metal cation exchanged montmorillonite K10 (MMT K10): Surface properties and catalytic activity,” *J. Sci. Res. Dev.*, vol. 3, no. 3, pp. 90–96, 2016, [Online]. Available: [www.jsrad.org](http://www.jsrad.org).

- [18] L. Bouna, “Fonctionnalisation des minéraux argileux d’origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l’élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux,” *Thèse de l’Université de Toulouse (France)*, pp. 1–298, 2012.
- [19] A. A. AGHZZAF, “Argiles en tant que réservoirs d’inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux,” *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 52, pp. 1075–1085, 2014.
- [20] W. Wu *et al.*, “Ecofriendly UV-protective films based on poly(propylene carbonate) biocomposites filled with TiO<sub>2</sub> decorated lignin,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 126, pp. 1030–1036, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.273.
- [21] Y. Wang, Y. Xiong, J. Wang, and X. Zhang, “Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: Highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 520, pp. 903–913, May 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.050.
- [22] P. B. Sutar, R. K. Mishra, K. Pal, and A. K. Banthia, “Development of pH sensitive polyacrylamide grafted pectin hydrogel for controlled drug delivery system,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 19, no. 6, pp. 2247–2253, 2008, doi: 10.1007/s10856-007-3162-y.
- [23] G. Gao, G. Du, Y. Sun, and J. Fu, “Self-healable, tough, and ultrastretchable nanocomposite hydrogels based on reversible polyacrylamide/montmorillonite adsorption,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 8, pp. 5029–5037, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b00704.
- [24] C. Truche, “Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, pp. 1689–1699, 2013.
- [25] M. K. Yurdakoc, “A study of equilibrium and FTIR , SEM / EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10,” vol. 827, pp. 67–74, 2007, doi: 10.1016/j.molstruc.2006.04.054.
- [26] Z. B. Molu and K. Yurdakoç, “Microporous and Mesoporous Materials Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim,”

- Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 127, no. 1–2, pp. 50–60, 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.06.027.
- [27] S. Sathawong, W. Sridach, and K. A. Techato, “Lignin: Isolation and preparing the lignin based hydrogel,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 5879–5888, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.05.008.
- [28] T. Jayaramudu, H. U. Ko, H. C. Kim, J. W. Kim, and J. Kim, “Swelling behavior of polyacrylamide-cellulose nanocrystal hydrogels: Swelling kinetics, temperature, and pH effects,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 13, 2019, doi: 10.3390/ma12132080.
- [29] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM),” *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-39620-0\_1.
- [30] B. Zeynizadeh and S. Rahmani, “Sulfonyl-bridged (copper-immobilized nickel ferrite) with activated montmorillonite, [(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu)SO<sub>2</sub>(MMT)]: a new class of magnetically separable clay nanocomposite systems towards Hantzsch synthesis of coumarin-based 1,4-dihydropyridines,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 14, pp. 8002–8015, 2019, doi: 10.1039/c9ra00177h.
- [31] S. Ortaboy *et al.*, “Performance of acrylic monomer based terpolymer/montmorillonite nanocomposite hydrogels for U(VI) removal from aqueous solutions,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 4, pp. 670–680, 2013, doi: 10.1016/j.cherd.2012.12.007.
- [32] Y. Ma *et al.*, “Porous lignin based poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites: Swelling behaviors and rapid removal of Pb (II) ions,” *Polymer (Guildf)*, vol. 128, no. Ii, pp. 12–23, 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.09.009.
- [33] Q. Yao, J. Xie, J. Liu, and H. Kang, “Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel,” 2014, doi: 10.1007/s10965-014-0465-9.
- [34] H. Nourmoradi, M. Nikaeen, and H. H. Khiadani, “Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study,” *Chem. Eng. J.*, vol. 191, pp. 341–348, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.03.029.



- [35] C. Lai *et al.*, “Effect of ABTS on the adsorption of *Trametes versicolor* laccase on alkali lignin,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 82, pp. 180–186, 2013, doi: 10.1016/j.ibiod.2013.03.022.
- [36] R. K. Sheshdeh, S. Abbasizadeh, M. R. K. Nikou, K. Badii, and M. S. Sharafi, “Liquid Phase adsorption kinetics and equilibrium of toluene by novel modified-diatomite,” *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–13, 2014, doi: 10.1186/s40201-014-0148-9.
- [37] R. Rajamanickam, K. Kaliyamoorthi, N. Ramachandran, D. Baskaran, and J. Krishnan, “Batch biodegradation of toluene by mixed microbial consortia and its kinetics,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 119, pp. 282–288, 2017, doi: 10.1016/j.ibiod.2016.11.014.
- [38] A. Labidi, A. M. Salaberria, S. C. M. Fernandes, J. Labidi, and M. Abderrabba, “Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 65, pp. 140–148, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.04.030.
- [39] L. M. Cotoruelo, M. D. Marqués, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, and J. J. Rodríguez, “Adsorption of aromatic compounds on activated carbons from lignin: Equilibrium and thermodynamic study,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 14, pp. 4982–4990, 2007, doi: 10.1021/ie061415h.
- [40] A. Yangui, M. Abderrabba, and A. Sayari, “Amine-modified mesoporous silica for quantitative adsorption and release of hydroxytyrosol and other phenolic compounds from olive mill wastewater,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 70, pp. 111–118, 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2016.10.053.
- [41] L. Wang and A. Wang, “Adsorption behaviors of Congo red on the N,O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite,” *Chem. Eng. J.*, vol. 143, no. 1–3, pp. 43–50, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.12.007.
- [42] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, “Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials,” *Chem. Eng. J.*, vol. 148, no. 2–3, pp. 354–364, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2008.09.009.



### *Chapitre III : Adsorption de méthyle orange par des films à base de la Montmorillonite, du chitosane et du tannin*

Ce chapitre présente une étude de la formation des films à base de la montmorillonite (MMT) et des deux biopolymères le chitosane (Cs) et le tannin (Tn) et de les tester dans l'adsorption du méthyl orange (MO). Il est subdivisé en trois parties :

La première partie explicite le principe ainsi que le mode opératoire de la préparation des films de Cs/Tn/MMT en variant la quantité du tannin et de la montmorillonite à chaque fois.

La deuxième partie présente les différentes techniques de caractérisation optiques et physicochimiques pour la caractérisation des films.

La troisième partie, décrit l'étude de la variation de la concentration, du pH et de la température, les modèles cinétiques et les isothermes d'adsorption du MO par les films.

Les résultats aboutis sont mentionnés dans la partie conclusion à la fin de ce chapitre

### **III.1. Méthode de la préparation des films :**

#### **III.1.1. Principe de la préparation des films de chitosane :**

La formation des films se fait par différentes méthodes : sèche ou humide, par intercalation en solution ou par voie fondue. L'élaboration des films minces "casting" par voie humide consiste à mélanger et solubiliser tous les polymères dans des solvants adéquats et ceci pour obtenir un gel. Le gel obtenu est évaporé par la suite, pour éliminer l'excès du solvant et obtenir un réseau tridimensionnel du polymère qui est le film.

L'élaboration des films de chitosane se fait de la manière suivante :

La méthode consiste à dissoudre le chitosane dans un milieu d'acide acétique à 1% (v/v). En présence de cet acide, une réaction de protonation se produit au niveau des groupements amines qui se trouvent à la surface [1]. Les groupements d'amine protonés (portent des charges positifs) peuvent attaquer d'autre matrice afin de former des films réticulés. Ils ont alors un double rôle :

- Ils peuvent attaquer la charge négative des couches de la montmorillonite exfoliés afin de former des films de chitosane/MMT [2] .
- Ils peuvent former des réactions hydrogènes avec les groupements hydroxyles du tannin afin de former des films de chitosane/tannin. [3].

Le mécanisme réactionnel proposé de la préparation des films réticulés est représenté dans la figure 22 suivante :

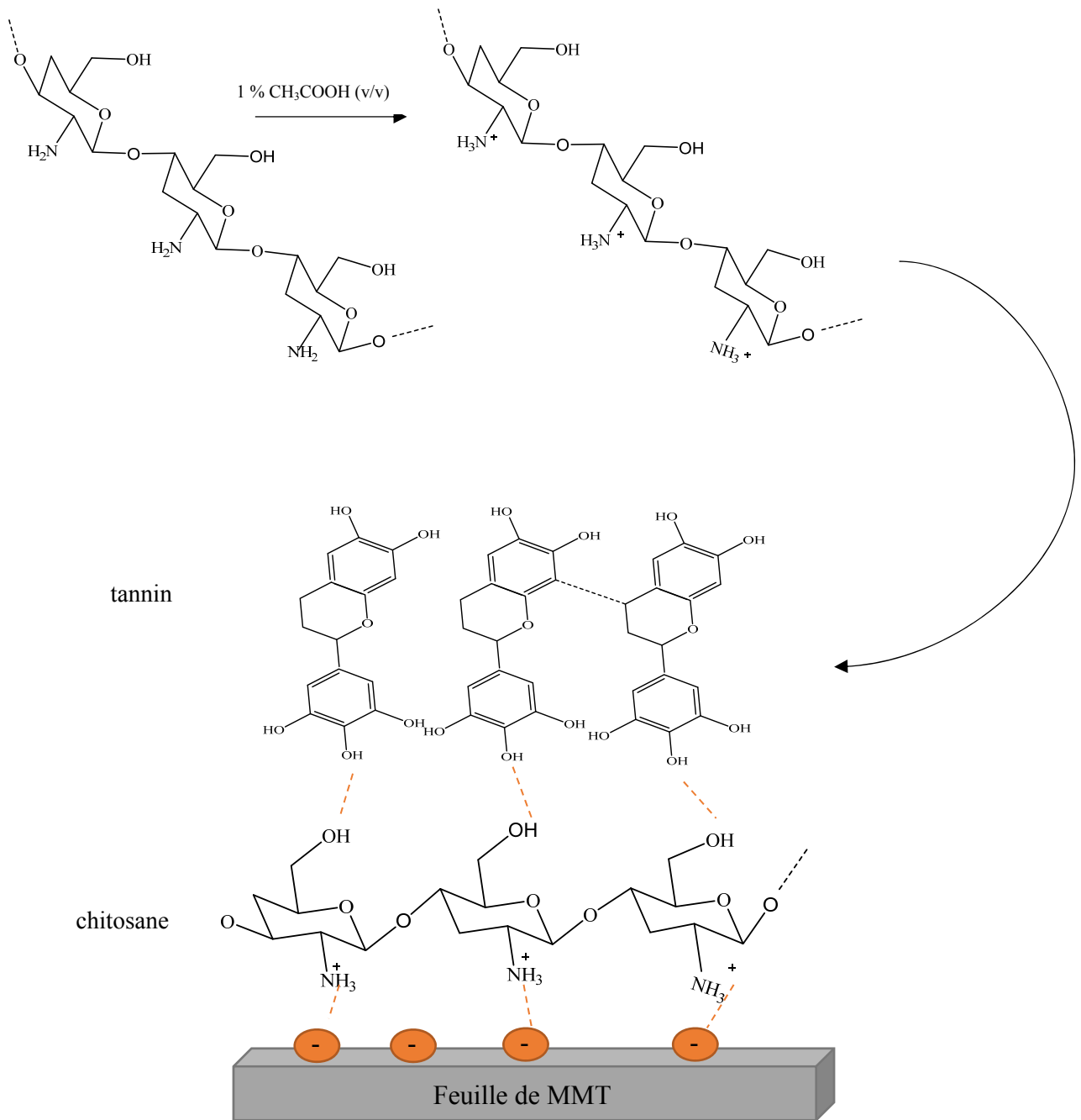


Figure 22: Schéma explicatif du processus de formation des films

Au cours de ces travaux de thèse, nous allons préparer de nouvelles formulations de films. Ces films sont à la base de chitosane réticulé par la montmorillonite et le tannin. Nous avons élaboré différents types de films en variant la quantité du tannin et la quantité de la montmorillonite à chaque fois.

### III.1.2. Mode opératoire de la préparation des films :

La préparation des Films à base de chitosane, tannin et montmorillonite CS/Tn/MMT par la technique fondue se réalise en trois étapes décrites comme suit [1] :

- La première étape consiste à dissoudre 0,5 % (m/v) de chitosane dans une solution d'acide acétique à 1 % (v/v). La solution résultante est mélangée pendant toute la nuitée sous la hotte à température ambiante. Le résultat obtenu est un gel de chitosane très visqueux, transparent et homogène [4].
- La deuxième étape consiste à faire une optimisation pour l'élaboration des films avec différentes proportions de tannin de type Mimosa. Cette étape consiste à dissoudre 0,5 ; 0,4, 0,3 et 0,2 % (m/v) du tannin dans 1 % d'acide acétique (v/v) sous agitation pendant 2 heures jusqu'à dissolution complète.
- La troisième étape se considère aussi comme une autre optimisation pour la préparation des films avec différentes proportions de la montmorillonite 0,5, 1, 1,5 et 2 % (m/v) a été mélangé dans un bain à ultrasons pendant 2 heures à 50°C et 240 W afin de permettre l'exfoliation de la montmorillonite à travers la matrice des polymères.

Les deux solutions du tannin et de la montmorillonite ont été dissoutes dans le gel de chitosane à 9000 rpm pendant 2 heures et à 50°C. Cette étape consiste à produire différentes formulations de films tout en maintenant la même quantité de chitosane. D'abord nous avons varié la quantité du tannin du 0,2 à 0,5 % en maintenant une quantité fixe égale 0,5 % de la MMT. Ensuite, nous avons varié la quantité de la MMT du 0,5 à 2 % en maintenant une quantité fixe égale à 0,2 % du tannin.

Le mélange est versé par la suite dans des boîtes à pétrir afin de les mettre dans un incubateur. Pendant cinq heures et à 50°C l'incubateur favorise le séchage du mélange réactionnel et l'obtention des films.

Les films ont été symbolisés Cs /MMT/Tn (du 0,2 jusqu'à 0,5%) et Cs/Tn/MMT (du 0,5 jusqu'à 2 %).

La figure 23 schématise le protocole de la préparation des films.

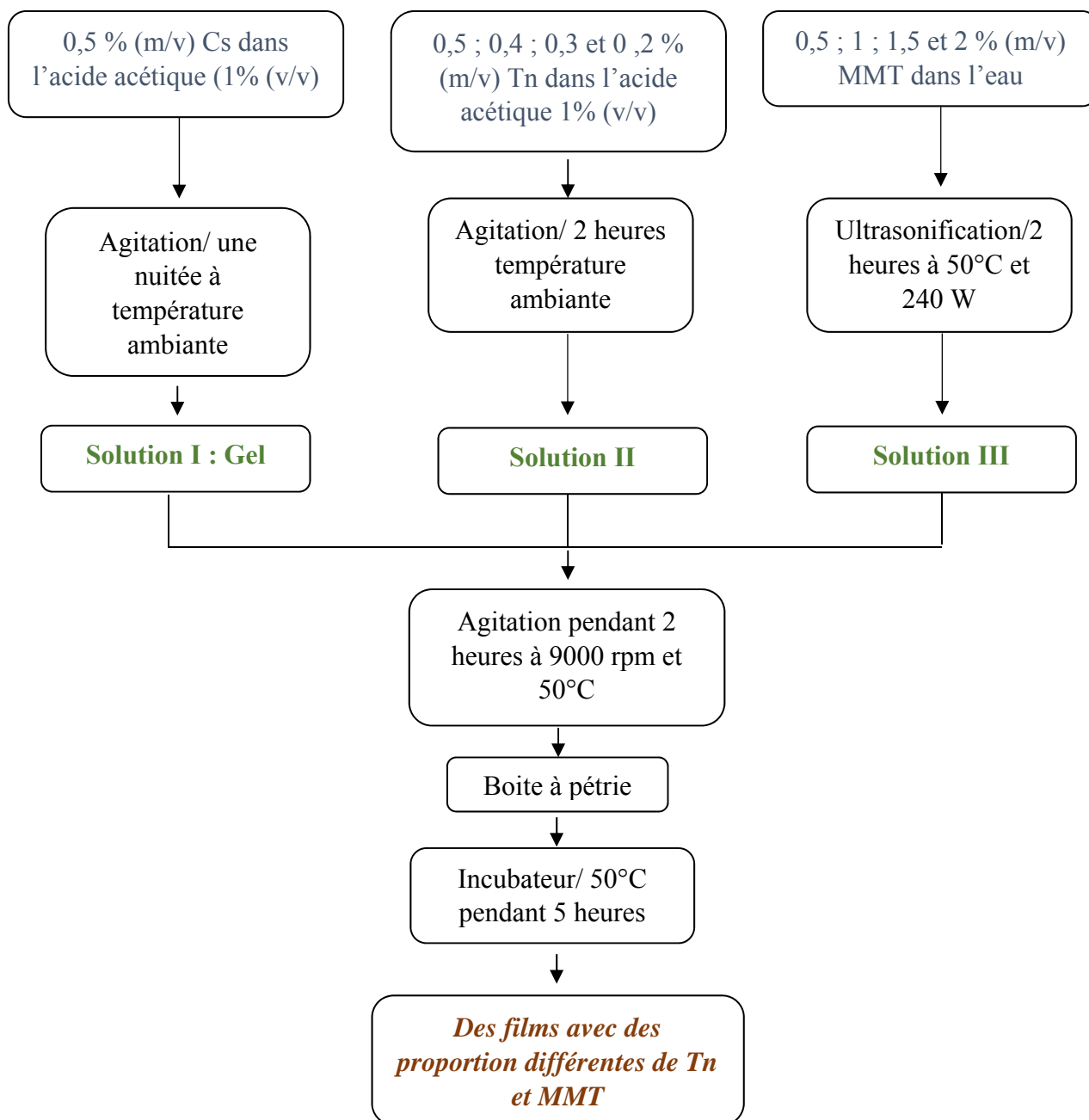


Figure 23: Schéma du processus de la synthèse des films de MMT, Cs et Tn

Le résultat des différentes formulations des films est illustré dans l'image suivante :

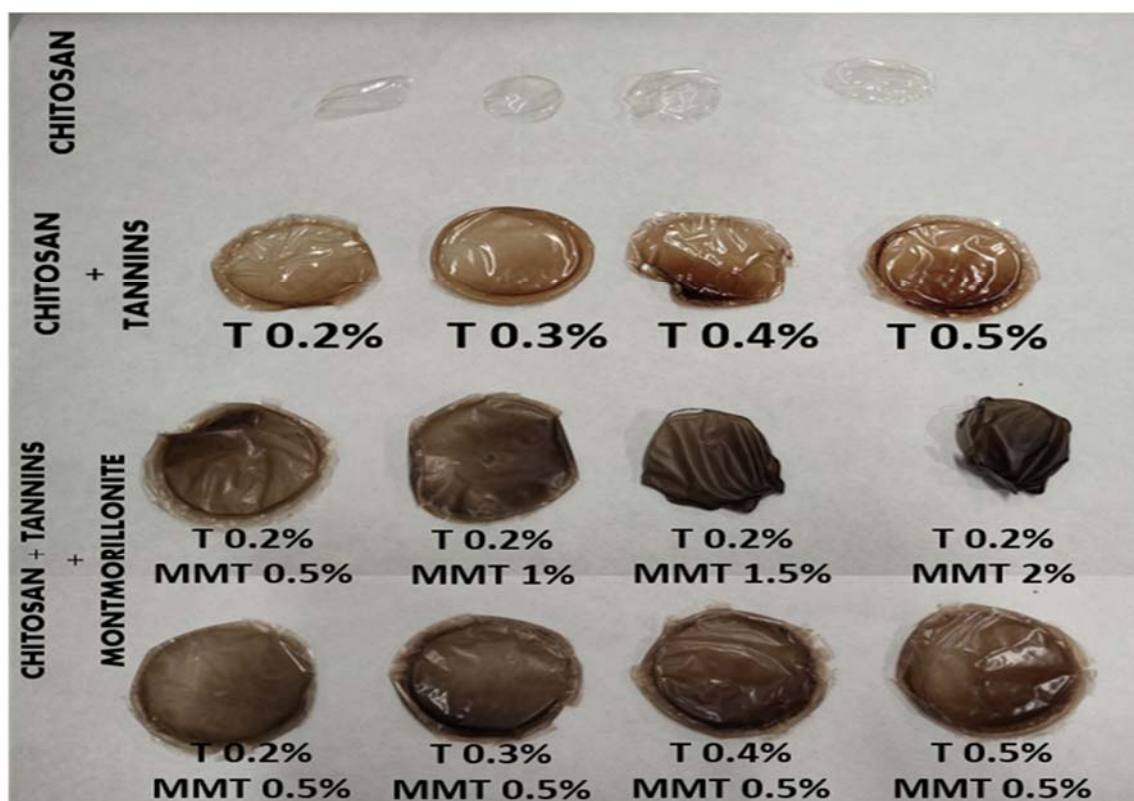


Figure 24: Image digitale de la série des films préparés

A partir de cette image, on peut constater que :

- Les films à base de chitosane sont totalement transparents et de taille très petite. Ils sont très fragiles et cassants. Ce type de film est pris comme référence.
- Les films préparés à base de chitosane et différentes proportions de tannin ont une taille identique. Ils sont élastiques, fins, brillants et de couleur plus foncé. Ces films seront moins homogènes lorsque la quantité de Tn augmente.
- L'ajout de la montmorillonite agit sur la plasticité et la durcîté des films de chitosane et tannin. Ces films sont homogènes, ont une couleur plus foncée et ont un aspect moins transparent. On remarque d'après l'image que si la concentration du MMT augmente de 0,5 à 2% (m/v), les films seront plus opaques et moins élastiques.
- Les films préparés à base d'une concentration fixe de MMT et Cs (0,5%) et de différentes proportions de tannin (du 0,2 à 0,5%) présentent un aspect différent. Ils sont brillants, élastiques, de transparence moyenne et de couleur plus sombre que les films à base de Cs/Tn seule. On peut constater aussi que lorsque la concentration du Tn augmente les films seront moins homogènes.



On peut conclure que l'ajout de la MMT agit considérablement sur la fragilité, l'élasticité et l'opacité des films à base de Cs (0,5%) et Tn (0,2%). On peut dire alors qu'on a réussi à former de nouvelles formulations des films à base de chitosane/tannin et montmorillonite.

Pour mieux comprendre l'aspect et la composition chimique nous avons recourt à faire une caractérisation physicochimique de ces films. La partie suivante détaille alors les différentes techniques de caractérisation employées telles que l'analyse de la transparence, Etude de la colorimétrie, l'étude de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, l'analyse de la Diffractions des Rayons X et finalement l'analyse de l'angle de contact.

### III.2. Caractérisation physico-chimiques des films :

#### III.2.1. Analyse optique de la transparence des films :

La transparence des films est un facteur optique très employé afin d'évaluer la quantité des rayonnements lumineux qui peuvent passer par la structure des matériaux à analyser [5]. Ce facteur est déterminé par l'analyse du spectre du pourcentage de la transmittance (rapport de l'intensité d'un rayonnement transmis par le rayonnement incident) en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-Visible [6]. Ces propriétés optiques ont été mesurées et scannées entre 200 et 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis de type Jasco V-730. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 25 suivante :

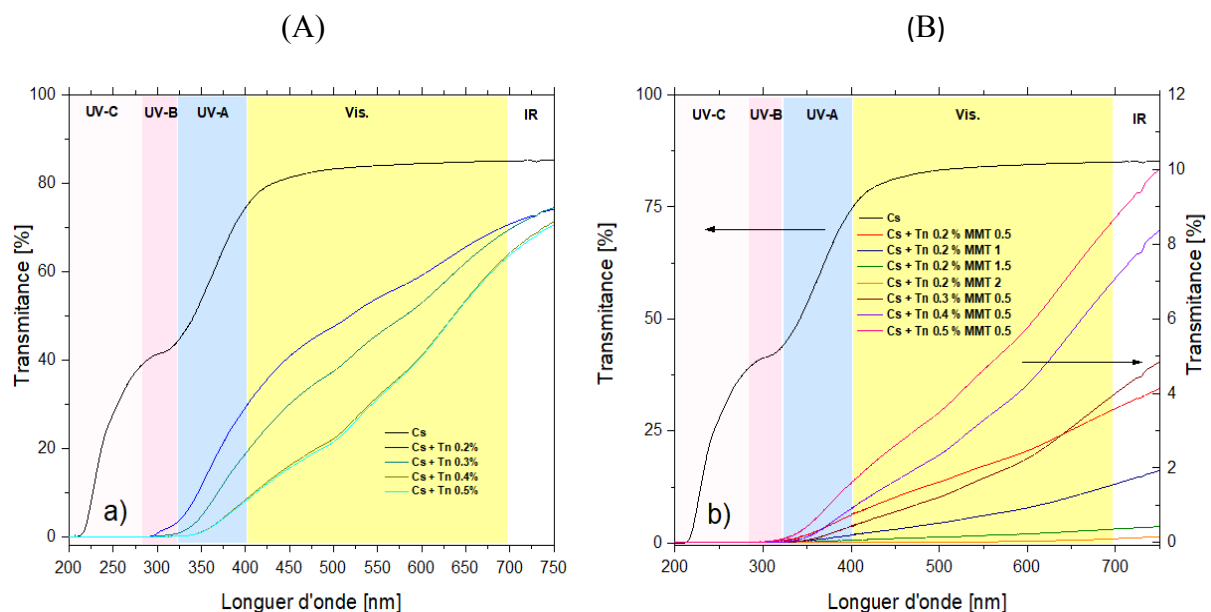


Figure 25: Spectre UV-Visible des films

Les résultats montrent que les films à base de chitosane seule présentent une excellente barrière vers l'absorption des rayonnements Ultraviolets et des rayonnements visibles.

La transparence de ces films diminue progressivement par l'ajout du tannin. Elle est de la même manière en cas d'ajout de la montmorillonite.

On remarque aussi que la transparence des tous les films augmente en allant de l'UV vers le visible par contre elle reste constante et elle s'annule pour les deux films Cs/Tn0.2/MMT1.5 et Cs/Tn/0.2/MMT 2. Ces deux films se considèrent comme les plus opaques de la série de la préparation.

Dans la région d'ultraviolet, la transmittance des films composés (films qui contiennent plus que chitosane) commence à augmenter qu'à partir de la zone UV-A. En effet, ces matériaux commencent progressivement à absorber la lumière.

Dans la région de visible, la transparence des films Cs/Tn diminue avec la variation de la quantité de tannin de 0,2 à 0,5%. L'ajout de tannin réduit alors la transparence des films. Cette tendance a été prouvée récemment dans les autres travaux de recherche [7].

L'ajout de la MMT dans la même région, réduit considérablement la transmittance des films de 48,05 % pour Cs/Tn 0.2 vers 18,755 % pour Cs/Tn 0.2/MMT 0.5. La transmittance continue à diminuer légèrement de 18,75% pour les Cs/Tn0.2/MMT0.5 vers 6,75% pour les Cs/Tn0.2/MMT1 jusqu'à ce qu'elle s'annule. Il a été noté dans la bibliographie que l'ajout de la montmorillonite augmente l'opacité des films de chitosane [8].

Au contraire lorsque la concentration de la MMT est fixée, l'opacité est réduite avec plus de quantité de tannin de 0,2 à 0,5%.

### III.2.2. Etude de la colorimétrie des films :

Le changement de la couleur et de la brillance des films a été mesuré par recours à une analyse colorimétrique très détaillée [9]. Le colorimètre utilisé est de type PCE-CMS 7, PCE. Il peut analyser la couleur des films obtenus en utilisant une plaque blanche standard comme ligne de base et en effectuant cinq mesures pour chaque échantillon. La coloration des films est analysée par les valeurs moyennes suivantes :

- $\Delta L^*$  mesure la différence de clarté ou de luminosité
- $\Delta a^*$  mesure la différence de verdure (du vert au rouge)
- $\Delta b^*$  mesure la différence de la teinte jaune (du bleu au jaune)
- $\Delta C^*$  mesure la différence de pureté et d'intensité du couleur
- $\Delta h^*$  mesure la différence de teinte

- $\Delta E^*$  mesure la différence du couleur global

Les valeurs de ces paramètres sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau 7: Paramètres colorimétriques de tous les films élaborés**

Films	Paramètres colorimétriques					
	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta h^*$	$\Delta E^*$
Cs	82,58	1,05	3,95	4,1	75,11	
Cs/Tn 0.2	-16,62	9,76	16,37	18,91	2,19	25,27
Cs/Tn 0.3	-19,17	11,02	17,76	20,75	2,46	28,36
Cs/Tn 0.4	-27,68	14,26	18,86	23,43	3,2	36,4
Cs/Tn 0.5	-30,8	15,91	19,86	25,16	3,83	39,95
Cs/Tn 0.2/MMT0.5	-31,69	7,84	10,84	13,16	2,41	34,4
Cs/Tn 0.2/MMT1	-39,85	7,08	9,11	11,29	2,36	41,48
Cs/Tn 0.3/MMT0.5	-35,22	7,9	10,3	12,74	2,5	37,57
Cs/Tn 0.3/MMT0.5	-38,87	9,32	11,35	14,39	2,95	41,27
Cs/Tn 0.5/MMT0.5	-34,56	10,46	12,91	12,32	3,13	38,35

En se basant sur les valeurs de tableau, la variation de la luminosité ( $\Delta L^*$ ) présente une tendance négative. Cela signifie que les films de Cs/Tn/MMT présentent une couleur moins claire et moins lumineuse que les films de Cs.

On remarque que ( $\Delta a^*$ ) augmente lorsque le pourcentage de tannin augmente pour tous les échantillons. Cela signifie que les films les plus sombres et qui ont une coloration qui tend vers le rouge sont riches de tannin [10]. Cette observation confirme l'effet de la couleur rouge brun du tannin sur la formation des films.

On peut constater aussi que la présence de la montmorillonite diminue la teinte jaune des films (diminution de  $\Delta b^*$ ) tandis que la quantité du tannin l'augmente.

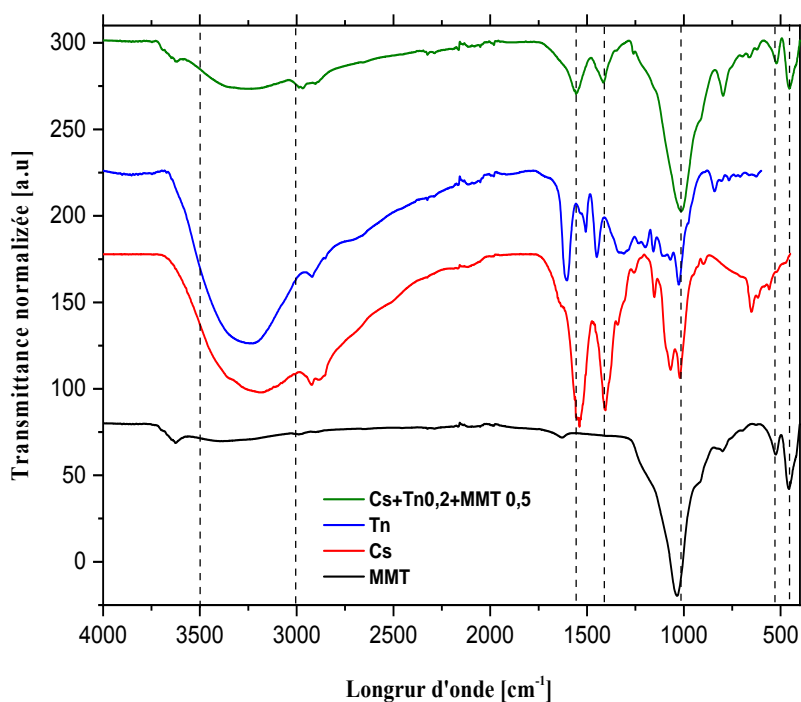
La variation de la quantité du tannin augmente la brillance ( $\Delta C^*$ ) des films par contre la variation de la quantité de la montmorillonite la diminue.

Les valeurs ( $\Delta h^*$ ) sont presque constantes pour tous les échantillons, cela signifie que ce paramètre n'a été influencé par aucun composant de ces films.

Finalement, l'incorporation de Tn et de MMT a changé les valeurs de  $\Delta E^*$  de manière significative. Par ailleurs, l'augmentation du  $\Delta E^*$  des films a montré que l'incorporation de tannin et de la montmorillonite augmente l'opacité et la couleur brunâtre. Selon d'autres études bibliographique, cette variation peut être expliquée par l'ajout d'un agent de réticulation [11].

### III.2.3. Etude de la spectroscopie infrarouge (IR-FT) des films :

L'analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier donne une bonne idée sur les interactions du chitosane, du tannin et de la montmorillonite dans la production des films. Les Spectres IRTF de différentes formulations des films sont représentés dans la figure 26 suivante :



**Figure 26: Spectre IRTF des adsorbants**

Nous pouvons constater l'apparition d'un pic de faible intensité vers  $3600\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration d'étirement des groupes OH de Cs, de Tn et des cations octaédriques de la MMT [12].

Entre la gamme spectral  $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , le spectre du chitosane présente un large pic vers  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Cet pic est caractéristique de la vibration d'élongation des groupements fonctionnels OH et  $\text{NH}_2$  qui existent dans la surface de chitosane [13]. Le tannin présente une tendance similaire des groupements hydroxyles et méthylènes qui apparaissent dans la même zone de

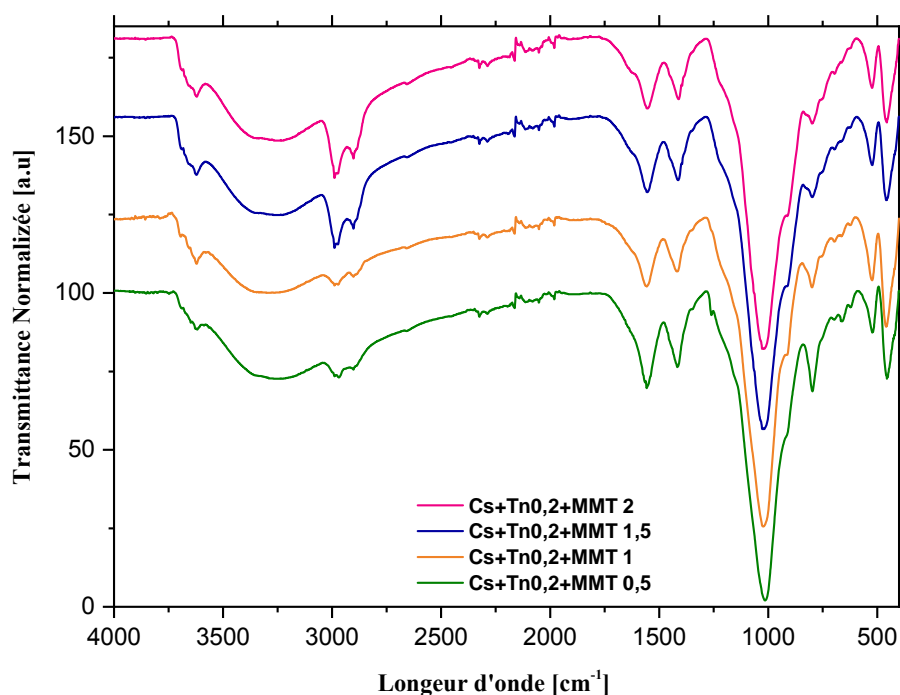
longueur d'onde. Cette bande apparait dans le spectre IRTF des films de Cs/Tn/MMT mais avec une intensité moins importante. En effet, cette bande est associée à la quantité totale des OH du chitosane et NH<sub>2</sub> du tannin. Elle peut être attribuée aux réactions de réticulations impliquées entre les groupements fonctionnels de ces biopolymères et les feuillettes de la MMT [14].

Entre 3000 et 2800 cm<sup>-1</sup>, il apparait une petite bande d'intensité légère associée aux vibrations d'élongations des groupements CH<sub>2</sub> du chitosane et du tannin [15].

Entre 1650 et 1400 cm<sup>-1</sup>, il existe deux signaux qui sont détectés vers 1544 et 1419 cm<sup>-1</sup> dans le spectre IRTF du chitosane et des films de Cs/Tn/MMT. Ces signaux correspondent aux vibration N-H et O-H des groupements amines et hydroxyles du chitosane. Par conséquent, nous pouvons confirmer l'existence du chitosane dans la structure des films. Cette résultat est en bon accord avec l'étude de Choi et al en 2018 [16]. Le spectre de tannin présente aussi deux pics d'intensité moyenne vers 1610 et 1450 cm<sup>-1</sup>. Ces pics sont attribués aux vibrations d'élongation des groupements aromatiques.

Entre 1300 et 900 cm<sup>-1</sup>, il apparait des bandes caractéristiques vers 1015 et 1012 cm<sup>-1</sup> de chitosane et tannin respectivement. Les signaux trouvés sont liés à l'étirement C-O-C du noyau hétérocyclique et des noyaux typiques des flavonoïdes [17]. Nous constatons aussi dans cette zone, l'apparition d'une bande d'intensité intéressante vers 1033 cm<sup>-1</sup> qui est reliée à la vibration Si-O-Si de la structure de la MMT [18]. Cette bande subit un léger décalage dans le spectre des films. Il a été rapporté par Daniela Enescu et al. 2018 que le décalage de la vibration d'étirement du SiO<sub>2</sub> de 1035 cm<sup>-1</sup> vers 1015 cm<sup>-1</sup> peut être le résultat de l'interaction de la bande d'hydrogène entre la structure du chitosane et les couches de montmorillonite [19].

Dans la zone des longueurs d'onde inférieure à 900 cm<sup>-1</sup>, le spectre de la MMT présente deux autres pics de faibles intensités vers 520 et 460 cm<sup>-1</sup>. Ces pics sont attribués respectivement aux liaisons Si-O-Al et à la déformation des liaisons Si-O-Si [18]. Ces pics apparaissent aussi dans tous les spectres (Figure 27) des films à base de Cs/Tn/MMT<sub>(0.5 à 2%)</sub> [20]. Cependant, ces signaux se considèrent comme une empreinte digitale de la MMT ce qui confirme sa bonne intercalation dans la matrice polymère organique Cs-Tn.



**Figure 27: Spectre IRTF des films**

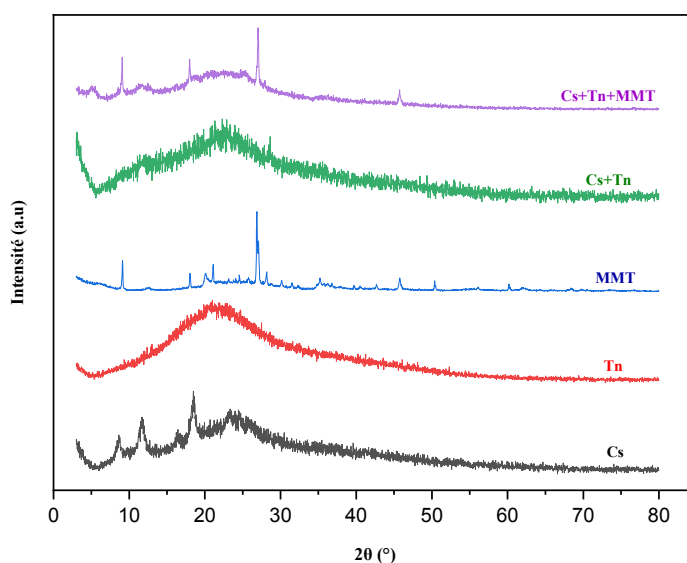
Enfin, on remarque que la variation de la quantité de la MMT augmente l'intensité des signaux du 3600, 2900 et 2800  $\text{cm}^{-1}$  d'une part, et réduit d'autre part l'intensité des signaux typiques de Cs à 1560 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

En effet, l'utilisation conjointe de chitosane, de tannin et d'argile présente une amélioration attendue pour une bonne compatibilité entre eux pour la formation des films.

#### **III.2.4. Analyse de la diffraction des rayons X des films :**

La technique de la diffraction des rayons X donne une idée supplémentaire sur l'interaction de différents composants des films. Les diffractogrammes de chitosane, tannin et montmorillonite ainsi que les différentes formulations des films sont représentés dans les figures 28 et 29.

Le diffractogramme de chitosane présente trois signaux aigus à  $2\theta = 8,61^\circ$  ;  $11,69^\circ$  et  $18,48^\circ$  correspondant à sa propre phase cristalline [21]. Ce biopolymère présente aussi un large pic autour de  $2\theta = 23,35^\circ$  qui correspond à sa nature amorphe [22]. On constate que ce large pic diminue dans le diffractogramme des films à base de Cs/Tn/MMT ce qui indique que le chitosane agit sur la formation d'un état amorphe dans la structure des films. Ces résultats sont en bon accord avec des études précédentes [23].



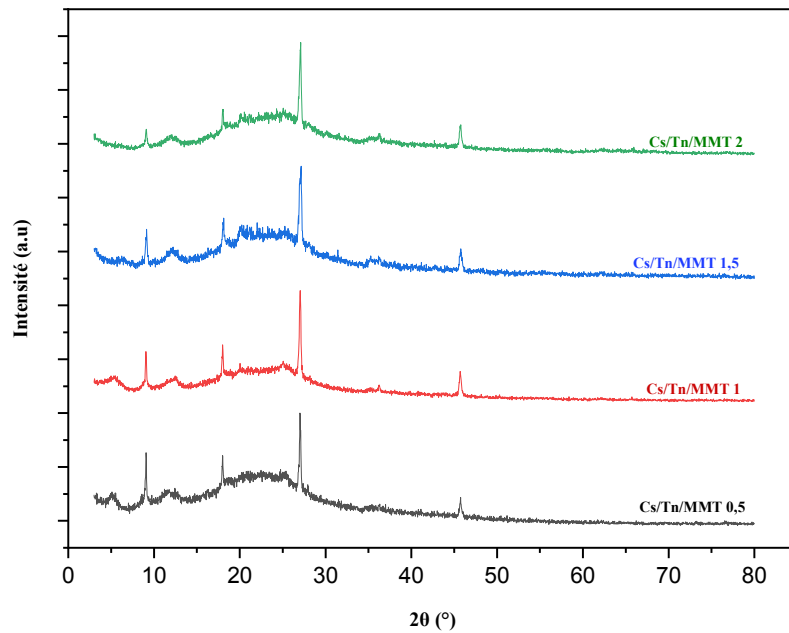
**Figure 28: Analyse de la diffraction des rayons X des adsorbants naturels**

Etant donnée que le tannin est un biopolymère amorphe, il présente alors un large pic vers  $2\theta=21,54^\circ$  [24]. Dans les films Cs/Tn, la structure amorphe de tannin persiste mais avec une intensité moins importante et un décalage vers  $22,81^\circ$ . Ce diffractogramme a montré une structure amorphe prédominante, où les signaux typiques de la partie cristalline du chitosane ( $2\theta= 8,61^\circ$  et  $11,69^\circ$ ) semblent atténués.

Comme il a été montré dans le chapitre II, la montmorillonite présente une structure cristalline caractérisée par les pics de diffraction qui se présentent vers  $9,09^\circ$ ;  $17,88^\circ$ ;  $27^\circ$  et à  $45^\circ$ . La cristallinité de la montmorillonite augmente le caractère cristallin des films de Cs/Tn puisque ces propres pics persistent. En effet, les cations compensateurs de la montmorillonite peuvent gêner la coordination du tannin ce qui diminue le caractère amorphe des films [25].

Les pics caractéristiques de la phase cristalline du chitosane apparaissent aussi dans le diffractogramme des films avec intensité plus importante surtout vers  $9$  et  $18^\circ$ . On peut déduire alors que la combinaison entre le Cs et la MMT augmente l'intensité de ces pics par rapport à chacun seul. L'intensité de ces pics diminuent d'une manière significative par l'ajout de la quantité de la montmorillonite (figure 29).

Regardons l'influence de la concentration de la MMT sur la nature cristalline des films, nous pouvons constater :



**Figure 29: Analyse de la diffraction des rayons X des films**

- Une bonne interaction a été détectée à une faible concentration de MMT (0,5%). Elle indique la bonne exfoliation de ces feuilles pour former les films.
- Une diminution de l'intensité de pic dans le plan (001) a été détectée avec un décalage vers  $7,8^\circ$  pour les films de Cs/Tn/MMT (du 0,5 à 2%). Cependant, ces résultats indiquent la diminution de l'interaction des feuillets ce qui entraîne par la suite une formation d'agrégat visible dans l'aspect finale des films [20].

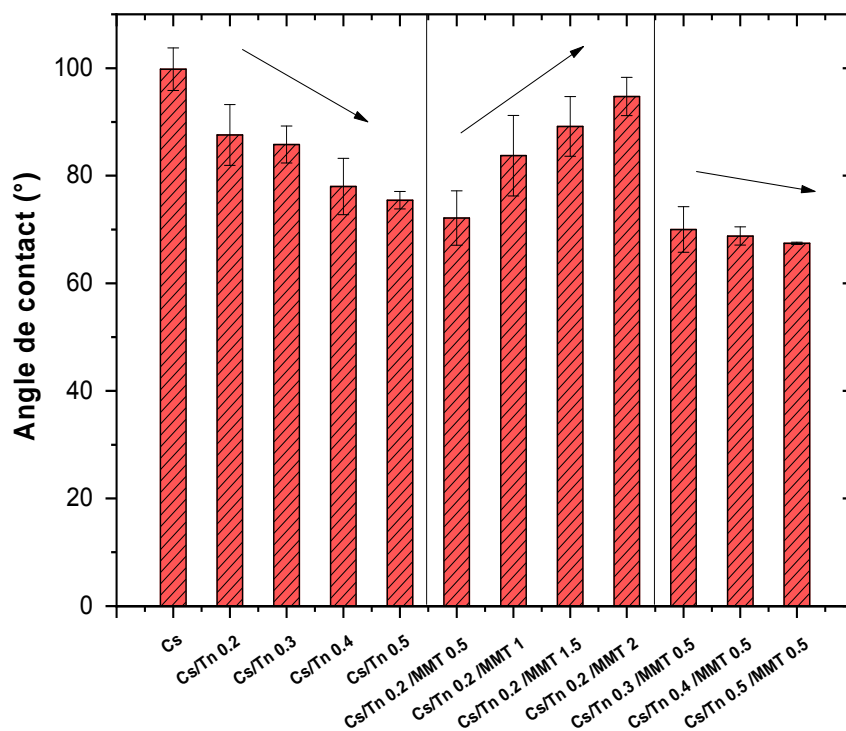
Les propriétés mécaniques de ces films ont été aussi étudiées par l'analyse de l'angle de contact afin de mieux comprendre leurs comportements lorsqu'ils se mettent en contact avec l'eau ou bien avec les solutions aqueuses.

### III.2.5. Analyse de l'angle de contact :

L'angle de contact mesure la capacité d'un liquide à mouiller la surface d'un solide lorsqu'ils se mettent en contact [26]. La mesure de l'angle de contact se fait à travers la tangente créée par la goutte du liquide avec la surface d'appui du solide [27]. Ce processus donne une idée sur le caractère hydrophobe (repousse l'eau) et le caractère hydrophile (attire l'eau) de matériau à analyser. Ces caractères diffèrent selon la nature du milieu tel que l'homogénéité, la structure et les réactions de surface du solide [28]. L'angle de contact (CA) a été réalisé avec un système Dataphysics OCA 20. La valeur moyenne de cinq mesures par échantillon a été calculée et représentée sur les histogrammes suivants.



La figure 30 présente trois zones différentes :



**Figure 30: Analyse de l'angle de contact des différents films**

L'angle de contact des films de Cs et des films de Cs/Tn (du 0,2 au 0,5%) est présenté dans la première zone. On peut constater que dans cette zone l'angle de contact diminue considérablement pour les films du Cs vers celle du Cs/Tn 0.5 % (de  $99,80 \pm 3,95^\circ$  vers  $75,45 \pm 1,63^\circ$ ). Cette diminution est traduite par l'augmentation de la mouillabilité de ces films ce qui signifie une augmentation de l'hydrophilicité. Cependant, l'introduction et l'augmentation de la concentration du tannin augmente le caractère hydrophile des films du Cs et ceci grâce à la présence des groupements polyphénoliques polaires qui existent dans la structure de ce biopolymère. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de recherche précédentes [29]. En effet, il est connue que les films de chitosane ont un caractère hydrophile naturel ( $99,80^\circ$ ). La réduction de l'angle de contact est expliqué par l'exposition des site hydrophiles du tannin à la surface hydrophobe de chitosane [11] ce qui augmente hydrophilicité du milieu.

La deuxième zone comporte les histogrammes spécifiques de la variation de l'angle de contact des films de Cs/Tn/MMT (du 0.5 à 2%). Nous pouvons constater que l'angle de contact augmente avec l'augmentation de la concentration de MMT pour ces films. Cette augmentation

(du  $72,13 \pm 5,05^\circ$  à  $94,73 \pm 3,56^\circ$  pour Cs/Tn0.2/MMT0.5 et Cs/Tn0.2/MMT2 respectivement) est traduite par la réduction de la mouillabilité par conséquent l'augmentation du caractère hydrophobe. Selon la bibliographie, le contact entre la MMT (moins hydrophile que le chitosane) et la surface de chitosane réduit ces groupements polaires (OH et NH<sub>2</sub>). Il est noté aussi que la forte concentration peut provoquer la formation des agglomérats de MMT [30]. Ces résultats sont en bon accord avec l'analyse infrarouge des films ce qui explique la réduction de l'intensité de la bande caractéristique des groupements OH en présence de la MMT.

La troisième partie présente la variation de la quantité du tannin en présence des films de concentration fixe de chitosane (0,5%) et montmorillonite (0,5%). Les résultats montrent une diminution légère de degré de contact en allant de Cs/Tn 0.2/MMT 0.5 vers Cs/Tn 0.5/MMT 0.5. En effet, la quantité de tannin augmente le caractère hydrophile des films même en présence de montmorillonite.

La valeur de l'angle de contact la plus petite est associée au film Cs/Tn0.5/MMT0.5. Ce film qui a la plus quantité de tannin et la moindre quantité de la MMT se considère alors le plus hydrophile de toute la série de préparation.

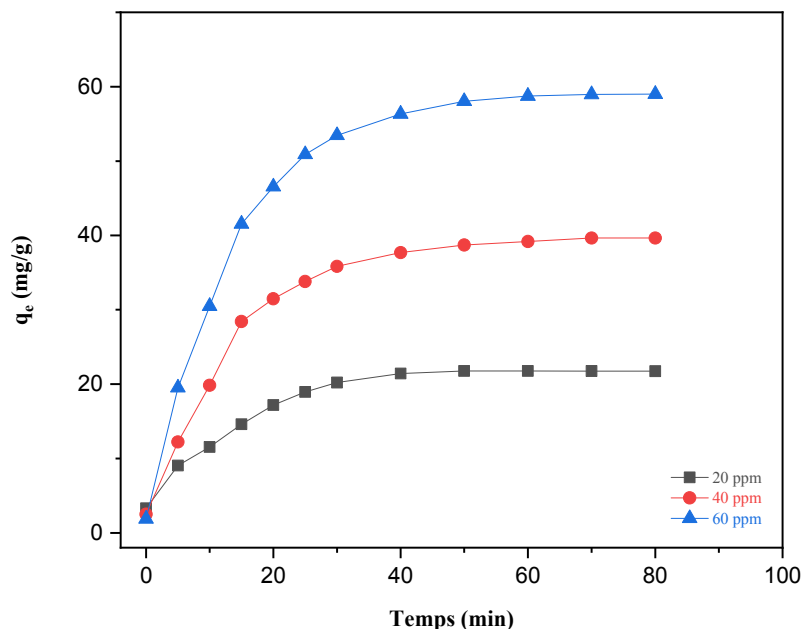
### **III.3. Etude de la cinétique d'adsorption de méthyl orange (MO) :**

Dans la partie suivante, les différents films élaborés vont être testés en tant qu'adsorbants pour la rétention d'un modèle de polluant organique qui est le méthyl orange. Nous allons présenter d'abord le mode opératoire du ce test d'adsorption. Ensuite, nous allons étudier la cinétique d'adsorption de ce colorant tels que l'évaluation de la variation de la concentration, du pH et de la température. Nous allons présenter enfin les modèles et les isothermes d'adsorption de ce colorant par la surface de ces films.

#### **III.3.1. Variation de la concentration de MO :**

Les expériences d'adsorption du MO par les films de Cs/Tn/MMT ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Trois concentrations ont été préparés à partir d'une solution mère de MO tels que 20, 40 et 60 mg/L. Les expériences d'adsorption ont été menées en ajoutant 0.1 g des films sèches sous une agitation continue à 100 rpm/min pendant 80 min à 25°C et à pH 7. Chaque 5 min et jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, ces solutions ont été dosées par spectrophotométrie UV-Visible de type Jasco-V-630 à la valeur de 500 nm considérée comme la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ ) de MO. Les valeurs d'absorbances trouvées nous permettent de calculer la concentration de ce colorant dans un intervalle de temps bien

déterminé. Cependant, la figure 31 présente la capacité d'adsorption d'Orange de méthyle à différentes concentrations par un film de référence Cs/Tn 0.2/MMT 0.5 .



**Figure 31: Etude de la variation de la concentration de MO**

Les résultats montrent que l'adsorption de MO par ce type de films est relativement rapide. La capacité d'adsorption augmente progressivement jusqu'à 30 min. La bonne insertion et intercalation de chitosane, tannin et montmorillonite entre eux présente un facteur très important pour l'adsorption de ce colorant. Il a été montré à partir de l'analyse structurale, présentée dans la partie précédente, que ces films sont riches par des groupements hydroxyles et amines, des cavités et des feuilletts. Ces groupements augmentent le nombre des sites actifs responsables de l'adsorption de ce colorant. Les molécules de MO s'accélèrent pour diffuser vers ces sites afin d'être retenu pendant une durée de 30 min [31]. Après avoir atteint l'équilibre, les sites actifs des films sont totalement occupés par les molécules de ce colorant. C'est pour cela, on peut constater qu'après 30 min, la quantité adsorbée devient constante pour tous les concentrations (palier).

Nous pouvons constater aussi que la variation de la concentration de MO a une influence significative sur la capacité d'adsorption. Les résultats montrent aussi que la capacité de rétention de ce colorant augmente d'une manière significative de 18,94 mg/g vers 55,32 mg/g pour une concentration de 20 à 60 mg/L respectivement. Cependant, il a été reporté récemment

que l'augmentation de la concentration de méthyle orange tend à augmenter le transfert de masse de ce colorant vers les sites actifs des adsorbants [32]. En effet, la plus haute concentration augmentent la force motrice du gradient de concentration ce qui agit positivement sur la capacité de rétention de ce polluant [33].

La figure illustre l'aspect des films et de la solution de méthyl orange avant et après l'adsorption de ce polluant.



**Figure 32: Image digitale des films avant et après adsorption de MO**

Après avoir atteint l'équilibre d'adsorption, les films immergés dans la solution de MO se colorent en orangé (coloration spécifique de ce colorant). La solution de MO a la tendance de se décolorer après le contact avec ces films (de l'orange au jaune). Cette décoloration est peut-être dû à la présence de groupements chélatants dans la structure du chitosane puisqu'ils ont un pouvoir de capter les groupements chromophores responsables de la coloration de MO [34].

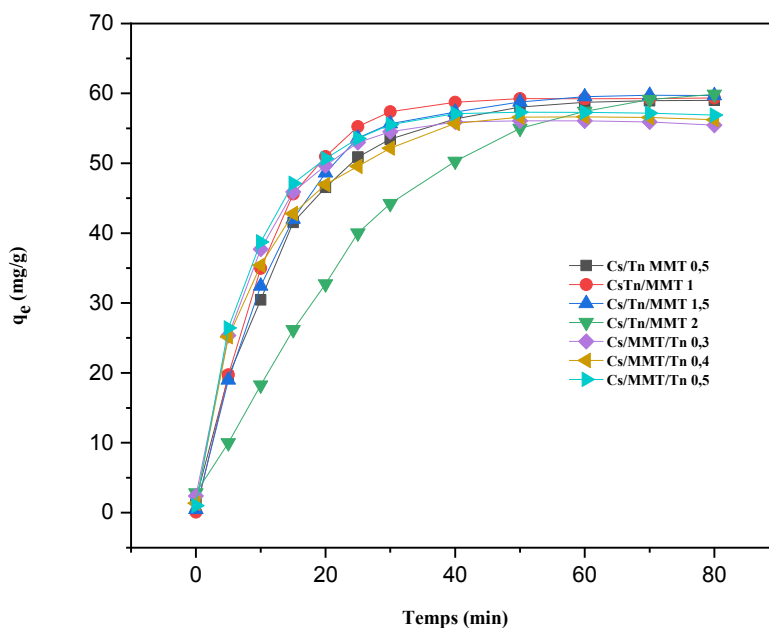
On remarque aussi que les films se gonflent, ils deviennent plus fragiles et de volume plus important lorsqu'ils sont imbibés de cette solution. Le séchage de ces films permet d'avoir une structure plus rigide et de taille plus développée. Cet aspect rend les films difficiles de les réutiliser en tant qu'adsorbant (Figure 33).



**Figure 33: Image digital des films après adsorption de MO**

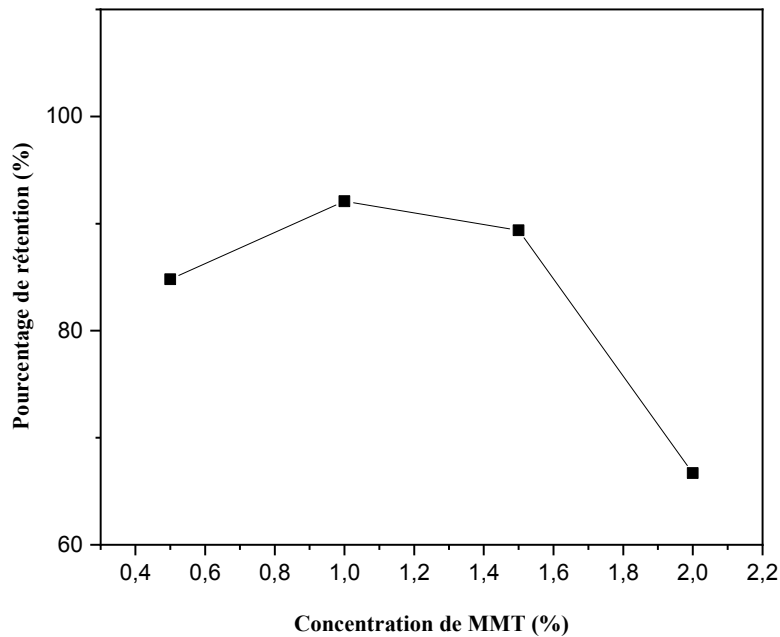
### III.3.2. Variation de la dose d'adsorbants :

La composition du milieu est un facteur très important qui peut agir sur le pouvoir adsorbant des polluants. Nous avons testé alors toutes les formulations des films préparées dans la partie II.1 pour la rétention de ce polluant organique (pour la gamme des films à base de Cs/Tn/MMT (de 0.5 à 2%) et les films de Cs/MMT/ Tn (de 0.2 à 0.5%). En effet, les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires (température ambiante, pH neutre et même vitesse d'agitation) avec la plus haute concentration de MO (60 mg/L). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :



**Figure 34: Variation de la dose de Tn et MMT pour l'adsorption de MO**

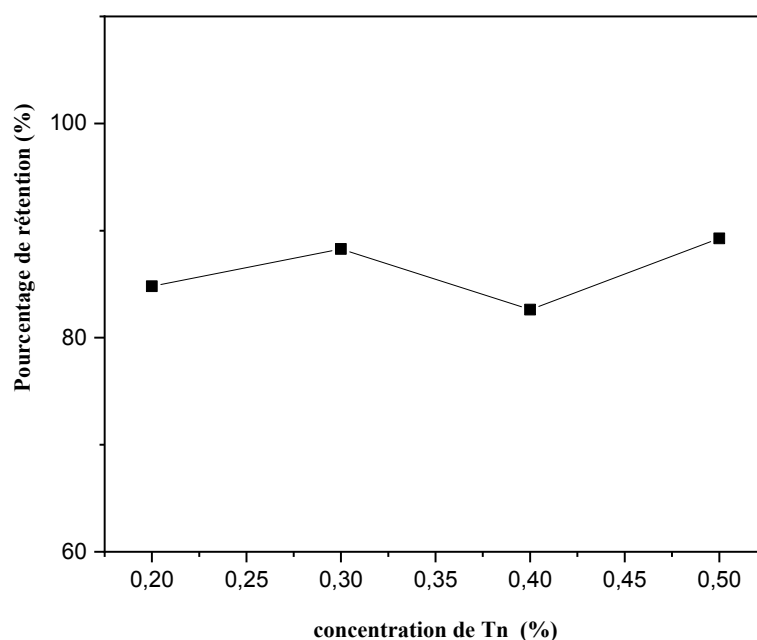
Les résultats montrent que tous les films ont la même tendance pour l'adsorption de ce colorant. La capacité d'adsorption augmente considérablement jusqu'à elle atteint l'équilibre au bout de 30 min et après elle reste constante. Les pourcentages de rétention de MO par les films de différentes proportions de montmorillonite Cs/Tn/MMT (de 0.5 à 2%) sont représentés dans la figure suivante :



**Figure 35: Variation de la concentration de MMT**

On peut constater que le pourcentage de rétention de méthyle orange augmente de 84,80 vers 92,08% lorsque la concentration de la montmorillonite augmente de 0,5 à 1%. Au-delà de cette concentration, la capacité d'adsorption diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne 66,7 % pour Cs/Tn/MMT 2. Ces résultats peuvent être expliqués par l'existence des charges négatives à la surface de la MMT à des concentrations élevées de ce colorant [35]. On peut aussi déduire que le caractère hydrophobe et l'opacité de la MMT à forte concentration baissent d'une manière significative le pourcentage de rétention de ce colorant. Selon d'autres études bibliographiques, ce résultat est expliqué par la non dissolution de la MMT à des concentrations élevées. Ce phénomène conduit alors à créer des réactions de saturation dans les sites d'adsorption ce qui a pour conséquence l'apparition des agrégats à la surface des films [36].

La variation du pourcentage de la rétention du MO par les films à base de Cs/MMT et différentes proportions de tannin tels que 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5 % est représentée dans la figure suivante.



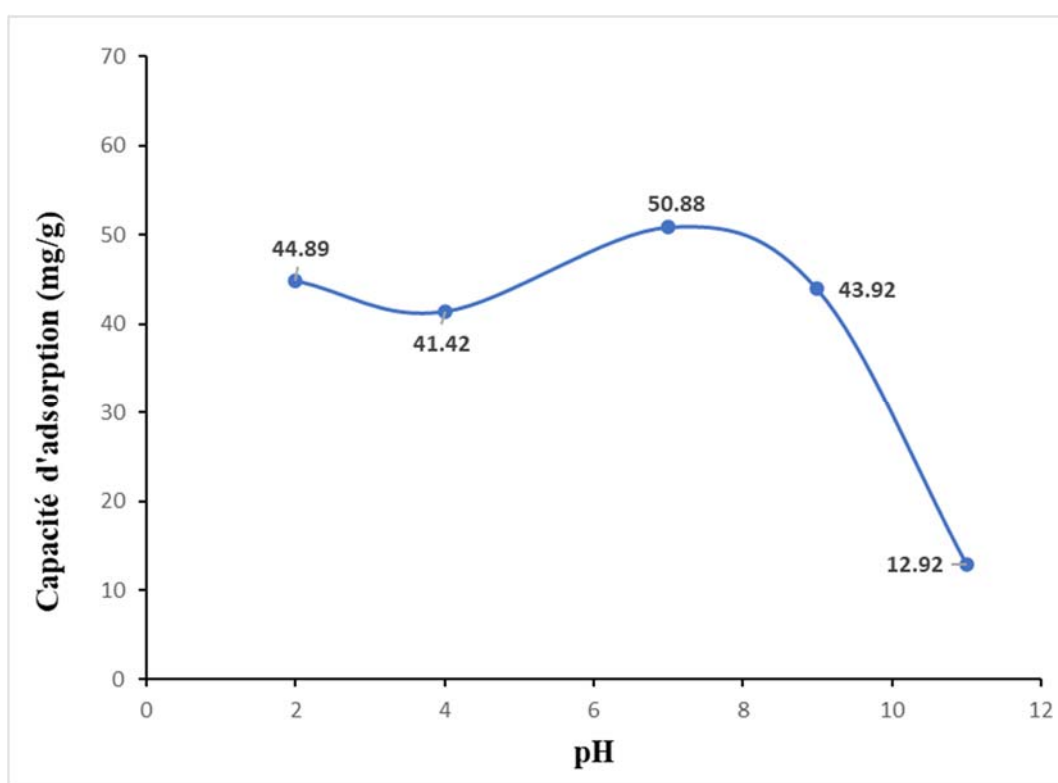
**Figure 36: Variation de la concentration de tannin**

D'après cette figure, on observe que la rétention de MO par des films de Cs/MMT/Tn (0.2-0,5%) n'est pas significative. Le pourcentage de rétention augmente légèrement de 84,80 % vers 88,278 % pour les films à base de 0,2% et 0,3% tannin respectivement [37]. Au-delà de 0,3%, le pourcentage de rétention diminue jusqu'à la concentration de 0,4% puis il s'améliore encore une fois pour atteindre 89,269% pour les Cs/MMT/Tn 0,5%. Cette variation et cette instabilité peuvent être attribuées à la saturation des films par une concentration de tannin supérieure à 0,3%. La variation de Tn n'a pas montrée une influence suffisante pour la rétention de MO.

Nous pouvons conclure alors que les adsorbants les plus performants via la rétention de méthyle orange sont le Cs/Tn0.2/MMT1 suivie par le CS/Tn0.2/MMT1.5 et finalement le Cs/Tn 0.2/MMT 0.5. Nous allons étudier par la suite la variation du pH du milieu et la température seulement pour les films de Cs/Tn0.2/MMT0.5 (adsorbant référence).

### III.3.3. Variation du pH du milieu :

La variation du pH est étudiée afin d'évaluer le processus d'adsorption de MO par les films dans les milieux acides et basiques. Nous avons réalisé alors plusieurs essais d'adsorption en variant le pH du milieu du 2 vers 11. L'ajustement de pH basique se fait à travers une solution de d'hydroxyde de sodium à 0,1 N et celle de pH acide par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 N. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires telles qu'une température ambiante (25°C), une vitesse d'agitation constante (100 rpm), une concentration de MO constante (60 mg/L) et avec le même films (film de référence). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :



*Figure 37: Effet de la variation du pH*

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption diminue légèrement du 44,89 m/g à pH égale 2 vers 41,42 mg/g à pH égale à 4. La rétention de ce colorant est faible en milieu acide par rapport à celle en milieu neutre. Etant donné qu'en milieu acide les molécules de méthyle orange seront protonés par les  $H^+$  provenant d'acide chlorhydrique. Cette protonation a pour conséquence de changer la coloration de cette solution en rouge vif comme la montre la figure 38. Nous avons démontré aussi au début de ce chapitre que la surface des films est protonée par



la réaction d'acide acétique sur le chitosane. Des réactions de répulsions électrostatiques peuvent alors se former entre la charge positive du colorant et la charge positive des films ce qui réduit par conséquence la capacité d'adsorption [38].

Ensuite, à pH égale à 7, la capacité d'adsorption augmente légèrement jusqu'elle atteint 50.881 mg/g. A cette valeur du pH, le méthyle orange est naturellement déprotoné par la présence des groupements sulfonates  $\text{NaSO}_3^-$  (caractère anionique de ce colorant) [39]. Cette fonction acide permet aux molécules de MO de s'attirer vers les sites actifs des films qui sont chargés positivement. Nous pouvons déduire alors que les meilleures conditions d'élimination de ce polluant s'effectuent en milieu neutre avec une valeur optimale égale à 84,802%.

En milieu basique (pH entre 7 et 11), le méthyle orange change de couleur en jaune orangé (voir la photo) et ceci grâce à la présence des groupements  $\text{OH}^-$  provenant de l'hydroxyde de sodium.

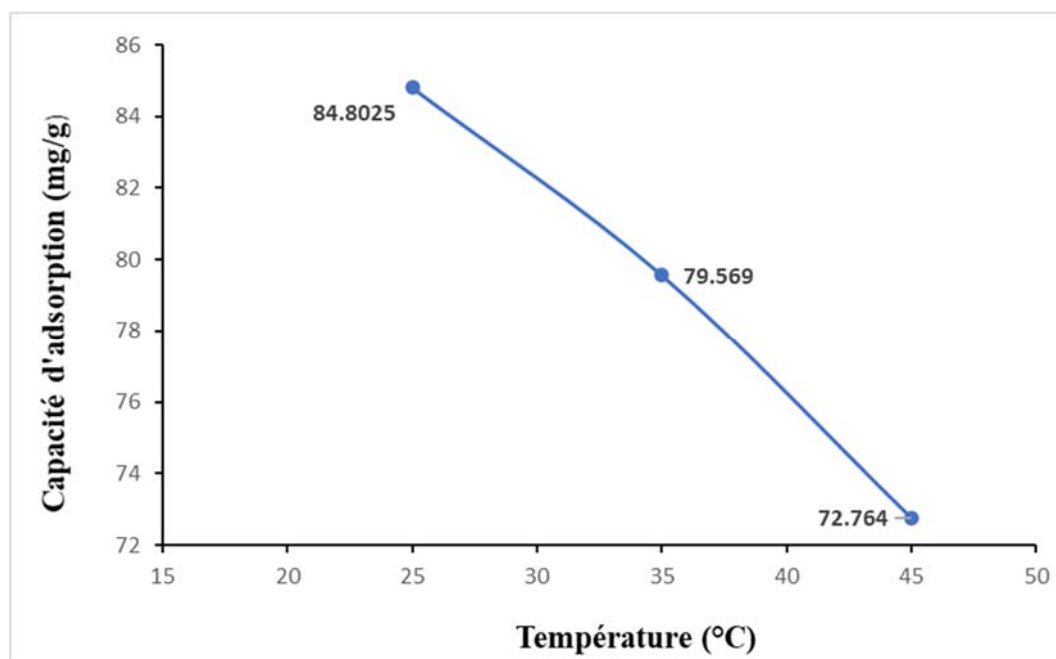


**Figure 38: Image digitale de la Variation du pH de milieu**

Cependant, dans des conditions alcalines, les groupements  $\text{OH}^-$  entrent en compétition pour se fixer sur les sites actifs des adsorbants chargés positivement. Une diminution de l'interaction adsorbant-adsorbat se présente par la suite qui a pour conséquence la diminution de l'efficacité de rétention. Pour cette raison, l'augmentation du pH de 7 à 11 conduits à une réduction de la capacité d'adsorption de 50,881 vers 12,928 mg/g.

### III.3.4. Etude de la variation de la température :

La variation de la température est un paramètre utilisé afin de prédire l'évolution du processus d'adsorption de méthyle orange. L'expérience consiste à mélanger le film (Cs/Tn0.2/MMT0.5) à 60 mg/L de MO sous agitation continue pendant 80 min, à un pH neutre et à des températures respectives 25, 35 et 45°C. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 39.



*Figure 39: Variation de la température*

On remarque que si la température augmente de 25 à 45 °C, la capacité d'adsorption de MO par ce type de film diminue considérablement du 84,80 mg/g jusqu'à elle atteint 72,76 mg/g. Ces résultats montrent que le chauffage de cette solution baisse la rétention de ce polluant indiquant par la suite que le processus d'adsorption est exothermique.

Une étude thermodynamique a été étudiée afin de vérifier les résultats précédents. Les valeurs de l'énergie libre standard  $\Delta G^\circ$ , de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et de l'entropie  $\Delta S^\circ$  sont représentées dans le tableau 8 suivant :

**Tableau 8: Paramètres thermodynamiques**

	Temperature (K)	$\Delta H^0$	$\Delta S^0$ (KJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$
	298			-2,672
<i>Cs/Tn0.2/MMT0.5</i>	308	-13,277	-0,37	-1,696
	318			-1,320

On remarque que l'enthalpie standard présente une valeur négative (-13,277 KJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). On peut déduire alors que l'adsorption de MO sur ce type de film est purement exothermique.

La valeur négative de l'entropie  $\Delta S^0$  présentée dans le tableau indique que le processus d'adsorption est désordonné. Ce désordre est expliqué par la perte de degré de liberté des espèces adsorbés sur les sites actifs de l'adsorbant.

On observe aussi une augmentation de l'énergie libre de -2,672 vers -1,320 (KJ mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) pour les températures du 25, à 45°C respectivement. Ces valeurs indiquent que la rétention de méthyle orange par Cs/Tn0.2/MMT0.5 est spontanée thermodynamiquement. Les valeurs de l'énergie libre sont inférieures à 50 kJ/mol ce qui indique que la rétention de MO par ce film est de nature physique.

### III.3.5. Etude cinétique de pseudo et second ordre de l'adsorption de MO

#### par les films :

Deux modèles sont impliqués dans l'étude de la cinétique d'adsorption de méthyle orange tels que le modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo second ordre. Le traçage des droites de régression nous a permis de calculer les capacités d'adsorption, les constantes et les coefficients de corrélation pour chaque modèle. Ces représentations sont effectuées pour toute la série des films préparés et dans les mêmes conditions opératoires. Le tableau 9 suivant présente les paramètres spécifiques du modèle de pseudo-premier ordre.

**Tableau 9: Paramètres de la cinétique de pseudo premier ordre des films**

<i>Films</i>	<i>Pseudo premier ordre</i>			
	$Q_{e \text{ exp}}$	$Q_{e \text{ cal}}$	$k_1$	$R^2$
<i>Cs/Tn 0.2/ MMT 0.5</i>	50,881	16,22	0,048	0,65
<i>Cs/Tn 0.2/ MMT 1</i>	55,25	17,17	0,049	0,648
<i>Cs/Tn 0.2/ MMT 1.5</i>	53,62	18,1	0,05	0,655
<i>Cs/Tn 0.2/ MMT 2</i>	40,02	17,56	0,048	0,666
<i>Cs/Tn 0.3/ MMT 0.5</i>	52,96	13,82	0,045	0,634
<i>Cs/Tn 0.4/ MMT 0.5</i>	4957	12,61	0,044	0,623
<i>Cs/Tn 0.5/ MMT 0.5</i>	53,56	13,36	0,045	0,625

On remarque que la capacité d'adsorption calculée est très inférieure à la capacité d'adsorption expérimentale. Le coefficient de corrélation  $R^2$  des droites de régression  $\text{Log}(Q_e - Q_t) = f(t)$  est très loin de l'unité pour tous les films ( $< 0,999$ ). Ces deux constatations permettent de conclure que l'adsorption de méthyle orange par les films de Cs/Tn/MMT n'obéit pas au modèle cinétique de pseudo premier ordre.

Les paramètres spécifiques du modèle de pseudo second ordre sont représentés dans le tableau 10 suivant :

**Tableau 10: Paramètres de la cinétique de pseudo second ordre des films**

<i>Films</i>	<i>Pseudo second ordre</i>			
	$Q_{e \text{ exp}}$	$Q_{e \text{ cal}}$	$k_2 (10^{-3})$	$R^2$
<i>Cs/Tn 0.2/MMT 0.5</i>	50,881	64,93	2,1	0,9875
<i>Cs/Tn 0.2/MMT 1</i>	55,25	64,51	2,8	0,989
<i>Cs/Tn 0.2/MMT 1.5</i>	53,62	65,78	2,2	0,9872
<i>Cs/Tn 0.2/MMT 2</i>	40,02	78,125	0,5	0,9025
<i>Cs/Tn 0.3/MMT 0.5</i>	52,96	58,82	4,9	0,9956
<i>Cs/Tn 0.4/MMT 0.5</i>	49,57	60,24	3,4	0,9945
<i>Cs/Tn 0.5/MMT 0.5</i>	53,56	60,24	4,8	0,996

Nous pouvons constater que les quantités calculées (58,82 mg/g) sont plus proches aux quantités expérimentales (52,96 mg/g) pour tous les films et surtout pour le Cs/Tn0.3/MMT0.5. De plus, les valeurs du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) caractéristiques des droites de régression  $t/Q_t = f(t)$  sont plus proches à l'unité pour tous les films et elles peuvent atteindre 0,996 pour les Cs/Tn0.5/MMT0.5. Nous pouvons déduire alors que la cinétique

d'adsorption de méthyle orange par les films de chitosane, tannin et montmorillonite est plus appropriée et suit le modèle de pseudo second ordre dans les mêmes conditions opératoires. Ces films préparés présentent alors une bonne affinité pour la rétention de ce colorant.

Ces résultats sont approuvés par la bibliographie indiquant que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est plus approprié pour décrire le processus d'adsorption de MO sur A-MnO<sub>2</sub> [31].

### III.3.6. Isothermes d'adsorption :

L'étude des isothermes d'adsorption est très essentielle afin de décrire l'équilibre dynamique qui peut exister entre les adsorbats en milieux aqueux et la surface solide des adsorbants [40]. Le but essentiel de cette étude est de bien spécifier les différents types d'adsorption telles que l'adsorption physique ou chimique, l'adsorption en monocouche ou en multicouche et l'adsorption sur surface homogène ou hétérogène.

Pour cela, nous avons étudié dans cette partie l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubunin-Radushhewich. Les résultats sont traités à partir du traçage des droites spécifiques pour chaque isotherme. Le tableau 11 suivant présente les coefficients de corrélations, les constantes, l'énergie libre et la capacité d'adsorption de méthyle orange à partir du film de référence (Cs/T 0.2/MMT0.5).

**Tableau 11: Paramètres des isothermes d'adsorption des films**

	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>K<sub>(cst)</sub></b>	<b>Q<sub>0</sub> (KJ/mol)</b>	<b>Q<sub>m</sub> (mg/g)</b>
<i>Langmuir</i>	0,9429	0,537	-	5,88
<i>Freundlich</i>	0,936	18,0634	5,932	-
<i>Temkin</i>	0,8519	192,9	0,0128	-
<i>Dubunin-Radushhewich</i>	0,8475	310	1,2	42,879

La comparaison entre les coefficients de régressions R<sup>2</sup> montre qu'ils sont proches seulement de l'unité pour les isothermes de Langmuir et Freundlich avec une valeur de 0,9429 et 0,936 respectivement. Les valeurs de ce coefficient sont moins importantes avec les isothermes de Temkin et Dubunin (0,8519 et 0,8475). On peut déduire alors que le modèle d'adsorption de MO ne s'oppose pas une décroissance linéaire de la chaleur et que la surface d'adsorbant utilisée n'est pas microporeuse.

L'isotherme de Langmuir et Freundlich décrivent mieux l'adsorption du MO sur ce type de film. Le facteur d'intensité 1/n calculé à partir du traçage de Ln Q<sub>e</sub> = f(Ln C<sub>e</sub>) est inférieur à 1 (0,418). Cette valeur indique que la rétention de Méthyl orange est favorable avec ce type d'adsorbant

et qu'il y a une liaison forte entre adsorbat-adsorbant. Il a été montré dans des travaux précédentes que selon cette valeur l'adsorption de méthyle orange par des films de carbone et cellulose est favorable [41].

Nous pouvons constater aussi d'une part que le coefficient de régression est plus grand avec le modèle de Langmuir qu'avec le modèle de Freundlich [42]. D'autre part, la capacité d'adsorption calculée (52,88 mg/g) à partir du traçage de la modélisation de  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  est très proche de celle trouvée expérimentalement (50,88 mg/g). Cette constatation prouve que l'isotherme de Langmuir est le plus approprié pour ce type d'adsorption. La rétention de MO se fait alors sur une surface parfaitement homogène, en monocouche et avec une distribution homogène sur les sites actifs qui existent à la surface des films [43].

Afin de confirmer les résultats trouvés dans la partie III.3.4, l'isotherme de Freundlich, Temkin et Dubunin permettent de calculer l'énergie libre de ce type d'adsorption. Les résultats présentés dans ce tableau indiquent que la valeur  $Q_0$  est inférieure à 50 KJ/mol pour l'isotherme de Freundlich, cela signifie que l'adsorption de MO par Cs/Tn0.2/MMT0.5 est purement physique. Selon l'isotherme de Temkin et Dubunin, la valeur d'énergie libre est très inférieure à 8 KJ/mol. On peut déduire alors la prédominance de la physisorption [44].

La rétention de méthyle orange est plus appropriée avec le modèle de Langmuir. C'est une adsorption physique favorable et qui se réalise sur une surface parfaitement homogène.

#### **III.4. Conclusion :**

Nous avons réussi à produire des nouveaux matériaux hybride à base de chitosane, tannin et montmorillonite sous forme des films.

L'analyse des propriétés mécaniques et physico-chimiques montrent une bonne incorporation du chitosane et du tannin dans les feuillets de la montmorillonite :

- ✓ L'analyse de l'angle de contact montre que l'augmentation de la quantité de tannin favorise l'augmentation du caractère hydrophile. Par contre l'augmentation de la quantité de la montmorillonite augmente le caractère hydrophobe des films.
- ✓ Les résultats montrent aussi que la montmorillonite et le tannin diminuent la transparence des films de chitosane.

Le test de l'adsorption du méthyle orange prouve que les films se considèrent comme des excellents adsorbants. L'équilibre du processus d'adsorption de ce colorant se fait aux boues de 30 min.

La capacité d'adsorption augmente avec la plus haute valeur de la concentration de MO, à un pH neutre et à une température ambiante.

La quantité de la montmorillonite agit aussi sur le rendement d'adsorption. Si la concentration dépasse 1,5 %, il se forme des agrégats qui ont pour rôle de saturer les sites d'adsorption et par la suite de diminuer le rendement de la rétention de ce colorant.

La quantité de tannin n'agit pas sur le phénomène d'adsorption de MO par ces types des films.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre s'est révélé le plus adapté pour la modélisation de la cinétique de l'adsorption.

L'adsorption est favorable et ne s'oppose pas une décroissance linéaire de la chaleur.

L'étude thermodynamique montre que le processus de la rétention est exothermique et spontané.

L'analyse des isothermes d'adsorption montre que la surface est homogène et en monocouche et que le processus de rétention est purement physique.

**Références bibliographiques :**

- [1] J. P. Zhang and A. Q. Wang, “Synergistic effects of Na<sup>+</sup>-montmorillonite and multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of chitosan film,” *Express Polym. Lett.*, vol. 3, no. 5, pp. 302–308, 2009, doi: 10.3144/expresspolymlett.2009.38.
- [2] M. Shahbazi, G. Rajabzadeh, and S. J. Ahmadi, “Characterization of nanocomposite film based on chitosan intercalated in clay platelets by electron beam irradiation,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 157, pp. 226–235, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.09.018.
- [3] A. L. Missio *et al.*, “Cellulose Nanocellulose + Tannin gel Tannin - Antioxidant capacity - Barrier properties - Chemical resistance,” *J. Clean. Prod.*, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.02.205.
- [4] L. Wang and A. Wang, “Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 3, pp. 979–985, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.145.
- [5] M. Sultan Z and S. N, “Analysis of Reflectance and Transmittance Characteristics of Optical Thin Film for Various Film Materials, Thicknesses and Substrates,” *J. Electr. Electron. Syst.*, vol. 04, no. 03, pp. 4–7, 2015, doi: 10.4172/2332-0796.1000160.
- [6] V. G. L. Souza *et al.*, “Physical and morphological characterization of chitosan/montmorillonite films incorporated with ginger essential oil,” *Coatings*, vol. 9, no. 11, pp. 1–20, 2019, doi: 10.3390/coatings9110700.
- [7] P. Li, J. A. Sirviö, A. Haapala, A. Khakalo, and H. Liimatainen, “Anti-oxidative and UV-absorbing biohybrid film of cellulose nanofibrils and tannin extract,” *Food Hydrocoll.*, vol. 92, no. February, pp. 208–217, 2019, doi: 10.1016/j.foodhyd.2019.02.002.
- [8] R. Cu, J. Yan, J. Cao, Y. Qin, M. Yuan, and L. Li, “Release properties of cinnamaldehyde loaded by montmorillonite in chitosan-based antibacterial food packaging,” *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 31, no. 11–28, 2020, doi: 10.1111/ijfs.14912.
- [9] B. C. Thompson, P. Schottland, G. Sonmez, and R. J. R, “No Title In situ colorimetric analysis of electrochromic polymer films and devices,” *Synth. Met.*, vol. 119, pp. 333–334, 2001, doi: 10.1016/S0379-6779(00)00863-8.



- [10] H. Wang and L. Wang, “Developing a bio-based packaging film from soya by-products incorporated with valonea tannin,” *J. Clean. Prod.*, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.12.064.
- [11] S. Rivero, M. A. García, and A. Pinotti, “Physical and Chemical Treatments on Chitosan Matrix to Modify Film Properties and Kinetics of Biodegradation,” *J. Mater. Phys. Chem.*, vol. 1, no. 3, pp. 51–57, 2013, doi: 10.12691/jmpc-1-3-5.
- [12] W. Zhang, Y. Ma, C. Wang, S. Li, M. Zhang, and F. Chu, “Preparation and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, no. 1, pp. 326–333, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.07.037.
- [13] T. Ward *et al.*, “Effects of heat treatment on chitosan nanocomposite film reinforced with nanocrystalline cellulose and tannic acid Effects of heat treatment on chitosan nanocomposite film reinforced with nanocrystalline cellulose and tannic acid,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 140, no. August 2018, pp. 202–208, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.12.068.
- [14] A. M. Shehap, R. A. Nasr, M. A. Mahfouz, and A. M. Ismail, “Preparation and characterizations of high doping chitosan/MMT nanocomposites films for removing iron from ground water,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104700, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104700.
- [15] L. Laysandra *et al.*, “Highly adsorptive chitosan / saponin-bentonite composite film for removal of methyl orange and Cr ( VI ),” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, pp. 5020–5037, 2019, doi: 10.1007/s11356-018-4035-2.
- [16] H. Choi and S. Yu, “Application of novel hybrid bioadsorbent , tannin / chitosan / sericite , for the removal of Pb ( II ) toxic ion from aqueous solution,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 3, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1007/s11814-018-0140-7.
- [17] M. Thébault, A. Pizzi, and S. Abdalla, “Isocyanate-Free Polyurethanes by Coreaction of Condensed Tannins with Aminated Tannins,” vol. 5, no. 1, pp. 21–29, 2017, doi: 10.7569/JRM.2016.634116.
- [18] X. Sun, Y. Hao, Y. Cao, and Q. Zeng, “International Journal of Biological Macromolecules Superadsorbent hydrogel based on lignin and montmorillonite for Cu (

- II) ions removal from aqueous solution,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 127, pp. 511–519, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.058.
- [19] D. Enescu, C. Gardrat, H. Cramail, C. Le Coz, G. Sèbe, and V. Coma, “Bio-inspired films based on chitosan, nanoclays and cellulose nanocrystals: structuring and properties improvement by using water-evaporation-induced self-assembly,” *Cellulose*, vol. 26, no. 4, pp. 2389–2401, 2019, doi: 10.1007/s10570-018-2211-7.
- [20] A. B. Reddy, B. Manjula, T. Jayaramudu, E. R. Sadiku, P. Anand Babu, and S. Periyar Selvam, “5-Fluorouracil Loaded Chitosan–PVA/Na+MMT Nanocomposite Films for Drug Release and Antimicrobial Activity,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 260–269, 2016, doi: 10.1007/s40820-016-0086-4.
- [21] M. Salari, M. Sowti Khiabani, R. Rezaei Mokarram, B. Ghanbarzadeh, and H. Samadi Kafil, “Development and evaluation of chitosan based active nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles,” *Food Hydrocoll.*, vol. 84, pp. 414–423, 2018, doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.05.037.
- [22] G. Hao *et al.*, “Physicochemical characteristics of chitosan from swimming crab (*Portunus trituberculatus*) shells prepared by subcritical water pretreatment,” *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-81318-0.
- [23] W. Lan, S. Wang, Z. Zhang, X. Liang, X. Liu, and J. Zhang, “Development of red apple pomace extract/chitosan-based films reinforced by TiO<sub>2</sub> nanoparticles as a multifunctional packaging material,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 168, no. January, pp. 105–115, 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.051.
- [24] C. Peña, K. de la Caba, A. Eceiza, R. Ruseckaite, and I. Mondragon, “Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 17, pp. 6836–6842, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.112.
- [25] Z. Wang, H. Kang, W. Zhang, S. Zhang, and J. Li, “Improvement of interfacial interactions using natural polyphenol-inspired tannic acid-coated nanoclay enhancement of soy protein isolate biofilms,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 401, pp. 271–282, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.015.
- [26] P. S. R. Salunkhe, “Study of Contact Angle and Surface Energy of CuS Thin Film,” *Int. Res. J. Eng. Technol.*, vol. 05, no. 06, pp. 5–8, 2018, doi: e-ISSN: 2395-0056.

- [27] H. Jiang, F. Müller-plathe, and A. Z. Panagiotopoulos, “Contact angles from Young ’ s equation in molecular dynamics simulations Contact angles from Young ’ s equation in molecular dynamics simulations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 2017, p. 084708, 2018, doi: 10.1063/1.4994088.
- [28] S. Rbihi, A. Aboulouard, L. Laallam, and A. Jouaiti, “Contact Angle Measurements of Cellulose based Thin Film composites : wettability , surface free energy and surface hardness,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, no. August, p. 100708, 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100708.
- [29] O. Orliac, A. Rouilly, F. Silvestre, and L. Rigal, “Effects of additives on the mechanical properties , hydrophobicity and water uptake of thermo-moulded films produced from sunflower protein isolate,” *Polymer (Guildf)*., vol. 43, pp. 5417–5425, 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00434-2.
- [30] P. Chen, X. Fengwei, and T. McNally, “Understanding the effects of montmorillonite and sepiolite on the properties of solution-cast chitosan and chitosan / silk peptide composite fi lms,” *Polym. Int.*, no. June, 2020, doi: 10.1002/pi.6103.
- [31] Y. Liu, J. Wei, Y. Tian, and S. Yan, “The structure-property relationship of manganese oxides: Highly efficient removal of methyl orange from aqueous solution,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 37, pp. 19000–19010, 2015, doi: 10.1039/c5ta05507e.
- [32] V. L. Wong, S. Y. Tay, and L. S. S, “Enhanced removal of Methyl Orange from aqueous solution by Chitosan-CaCl<sub>2</sub> beads,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 736, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1088/1757-899X/736/2/022049.
- [33] N. C. B. Saha, Tapan Kumar, S. Karmaker<sup>1</sup>, M. G. Ahmed<sup>1</sup>, H. Ichikawa<sup>2</sup>, and Yoshinobu Fukumori<sup>2</sup>, “Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution,” *J. Water Resour. Prot.*, vol. 02, no. 10, pp. 898–906, 2010, doi: 10.4236/jwarp.2010.210107.
- [34] A. Labidi, A. M. Salaberria, S. C. M. Fernandes, J. Labidi, and M. Abderrabba, “Functional chitosan derivative and chitin as decolorization materials for methylene blue and methyl orange from aqueous solution,” *Materials (Basel)*., vol. 12, no. 3, 2019, doi: 10.3390/ma12030361.
- [35] E. Roufegari-Nejhad, M. Sirousazar, V. Abbasi-Chiyaneh, and F. Kheiri, “Removal of

- Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogels: Taguchi Optimization,” *J. Polym. Environ.*, vol. 27, no. 10, pp. 2239–2249, 2019, doi: 10.1007/s10924-019-01514-y.
- [36] R. Akhbarizadeh, F. Moore, D. Mowla, and B. Keshavarzi, “Improved waste-sourced biocomposite for simultaneous removal of crude oil and heavy metals from synthetic and real oilfield-produced water,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 31, pp. 31407–31420, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-3136-2.
- [37] Y. Pei *et al.*, “Full paper Tannin-immobilized Cellulose Hydrogel Fabricated by a Homogeneous Reaction as a Potential Adsorbent for Removing Cationic Organic Dye from Aqueous Solution,” *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.072.
- [38] M. Mobarak, A. Q. Selim, E. A. Mohamed, and M. K. Seliem, “A superior adsorbent of CTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution–modified organic carbon rich-clay for hexavalent chromium and methyl orange uptake from solutions,” *J. Mol. Liq.*, vol. 259, no. September, pp. 384–397, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.02.014.
- [39] J. CM Cajé, P. M. de Oliveira, F. S Semaan, R. C Cruz, R. J. Cassella, and W. F. Pacheco, “Sorption Properties of Methyl Orange onto Chemically Modified Chitosan: Thermodynamics and Kinetics Studies,” *SM Anal. Bioanal. Tech.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–9, 2017, doi: 10.36876/smabt.1006.
- [40] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [41] N. Somsesta, V. Sricharoenchaikul, and D. Aht-Ong, “Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, no. June 2019, p. 122221, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122221.
- [42] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, “Crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: 10.1002/app.37003.
- [43] E. Bazrafshan, A. A. Zarei, H. Nadi, and M. A. Zazouli, “Adsorptive removal of Methyl Orange and Reactive Red 198 dyes by *Moringa peregrina* ash,” vol. 21, no. March, pp.

105–113, 2014.

- [44] N. Akter *et al.*, “Journal of Environmental Chemical Engineering Amine modified tannin gel for adsorptive removal of Brilliant Green dye,” *Biochem. Pharmacol.*, vol. 4, no. 1, pp. 1231–1241, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.01.013.

## *Chapitre IV: Adsorption du cuivre par des billes à base d'Alginate, du Polyaniline et de la Montmorillonite*

Ce chapitre présente une étude de la formation des nouvelles billes constituées essentiellement de la montmorillonite (MMT) et du polyaniline (PAN) intercalées dans un gel d'alginate (Alg) dans le but de réduire la toxicité du cuivre. Ce chapitre est réparti en trois sections :

Dans la première section, nous présentons le principe et les étapes qui mènent à produire deux types de billes symbolisés Alg/MMT et Alg/PAN/MMT.

A partir de la deuxième section, nous interprétons les différentes caractéristiques physico-chimiques des deux billes élaborées.

Dans la troisième section, nous allons décrire les facteurs qui interfèrent la cinétique d'adsorption (variation de la concentration et du pH), les modèles cinétiques et les isothermes d'adsorption du cuivre par les billes Alg/PAN/MMT.

Tous les résultats de ce chapitre sont présentés dans la partie conclusion

## IV.1. Méthode de formation des billes :

### IV.1.1. Principe de la formation des billes

La synthèse des billes d'alginate nécessite l'introduction d'une solution de sel d'alginate, goutte à goutte, dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution.

L'alginate de sodium subit une transition sol-gel lorsqu'il est soumis à une modification de son environnement ionique. Il peut alors se substituer avec des cations divalents tels que le calcium dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  [1].  $\text{Ca}^{2+}$  est le cation divalent le plus utilisé dans la réticulation ionique d'alginate. Ces cations interagissent à la fois au bloc G et bloc M de l'alginate pour former des ponts ioniques avec l'alginate et ceci afin de produire des microsphères de gel avec une vitesse très rapide [2]. Les billes d'hydrogel seront formés alors instantanément lorsque la solution d'alginate est versée goutte à goutte dans la solution du  $\text{CaCl}_2$ . Le volume interne de la goutte se gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant à travers de la surface de la bille en formation. Le mécanisme réactionnel de la formation des billes d'alginate est représenté selon [3] dans la figure 40.

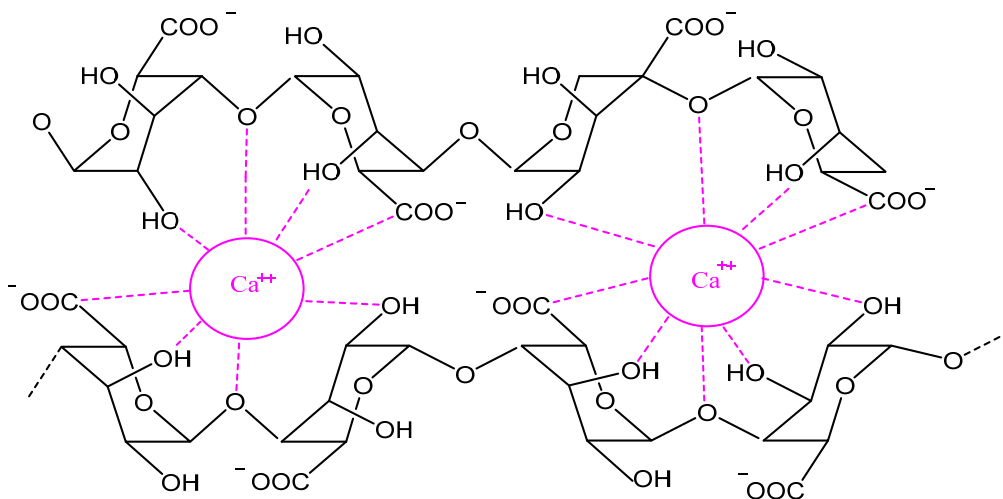


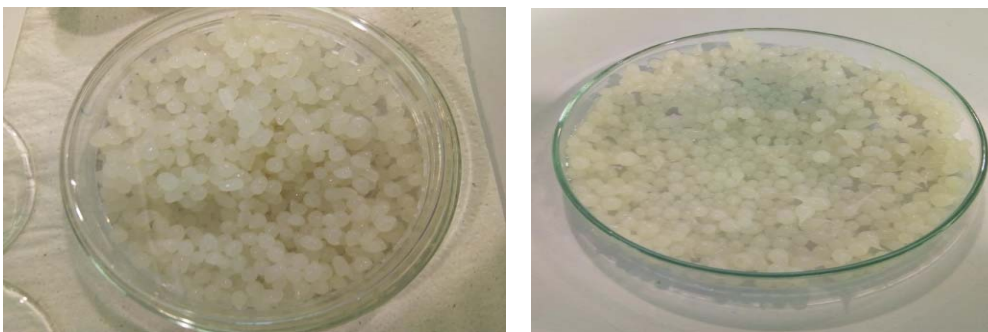
Figure 40: Mécanisme de la synthèse des billes d'alginate

#### IV.1.2. Mode opératoire de la préparation des billes :

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons préparés deux séries de billes telles que les billes à base d'alginate et la montmorillonite et les billes à base d'alginate, polyaniline et la montmorillonite.

Selon l'étude de Yanhui en 2011, la préparation des billes d'alginate/montmorillonite se réalise en trois étapes avec quelques modifications [4]. Ces étapes sont décrites comme suivant.

- La première étape consiste à préparer une solution d'alginate à 2% (m/v) (2 g d'une poudre d'alginate dans 100 ml d'eau distillé) sous agitation jusqu'à dissolution complète de ce biopolymère. Le résultat obtenu est une solution blanche et visqueuse.
- La deuxième étape consiste à mélanger 1g de montmorillonite (1% m/v) à la solution d'alginate sous agitation pendant 1 heure jusqu'à dissolution complète des deux composés.
- Dans la troisième étape, la solution d'alginate/montmorillonite est trompée goutte à goutte dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  à 3%(m/v) sous agitation. Lorsque la goutte atteint la surface de cette solution, il se forme immédiatement des billes sphériques de taille identique. Ces billes répartissent la montmorillonite de manière homogène à son intérieur. Par la suite, les billes qui résultent sont filtrées, lavées plusieurs fois à l'eau distillée et séchées à la fin à une température ambiante. La figure 41 suivante présente alors l'aspect de ces billes après le lavage à l'eau distillée.



*Figure 41; Image des billes d'alginate et montmorillonite*



La préparation des billes d'alginate/polyaniline/montmorillonite se réalise aussi en trois étapes décrites comme suivant :

- La première étape consiste à préparer une solution Polyaniline/montmorillonite selon la méthode décrite dans l'étude bibliographique de [5]. Il suffit de dissoudre 1 ml d'aniline dans 80 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 2M. On ajoute par la suite 1g de montmorillonite. La solution résultante est agitée pendant 10 heures à 300 rpm et à température ambiante afin de dissoudre tout le milieu réactionnel. 1 g d'APS (ammonium persulfate) dans 20 ml d'eau distillée est ajouté à la solution précédente sous agitation pendant 5 heures. La solution verte résultante est filtrée et lavée plusieurs fois afin d'éliminer l'excès d'acide chlorhydrique. Un séchage adéquat à 60°C pendant 24 heures suivie d'un broyage nous permet, à la fin, d'obtenir une poudre vert foncé de polyaniline/montmorillonite.
- La deuxième étape consiste alors à mélanger pendant deux heures le poudre vert dans la solution d'alginate qui a été préparée précédemment afin d'obtenir une solution visqueuse et verte du mélange alginate, polyaniline et montmorillonite.



**Figure 42: Image des billes d'alginate/polyaniline/montmorillonite**

Dans la troisième étape, la solution résultante est trompée goutte à goutte dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  à 3%(m/v) afin d'obtenir des billes vert-noires. Ces billes sont filtrées, lavées et enfin séchées à température ambiante. La figure 42 suivante présente alors l'aspect de ces billes après le lavage avec de l'eau distillée.

La figure 43 schématise le protocole de la préparation des deux types de billes.

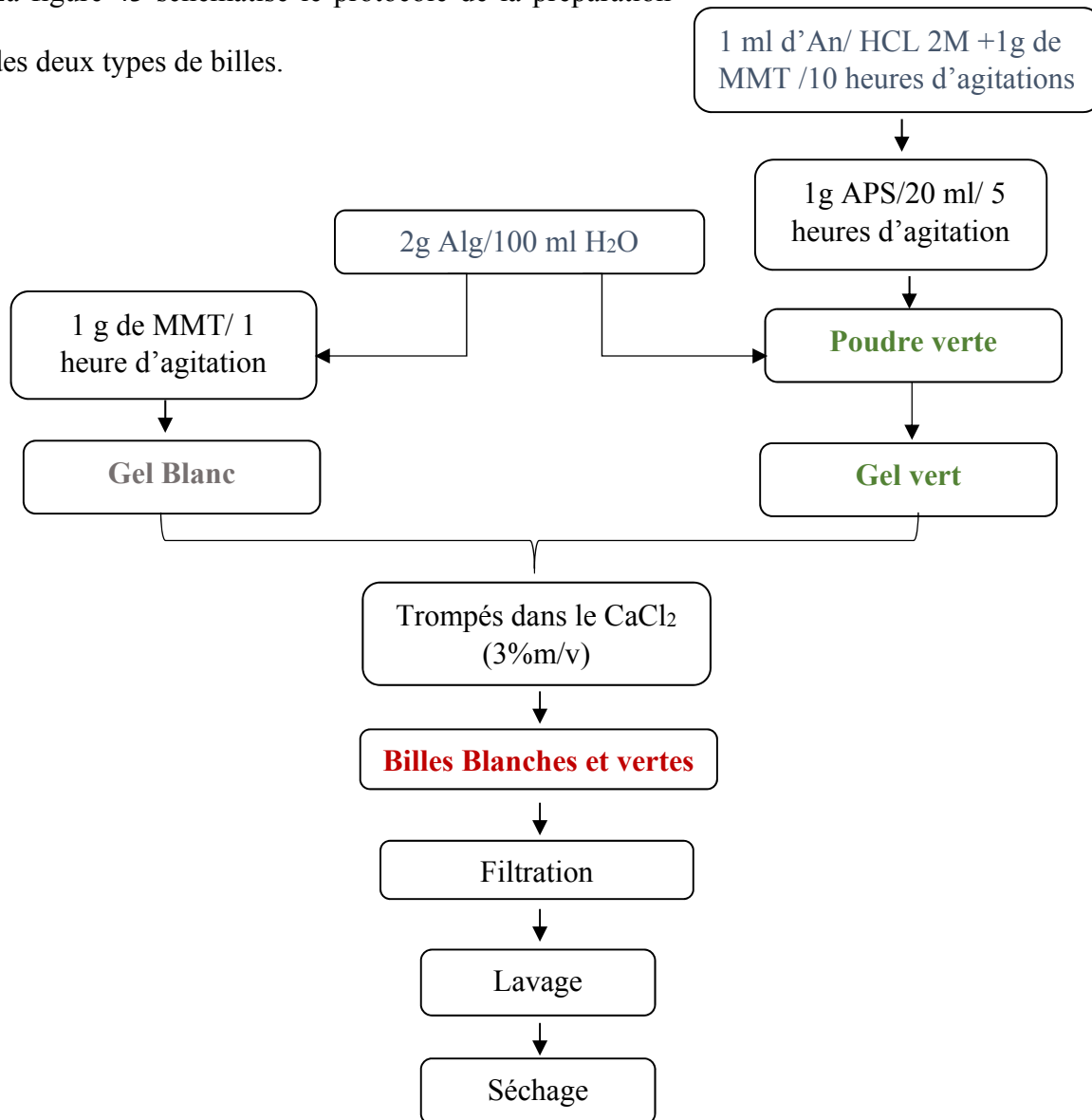


Figure 43: Schéma du processus de la synthèse des billes d'Alg/MTM et Alg/PAN/MTM

Pour mieux comprendre l'aspect et la composition chimique des billes d'une manière structurale nous avons recourt à faire une caractérisation physicochimique. La partie suivante détaille alors la caractérisation des billes par l'étude de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

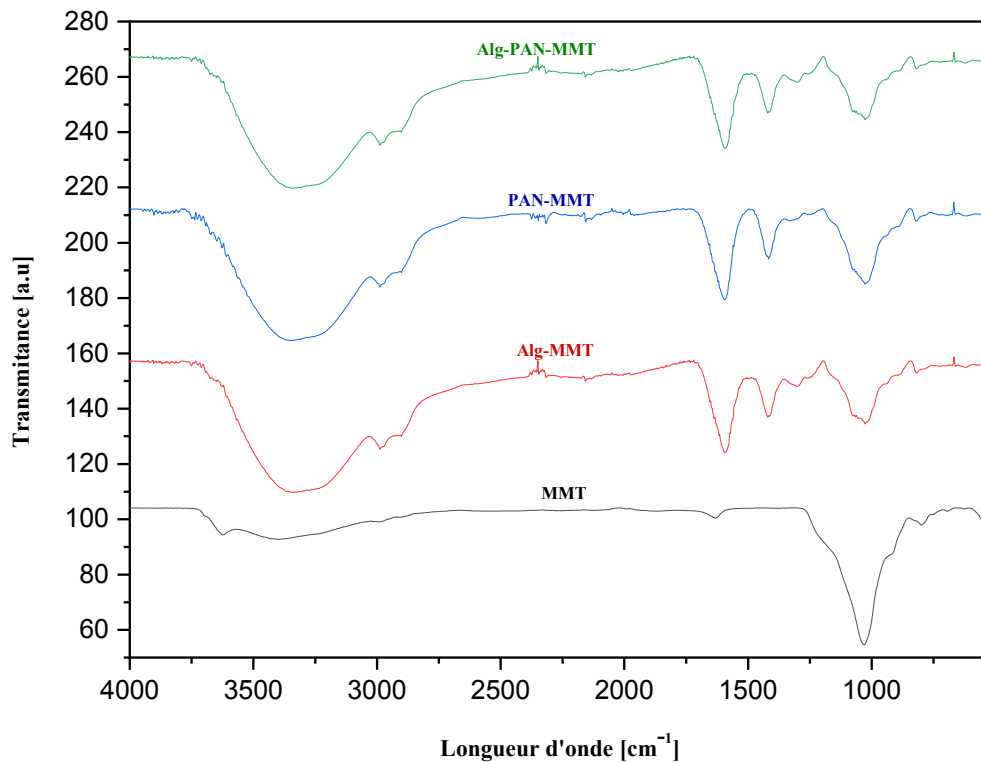
#### IV.2. Caractérisation physico-chimiques des billes:

#### IV.2.1. Étude de la spectroscopie infrarouge (IR-FT) des billes :

L'identification et la superposition des pics caractéristiques de la MMT, le PAN/MMT, le Alg/MMT et le Alg/PAN/MMT sont représentées dans le spectre IRTF de la figure 44.

Le spectre montre l'évidence claire de la présence simultanée de l'alginate et de la montmorillonite.

Le spectre IRTF des billes Alg/MMT et Alg/PAN/MMT présente une bande large de forte intensité vers  $3325\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation OH des groupements actifs de l'alginate [6].



**Figure 44: Spectre IRTF des billes**

Vers  $2980\text{ cm}^{-1}$ , la pic de petite intensité est caractéristique de la vibration des groupements C-H de l'unité glucose dans la structure d'alginate [7]. Deux pics de différentes intensités ont été détectés vers  $1650$  et  $1429\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux pics sont caractéristiques de la vibration d'élongation des groupements symétriques et asymétriques C-O-O du site carboxyle d'alginate ( $\text{COO}^-$ ) [1]. Vers  $1035\text{ cm}^{-1}$ , il apparaît un pic intense caractéristique d'élongation Si-O dans le plan de la montmorillonite [7].

Le spectre infrarouge montre la bonne intercalation de la montmorillonite dans la structure des billes d'alginate. Il existe alors une interaction polaire entre les groupes  $\text{SiO}_2$  d'argile avec les groupements polaires hydroxyles et carboxyles d'alginate [7].

Le spectre de polyaniline-montmorillonite présente les bandes caractéristiques comme suivant :

- Une bande large de forte intensité apparaît vers  $3400 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation du groupement N-H.
- Vers  $1582 \text{ cm}^{-1}$  apparition d'une bande attribuée à l'étirement des groupements quinoïdes.
- La troisième bande qui apparaît vers  $1430 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration d'étirement des groupements benzoïdes [8].
- Un très petit pic apparaît vers  $1296 \text{ cm}^{-1}$  attribué au vibration C-N [9]

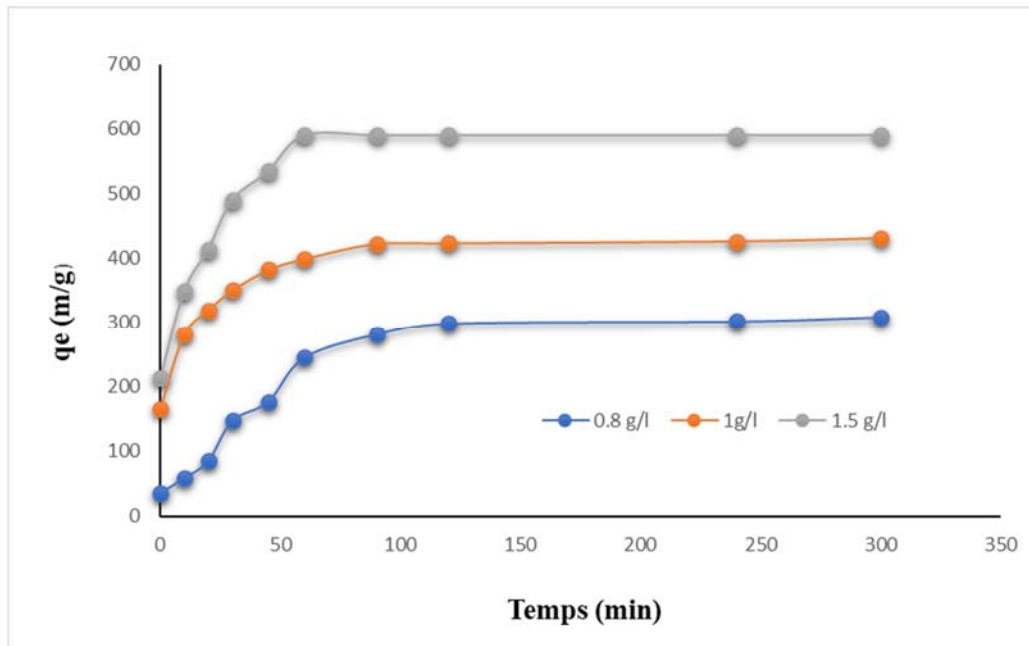
Tous ces pics apparaissent dans le spectre infrarouge des billes de Alg/PAN/MMT ce qui indique la bonne interaction des différents composés et la réussite de la formation de ce type de billes [10].

### **IV.3. Etude de la cinétique d'adsorption du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) :**

Dans la partie suivante, les billes à base de Alg/PAN/MMT ont été testés pour la rétention d'un modèle du métal qui est le cuivre. Nous allons présenter d'abord le mode opératoire du ce test d'adsorption. Ensuite, nous allons étudier la cinétique d'adsorption de ce métal et l'effet de la variation de la concentration et du pH. Nous allons présenter par la suite les modèles et les isothermes d'adsorption de cuivre par ce type de billes.

#### **IV.3.1. Etude de la variation de la concentration de Cu (II) :**

Les expériences d'adsorption du cuivre par les billes de Alg/PAN/MMT ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Trois concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  tels que 0,8 ; 1 et 1,5 g/L. Les expériences d'adsorption ont été menées en ajoutant 5 g de bille sèche sous une agitation continue à 200 rpm/min et pendant 300 min. Ces expériences ont été réalisées à température ambiante sans ajustement de pH c'est à dire à une valeur de pH initiale égale à 5. Chaque 10 minute et jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, ces solutions ont été dosées par spectrophotométrie UV-Visible de type Jasco-V-630 à 806 nm utilisé comme la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [11]. La figure 45 suivante présente la capacité d'adsorption du Cu (II) par les billes d'Alg/PAN/MMT à différentes concentrations.



*Figure 45: Effet de la variation de la concentration du cuivre*

Les billes présentent la même tendance pour l'adsorption du cuivre à différentes concentrations telles que 0,8 ; 1 et 1,5 g/l. La cinétique d'adsorption dépend de la concentration de cuivre. La rétention de ce métal augmente considérablement jusqu'à ce qu'elle atteigne l'équilibre après 60 min puis elle reste constante jusqu'à la fin de temps d'agitation.

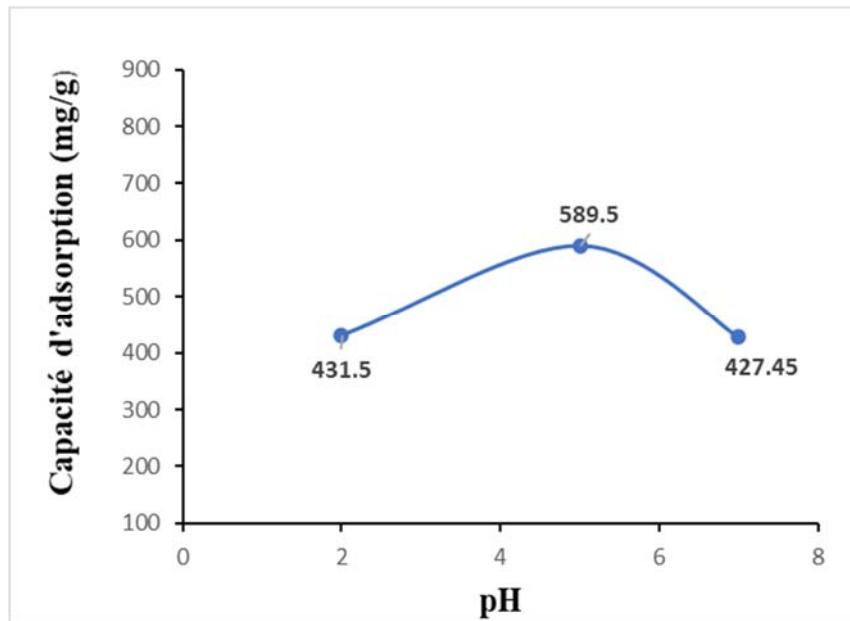
Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration de sulfate de cuivre tend à augmenter la capacité d'adsorption. Au début des expériences, les ions de Cu (II) se fixent sur les sites actifs des billes jusqu'à saturation complète (palier de saturation).

Les concentrations élevées de cuivre permettent d'augmenter le transfert de masse de ce métal vers les sites actifs des adsorbants ce qui augmente par la suite la force motrice du gradient de concentration. Ce phénomène influe sur la capacité d'adsorption [12].

Il a été noté que la présence des groupements actifs tels que le OH et le COO<sup>-</sup> de l'alginate joue un rôle important dans la rétention des métaux lourds [13]. Ces groupements attaquent directement la charge positive des métaux ce qui a pour conséquence la formation d'un complexe.

### IV.3.2. Etude de la variation du pH de sulfate de cuivre :

La cinétique d'adsorption est étudiée aussi par une variation de pH du 2 à 7. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires avec une concentration 1,5 g/l de sulfate de cuivre, à une température ambiante et à une masse de bille égale à 5 g. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :



*Figure 46: Etude de la variation du pH de l'adsorption du cuivre*

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente avec le pH de 431,5 à 589,5 mg/g puis elle diminue et retourne pour prendre la valeur 427,45 à un pH égal à 7. Dans un milieu acide (pH=2), la capacité d'adsorption du Cu(II) est petite (28,76%). A cette valeur de pH, les sites actifs des billes d'alginate, polyaniline et montmorillonite sont occupés par les ions  $H^+$  provenant d'acide chlorhydrique. Il y aura alors une compétition entre les ions  $H^+$  et les ions  $Cu^{2+}$  pour qu'ils se fixent sur ces sites. Ceci réduit par la suite la capacité d'adsorption des métaux lourds à la surface des billes [4].

La rétention du cuivre est influencée par l'augmentation du pH de 2 à 5. Lorsque le pH augmente, les sites actifs des billes deviennent de plus en plus chargés négativement ce qui facilite par la suite la fixation des ions Cu(II) à travers des forces d'attraction électrostatique. Ce pH présente alors la valeur optimale de la rétention de cuivre par ce type de bille [4], [14].

Au-delà de cette valeur de pH, un précipité d'hydroxyle de cuivre aura la possibilité de se former ce qui réduit par la suite la capacité d'adsorption vers 427,45 mg/g. Il est noté que si la valeur de pH dépasse la valeur 7, il se forme immédiatement un précipité  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  qui résulte de la réaction du complexation de cuivre. Ce complexe défavorise par la suite le phénomène d'adsorption à partir des solutions aqueuses [14].

#### IV.3.3. Etude des modèles du pseudo premier et du second ordre de la rétention de cuivre :

Dans ce chapitre, nous avons étudié la cinétique d'adsorption du cuivre suivant le modèle de pseudo premier et de pseudo second ordre pour l'adsorption de 5g de billes Alg/PAN/MMT par une solution de 1.5 g/l de Cu (II), à une température ambiante et sans modification du pH de la solution (pH= 5). Le traçage des droites de régression nous a permis de calculer la capacité d'adsorption théorique, les constantes et les coefficients de corrélation pour chaque modèle. Ces paramètres sont représentés alors dans le tableau 12 suivant :

**Tableau 12: Paramètres de la cinétique de pseudo premier et second ordre de l'adsorption de cuivre**

	Pseudo first ordre				Pseudo second ordre		
	$Q_e \text{ exp}$	$Q_e \text{ cal}$	$k_1$	$R^2$	$Q_e \text{ calc}$	$k_2$	$R^2$
<b>Billes</b>	589,5	74,32	0,0196	0,5446	588,23	0,00039	0,9992

On remarque que la capacité d'adsorption calculée est très inférieure à la capacité d'adsorption expérimentale avec le modèle de pseudo premier ordre (72,32 mg/g). Ce modèle présente aussi un coefficient de corrélation  $R^2$  très loin de l'unité (0,5446). Ces deux constatations permettent de conclure que l'adsorption du cuivre par les billes de Alg/PAN/MMT n'obéit pas au modèle cinétique de pseudo premier ordre.

Avec l'autre modèle cinétique, nous pouvons constater que la capacité d'adsorption théorique est très proche que celle trouvée par l'expérience (599,23 mg/g). La valeur du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est aussi très proche à l'unité (0,9992). Nous pouvons déduire alors que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire le processus d'adsorption de ce polluant par ce type de billes.

Ces résultats sont en bon accord avec des travaux de recherches antérieurs pour l'adsorption de différents métaux lourds par des billes d'alginate immobilisé par la montmorillonite. [14].

Nous pouvons conclure alors qu'on a réussi à produire un nouveau type de bille capable de retenir le cuivre à partir des solutions aqueuses [4].

#### IV.3.4. Etude des isothermes d'adsorption de la rétention de cuivre :

Dans cette partie, nous avons étudié le mode d'adsorption des ions de cuivre par les billes à partir de l'isotherme de Langmuir, Freundlich, Temkin et Duninin-Radushkevich. Les résultats sont traités à partir du traçage des droites spécifiques pour chaque isotherme. Le tableau 13 suivant présente alors les coefficients de corrélations, les constantes, l'énergie libre et la capacité d'adsorption pour chaque isotherme.

**Tableau 13: Paramètres des isothermes d'adsorption de cuivre**

	$R^2$	$K_{(cst)}$	$Q_0$ (KJ/mol)	$Q_m$ (mg/g)
<i>Langmuir</i>	0,9223	$-6,39 \cdot 10^{-5}$	-	-10000
<i>Freundlich</i>	0,9323	0,7537	2,523	-
<i>Temkin</i>	0,9711	2,4696	1,003	-
<i>Duninin-Radushkevich</i>	0,9871	0,0818	0,404	780,18

La comparaison entre les paramètres de ces isothermes d'adsorption montre que :

La capacité d'adsorption maximale ainsi que la constante de l'isotherme de Langmuir présentent des valeurs négatives ce qui n'est pas le cas avec les autres modèles. Le modèle d'adsorption de Langmuir ne décrit pas alors l'adsorption du cuivre à la surface des billes. On peut déduire alors que la surface des billes n'est ni homogène ni uniforme.

Les résultats présentés dans ce tableau indiquent que la valeur  $Q_0$  calculée avec l'isotherme de Freundlich est inférieure à 50 KJ/mol et que celle calculée par le modèle de Temkin et Dubunin est très inférieure à 8 KJ/mol. Ces résultats signifient la prédominance de la physisorption pour la rétention de Cu (II) par les billes d'alginate, polyaniline et montmorillonite.

La valeur de  $1/n$  calculée par l'isotherme de Freundlich est inférieure à 1 (0,9817). Cela signifie que le phénomène d'adsorption est favorable et qu'il existe une forte liaison entre le cuivre et la structure des billes d'autre part.

Le coefficient de régression  $R^2$  montre qu'il est proche de l'unité que pour les isothermes de Temkin et Dubunin (0,9711 et 0,9871) par contre il est moins important avec les autres modèles.



La capacité d'adsorption calculée par l'isotherme de Dubunin est proche à celle trouver par l'expérience.

On peut déduire alors que le modèle d'adsorption de cuivre est plus adéquat avec l'isotherme de Dubunin, la rétention s'oppose une décroissance linéaire de la chaleur et la surface d'adsorbant utilisée est microporeuse.

#### **IV.4. Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons réussi à produire de nouvelles formulations de billes d'alginate intercalées avec la montmorillonite d'une part (bille de couleur blanc Alg/MMT) et avec le complexe polyaniline/montmorillonite d'autre part (bille de couleur vert Alg/PAN/MMT).

L'analyse de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier montre que les fonctions chimiques spécifiques à chaque composant apparaissent dans les spectres des billes.

Le test de la rétention du cuivre par les billes Alg/PAN/MMT montre que l'équilibre d'adsorption est atteint aux boues de 60 minutes.

La capacité d'adsorption optimale apparait avec la plus grande concentration du sulfate de cuivre, à une valeur initiale du pH et à une température ambiante.

La cinétique d'adsorption de ce métal par les billes est plus appropriée avec le modèle de pseudo-second ordre.

L'étude des isothermes d'adsorption indique que la cinétique d'adsorption dépend de l'isotherme de Dubunin, qu'elle s'agit d'une physisorption et que la surface des billes est poreuse

**Références bibliographiques:**

- [1] A. Ely, M. Baudu, J. Basly, M. Ould, S. Ahmed, and O. Kankou, “Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite / alginate microcapsules,” vol. 171, pp. 405–409, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.015.
- [2] J. Sun and H. Tan, “Alginate-based biomaterials for regenerative medicine applications,” *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 4, pp. 1285–1309, 2013, doi: 10.3390/ma6041285.
- [3] T. Andersen, P. Auk-Emblem, and M. Dornish, “3D Cell Culture in Alginate Hydrogels,” *Microarrays*, vol. 4, no. 2, pp. 133–161, 2015, doi: 10.3390/microarrays4020133.
- [4] Y. Li *et al.*, “Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin,” *J. Environ. Sci.*, vol. 23, no. 3, pp. 404–411, 2011, doi: 10.1016/S1001-0742(10)60442-1.
- [5] X. Li *et al.*, “Polyaniline on surface modification of diatomite : a novel way to obtain conducting diatomite fillers,” vol. 207, pp. 378–383, 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00010-2.
- [6] A. A. Oladipo and M. Gazi, “Journal of Water Process Engineering Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate / acid activated bentonite composite beads : Optimization and modelling using non-linear regression technique,” vol. 2, pp. 43–52, 2014.
- [7] S. Barreca, S. Orecchio, and A. Pace, “The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 99, pp. 220–228, 2014, doi: 10.1016/j.clay.2014.06.037.
- [8] B. Mu, J. Tang, L. Zhang, and A. Wang, “Applied Clay Science Preparation , characterization and application on dye adsorption of a well-de fi ned two-dimensional superparamagnetic clay / polyaniline / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite,” *Appl. Clay Sci.*, 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.06.005.
- [9] Z. Ayazi, Z. M. Khoshhesab, F. F. Azhar, and Z. Mohajeri, “Modeling and Optimization of Adsorption Removal of Reactive Orange 13 on the Alginate – Montmorillonite – Polyaniline Nanocomposite via Response Surface Methodology Zahra Ayazi ,” pp. 627–

- 639, 2017, doi: 10.1002/jccs.201600876.
- [10] F. Farshi and A. Ali, “Development of novel hybrid nanocomposites based on natural biodegradable polymer – montmorillonite / polyaniline: preparation and characterization,” pp. 1591–1610, 2014, doi: 10.1007/s00289-014-1143-0.
- [11] A. Labidi, A. Saad, and M. Abderrabba, “Copper adsorption on to starch as biopolymer : Isothermal equilibrium and kinetic studies Copper adsorption onto starch as biopolymer : Isothermal equilibrium and kinetic studies,” no. May, 2015.
- [12] A. Labidi, A. M. Salaberria, S. C. M. Fernandes, J. Labidi, and M. Abderrabba, “Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 65, pp. 140–148, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.04.030.
- [13] S. Biswas, M. Bal, S. K. Behera, T. K. Sen, and B. C. Meikap, “Process optimization study of Zn <sup>2+</sup> adsorption on biochar-alginate composite adsorbent by response surface methodology (RSM),” *Water (Switzerland)*, vol. 11, no. 2, 2019, doi: 10.3390/w11020325.
- [14] A. Mittal, R. Ahmad, and I. Hasan, “Biosorption of Pb , Ni and Cu ions from aqueous solutions by L-cystein-modified montmorillonite-immobilized alginate nanocomposite,” vol. 3994, no. September, 2015, doi: 10.1080/19443994.2015.1086900.

## *Conclusion Générale*

A travers ces travaux de thèse, nous avons essayé de répondre à la problématique de l'adsorption des polluants des eaux par des réseaux tridimensionnelles constitués essentiellement par des complexes de polymère biodégradables intercalés avec l'argile.

Nous avons réussi à produire de nouvelles formulations par polymérisation in-situ de la montmorillonite dans un réseau de polymère sous forme d'hydrogel, des films et des billes.

Trois types de lignine tels que l'alkali, le kraft et l'organosolv ont été utilisés afin de produire des réseaux d'hydrogels au bout de 15 min. Des films à base de chitosane, tannin et montmorillonite ont été élaborés en variant la quantité de la montmorillonite de 0,5 à 2% d'une part, et la quantité de tannin de 0,2 à 0,5 % d'autre part dans un gel de chitosane. Nous avons ensuite réussi à élaborer de nouvelles billes d'alginate et de la montmorillonite intercalée avec le polyaniline.

Les différentes analyses physico-chimiques (diffraction aux rayons X, spectroscopie FTIR, analyse thermogravimétrique et la spectroscopie à balayage électronique) ont permis de confirmer que la fraction d'argile existe dans toutes les formulations élaborées. L'interprétation des résultats montre une bonne intercalation de la montmorillonite avec les différents types de biopolymère ce qui permet de réussir la formation de chaque nouvelle formulation.

La présence de groupements hydroxyles, carboxyles, carbonyles et amines dans la structure des biopolymères facilite leur intercalation dans l'espace interfoliaire d'argile déjà exfolié. Cette fixation se fait à travers la formation des liaisons chimique avec la charge négative et les cations compensateurs des feuillets d'agile.

L'analyse des propriétés mécaniques et optiques montrent que la variation de la quantité du tannin et de la montmorillonite agit sur l'hydrophobicité ainsi que sur la transparence des films de chitosane.

Les matériaux hybrides préparés ont été testés, par la suite, pour l'adsorption de trois types de contaminants organiques et inorganiques tels que le toluène, le méthyl orange et cuivre Les temps d'équilibre de l'adsorption de ces polluant sont respectivement de 20, 30 et 60 minutes.

Les résultats de l'étude d'adsorption de toluène par les hydrogels, par exemple, montrent que la présence de la lignine améliore la capacité de rétention de ce polluant par rapport à la montmorillonite seule.

Cette étude a confirmé aussi que la variation de la concentration de ces polluants a influencé considérablement la capacité d'adsorption. En effet, les concentrations élevées favorisent l'interaction des forces de Van Der Waals entre les adsorbats et les adsorbants.

Il a été montré que la composition chimique, le poids moléculaire des biopolymères et la quantité d'argile agissent sur le rendement de dépollution. Le poids moléculaire le plus élevée de la lignine alkali agit sur le pouvoir dépolluant de toluène avec 90.14% par rapport aux autres types d'hydrogels.

La rétention de toluène, de méthyle orange et de cuivre ne dépend pas de la variation de pH du milieu. En effet, les ions  $H^+$  qui existent dans les milieux acides entrent en compétition avec les polluants pour occuper les sites actifs ce qui engendre des réactions de répulsion qui réduisent par la suite, la capacité d'adsorption. En milieu basique, les ions hydroxyle  $OH^-$  entrent en compétition pour se fixer sur les sites actifs positifs des films et des hydrogels d'une part et pour former de précipités de  $Cu(OH)_2$  sur la surface des billes d'autre part ce qui réduit le rendement d'adsorption.

L'évolution de la température diminue la capacité d'adsorption du toluène et du méthyle orange indiquant ainsi que le processus d'adsorption est de nature exothermique.

Nous avons démontré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre présente le meilleur candidat et le plus adéquat pour la modélisation de la cinétique de rétention des trois polluants à la surface de chaque adsorbant.

L'analyse de différents isothermes d'adsorption montre que :

- ✓ L'adsorption du toluène par les trois hydrogels est plus appropriée avec l'isotherme de Freundlich. La surface de ces composés est alors hétérogène et l'adsorption se réalise en multicouche.
- ✓ L'adsorption du méthyle orange par les films est plus adéquate avec l'isotherme de Langmuir indiquant ainsi que l'adsorption se fait en monocouche et sur une surface de films parfaitement homogène.

- ✓ L'adsorption du cuivre par les billes d'alginate, polyaniline et montmorillonite a montré qu'elle est plus adéquate avec le modèle de Dubunin- Radushkevich. La surface des billes est microporeuse.

Le calcul des énergies libres de tous les contaminants montre qu'il est inférieur à 50 KJ/mol. Ce résultat signifie la prédominance de la physisorption pour la rétention du toluène, du méthyle orange et du cuivre par la surface des hydrogels, des films et des billes.

Dans l'ensemble, nous espérons que nous avons réussi à produire des nouvelles formulations à base de la montmorillonite et de différents biopolymères renouvelables dans un réseau tridimensionnel. Ces formulations présentent des excellents rendements pour l'élimination des contaminants organiques et inorganiques.

En perspectives d'améliorer la protection de l'environnement des polluants des eaux usées, il serait intéressant de réaliser les travaux suivants :

- ✓ Essayer l'adsorption d'autres polluants à travers chaque adsorbant que nous l'avons élaborés.
- ✓ Utiliser d'autres polymères biodégradables.
- ✓ Essayer de produire d'autres matériaux composés de réseau de biopolymère et d'argile.

## Annexes

L'étude des propriétés physico-chimiques des adsorbants est indispensable pour avoir une bonne compréhension des paramètres influençant leurs activités et leurs compositions. Nous décrivons dans cette partie les techniques de caractérisation utilisées dans ces travaux de thèse. Cependant, nous détaillons principalement les spectroscopies d'analyses de surface tel que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

### La Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique qui permet d'identifier les paramètres cristallographiques des matériaux et les différentes phases cristallines qui y sont présentes. C'est une méthode non destructive utilisée pour une analyse qualitative et quantitative des échantillons [1].

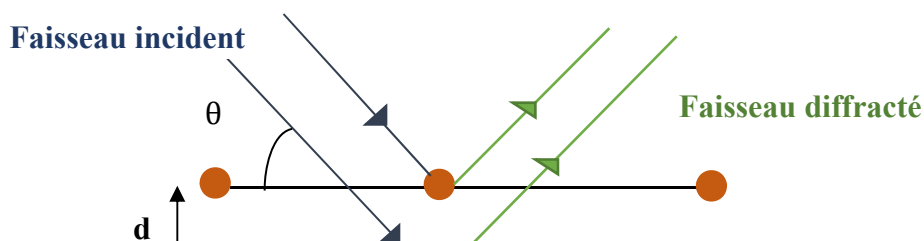
#### **Principe :**

Lorsque la surface d'un matériau est soumise à un bombardement électronique des rayonnements monochromatiques du rayon X ( $0,1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sous un angle  $\theta$ , une fraction de ces rayonnements pénètre jusqu'à la deuxième puis la troisième couche tout en respectant la même diffraction. Le reste est partiellement diffusé par la couche superficielle des atomes (figure 47). L'excitation de ces atomes est suivie par une émission de radiation dans toutes les directions. Ces radiations permettent d'engendrer un faisceau cohérent. Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffractions par le plan cristallin du matériau à analyser. Ceci est possible par recours à la loi de Bragg [2].

$$n \lambda = 2 d \cdot \sin\theta$$

Avec :

- $\lambda$  : Longueur d'onde de rayonnement incident (Å)
- $n$  : ordre de diffraction
- $d$  : distance interréticulaire (Å)
- $\theta$  : angle de diffraction (°)



**Figure 47 : Principe de la diffraction des rayons X**

Les rayons X sont dispersés d'une façon quasi-élastique par le nuage électronique des atomes situés dans un arrangement répétitif et collectés afin de produire des diffractogrammes. Ceci présente des angles de diffractions et des intensités spécifiques à chaque phase cristalline. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif.

**Appareillage :**

L'appareil utilisé est un diffractomètre Modèle PANalytical X'Pert Pro (Almelo, Netherlands) qui comprend un tube scellé à anode de cuivre alimenté par une haute tension (40 kV et 40 mA) et émettant la radiation ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418\text{\AA}$ ,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54060\text{\AA}$  et  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 1.54439\text{\AA}$ ), et un détecteur de type X'celerator. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 3 à 70° ( $2\theta$ ) et une vitesse de scan de 0,04°  $2\theta$ /s. La taille de pas était de 0,026 et le temps de comptage est de 148,92 s.

**Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :**

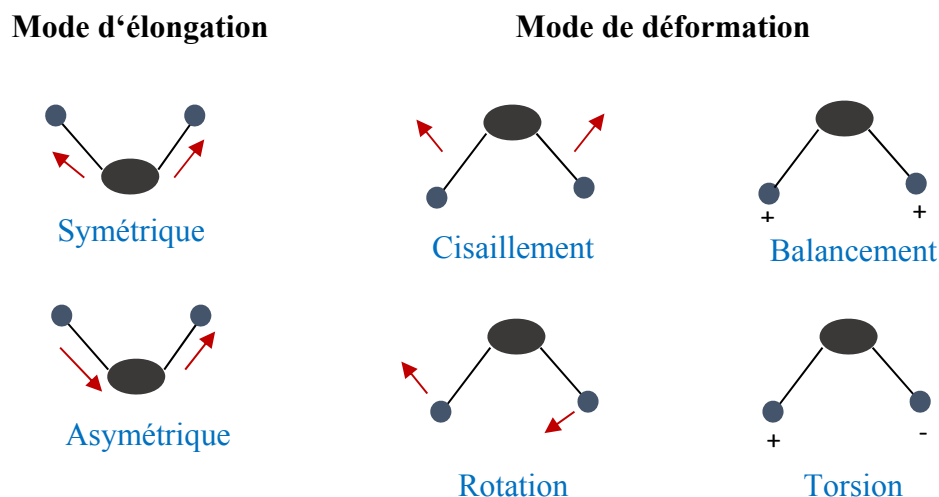
La technique Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF permet d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux. Cette technique est simple, fiable, rapide et non destructive. Elle fournit des informations sur la nature chimique et les propriétés physico-chimiques du matériau solide par l'analyse de différentes bandes d'adsorption [3].

**Principe :**

La spectroscopie IRTF est basée sur la mesure de l'intensité d'un rayonnement IR transmis à travers le matériau à analyser en fonction de la longueur d'onde. Le rôle de ce rayonnement consiste principalement à la stimulation des vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs. Il permet ainsi la détection des vibrations caractéristiques de déformation et d'élongation (figure 48) des liaisons chimiques présentes à la surface. Ces transitions ne sont



pas permises que si elles sont associées à des modes de vibrations du moment dipolaire. Notamment cette technique permet l'identification des molécules organiques et inorganiques [3].



**Figure 48 : Mode de vibration d'élongation et de déformation du groupe CH<sub>2</sub>**

L'interprétation des spectres infrarouge se réalise par une comparaison à des tables de référence qui indiquent les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques de la matière [4]. Ces spectres présentent trois régions principales. La première est la zone des transitions vibrationnelles d'élongation entre 4000-1500 cm<sup>-1</sup>. La deuxième est la zone d'empreinte digitale se situe entre 1500-1000 cm<sup>-1</sup> caractérisé par l'identification de la molécule. La troisième est la région de faible énergie, se situe entre 1000-400 cm<sup>-1</sup> et définit les transitions vibrationnelles de déformation hors du plan [5].

#### **Appareillage :**

Le spectromètre utilisé pour l'identification structurale des différents échantillons est de type PERKIN ELMER (USA) et équipé d'un accessoire ATR (Universal Attenuated Total Reflectance) L1050231. Chaque analyse a été réalisée en mode transmittance, avec un nombre de 64 balayages et une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>. La plage du spectre permet d'étudier des vibrations Infrarouge dans le domaine qui s'étend entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### **Analyse thermogravimétrique :**

La thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse thermique qui assure l'étude des transformations physique et chimique de la matière sous l'effet de la variation de la température et du temps. Elle présente une bonne information sur la stabilité thermique et la composition des matériaux à analyser[6].

**Principe :**

La thermogravimétrie repose sur la mesure de la variation de la masse d'un échantillon soumis à un chauffage (1000°C) sous un atmosphère contrôlé [6]. La mesure peut être une perte ou un gain de masse due à une décomposition, oxydation ou déshydratation. C'est une technique qui permet d'évaluer la stabilité thermique des matériaux. Le chauffage consiste à suivre l'élimination des quantités des matières organique ou de l'eau qui constitue la matière (argile par exemple). Le processus nécessite une thermobalance qui mesure le changement de la masse  $\Delta m$  d'un échantillon suite à son passage au four en fonction de temps et de la température. Avec cette technique, on peut tracer la courbe cinétique de la perte de masse des échantillons en fonction de la température [7].

**Appareillage :**

L'appareil utilisé est du type TGA Q5000 IR. Il est constitué d'une balance à haute précision en utilisant un débit d'azote de  $40 \text{ mL min}^{-1}$ , et d'un four pouvant atteindre  $1600^\circ\text{C}$ . L'ensemble permet le traçage des courbes de variation de masse de l'échantillon qui varie entre 5 à 15 mg. La vitesse de chauffage est constante est de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  sous atmosphère de  $\text{N}_2$ .

**Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La Microscopie Electronique à Balayage MEB ou Scanning Electron Microscopy SEM est une technique utilisé pour la détermination de la morphologie ainsi la topographie des surfaces des matériaux afin de donner une idée sur leurs compositions chimique et leurs structures atomique [8].

**Principe :**

La technique MEB repose sur le balayage d'un faisceau d'électrons primaire sur la surface d'un échantillon de façon synchronique. Ce faisceau incident, engendre des interactions avec les électrons qui existent à la surface du matériau. Ces interactions peuvent émettre un électron secondaire (interaction inélastique) ou un électron rétrodiffusé (interaction élastique) [9]. L'image formée par le signal d'électron secondaire donne une information sur la topographie

de l'échantillon. Elle donne une idée sur le relief, la taille des grains, des agglomérats et la porosité d'échantillon [9]. L'image formé par le signale d'électron radiodiffusés présente une information sur la composition chimique et la répartition des différentes phases d'échantillon.

#### **Appareillage :**

Le microscope utilise est un JEOL JSM-6400, tension d'accélération de 20 kV) à une distance de travail de 15 mm avec une cathode à émission de champ et une résolution latérale de 10–11Å.

---

#### **Références bibliographiques :**

- [1] F. Serna, J. Lagneau, and J.-M. Carpentier, “La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques,” *Diffr. des rayons X Catal.*, no. 1, pp. 1–11, 2014, [Online]. Available: [http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166\\_serna.pdf](http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166_serna.pdf).
- [2] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, Id: cel-00. 2012.
- [3] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *Photosynth. Res.*, vol. 101, no. 2–3, pp. 157–170, 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [4] “ir-tables.pdf.” .
- [5] D. Maghchiche, *Spectroscopie de vibration dans l'infrarouge.* .
- [6] R. B. Prime, H. E. Bair, and P. K. Gallagher, “THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS ( TGA ),” pp. 241–317, 2009.
- [7] F. Villieres, “Etudes des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique,” *Thèse Dr.*, 1993.
- [8] M. SAHLI, “Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène.,” p. 144, 2015.
- [9] B. Malatrait, “Les microscopes électroniques,” 2012.