

الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



LABORATOIRE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE)

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en  
Génie de l'Environnement

**THEME**

***ELABORATION D'UN COMPOSITE AMIDON-ARGILE EN VUE  
DE SON APPLICATION DANS LE TRAITEMENT DES  
EFFLUENTS LIQUIDES***

Présenté et soutenu publiquement le 12/07/2022 par :

**M<sup>elle</sup> Soumia MEZA**

**Composition de Jury :**

Président :	M. Yacine KERCHICH	MCA (ENP)
Promoteurs :	Mme. Hassiba IRINISLIMANE	MCB (UMBB)
	Mme. Naima BELHANECHÉ	Professeur (ENP)
Examineur :	Mme. Hamida HAMDI	MCB (ENP)

**ENP 2022**



الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



LABORATOIRE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE)

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en  
Génie de l'Environnement

**THEME**

***ELABORATION D'UN COMPOSITE AMIDON-ARGILE EN VUE  
DE SON APPLICATION DANS LE TRAITEMENT DES  
EFFLUENTS LIQUIDES***

Présenté et soutenu publiquement le 12/07/2022 par :

**M<sup>elle</sup> Soumia MEZA**

**Composition de Jury :**

Président :	M. Yacine KERCHICH	MCA (ENP)
Promoteurs :	Mme. Hassiba IRINISLIMANE	MCB (UMBB)
	Mme. Naima BELHANECHÉ	Professeur (ENP)
Examineur :	Mme. Hamida HAMDI	MCB (ENP)

**ENP 2022**

## ملخص :

في هذا العمل، تم تحضير مركب يعتمد على النشا والطين مع اختلاف نسب الكتلة. من أجل اختبار أداء هذا المركب كمادة ممتزة طبيعية؛ تم إجراء اختبارات الامتزاز على محلول ملون اصطناعي. تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة التي تؤثر على الامتزاز مثل درجة حموضة المحلول، وزمن التلامس، وجرعة الممتزات، والتركيز الأولي للملون ودرجة الحرارة. تم إجراء دراسات حركية و ايزوثرم وديناميكية حرارية لفهم التوازن وآلية عملية الامتزاز. بالإضافة إلى ذلك، تم إجراء اختبارات التجديد وإعادة الاستخدام لهذه المواد الممتزة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هذا المركب لديه إمكانات كبيرة كمتزاز طبيعي. **الكلمات الدالة:** مركب ، نشا ، طين، الامتزاز ، نفايات سائلة ، ملون.

## Abstract :

In this work, the preparation of a starch-clay composite with varying mass ratios was performed. In order to test the performance of this composite as a natural adsorbent; batch adsorption tests on a synthetic dye solution were carried. The effect of the different parameters influencing the adsorption such as the pH of the solution, the contact time, the dose of adsorbent, the initial concentration of the dye and the temperature, was studied. Kinetic, isothermal and thermodynamic studies were performed to understand the equilibrium and the mechanism of the adsorption process. Furthermore, regeneration and reuse tests of these adsorbents were also performed. The results obtained showed that this composite has a great potential as a natural adsorbent. **Key words :** Composite, starch, clay, adsorption, liquid effluents, dyes.

## Résumé :

Dans ce travail, la préparation d'un composite à base d'amidon et d'argile avec une variation des rapports massiques a été réalisée. Afin de tester la performance de ce composite comme adsorbant naturel ; des essais d'adsorption en batch sur une solution colorée synthétique ont été menés. L'effet des différents paramètres influençant l'adsorption tels que le pH de la solution, le temps de contact, la dose d'adsorbant, la concentration initiale du colorant et la température, a été étudié. Des études cinétiques, isothermes et thermodynamiques ont été réalisées pour comprendre l'équilibre et le mécanisme du processus d'adsorption. Par ailleurs des tests de régénération et réutilisation de ces adsorbants ont été également accomplis. Les résultats obtenus ont démontré que ce composites a un grand potentiel en tant qu'adsorbant naturel. **Mots clés :** Composite, amidon, argile, adsorption, effluents liquides, colorants.

# *Remerciements*

En premier lieu, je remercie (الله) le tout puissant qui m'a donné la patience et le courage durant toutes mes années d'études.

Je tiens à remercier tout d'abord, Professeure **BELHANECHÉ Naima**, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Son aide, ses conseils et ses encouragements ont été d'une grande importance dans la réalisation de mon travail.

Mes vifs remerciements à **Mme IRINISLIMANE Hassiba**, ma promotrice, qui a été très disponible tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi que pour l'inspiration, la patience et le temps qu'elle a bien su m'accorder.

Je suis très honorée que **Mr. KERCHICH Yacine** ait accepté de présider ce jury. Mes vifs remerciements vont également à **Mme HAMDÍ Hamida** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie profondément l'équipe du laboratoire environnement pour leur disponibilité et leur aide durant mon travail

# DEDICACE

*A mes chers parents ; que Dieu les garde*

*A mes sœurs*

*A toutes mes amies*

# Table des matières

---

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abreviations	
INTRODUCTION .....	13
I. Synthèse bibliographique .....	17
I.1 Les effluents liquides .....	17
I.1.1 Généralités sur la pollution de l'eau .....	17
I.1.2 Polluants et origine de pollution .....	17
I.1.3 Les procédés de traitement des eaux industrielles polluées .....	19
I.2 LES COLORANTS SYNTHETIQUES .....	19
I.2.1 Généralités .....	19
I.2.2 Définition .....	20
I.2.3 Classification des colorants .....	21
I.2.4 Dangers des colorants synthétiques .....	23
I.2.5 Procédés d'élimination des effluents colorés .....	24
I.3 L'amidon .....	25
I.3.1 Structure chimique de l'amidon .....	25
I.3.2 Structure granulaire de l'amidon .....	28
I.3.3 Les amidons modifiés .....	29
I.3.4 Propriétés des amidons .....	31
I.3.5 Applications de l'amidon .....	32
I.4 Les argiles .....	33
I.4.1 Généralités sur les argiles .....	33
I.4.2 Structure .....	34
I.4.3 Classification .....	34
I.4.4 La bentonite .....	35

I.4.4.1	Microstructure de la montmorillonite .....	35
I.4.5	Propriétés des minéraux argileux .....	36
I.4.6	Usage des argiles .....	37
I.5	Les matériaux composites .....	37
I.5.1	Les matrices .....	37
I.5.2	Les renforts .....	38
I.5.3	Composites à base d'argile .....	38
I.5.4	Composites à base d'amidon et d'argile .....	38
I.6	Adsorption .....	39
I.6.1	Généralités sur l'adsorption .....	39
I.6.2	Types d'adsorption .....	39
I.6.3	Les adsorbants .....	40
I.6.4	Cinétique d'adsorption .....	40
I.6.5	Isothermes d'adsorption .....	42
I.6.6	Les modèles d'adsorption .....	42
I.6.7	Paramètres influents l'adsorption .....	45
I.6.8	Adsorption des colorants .....	45
I.6.9	La Régénération .....	45
I.6.10	Domaine d'application de l'adsorption .....	46
II.	Matériels et méthodes .....	48
II.1	Matériels .....	48
II.1.1	Verrerie .....	48
II.1.2	Appareillage .....	48
II.1.3	Produits utilisés .....	48
II.2	Protocole expérimental .....	51
II.2.1	Elaboration du composite amidon-argile .....	51
II.2.2	Caractérisation du composite .....	53



II.2.3	Protocol expérimental de l'adsorption.....	55
III.	Résultats et discussions .....	60
III.1	Résultats de la caractérisation des composites .....	60
III.1.1	Analyse par IRTF.....	60
III.1.2	Analyse par DRX.....	61
III.2	Résultats des essais d'adsorption .....	62
III.2.1	Effet de la masse d'adsorbant .....	62
III.2.2	Effet du pH.....	63
III.2.3	Cinétique d'adsorption.....	64
III.2.4	Effet de la concentration initiale du colorant .....	67
III.2.5	Isothermes d'adsorption.....	67
III.2.6	Effet de la température.....	70
III.2.7	Régénération des adsorbants.....	73
	CONCLUSION .....	76
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	79

# LISTE DES TABLEAUX

---

<b>Tableau I.1</b> : Exemples de problèmes posés par les effluents rejetés par différents secteurs industriels .....	18
<b>Tableau I.2</b> : Principaux groupes chromophores et auxochromes classes par intensité croissante .....	20
<b>Tableau I.3</b> : Caractéristiques principales des amidons et féculés .....	26
<b>Tableau II.1</b> : Principales caractéristiques de la bentonite utilisée .....	49
<b>Tableau II.2</b> : Principales caractéristiques du colorant bleu Maxilon GRL .....	50
<b>Tableau II.3</b> : Ratios des masses des composites préparés .....	53
<b>Tableau III.1</b> : Paramètres cinétiques du premier et second ordre pour la rétention du colorant par les composites 1,2 et 3 .....	66
<b>Tableau III.2</b> : Les paramètres de Langmuir et Freundlich du BMx sur les composites.....	69
<b>Tableau III.3</b> : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BMx sur les composites.....	72

## **LISTE DES FIGURES :**

---

<b>Figure I.1 :</b> Formule chimique de la mauvéine .....	20
<b>Figure I.2 :</b> Formule chimique de la fuchsine .....	20
<b>Figure I.3 :</b> Structure chimique D-glucose C1 .....	25
<b>Figure I.4 :</b> Structure chimique de l'amylose.....	27
<b>Figure I.5:</b> Structure chimique de l'amylopectine.....	28
<b>Figure I.6 :</b> Les différents degrés d'organisation moléculaire d'un granule d'amidon.....	28
<b>Figure I.7 :</b> Représentation schématique de la réticulation .....	30
<b>Figure I.8 :</b> Réticulation de l'amidon par L'épichlorohydrine .....	31
<b>Figure I.9 :</b> Différents états du grain d'amidon placé en présence d'un excès d'eau et soumis au chauffage-refroidissement .....	32
<b>Figure I.10 :</b> Les industries et le pourcentage d'utilisation des amidons modifié.....	33
<b>Figure I.11 :</b> Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires.....	34
<b>Figure I.12 :</b> Structure multi-échelle de la montmorillonite .....	36
<b>Figure I.13 :</b> Constituants de base d'un matériau composite .....	37
<b>Figure I.14 :</b> Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain.....	41
<b>Figure I.15 :</b> Types d'isothermes d'après Giles et al, 1976.....	43
<b>Figure II.1 :</b> Courbe d'étalonnage du colorant Bleu maxilon GRL; pH =6,6, V=50ml .....	50
<b>Figure II.2 :</b> Schéma de principe d'un spectromètre IRTF .....	54
<b>Figure II.3 :</b> Géométrie expliquant la loi de Bragg.....	55
<b>Figure III.1 :</b> Spectres IRTF des composites et de l'amidon modifié.....	60
<b>Figure III.2 :</b> Spectre IRTF de la bentonite-Na.....	60
<b>Figure III.3 :</b> Spectre de DRX du composite 2 .....	61
<b>Figure III.4 :</b> Effet de la masse initiale des adsorbants sur le rendement .....	62
<b>Figure III.5 :</b> Effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du colorant BMx par les composites 1, 2 et 3. $C_0=30\text{mg/L}$ , $m_0=20\text{mg}$ , $V=50\text{ml}$ .....	64
<b>Figure III.6 :</b> Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant BMx par les composites 1, 2 et 3. $C_0=30\text{mg/L}$ , $m_0=20\text{mg}$ , $V=50\text{ml}$ .....	64
<b>Figure III.7 :</b> Cinétique de pseudo premier ordre de l'adsorption du colorant BMx.....	65
<b>Figure III.8 :</b> Cinétique de pseudo second ordre de l'adsorption du colorant BMx .....	66
<b>Figure III.9 :</b> Effet de la concentration initiale du colorant BMx sur la capacité d'adsorption. $m_0=20\text{mg}$ , $V=50\text{ml}$ .....	67
<b>Figure III.10 :</b> Isotherme de l'adsorption du colorant BMx sur les composites 1, 2 et 3 .....	68

<b>Figure III.11</b> : Isotherme de l'adsorption du colorant BMx sur les composites .....	69
<b>Figure III.12</b> : Isotherme de l'adsorption du colorant BMx sur les composites .....	69
<b>Figure III.13</b> : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du BMx par les trois composites. $C_0=30\text{mg/L}$ , $m_0=20\text{mg}$ , $V=50\text{ml}$ .....	71
<b>Figure III.14</b> : Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption.....	72
<b>Figure III.15</b> : Régénération du composite 2 après adsorption du BMx .....	73

## Liste des abréviations :

---

BMx :	Bleu maxilon GRL
C <sub>0</sub> :	Concentration initiale du colorant (mg/l)
C <sub>e</sub> :	Concentration du colorant a l'équilibre (mg/l)
CEC :	Capacité d'échange cationique
Comp1 :	Composite 1
Comp2 :	Composite 2
Comp3 :	Composite 3
COV :	Composés organiques volatils
Dp :	Degré de polymérisation
DRX :	Diffraction des rayons X
HAP :	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
IRTF :	Infra-rouge a transformée de Fourier
Kf :	Constante de Freundlich ou la capacité d'adsorption selon le modèle de Freundlich
K1 :	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre
K2 :	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre
Kl :	Constante de Langmuir
m :	Masse d'adsorbant (mg)
MMT :	Montmorillonite
Mw :	Masse moléculaire
n :	L'affinité du soluté pour l'adsorbant selon le modèle de Freundlich
PCB :	Polychlorobiphényle
Qe :	Capacité d'adsorption au a l'équilibre (mg/g)
Qt :	Capacité d'adsorption au temps t (mg/g)
Rl :	Paramètre de séparation de Langmuir
R(%) :	Rendement d'élimination du colorant en pourcentage
UV :	Ultraviolet
V :	Volume (l)

# **INTRODUCTION**

## **INTRODUCTION**

Le développement industriel que le monde a connu ces dernières décennies, notamment dans les différentes industries allant de l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, le pharmaceutique, le secteur énergétique et celui du transport ; a conduit à une multitude de problèmes de pollution. En effet ; les polluants de ces industries sont très divers (colorants, métaux lourds, hydrocarbures, composés phénoliques, médicaments, insecticides, etc.) [1], et sont susceptibles de présenter des impacts néfastes sur la faune et la flore.

A titre d'exemple, un effluent coloré de l'industrie textile, est perçue par l'opinion publique comme polluant et dangereux même si cette couleur n'est généralement pas toxique [2]. Il est à noter qu'avec les divers colorants synthétiques existants, certains sont toxiques et cancérogènes.

Cependant, avec l'intérêt croissant sur la préservation de l'environnement, en particulier tous ce qui concerne les ressources en eau, cette pollution est devenue une préoccupation majeure.

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

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption qui est une technique de dépollution très performante et qui est devenue une alternative intéressante pour le traitement et la purification des effluents à l'échelle industrielle [3].

En effet l'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques.

Toutefois, la performance et l'efficacité de la technique d'adsorption dépendent principalement de la nature de l'adsorbant utilisé, en particulier de son coût, de sa disponibilité, de sa régénération, etc. Le charbon actif, qui en étant utilisé depuis longtemps comme adsorbant standard pour l'élimination des colorants [4] ; présente des inconvénients

concernant sa régénération et son traitement après emploi [5]. Pour cette raison, des adsorbants naturels sont actuellement testés pour le traitement d'une variété de rejets.

En effet, les matériaux composites à base de polymère/argile présentent un intérêt croissant, notamment les composite amidon/argiles qui ont pour but principal d'améliorer les performances des matériaux à base d'amidon seul. L'amidon qui est un polysaccharide d'origine végétale a plusieurs propriétés intéressantes. Il peut être obtenu à partir de multiples ressources et se dégrade naturellement dans l'environnement. Toutefois, l'amidon natif présente un faible niveau de groupes fonctionnels responsables de l'adsorption dans sa structure. Les matériaux à base d'amidon présentent également des caractéristiques mécaniques faibles ; ils sont sensibles à la température, à l'humidité et au pH. Cette limitation peut être surmontée par l'ajout de l'argile comme renfort à la matrice d'amidon [6].

En outre, les argiles sont déjà des adsorbants naturels performants. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la possibilité d'échange des cations, par son abondance dans la nature et par son respect de l'environnement [7, 8]. Les argiles peuvent être utilisées soit sous leur forme naturelle, soit modifiées avec un agent chimique, tout dépend des polluants visés.

Dans ce contexte, notre travail est porté sur la préparation et l'utilisation d'un adsorbant naturel à faible coût de type composite à base d'amidon et d'argile pour l'étude de l'adsorption du bleu maxilon GRL en solution aqueuse.

Ce mémoire comporte trois principaux chapitres :

Le premier est consacré à une synthèse bibliographique : Généralités sur les effluents liquides, les colorants, l'adsorption, l'amidon, l'argile et les matériaux composites.

Le second chapitre décrit le matériel utilisé ainsi que les protocoles de préparation des composites, et les essais expérimentales employés.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus et est structuré comme suit :

- Une interprétation des analyses effectuées sur les composites élaborés, qui permet d'avoir des informations sur leurs différentes caractéristiques et structures.
- Les résultats de l'application des essais d'adsorption en batch pour tester les performances des composites en terme d'adsorption. La cinétique, les isothermes



## ***INTRODUCTION***

d'adsorption ainsi que l'influence des différents facteurs tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse initiale du support et la température sur la capacité d'adsorption du colorant bleu maxilon GRL sur le composite ont été étudiés.

Et enfin, nous avons clôturé ce travail par une conclusion qui nous a permis de mettre en évidence nos résultats et nos perspectives.

**CHAPITRE I**  
**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I. Synthèse bibliographique :**

### **I.1 Les effluents liquides :**

#### **I.1.1 Généralités sur la pollution de l'eau :**

L'eau est une substance unique parce qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement en permettant au polluants de s'infiltrer (par le processus de sédimentation) ou de se détruire, en diluant les polluants au point qu'ils aient des concentrations qui ne sont pas nuisibles. Cependant, ce processus naturel prend du temps et devient très difficile lorsqu'il y a une quantité importante de polluants qui sont ajoutés à l'eau. La liste des polluants est longue et les signes de la pollution de l'eau sont évidents. La pollution de l'eau survient lorsque les matières ajoutées à l'eau sont au-delà de sa capacité à les détruire [9].

L'expansion démographique et l'essor économique que connaît le monde sont la cause principale de la pollution de l'eau. Autrement dit, les ressources en eau sont soumises à une forte pression exercée par l'activité anthropique (agriculture, industrie, élevage, pêche, domestique, hôpitaux, etc.) [10].

#### **I.1.2 Polluants et origine de pollution :**

Un polluant chimique est une substance toxique pour la flore, la faune et l'homme. Les exemples des polluants connus au public que l'on retrouve dans les effluents, sont nombreux et très variés, les nitrates, phosphates, détergents, produits phytosanitaires (dont les pesticides), solvants chlorés, les métaux (plomb, nickel, mercure, chrome...), les colorants, les produits minéraux (cyanures, sulfure...) et les agents bactériologiques...etc. D'autres sont moins connus mais sont considérés comme substances dangereuses prioritaires : COV, HAP, PCB, dioxines...etc. Ces exemples montrent la diversité de la nature chimique des polluants qui peut être organique, minérale ou métallique [2].

**Tableau I.1:** Exemples de problèmes posés par les effluents rejetés par différents secteurs industriels [2]

<b>Secteur Industriel</b>	<b>Caractéristiques des rejets</b>
Laiteries	Forte concentration en matières organiques solubles
Produits phytosanitaire	Effluents acides, riches en molécules organiques
Caoutchouc	Teneur importante en chlorures
Chimie	Eaux acides, molécules phénoliques, forte teneur en matières organiques
Papeteries	Pollution organique importante, matières en suspension et colloïdales, pH alcalin, effluents colorés
Textile	Eaux alcalines ou acides, colorants
Industrie du cuir	Dérivés chromés, eaux colorées

Les origines anthropiques de la pollution de l'eau sont diverses et peuvent être subdivisées en plusieurs catégories : [10]

#### **I.1.2.1 Activités domestiques :**

Les déchets liquides et solides issus des activités domestiques constituent une grande source de pollution des eaux de surface. Ces eaux usées domestiques sont caractérisées par des matières organiques et des produits chimiques.

#### **I.1.2.2 Pollution due aux activités agricoles :**

La pollution agricole est due surtout à l'utilisation intensive et abusive des engrais (chimiques et organiques) et des pesticides.

#### **I.1.2.3 Pollution due aux activités industrielles :**

Les industries exercent des activités susceptibles d'engendrer une dégradation de la qualité des écosystèmes. Cette pollution industrielle est générée par les effluents industriels et les divers produits toxiques utilisés. Les effluents, avec ou sans traitement, sont déversés dans la mer, dans les rivières ou sur les sols. Ces effluents polluent l'eau de surface par le transfert des polluants, tels que les métaux lourds et colorants.

#### **I.1.2.4 Industries textiles :**

Le secteur textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. Au cours des différentes étapes du procédé de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à

teindre ou à colorer et se retrouvent dans les rejets, et ces effluents peuvent être très colorés et difficiles à traiter. Les effluents contenant des colorants sont complexes, le plus souvent non biodégradables et présentent une toxicité pour les biotes aquatiques et non aquatiques. Les colorants sont largement utilisés dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs [11, 12].

### **I.1.3 Les procédés de traitement des eaux industrielles polluées :**

Lorsqu'une eau est polluée et qu'une action de dépollution est nécessaire, il s'agit de choisir la filière d'épuration la plus adaptée pour atteindre les objectifs de décontamination. Une filière d'épuration est en général, constituée (au maximum) de 5 étapes successives qui sont décrites ci-dessous [10].

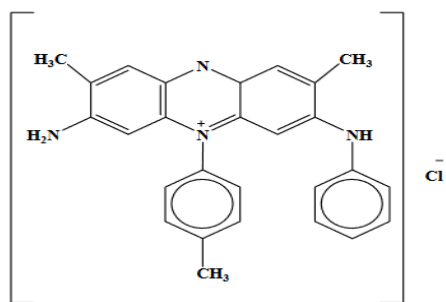
1. Traitement préliminaire ou prétraitement (physique et mécanique) ;
2. Traitement primaire (physique et physico-chimique) ;
3. Traitement secondaire ou épuration (chimique et biologique) ;
4. Traitement tertiaire ou traitement de finition ;
5. Traitement de boues formées (décharges contrôlées, valorisation ou incinération).

## **I.2 LES COLORANTS SYNTHETIQUES :**

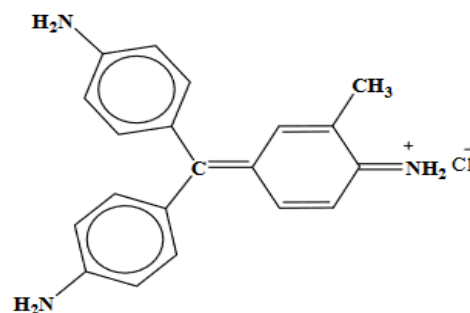
### **I.2.1 Généralités :**

Un colorant est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

Les colorants furent pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le cout d'obtention était souvent très élevé. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. Depuis la découverte de la mauvéine (Figure I.1) par Perkin en 1856 et de la fuchsine (Figure I.2) par Verguin en 1858 ; très nombreux colorants ont été élaborés qui dépassent aujourd'hui les 10 000 en production industrielle. Le succès d'un colorant est lié à plusieurs facteurs tels que son prix de revient, sa gamme de couleurs, sa facilité de mise en œuvre, sa force tinctoriale, etc. [13]



**Figure I.1** : Formule chimique de la mauvéine



**Figure I.2** : Formule chimique de la fuchsine

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales [14].

### I.2.2 Définition :

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, groupe auxochromes et de structures aromatiques conjuguées [15].

**Tableau I.2** : Principaux groupes chromophores et auxochromes classes par intensité croissante [11]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Methylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=CH <sub>2</sub> ) ou methine (>C=)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alcoxyle (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par

intensité décroissante dans le tableau I.2). Les auxochrome peuvent eux même aussi intensifier ou changer la couleur [11].

### **I.2.3 Classification des colorants :**

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont la classification chimique qui est basée sur les structures chimiques des colorants synthétiques et la classification tinctoriale qui repose sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [16, 17].

#### **I.2.3.1 Classification chimique :**

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

**Les colorants azoïques :** Les colorants azoïques sont largement utilisés dans le traitement des textiles et d'autres industries telles que les cosmétiques, les colorants alimentaires, l'imprimerie et les industries pharmaceutiques, ils sont très stables et relativement peu biodégradables. Ces structures, sont des fragments aromatiques liés par au moins un groupe chromophore azoïques ( $-N = N-$ ) [11, 12, 16, 18].

**Les colorants triphénylméthane :** Le triphénylméthane est un dérivé du méthane. Il est composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans des nombreux colorants. Ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile [17].

**Les colorants indigoïdes :** Le colorant indigo est un composé organique à la couleur bleue distinctive et représente l'un des plus anciens colorants organiques connus. Le colorant indigo, qui est d'abord extrait des plantes, est utilisé pour la teinture des textiles depuis 5000 ans et maintenant presque exclusivement pour la teinture des jeans et des vestes en denim [19].

**Les colorants anthraquinoniques :** La structure anthraquinone est l'élément de base de ces colorants et d'autres dérivés peuvent être construits autour de la structure anthraquinone. Il peut y avoir de nombreuses substitutions. Ils sont utilisés dans le secteur du textile notamment pour la teinture des cotons [19].

**Les phtalocyanines :** Les phtalocyanines sont une classe de composés macrocycliques possédant un système d'électrons  $\pi$  hautement conjugué, une absorption intense dans la région du proche infrarouge. Les phtalocyanines sont des analogues des pigments naturels. Cependant, contrairement aux pigments naturels, qui ont une stabilité extrêmement faible, les

phthalocyanines ont une stabilité exceptionnelle et sont probablement les plus stables de tous les colorants utilisés aujourd'hui. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres [17, 19].

**Les colorants nitrés et nitrosés :** Les colorants nitrés et nitrosés possèdent un plus groupement nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants n'ont plus qu'une importance commerciale mineure, mais ils présentent un intérêt pour leurs petites structures moléculaires [17, 19].

### **I.2.3.2 Classification tinctoriale :**

La classification tinctoriale se base sur le domaine d'application des colorants. Elle s'appuie cette fois-ci sur la nature de l'auxochrome. Elle renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

**Les colorants acides ou anioniques :** Ce sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates NaSO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou carboxylates NaOOC<sup>-</sup>. Ils sont dénommés ainsi car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) en bain acide donnant des colorations vives et solides [13, 20].

**Les colorants basiques ou cationiques :** Les colorants basiques sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino -NH<sub>2</sub> ou imino =NH. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ils sont utilisés pour le cuir et le papier [13].

**Les colorants à mordants :** Ce sont des composés organiques qui présentent des groupes (par exemple -OH, -COOH) capables de former un complexe insoluble avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium ou d'aluminium au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [13, 21].

**Les colorants réactifs :** Les molécules des colorants réactifs contiennent un ou plusieurs groupes réactifs capables de former une liaison covalente avec un groupe de fibres compatible. En raison de leur mode de fixation, ces teintures possèdent un degré très élevé de solidité au lavage et aux traitements humides. Cette classe de colorants et surtout leurs dérivés de dégradation ont été identifiés comme toxiques et causent des effets néfastes à la vie aquatique. Ils ont des structures aromatiques compliquées qui résistent aux traitements conventionnels des eaux usées et sont stables vis-à-vis des agents oxydants [19, 21-23].



**Les colorants dispersés :** Appelés aussi plastosolubles, sont constitués de substances basiques très peu solubles dans l'eau. Ainsi ils conviennent bien dans le cas des fibres hydrophobes [13].

**Les colorants au soufre :** Ils sont synthétisés en chauffant des amines aromatiques, des phénols ou des composés nitrés avec du soufre ou, plus généralement, des polysulfures alcalins. Ils sont insolubles dans l'eau et sont réduits à la forme leuco soluble dans l'eau pour être appliqués sur le substrat en utilisant une solution de sulfure de sodium. Le colorant au soufre proprement dit se forme ensuite dans les pores de la fibre par oxydation atmosphérique [24].

**Les colorants directs :** Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils ont une affinité sur les substrats cellulosiques. Bien que ces colorants soient faciles à appliquer et offrent une large gamme de nuances, leur résistance au lavage n'est que modérée, ce qui a conduit à les remplacer par des colorants réactifs [11, 25].

#### **I.2.4 Dangers des colorants synthétiques :**

- **Eutrophisation :** C'est l'augmentation en production d'algues et d'espèces aquatiques et par conséquent engendre une modification du milieu naturel. L'eutrophisation est liée en général à un apport excessif de substances nutritives (azote et phosphore). Pour les colorants ; ils libèrent des nitrates et des phosphates sous l'action des microorganismes [11].
- **Sous oxydation :** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via les rejets, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [11].
- **Couleur, turbidité, odeur :** Il est connu que certains colorants se fixent plus au moins efficacement malgré l'emploi des agents fixant. Par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques, même à faibles concentrations, est très visible, réduit la pénétration de la lumière et possède un effet néfaste sur photosynthèse [2, 26].
- **La persistance :** les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. En effet 87 colorants ont été testés dans des essais de biodégradation aérobie à court terme. Les résultats ont confirmé qu'il est très peu probable que les colorants présentent une biodégradation significative lors de ces tests [12, 27].

- **Cancer** : De nombreux colorants et leurs produits de dégradation sont cancérigènes, mutagènes et/ou toxiques pour la vie, par conséquent ; l'élimination inappropriée des colorants dans les eaux usées peut constituer une menace pour la santé publique, car certains colorants azoïques ou leurs métabolites, sont hautement toxiques et potentiellement cancérigènes [28, 29].

### **I.2.5 Procédés d'élimination des effluents colorés :**

En général, il existe deux méthodes d'épuration pour traiter et décolorer les effluents pollués :

- i. La première consiste à séparer les effluents les plus chargés et les envoyer vers un prétraitement primaire spécifique, qui permet d'éliminer la pollution particulaire (MES) et/ou dissoudre les MO, afin d'abattre le maximum de pollution, et l'envoyer ensemble avec les effluents peu colorés vers un traitement secondaire biologique a culture bactérienne libre ou fixée qui va terminer la dépollution afin d'atteindre les normes des rejets admissibles.
- ii. La deuxième méthode consiste à compléter la première ligne de traitement classique par une étape complémentaire dite de traitement tertiaire pour laquelle plusieurs techniques sont proposées, comme les procédés d'oxydation de la couleur (ozonation, POA), les méthodes électrochimiques (électrocoagulation, oxydation anodique), les procédés membranaires et l'adsorption [2].

Cependant, beaucoup des technologies du traitement tertiaire sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit. Par conséquent, la technique d'adsorption semble être bien adaptée à l'industrie textile, à cause de son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques et également pour les considérations économiques.

L'adsorbant le plus largement utilise dans ce contexte est le charbon actif. Cependant, son cout onéreux, notamment pour les pays en développement a incité les chercheurs à développer de nouveaux matériaux biologiques alternatifs tel que les pelures d'orange et de banane, les coquilles d'œufs, les sous-produits agricoles, des argiles et des filaments fongiques [26].

### **I.3 L'amidon :**

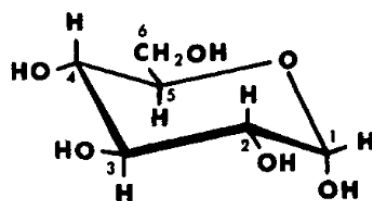
L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matière première agricole telle que les céréales (30 à 70 %), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon est la principale source d'énergie dans l'alimentation animale et humaine [30].

#### **I.3.1 Structure chimique de l'amidon :**

L'amidon est un homopolymère formé par l'assemblage de très nombreuses unités d'une même molécule : le D-glucose. Ce dernier est un sucre simple produit pendant la photosynthèse des plantes par des réactions enzymatiques. Il est de formule chimique  $C_6H_{10}O_5$  La forme est caractéristique de l'origine de la source avec une grandeur qui se situe entre 1 et 100  $\mu m$  [31-33].

La plupart des amidons sont composés d'une fraction majoritaire glucidique (98-99% du poids sec) et d'une fraction non glucidique mineure (1 à 2%), qui, malgré sa présence en faible quantité, ne doit pas être négligée, en effet, elle modifie les propriétés fonctionnelles. La fraction non glucidique représente les impuretés restantes qui sont des protéines (0.2 - 0.3%), des enzymes liées à la surface des granules et des lipides, principalement des phospholipides (0.5 – 1.1 %) [33, 34].

Pour ce qui est de la fraction glucidique, elle est composée d'amylose et d'amylopectine, qui sont 2 types de alpha-glucane, L'amylose est un polymère linéaire (c.-à-d. non branché) tandis que l'amylopectine est polymère fortement branché. Dans les deux molécules, le  $\alpha$ -D-Glucose-C1 forme les unités de répétition, mais elles sont reliées de différentes manières. La forme chaise ( ${}^4C_1$ ), représentée sur la figure I.3, est le principal conformère [30, 33, 35].



**Figure I.3:** Structure chimique D-glucose C1 [35]

Parmi les extrémités de chaque chaîne qui constitue la molécule d'amidon, il existe une seule molécule de glucose terminale dont le carbone C1 n'est pas engagé dans une liaison glucosidique et qui présente une fonction hémiacétal réductrice [36].

Dans l'amidon d'origine naturelle, il y a habituellement environ trois fois plus d'amylopectine que d'amylose, bien que les proportions puissent varier grandement chez certaines espèces [37]. Le tableau I.3 présente la teneur en chacun des constituants suivant l'origine botanique de l'amidon ainsi que les propriétés spécifiques de différents amidons [36].

**Tableau I.3** : Caractéristiques principales des amidons et fécules [38].

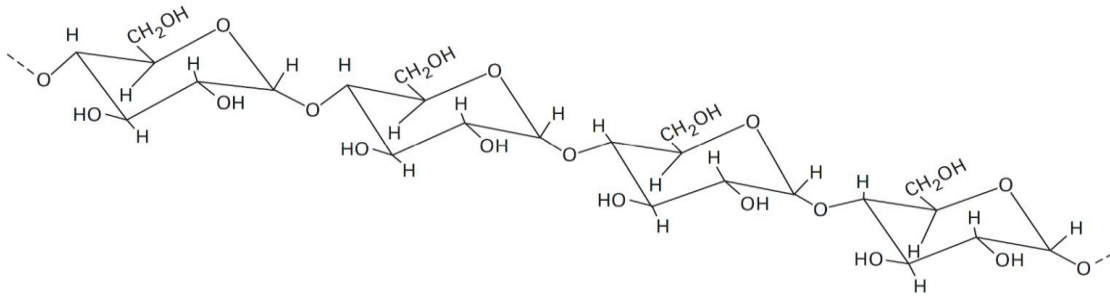
<b>Origine botanique</b>	<b>Forme du grain d'amidon</b>	<b>Diamètre (um)</b>	<b>Teneur en eau</b>	<b>Amylose (%)</b>	<b>Amylopectine (%)</b>
<b>Blé</b>	lenticulaire, rond	2 - 38	13	24 - 26	76 - 74
<b>Maïs</b>	angulaire, polyédrique	5 - 25	13	24 - 28	76 - 72
<b>Maïs cireux</b>	angulaire, polyédrique	5 - 25	13	< 1	> 99
<b>Amylomaïs</b>	Sphérique, déformé	4 - 22	13	70	30
<b>Riz</b>	polyédrique	3 - 8	13	17	73
<b>Pois</b>	réniforme	5 - 10	13	35	65
<b>Pomme de terre</b>	ellipsoïdale	15 - 100	18	23	77
<b>Manioc</b>	rond, tronqué	5 - 35	13	17	83

### **I.3.1.1 L'amylose :**

L'amylose est définie comme une molécule de structure linéaire (non ramifiée) formée de chaînes de glucose linéaire  $\alpha$ -D-glucose reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$ -(1-4). Mais il est bien établi aujourd'hui que quelques molécules sont légèrement ramifiées par des liaisons  $\alpha$ -(1-6) (une faible quantité ~1%) [39, 40].

L'amylose a une masse moléculaire comprise entre  $3 * 10^5$  et  $9 * 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, un degré de polymérisation (DP) moyen en nombre de 324-4920 [39, 41].

La longueur moyenne de ces chaînes est 200-300  $\alpha$ -D-glucose [40].



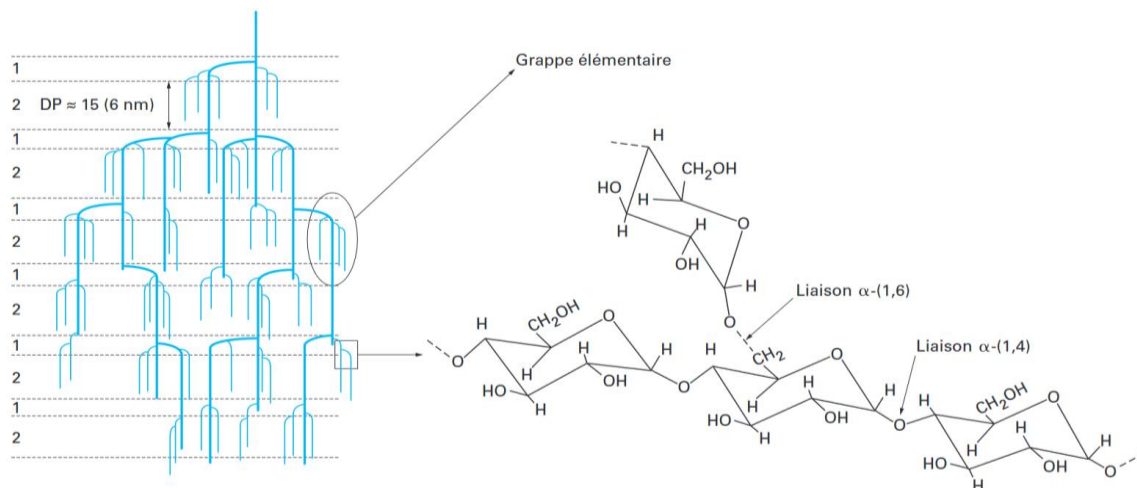
**Figure I.4:** Structure chimique de l'amylose [40]

Du fait de son caractère essentiellement linéaire et de la présence de liaisons de type  $\alpha(1-4)$ , l'amylose est susceptible de former des complexes d'inclusion avec de nombreuses molécules organiques ou minérales, comme l'iode, les acides gras libres, les lipides et certaines molécules aromatiques. Dans ces complexes, l'amylose a une conformation hélicoïdale (6 unités glucose/tour), dans laquelle tous les groupements hydrophiles de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur [34, 39].

### I.3.1.2 L'amylopectine :

C'est le composant hautement ramifié de l'amidon, c'est un polysaccharide beaucoup plus long que l'amylose composé principalement (95%) de courte  $\alpha(1-4)$  chaîne, qui sont interreliées par des liaisons glucosidiques  $\alpha(1-6)$  formant ainsi des branches dans le polymère. Ces ramifications constituent 5% de la molécule ce qui résulte en une très complexe structure. Les ramifications constituant la macromolécule d'amylopectine se répartissent en chaînes internes ou externes, avec un degré de polymérisation moyen ( $DP = 15-20$ ). L'amylopectine a une masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) de l'ordre de  $10^7-10^8$  g/mol [34, 39, 42].

Comme pour l'amylose, la taille moléculaire, la forme et la structure de la molécule varient selon l'origine botanique. Cependant, à la différence de l'amylose, il existe une grande variation supplémentaire en ce qui concerne la longueur des chaînes unitaires et les schémas de ramification. Les chaînes unitaires de l'amylopectine sont relativement courtes comparées aux molécules d'amylose avec un profil de distribution large. Elles ont généralement une longueur moyenne de 18-25 unité de longueur en moyenne [41].

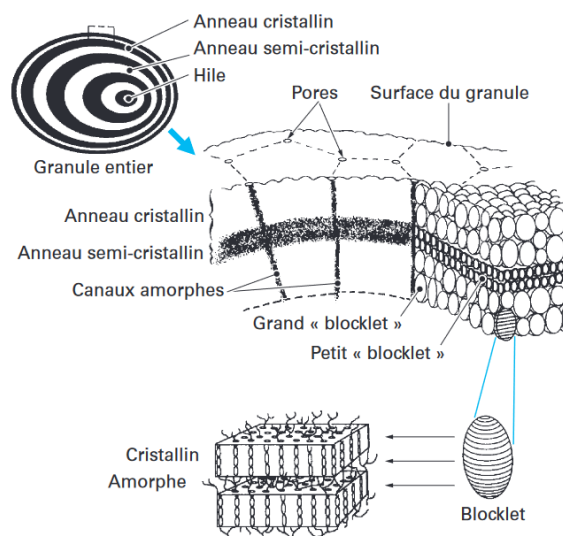


**Figure I.5:** Structure chimique de l'amylopectine [38, 39]

### I.3.2 Structure granulaire de l'amidon :

Les granules d'amidon sont des particules blanches semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 2 et 100  $\mu\text{m}$ . La taille et la forme des granules sont spécifiques de chaque espèce végétale (34).

Le centre initial de croissance du grain est un point appelé hile, il est entouré par des stries disposées d'une manière concentriques. Les stries correspondent à une alternance de zones semi-cristalline et de zones amorphes (composées en majorité des points de jonction des molécules d'amylopectine et éventuellement d'amylose). L'empilement des lamelles cristallines et amorphes formerait des ensembles appelés blocklets d'une taille comprise entre 300 et 500 nm qui s'assembleraient pour constituer les couches cristallines (figure I.6) (38, 43).



**Figure I.6 :** Les différents degrés d'organisation moléculaire d'un granule d'amidon [38]

L'amidon a des niveaux de cristallinité variables. La cristallinité est exclusivement associée au composant amylopectine, tandis que les régions amorphes représentent principalement l'amylose [35].

À l'état natif, les grains d'amidons ont une cristallinité faible qui varie de 15 à 45%. En fonction de l'origine botanique de l'amidon et dans une moindre mesure des traitements technologiques, deux types d'amidon sont connus [38] :

- type A : pour les amidons de céréales présentant une teneur en amylose inférieure à 40%;
- type B : pour la fécule de pomme de terre et les amidons riches en amylose, ainsi que pour les amidons rétrogradés, c'est à dire réorganisés en structure semi-cristalline lorsque la température de la solution aqueuse diminue.
- Pour les amidons de légumineuses, un type C avait été décrit qui correspond à une superposition des diagrammes A et B, les deux formes étant présentes dans les granules.

### **I.3.3 Les amidons modifiés :**

Les amidons modifiés sont des amidons natifs qui ont été changés soit chimiquement soit physiquement afin d'améliorer leurs propriétés fonctionnelles (viscosité, apparence et morphologie, résistance aux enzymes, etc.) pour un usage spécifique. Le taux et l'efficacité de n'importe quel procédé de modification d'amidon dépendent de l'origine botanique de l'amidon, de la taille et la structure de ses granules [43].

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base des molécules d'amidon.

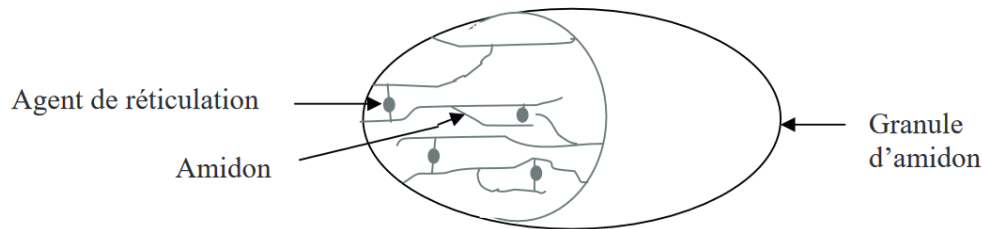
#### **I.3.3.1 Modification chimique :**

Chaque unité des composantes principales de l'amidon, l'amylose et l'amylopectine, possède trois groupements hydroxyles qui peuvent subir des modifications chimiques, offrant des nouvelles propriétés physico chimiques à l'amidon.

Les modifications les plus fréquentes sont l'hydrolyse, l'oxydation, l'estérification, l'éthérisation, la réticulation et la substitution au groupement hydroxyle (-OH), ce qui permet de modifier et d'optimiser les propriétés d'agent liant, gélifiant, épaississant, etc. [44]

**Modification par réticulation :**

La réticulation consiste à créer des pontages inter ou intramoléculaires dans les granules d'amidon (figure I.7). [45]



**Figure I.7 :** Représentation schématique de la réticulation [45]

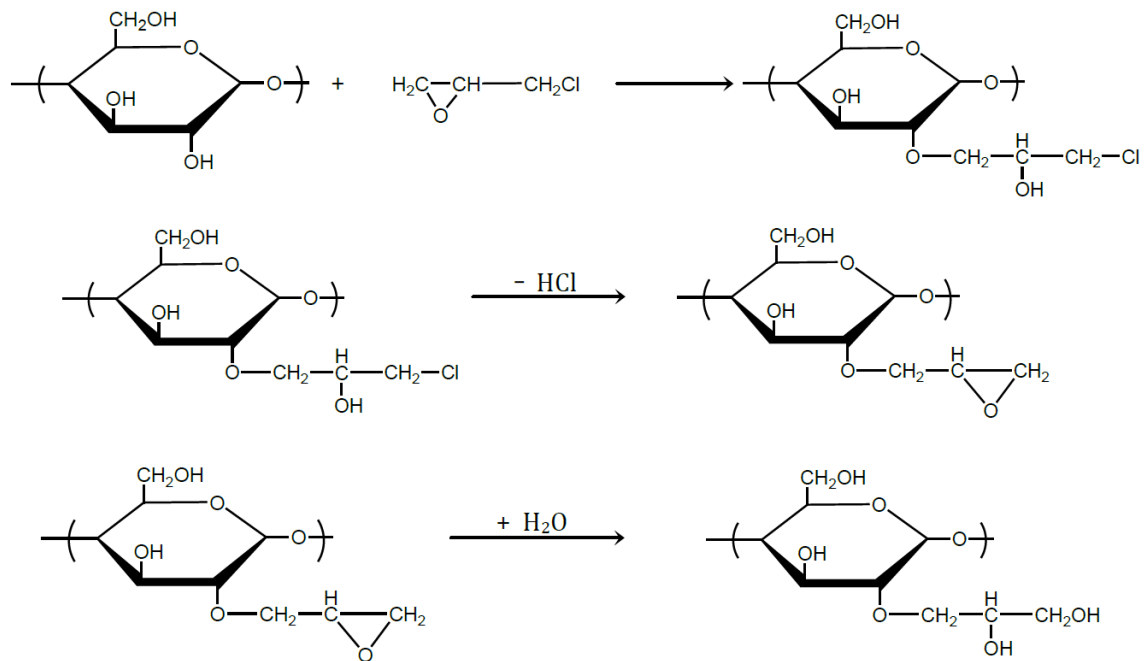
Elle est réalisée par ajout des agents de réticulation à la suspension d'amidon maintenue à une température inférieure à celle de la gélatinisation. Lorsque l'opération est terminée, l'amidon est essoré et lavé pour éliminer les traces de réactifs avant séchage. [38, 45]

- **Réticulation par l'épichlorohydrine :**

L'épichlorohydrine a le pouvoir de réagir avec les groupements hydroxyle de l'amylose afin de créer des liaisons covalentes entre les molécules. Un réseau tridimensionnel de molécules est ainsi formé. Cette réaction inhibe la gélatinisation du granule d'amidon.

La réaction se passe en milieu basique pour faciliter la gélatinisation et les substitutions nucléophiles des groupes  $\text{OH}^-$ . À pH élevé, la structure de l'amylose subit des modifications physiques entraînant la perte d'ordre caractérisant la phase cristalline. L'encombrement des groupements réactifs des molécules d'amylose se retrouve donc diminué, facilitant la pénétration de l'épichlorohydrine. [46]





**Figure I.8:** Réticulation de l'amidon par L'épichlorohydrine

### I.3.3.2 Modification physique :

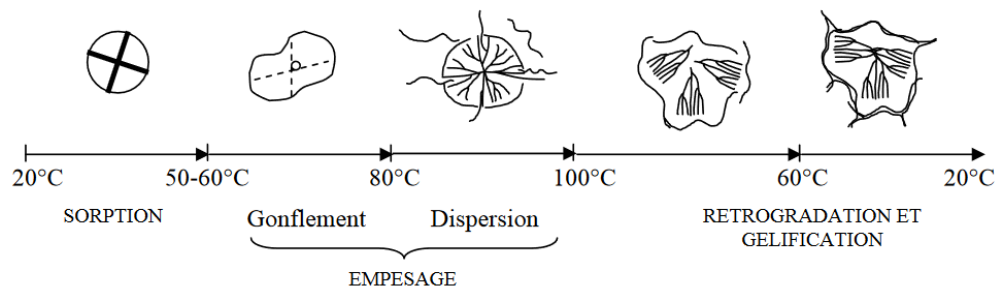
Les traitements physiques peuvent être associés aux traitements chimiques. Ils sont appliqués aux amidons et conduisent à des modifications importantes de structure qui peuvent améliorer le comportement des amidons natifs jusqu'à leur conférer des propriétés d'amidon modifié et ouvrir ainsi le champ des applications en rendant les amidons par exemple solubles. Parmi les méthodes physiques on peut citer : les traitements chaleur/humidité, la dextrinisation,...etc. [38, 43, 45]

### I.3.4 Propriétés des amidons :

L'amidon contribue grandement aux propriétés texturales de nombreux aliments et a de nombreuses applications industrielles en tant qu'épaississant, stabilisateur colloïdal, agent gélifiant, agent gonflant, agent de rétention d'eau et adhésif. L'intérêt pour de nouveaux produits à valeur ajoutée pour l'industrie a conduit à la réalisation de nombreuses études sur les propriétés morphologiques, rhéologiques, thermiques et texturales des amidons natifs. Il est à noter que les propriétés physiques de l'amidon sont influencées par le ratio amylose/amylopectine [36, 47].

### **I.3.4.1 Propriétés hygrothermiques :**

En général, à température ambiante et mis en suspension dans l'eau, l'amidon natif, insoluble, peut fixer 40 % de son poids d'eau (base matière sèche). En présence d'un excès d'eau et à une température supérieure à 60°C, le grain d'amidon passe successivement par trois états : gonflé, gélatinisé et solubilisé. Au cours du refroidissement, l'amidon va donner un gel. Ce phénomène de rétrogradation correspond au passage de l'amidon d'un état amorphe à un état cristallin, associé à une augmentation de la viscosité (figure I.9) [48, 49].



**Figure I.9 :** Différents états du grain d'amidon placé en présence d'un excès d'eau et soumis au chauffage-refroidissement [49]

- **Gélatinisation :**

La gélatinisation est l'une des premières étapes communes à de nombreuses applications industrielles de l'amidon. Elle correspond au phénomène de gonflement irréversible et solubilisation observés lorsque les grains d'amidon sont en présence d'un excès d'eau et à des températures supérieures à 60°C. Elle est également définie comme la perte de la structure semi-cristalline de la granule d'amidon à la suite d'un traitement hygrothermique. La gélatinisation s'accompagne d'un gonflement de la granule d'amidon ainsi que de l'augmentation de la viscosité de la suspension d'amidon [50].

### **I.3.5 Applications de l'amidon :**

L'amidon est considéré parmi les polysaccharides les plus importants, il est utilisé dans plusieurs secteurs industriels tels que l'agroalimentaire, les textiles, les cosmétiques, et les industries pharmaceutiques [51].

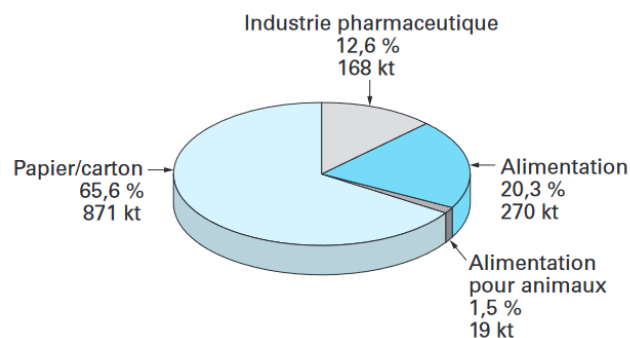
En général, les amidons modifiés utilisés dans l'alimentation sont employés en raison de ils fournissent des attributs fonctionnels nécessaires pour des applications alimentaires que les amidons naturels ne peuvent pas fournir. Dans d'autres applications, l'amidon modifié peut

fournir un éventail de fonctions liées à la désintégration, à ou à la stabilisation une émulsion [52].

Les applications des amidons sont définies à partir des propriétés recherchées de l'amidon :

- Propriétés générales : épaississant ou gélifiant ;
- Propriétés particulières de la poudre : comme émulsifiant, comme liant et adhésif.

La figure I.10 présente les industries et le pourcentage d'utilisation des amidons modifiés(38).



**Figure I.10** : Les industries et le pourcentage d'utilisation des amidons modifié [38]

## **I.4 Les argiles :**

### **I.4.1 Généralités sur les argiles :**

Les argiles sont des composés minéraux fins. Le terme argile trouve son origine du mot grec argilos, ce dernier signifie blanc [53].

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Ces minéraux sont des silicates d'alumines, formés d'un empilement de feuillets [54-56].

L'abondance des argiles dans la nature ainsi que leurs propriétés, justifient l'intérêt accordé à leurs études ces dernières années. Elles sont caractérisées par leurs importantes surfaces développées, la présence des charges électriques sur ces dernières ainsi que la capacité d'échange des cations interfoliaires, appelées aussi cations compensateurs qui sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [54].

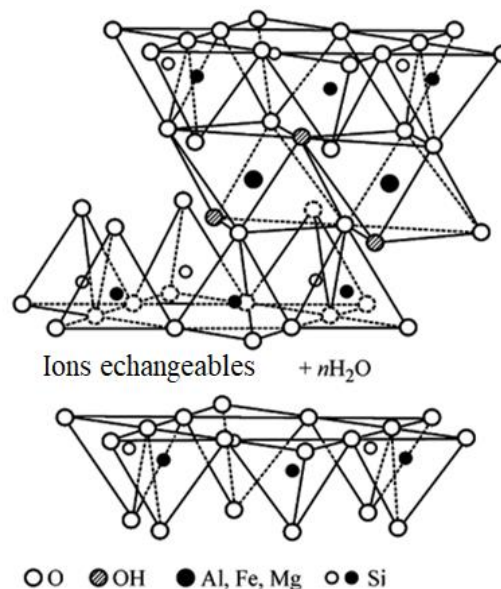
### I.4.2 Structure :

Les minéraux argileux qui se présentent sous forme de feuillets de silicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Les feuillets qui confèrent leur structure sont constitués par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associés, ces couches ne sont que des chaînes tétraédrique de silice ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ) collées sur de l'alumine ( $[\text{AlO}_6]^{9-}$ ) octaédrique [57, 58].

Les feuillets définissent aussi l'appartenance au type d'argile ainsi que les propriétés physico-chimiques. Ils sont assimilables à des disques ou à des plaquettes, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables [59].

L'espace existant entre les feuillets s'appelle un espace interfoliaire ou un espace interlamellaire. Cet espace peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations [55].

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure I.11 [59] :



**Figure I.11 :** Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une montmorillonite) [60]

### I.4.3 Classification :

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes [55, 57] :

- i. **Minéraux à 7Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. A ce type correspond le groupe de la kaolinite et les familles voisines : dickite, nacrite et halloysite. Dans la kaolinite, les espaces interfoliaires sont vides. Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.
- ii. **Minéraux à 10Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Dans ce groupe d'argile figurent les minéraux de type smectites dont la montmorillonite et les familles voisines talcs, vermiculites et micas.
- iii. **Minéraux à 14Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Le minéral type est le chlorite.
- iv. **Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

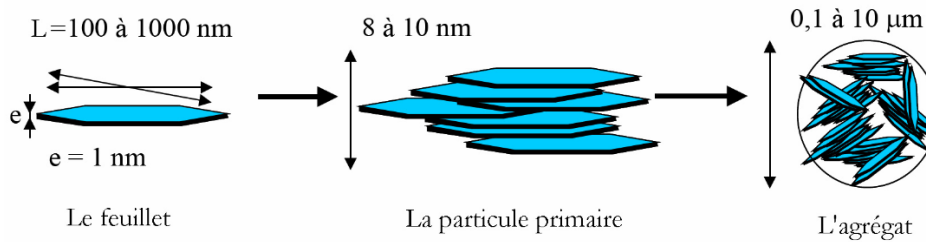
#### **I.4.4 La bentonite :**

La bentonite est une roche argileuse et tendre au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle contient principalement des montmorillonite (70%) de formule de base :  $4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mélangées ou interstratifiées avec d'autres types d'argiles et d'autres impuretés. [55, 61, 62]

##### **I.4.4.1 Microstructure de la montmorillonite :**

On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ses cations [59].

Dans la montmorillonite, les feuillets sont assemblés en particules primaires qui elles-mêmes peuvent former des entités à l'échelle supérieure : les agrégats, de taille variant entre 1  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$  (Figure I.12). Dans cet ensemble, les particules primaires ne sont pas orientées. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage [63].



**Figure I.12:** Structure multi-échelle de la montmorillonite [64]

#### **I.4.5 Propriétés des minéraux argileux :**

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont :

- La surface spécifique ;
- La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement ;
- La capacité d'échange cationique.

##### **La surface spécifique :**

Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Elle peut atteindre les 800 m<sup>2</sup>/g pour certains types d'argiles si les particules sont complètement hydratés [17].

##### **La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau :**

La surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientent de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite [65].

##### **Capacité d'échange cationique :**

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les actions échangeables les plus communs sont par ordre décroissant : Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sup>4+</sup> et Na<sup>+</sup>. La capacité d'échange cationique CEC est définie comme la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations. Ce paramètre est exprimé en quantité de charge par unité de masse (meq/100g) [17, 65].

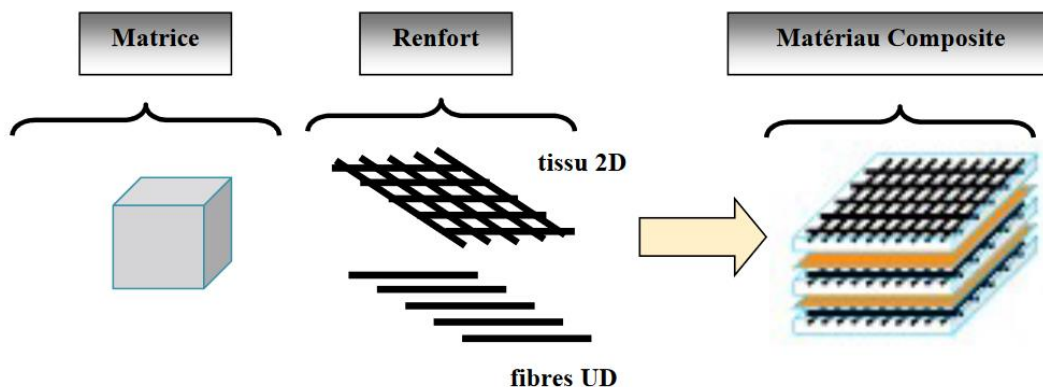
#### **I.4.6 Usage des argiles :**

Grace à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules), les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes...,etc.) [54].

#### **I.5 Les matériaux composites :**

Un composite est l'assemblage de plusieurs matériaux non miscibles de nature différente et dont les qualités se complètent afin d'en constituer un qui sera mieux adapté à certaines applications. Un matériau composite est constitué d'un renfort (ossature du matériau) qui assure la tenue mécanique et d'une matrice (enveloppe ou peau du matériau) qui est généralement polymérique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) ou métallique, qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort.

Auparavant, les matériaux composites étaient le plus souvent des matrices thermoplastique ou thermodurcissable renforcées de fibres de carbone, de verre... Toutefois, ces dernières années, les matériaux composites renforcés avec des fibres naturelles attirent l'attention des chercheurs parce qu'ils pourraient être une solution efficace pour résoudre les problèmes d'environnement, de biodégradabilité et d'épuisement du pétrole, tout en développant des composites à moindre prix [63, 66, 67].



**Figure I.13:** Constituants de base d'un matériau composite [67]

#### **I.5.1 Les matrices :**

La matrice a pour principal objectif de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle doit aussi assurer la protection du renfort vis à vis des diverses conditions environnementales

(corrosion, oxydation, vieillissement humide...). Elles doivent être en outre assez déformable et présenter une certaine compatibilité avec le renfort [68, 69].

Trois catégories des matrices peuvent être distinguées :

- les polymères thermoplastiques (cristallins, semi-cristallins ou amorphes) ;
- les polymères thermodurcissables (amorphes) ;
- les élastomères (amorphes).

### **I.5.2 Les renforts :**

Etant le constituant qui va supporter la plus grosse partie des efforts mécaniques, le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre les propriétés mécaniques élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.). Il existe plusieurs types de renforts fibreux, on peut citer parmi eux les nanoparticules de silicate comme les argiles [68, 69].

### **I.5.3 Composites à base d'argile :**

Les composites polymère-argile à base de phyllosilicates ou silicates stratifiés ont été largement étudiés ces derniers temps. Les argiles dont la montmorillonite sont considérées comme des minéraux importants, car elles contiennent un pourcentage plus élevé de molécules d'eau dans la couche de silicate qui permet un remplacement plus important des cations [6].

La MMT est la plus utilisée en raison de ses propriétés chimiques bien contrôlées et de son abondance, cependant, elle doit subir des modifications organiques afin de rendre sa miscibilité possible avec d'autres polymères. Cette modification est généralement réalisée au moyen d'un échange cationique : substitution de cations organiques aux cations inorganiques initialement présents à la surface de la couche. De cette façon, l'argile peut être organophile, c'est-à-dire capable de former un composite avec une matrice organique [6, 64, 70].

### **I.5.4 Composites à base d'amidon et d'argile :**

Bien que l'amidon offre de nombreux avantages par rapport aux matériaux synthétiques, il est encore loin des attentes en raison de ses faibles propriétés mécaniques. Pour surmonter les



inconvénients liés à l'amidon natif, l'ajout d'autres matériaux qui vont fonctionner comme un renfort à la matrice d'amidon peut améliorer de manière significative les propriétés physicochimiques de l'amidon. Parmi eux, l'argile est la plus abondante, la plus respectueuse de l'environnement et la plus économique. Elle est fréquemment utilisée dans de nombreuses applications en tant que renfort [6].

Outre l'amélioration des propriétés mécaniques, l'utilisation d'argiles a entraîné une augmentation des caractéristiques de résistance à l'eau de l'amidon thermoplastique.

## **I.6 Adsorption :**

### **I.6.1 Généralités sur l'adsorption :**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface, se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption sur charbon actif est l'une des technologies les plus efficaces pour éliminer les traces de substances organiques, toxiques et colorantes [14, 70].

Au cours de l'adsorption, des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbât, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. La surface du solide signifie les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [16].

### **I.6.2 Types d'adsorption :**

Il existe deux types différents d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

#### **I.6.2.1 Adsorption physique :**

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène réversible qui résulte de la fixation des molécules d'adsorbât (fluide) sur la surface d'adsorbant (solide). Ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, et donc l'adsorption physique se produit sans destruction ou modification de la structure moléculaire [72, 73].

#### **I.6.2.2 Adsorption chimique :**

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'une interaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant. Ces forces

attractives de nature chimique provoque un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. Ainsi, la chimisorption est généralement irréversible et lente. Elle se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée [14, 72, 73].

### **I.6.3 Les adsorbants :**

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique peuvent être soit de nature organique, soit de nature minérale. Ils sont utilisés tel quel ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [74].

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m<sup>2</sup>/g, atteignant même quelques milliers de m<sup>2</sup>/g. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées [72].

Selon la nature des adsorbants, on parle de solide macroporeux, mésoporeux ou microporeux. Les macropores ont un rayon compris entre quelques micromètres et 30 nm. Les mésopores dont le rayon va de 1,5 à 1,6 nm jusqu'à 100 à 200 nm. Ces deux types de pores peuvent être remplis par le processus de condensation capillaire, et est prédominante. Les micropores ont un rayon inférieur à 1,5 nm [75].

### **I.6.4 Cinétique d'adsorption :**

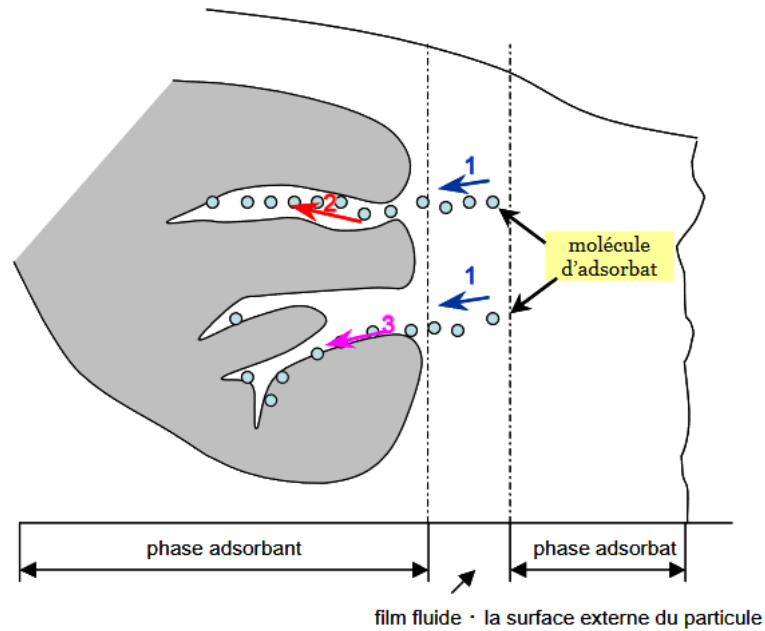
#### **I.6.4.1 Définition :**

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant. Ce processus comporte plusieurs étapes [76-78].

**Etape 1 : Migration en solution :** Le soluté est transporté jusqu'à la surface de l'adsorbant. Ce déplacement est très rapide.

**Etape 2 : Diffusion dans le film :** Le soluté doit encore diffuser à travers le film d'eau qui enveloppe la particule adsorbante. Cette étape est également rapide.

**Etape 3 : Diffusion interne :** Il y a diffusion sous l'influence du gradient de concentration à travers le film vers la surface de la particule mais aussi dans les particules de celle-ci. Cette étape est la plus longue et donc l'étape limitante.



**Figure I.14:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain [79]

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, dans ce qui suit, deux modèles cinétiques ont été sélectionnés à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre et le modèle cinétique pseudo-second ordre

#### I.6.4.2 Cinétique de pseudo premier ordre :

Lagergren a exprimé l'équation de vitesse de pseudo-premier ordre pour le système d'adsorption liquide-solide en 1898 et l'a résumé comme suit [80].:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{I.1})$$

$Q_e$  et  $Q_t$  capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.

$K_1$  est la constante de vitesse d'adsorption de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Cette équation peut être réarrangée sous la forme linéaire et est la plus utilisée :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{I.2})$$

#### I.6.4.3 Cinétique de pseudo second ordre :

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et MC Kay (1999) [81] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

$Q_e$  et  $Q_t$  capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.

$K_2$  est la constante de vitesse d'adsorption du second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e \cdot t} \quad (\text{I.4})$$

### **I.6.5 Isothermes d'adsorption :**

La rétention du soluté (adsorbât) sur les particules solides de l'adsorbant lors de l'adsorption n'est pas à 100%, la concentration  $C_e$  de l'adsorbât restant ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) peut être comparée à sa concentration retenue sur l'adsorbant  $Q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). La relation  $Q_e = f(C_e)$  est appelée "isotherme d'adsorption". Le mot "isotherme" a été choisi en raison de l'influence de la température sur les réactions d'adsorption ; la température doit être maintenue constante [82].

Lors de l'étape de rétention, la concentration du solide à l'équilibre  $Q$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (\text{I.5})$$

Avec  $V$  (L) étant le volume de la solution d'adsorbât,  $m$  (g) est la masse du solide adsorbant et  $C_0$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est la concentration initiale de l'adsorbât en solution.

### **I.6.6 Les modèles d'adsorption :**

D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution. De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante. Il s'agit de relations non cinétiques [14, 73].

#### **I.6.6.1 Classification d'isothermes d'adsorption :**

Plusieurs classifications classification des isothermes de sorption existent, nous suivons celle basée sur leur forme et sur leur pente initiale.

Parmi les formes d'isothermes, il y a : [14, 77, 82]

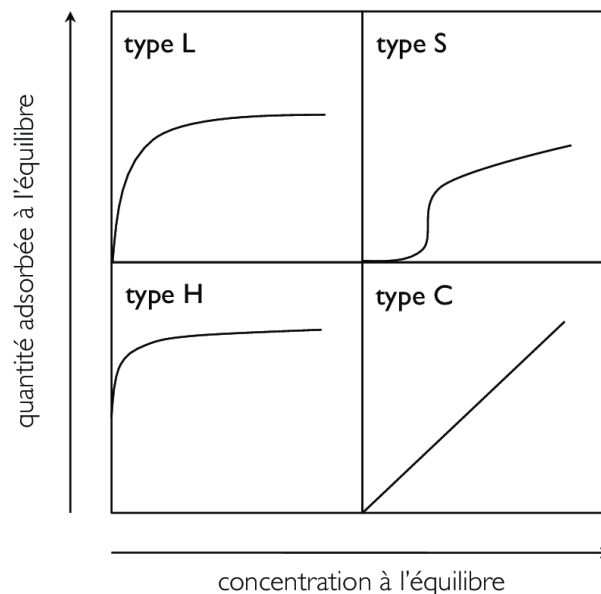
**La forme C :** Dite de « partition constante », est une droite passant par zéro ce qui signifie qu'il y a compétition entre le soluté et le solvant pour occuper les sites avec le même coefficient de partage.

**La forme H :** Dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente ne commence pas à zéro mais à une valeur positive. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

**La forme L :** Dite de « Langmuir », indique l'adsorption à plat de molécules fonctionnelles. Quand  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

**La forme S :** Dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. Elle indique une adsorption verticale, c'est à dire quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.



**Figure I.15 :** Types d'isothermes d'après Giles et al, 1976 [82, 83]

### **I.6.6.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption :**

#### **I.6.6.2.1 Modèle de Langmuir :**

C'est le modèle le plus connu qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse [14]. Il a établi plusieurs hypothèses pour aboutir à cette équation. Ce modèle considère que l'adsorption se produit en une seule couche, chaque

site d'adsorption ne contient qu'une seule molécule, et qu'il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées [72].

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{I.6})$$

avec :

- $Q_{max}$  : la quantité d'adsorption maximale en monocouche (mg/g)
- $Q_e$  la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre
- $K_L$  la constante de Langmuir. Le paramètre  $K_L$  dépend de la température selon la relation de Van't Hoff :  $K_L = K_{L0} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir permet de déterminer la capacité de la monocouche  $Q_{max}$ .

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e} \quad (\text{I.7})$$

Les caractéristiques essentielles des paramètres de l'isotherme de Langmuir peuvent être utilisées pour prédire l'affinité entre l'adsorbant et le l'adsorbât en utilisant un facteur de séparation ou un paramètre d'équilibre sans dimension, " $R_L$ ", exprimé comme dans l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{I.8})$$

La valeur du paramètre de séparation  $R_L$  fournit des informations importantes sur la nature de l'adsorption. Elle indique si le type d'isotherme de Langmuir est irréversible ( $R_L = 0$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ) ou défavorable ( $R_L > 1$ ) [84].

#### ***1.6.6.2.2 Modèle Freundlich :***

C'est un modèle empirique, basé sur la relation suivante entre la quantité adsorbée  $Q$  et la concentration de soluté restante  $C_e$ . Appliqué dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [82].

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (\text{I.9})$$

$K_f$  et  $n$  ; étant les constantes de Freundlich.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich permet de déterminer les constantes  $K$  et  $n$ .

$$\ln Q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (\text{I.10})$$

### **I.6.7 Paramètres influents l'adsorption :**

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

**Surface spécifique :** La quantité de substance adsorbée est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant [77].

**Porosité :** la taille des pores étant plus grande, l'efficacité de l'adsorption est plus élevée [85].

**Nature de l'adsorbât :** Règle de LUNDELIU : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [77].

**Polarité :** Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire [77].

**pH :** L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre [77].

**Température :** L'adsorption étant exothermique, la réduction de la température conduit à une meilleure séparation [72, 85].

**Solubilité :** moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption [78].

### **I.6.8 Adsorption des colorants :**

Le charbon actif est connu pour son excellente capacité d'adsorption d'une variété de contaminants aqueux et gazeux. Le charbon sélectionné devrait décolorer avec succès les déchets contenant des composés colorés non polaires et aromatiques. Cependant, l'utilisation de systèmes à charbon actif, y compris la régénération de l'adsorbant, est trop coûteuse. En effet, la désorption des grosses molécules de colorant est extrêmement difficile en raison de la forte liaison chimique entre l'adsorbant et le colorant adsorbé, ce qui rend la régénération coûteuse et peu pratique. Par conséquent, l'utilisation de matériaux à faible coût pour la décoloration des eaux usées a suscité un intérêt considérable. Parmi ces matériaux on note la bentonite [86].

### **I.6.9 La Régénération :**

En pratique, la faisabilité du processus d'adsorption dépend de nombreux facteurs, notamment les coûts de régénération et d'élimination de l'adsorbât usé.

La régénération se fait en deux étapes successives : la désorption des matières fixées sur l'adsorbant et la réactivation qui restaure, autant que possible, la surface interne et la structure poreuse du charbon. La régénération thermique est la méthode de régénération la plus répandue, elle se fait à haute température, de sorte que, selon sa nature, l'adsorbât est : volatilisé, cokéfié ou décomposé avec parties volatiles.

En industrie, des fours tournants, des fours à étages, ou des lits fluidisés sont utilisés. Pour le charbon actif, la perte est généralement entre 5% à 10% au cours de chaque cycle, et le coût du combustible nécessaire n'est pas négligeable. Par conséquent, la régénération par solvant, dans laquelle la perte est négligeable, est une alternative intéressante [76, 77, 87].

#### **I.6.9.1 Régénération chimique :**

La régénération chimique implique plusieurs lavages par un solvant de l'adsorbant usagé, par ex, un lavage à la soude caustique pour résorber les phénols et les transformer en ions phénates moins adsorbables et les évacuer. Toutes les substances adsorbées ne sont pas éliminées par un seul lavage : une séquence de plusieurs opérations s'avère souvent nécessaire [76].

#### **I.6.10 Domaine d'application de l'adsorption :**

De nombreuses applications de l'adsorption résultent des trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir : [88]

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple, des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits, couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite : [74, 88]

- Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz ;
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact.



**CHAPITRE II**  
**MATERIELS ET METHODE**

## **II. Matériels et méthodes :**

### **II.1 Matériels :**

#### **II.1.1 Verrerie :**

- Béchers
- Erlen mayers
- Fioles
- Pipettes
- Eprouvettes
- Burettes
- Cristallisoir
- Tubes à essais
- Mortier
- Ballons bicol et tricol
- Ampoule à décanter
- Réfrigérant à serpentins

#### **II.1.2 Appareillage :**

- Spectrophotomètre SECOMAM Anthelie UV/Visible Light
- Balance de précision KERN ALS 220-4N
- Centrifugeuse NF 400R
- pH mètre MODEL PHS-3E
- Poste agitateur WiseStir MS-MP4
- Agitateur à thermocouple Fisher Scientific FB15002
- Étuve Memmert

#### **II.1.3 Produits utilisés :**

- NaCl (1M), (0,5M) et (2M) (250 ml)
- HCl 37% Riedel-de Haen 07102
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> EMSURE Hydrogen peroxide 30%
- Bicarbonate de sodium NaHCO<sub>3</sub>
- Carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> AnalaR NORMAPUR VWR
- Epichlorohydrin Fluka 45340-1L-F

- Ethanol SIGMA-ALDRICH 24106

- **L'amidon :**

L'amidon utilisé pour la préparation de l'amidon réticulé et l'introduire comme matrice des composites est préparé au préalable au laboratoire par extraction à partir de la pomme de terre. L'extraction de l'amidon a été effectuée en utilisant une méthode alcaline basée sur l'immersion de l'échantillon dans une solution basique diluée et un broyage humide.

*Remarque* : l'amidon extrait que nous avons utilisé était déjà disponible au laboratoire.

- **L'argile :**

L'argile utilisée dans toutes les expériences de ce travail est la bentonite de charge industrielle provenant du gisement de Maghnia-Algérie. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1:** Principales caractéristiques de la bentonite utilisée

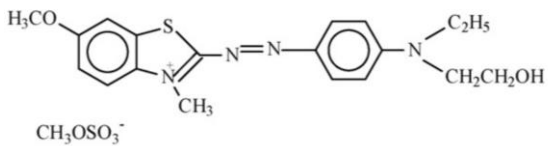
Composition chimique	Composés	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	% massique	55- 65	12- 18	1- 3	1- 5	0,76-1,75	2- 3	ppm
Caractéristiques physiques	Humidité				6 % max			
	Perte au feu à 1000°C				6,9 % max			
Granulométrie	74um granulométrie				98 % min			
	Résidus sur tamis 74um				2 % du poids max			

- **Le colorant :**

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'élimination d'un colorant qui est le bleu maxilon GRL de formule chimique C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, par le composite amidon argile. Ce colorant est utilisé pour teindre des fibres acryliques. Il est d'origine produit par Ciba Specialty Chemicals (Suisse), et est utilisés par l'entreprise algérienne Filature Tissage Algérien, SPA (FITAL).

Les caractéristiques de ce colorant sont représentées dans le tableau II.2.

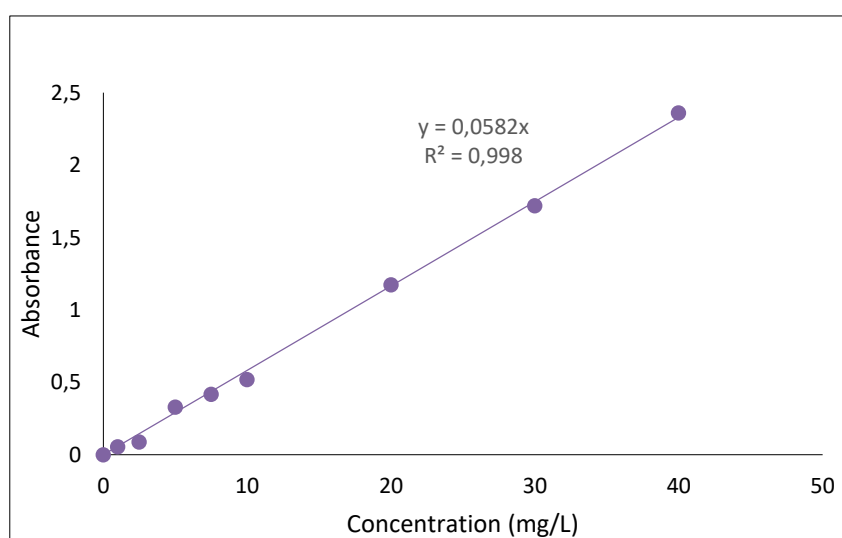
**Tableau II.2:** Principales caractéristiques du colorant bleu Maxilon GRL (BMx)

<b>Nom commercial</b>	<b>Bleu maxilon GRL</b>
<b>Classe chimique</b>	Cationique ou basique
<b>Groupe azoïque</b>	Mono
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'eau
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	456 g/mol
<b>Longueur d'onde</b>	$\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$
<b>Structure chimique</b>	

- **Courbe d'étalonnage du BMx :**

A la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$ , nous avons établi la courbe d'étalonnage pour le colorant bleu maxilon GRL. Cette courbe nous permet de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparés à partir de la solution mère (1g/L). Ensuite nous avons lu leurs absorbances avec le spectrophotomètre SECOMAM Anthelie UV/Visible Light. Nous avons obtenu la courbe représentée par la figure II.1 :

**Figure II.1:** Courbe d'étalonnage du colorant BMx ; pH =6,6, V=50ml.

La courbe de loi de Beer-Lambert établie nous permet de calculer les coefficients d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'écrit  $A = 0.0582.C$  avec un coefficient de régression ( $R^2=0.998$ ). La concentration en colorant C est exprimée en mg/L.

## **II.2 Protocol expérimental :**

### **II.2.1 Elaboration du composite amidon-argile :**

#### **II.2.1.1 Purification de la bentonite brute :**

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,..) mais aussi de la matière organique.

Dans ce but nous avons procédé comme suit :

##### Lavage avec de l'eau distillée :

Disperser 100g de bentonite brute naturelle dans un volume de 1L d'eau distillée, puis laisser le mélange sous agitation pendant 1h, on ajoute ensuite une solution tampon tel que le pH du milieu soit 8 afin de dissoudre les oxydes de fer qui forment des agrégats avec les particules de bentonite.

##### Décantation et filtration :

Laisser décanter le mélange bentonite/eau, ensuite séparer les deux phases par centrifugation pour récupérer la bentonite puis procéder au séchage dans une étuve à une température de 102°C pendant 24h. Ensuite l'argile sèche est récupérée et broyée pour la rendre en poudre.

##### Lavage avec HCl (1M) :

Immerger la bentonite dans une quantité d'une solution de l'acide chlorhydrique HCl 1M dans un bécher, pour éliminer les sulfures de fer, les hydroxydes et les oxydes d'aluminium. Après, procéder vers la centrifugation pour séparer l'argile de la solution HCl. Enfin, la bentonite est séchée dans l'étuve à température 60°C pendant 24h puis broyée.

##### Lavage avec l'eau oxygénée :

La matière organique présente dans l'argile brute subit une réduction par un lavage à une solution d'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 volumes) permettant une réduction de la matière organique. Puis centrifuger, sécher et broyer l'argile récupérée.

Lavage avec l'eau distillée :

Comme dernière étape de purification, procéder à une série de lavage de l'argile avec de l'eau distillée.

A noter que la quantité d'argile récupérée depuis 100g après purification est de 80g, la différence est expliquée par les pertes lors des différentes étapes de purification.

**II.2.1.2 Sodification de la bentonite purifiée :**

Le traitement de la bentonite purifiée par sodification (bentonite-Na) permet de remplacer tous les cations échangeables par des cations de sodium identiques.

La bentonite purifiée est mise sous forme sodique par échange d'ions suivant le protocole opératoire suivant :

La bentonite déjà purifiée est dispersée dans 1 L de NaCl (1M) sous agitation pendant 4h. Après décantation, on centrifuge le culot puis on lave avec de l'eau distillée. La fraction de bentonite est recueillie par sédimentation au bout d'une nuit, et est ensuite centrifugée.

Enfin, la bentonite sodique (bentonite-Na<sup>+</sup>) recueillie est séchée à 60°C dans une étuve, et enfin broyée puis tamisée à 250 µm.

**II.2.1.3 Modification chimique de l'amidon par réticulation :**

La modification de l'amidon a été réalisée suivant le protocole ci-dessous d'après les résultats d'optimisation de H.IRINISLIMANE [89].

Une quantité d'amidon extrait de la pomme de terre a été dispersée dans un volume d'eau sous agitation magnétique. Au bout de 20min, un remplacement de l'agitation magnétique par une agitation mécanique qui sera maintenue jusqu'à la fin de la réaction a eu lieu. La modification doit se faire à une température de 35°C pendant 4h.

Une solution d'hydroxyde de sodium a été préparée puis est ajoutée à l'amidon dispersé goutte à goutte tout en restant à température de 35°C pendant 15min et ensuite, 2,5ml de l'épichlorhydrine ; l'agent réticulent, est ajouté, également goutte à goutte pendant 15min.

Enfin, le mélange obtenu a été séché à une température de 40°C pendant 72h puis broyé pour obtenir l'amidon modifié.

**II.2.1.4 Préparation du composite amidon/argile :**

Pour l'élaboration du composite, nous avons utilisé la bentonite sodique avec l'amidon réticulé.

Nous avons préparé 3 composites amidon/argile à des ratios de masse différents pour comparer leurs performances et conclure les quantités optimales. Les rapports massiques ont été choisis comme suit : 1/1, 1/2 et 2/1 et les différents composites sont dénommés d'après ces derniers ainsi : composite 1, composite 2 et composite 3 respectivement. Les quantités ajoutées sont résumées dans le tableau II.3 :

**Tableau II.3** : Rapports massiques des composites préparés

<b>Composite</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Quantité d'amidon (g)</b>	1	1	2
<b>Quantité d'argile (g)</b>	1	2	1

Nous avons suivi le protocole ci-dessous pour l'élaboration de chacun des trois composites :

Disperser les quantités indiquées dans le tableau II.3 dans des solutions de 100 ml d'eau distillée. Ensuite, mettre la solution d'argile dans un ballon de 250 ml sous agitation, tout en augmentant la température jusqu'à l'atteinte d'une température de 80 °C à l'aide d'un agitateur chauffant, en parallèle, ajouter la solution d'amidon réticulé goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter, puis laisser agir pendant 4h.

A la fin de la réaction, récupérer le composite par centrifugation, et procéder au séchage, broyage et tamisage.

## **II.2.2 Caractérisation du composite :**

### **II.2.2.1 Techniques de caractérisation :**

Plusieurs techniques ont été utilisées dans le présent travail pour pouvoir déterminer les propriétés des composites élaborés à savoir : la diffraction des rayons X (DRX) pour détecter les changements qui ont eu lieu dans la composition modification et la spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les groupements fonctionnels présents.

#### **i. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) :**

La spectroscopie infrarouge est une méthode analytique performante, elle permet à l'aide de l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé l'identification d'un grand nombre d'espèces chimiques pour tous les composés chimiques et organiques, quel que soit leur état physique. Elle est basée sur le phénomène de vibration des molécules. En effet, au cours de ces vibrations, les liaisons peuvent s'allonger ou se déformer. Suivant la nature

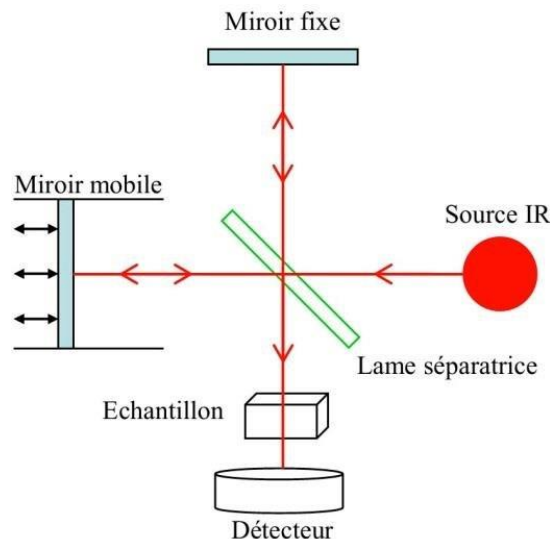
des atomes ou des liaisons, chaque vibration possède une certaine fréquence d'oscillation propre à elle qui est pratiquement indépendante des liaisons voisines.

La lumière IR est utilisée étant donné que les fréquences des liaisons chimiques connues (C-C, C-H, C-O...) se situent dans l'IR.

Des tables permettant l'attribution des absorptions aux différents groupes chimiques présents ont été établies comme référence.

**Dispositif du spectromètre IRFT :**

Il comprend un diviseur de faisceau (ou lame séparatrice), un miroir fixe et un miroir mobile. La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceau qui la divise en deux faisceaux identiques, le premier est transmis vers le miroir mobile, et l'autre est réfléchi vers le miroir fixe. Les deux faisceaux se combinent sur le diviseur et créent alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant traverse ensuite l'échantillon où l'absorption sélective a lieu. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme d'énergie des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par transformée de FOURIER. C'est un processus mathématique permettant de décomposer un signal complexe, fonction du temps mais pas forcément périodique, en une somme de signaux simples de fréquences connues donc périodiques.



**Figure II.2:** Schéma de principe d'un spectromètre IRTF [90]

**ii. Diffraction des rayons X (DRX) :**

L'analyse par diffraction des rayons X est une technique performante non destructive pour l'analyse des matériaux cristallins. Elle permet d'identifier et quantifier les phases cristallines,



de déterminer la structure cristallographique, de mesurer des contraintes structurales et de mesurer la densité, l'épaisseur et la rugosité. [90]

### Principe de fonctionnement :

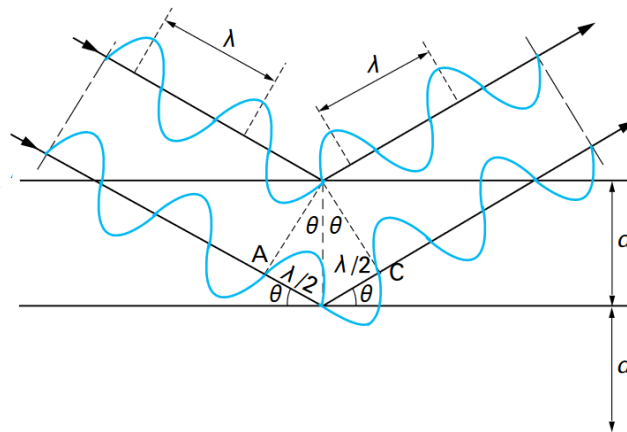
L'échantillon est placé devant une source de rayonnement et fait l'objet d'une rotation lente lorsque un faisceau monochromatique de rayons X le traverse avec un angle incident ( $\theta$ ). Ce dernier va être diffracté par les électrons des atomes des cristaux et va être alors détecté par un détecteur de rayons X. (figure II.2)

La valeur de l'angle ( $\theta$ ) des pics de diffraction permet de déduire la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , caractéristiques d'un composé cristallin donné, grâce à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n.\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- $d$ = distance inter-réticulaire ;
- $\theta$ = angle d'incidence ;
- $n$ = l'ordre de diffraction (nombre entier) ;
- $\lambda$ = longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.



**Figure II.3:** Géométrie expliquant la loi de Bragg [91]

Nous avons appliqué cette analyse sur un seul échantillon ; le composite 2.

### II.2.3 Protocol expérimental de l'adsorption :

Les essais d'adsorption du Bleu maxilon GRL sur les composites ont été réalisés en réacteur discontinu à la température ambiante dans des béchers de 100ml contenant 50ml de colorant BMx de concentration connue et une quantité  $m$  de l'adsorbant (fixe pour les cinétiques, et variables pour les isothermes). Ces flacons sont placés sous agitation continue

assurée par un agitateur magnétique à une vitesse aux a peu près de 270 tr.min<sup>-1</sup>. La concentration initiale du colorant était de 30mg.L<sup>-1</sup>, à l'exception des cas où l'effet de la concentration du colorant a été étudié.

Après une durée d'agitation (variable pour les cinétiques et égale au temps d'équilibre déterminé lors des cinétiques pour les isothermes), les solutions sont centrifugées et le surnageant obtenu après centrifugation est filtré puis analysé à l'aide du spectromètre UV visible à une longueur d'onde de 608 nm pour déterminer la concentration résiduelle du colorant.

Ces étapes ont été répétées pour les 3 différents composites.

La concentration résiduelle est alors déterminée à l'aide de l'équation de la courbe d'étalonnage du Bleu maxilon GRL établie auparavant ;

$$A = 0,0582C \quad \text{(II.2)}$$

Les quantités du bleu maxilon GRL adsorbées par unité de masse de l'adsorbant au temps (t) et au temps d'équilibre (t<sub>e</sub>) sont calculées respectivement par les équations (II.3) et (II.4).

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V \quad \text{(II.3)}$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad \text{(II.4)}$$

Ou  $Q_e$  et  $Q_t$  sont la capacité d'adsorption (en mg.g<sup>-1</sup>) à l'équilibre et au temps t respectivement, elles représentent la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.

$C_0$ ,  $C_t$  et  $C_e$  sont respectivement les concentrations de BMx initiale, résiduelle à l'instant t et à l'équilibre en mg.L<sup>-1</sup>.

m étant masse d'adsorbant (g) et V le volume de la solution (L)

Le taux d'élimination est donné par l'équation (II.5) :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad \text{(II.5)}$$

### **II.2.3.1 Effet de la masse :**

L'effet de la masse sur l'adsorption du BMx par les composites amidon-argile, a été étudié en agitant des masses différentes de l'adsorbant allant de 5 jusqu'à 70 mg, dans 50ml du solution BMx de concentration 30mg/L pendant 2h.

### **II.2.3.2 Effet du pH :**

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption de BMx par les composites a été effectuée en mettant en contact 50ml du colorant de concentration 30mg.L<sup>-1</sup> avec 20mg d'adsorbant pour des pH différents valeurs du pH allant de 2 à 11. Le pH a été ajusté à l'aide d'une solution de soude NaOH à (0.1M ou 1M) et une solution d'acide chlorydrique HCl à (0.1M ou 1M).

Les suspensions ont été agitées pour une durée de temps supposé être suffisant pour atteindre l'équilibre de la réaction.

### **II.2.3.3 Cinétique d'adsorption :**

Les cinétiques d'adsorption permettent de décrire les vitesses de réactions et le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour répondre à ces questions, nous avons d'abord déterminé le temps de contact ; et ensuite nous avons porté nos résultats suivant deux modèles cinétiques notamment le cinétique de pseudo premier ordre et cinétique de second pseudo ordre.

#### **II.2.3.3.1 Temps de contact :**

L'étude de l'influence du temps de contact a pour but de déterminer le temps d'équilibre correspondant à une adsorption maximale.

Les suspensions qui consistent en 20mg de composite avec 50ml de colorant BMx de concentration 30mg.l<sup>-1</sup> ont été agitées à l'aide d'un agitateur magnétique pour une durée allant de 5 à 240 minutes.

#### **II.2.3.4 Effet de la concentration initiale du colorant :**

L'effet de la concentration initiale du colorant BMx sur son adsorption par les composites a été réalisée en ajoutant 20mg d'adsorbant dans 50ml de solution de colorant de concentrations initiales variées de 10 à 100 mg. L<sup>-1</sup>. Ce mélange a été mis sous agitation pendant 2h.

#### **II.2.3.5 Isothermes d'adsorption :**

L'isotherme d'adsorption montre la répartition des molécules d'adsorbat entre la phase liquide et l'adsorbant lorsque l'adsorption atteint son équilibre. Pour cela, il est nécessaire

d'adapter les données isothermes à différents modèles isothermes notamment le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich pour trouver le modèle approprié.

#### **II.2.3.6 Effet de la température :**

L'influence de la température sur l'adsorption de BMx par les composites a été étudiée en mettant en contact 50ml du colorant de concentration  $30\text{mg.L}^{-1}$  avec 20mg d'adsorbant pour des températures qui varient de 20 jusqu'à 50. Les suspensions ont été agitées pour une durée de temps qui correspond au temps d'équilibre déterminé par l'étude cinétique d'adsorption.

Par la suite, les paramètres thermodynamiques ont été également déterminés.

#### **II.2.3.1 Régénération :**

Pour tester l'aptitude des composites à se régénérer, 4 cycles d'adsorption ont été réalisés sur un composite sélectionné.

Une masse de 50mg composite a été exposée séparément à 50 ml d'une solution de BMx, après 2 heures de contact, l'adsorbant est récupéré par centrifugation et directement exposé à 20 ml de trois solutions d'extraction différentes : une solution d'éthanol, une solution du carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et une solution de HCl.

Les mélanges adsorbants-solutions extractantes ont été soumis par la suite à une agitation pendant 2h, l'adsorbant a été ensuite séparé du surnageant par centrifugation pour la détermination de la quantité du polluant extrait. Par la suite tous les solides ont été séchés à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24 heures et soumis à des cycles successifs d'adsorption-désorption.

**CHAPITRE III**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### III. Résultats et discussions :

#### III.1 Résultats de la caractérisation des composites :

##### III.1.1 Analyse par IRTF :

Les spectres d'analyses par IR effectués sur les composites, l'amidon modifié et l'argile sodique sont représentés dans les figures III.1 et III.2 suivantes :

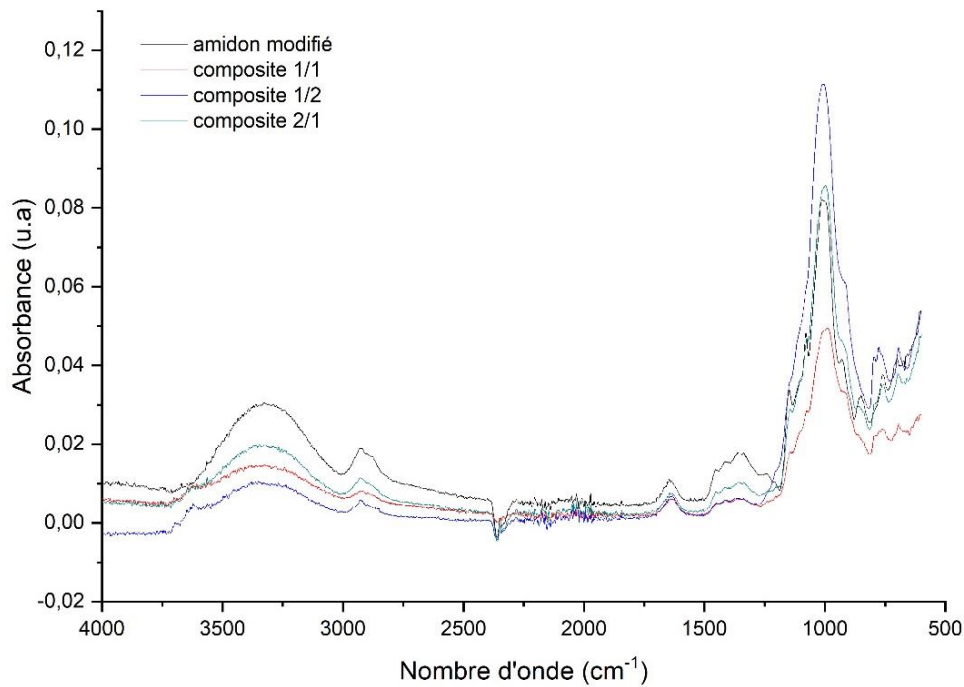


Figure III.1 : Spectres IRTF des composites et de l'amidon modifié

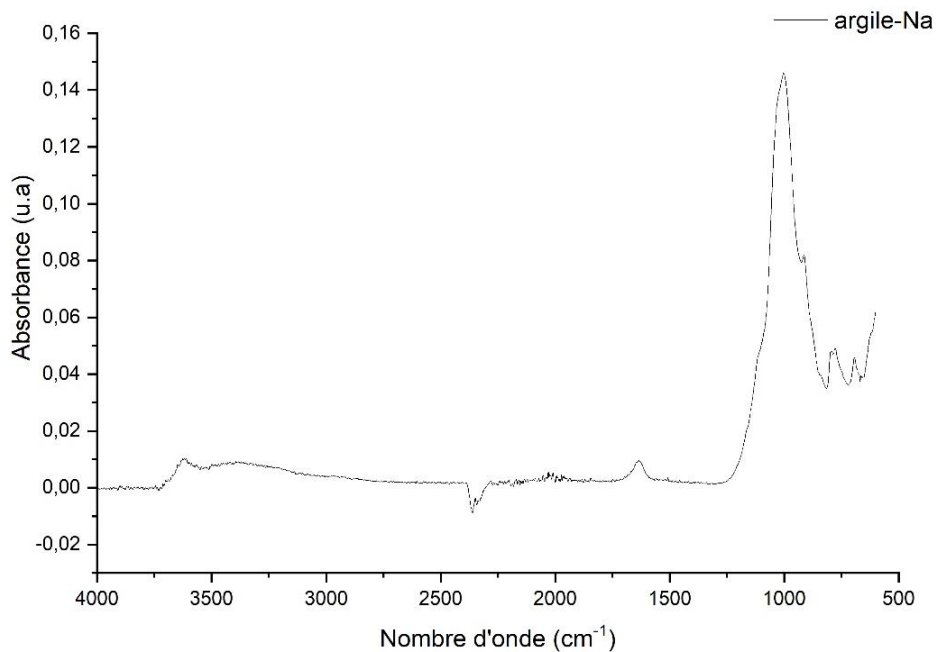


Figure III.2 : Spectre IRTF de la bentonite-Na

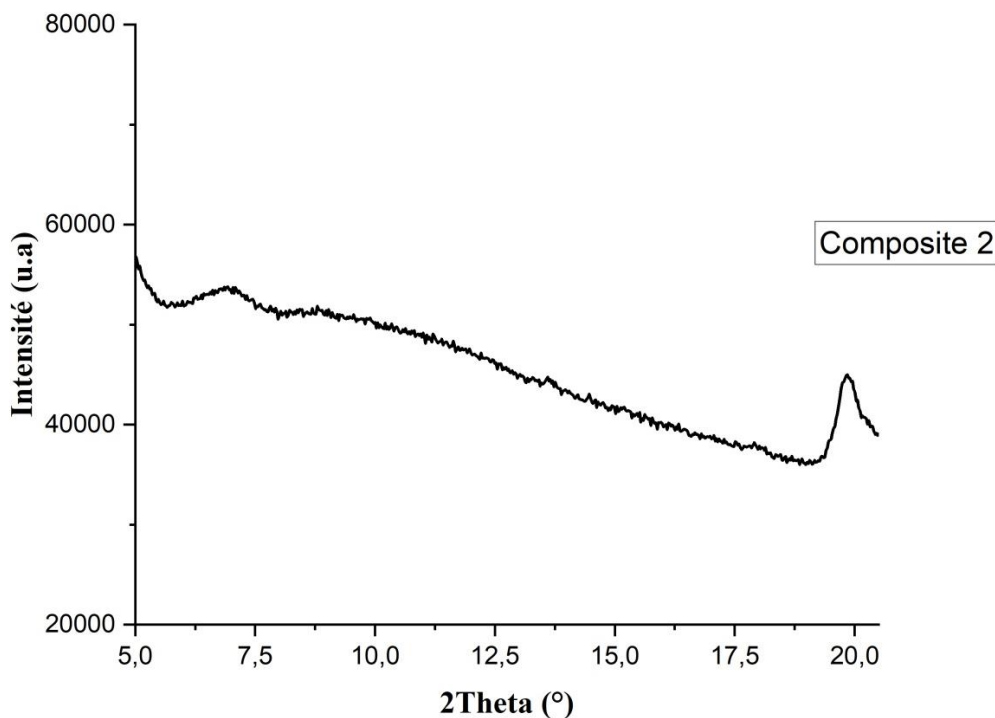
Dans la figure III.1, les bandes d'absorption, larges et intenses, entre 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'absorption des liaisons  $\text{-OH}$  (forme libre des  $\text{-OH}$ ). Les bandes enregistrées à 2931  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'absorption des liaisons  $\text{C-H}$  (absente pour l'argile-Na, figure III.2). Les vibrations d'élongation des  $\text{C-H}$  sont enregistrées à 1641  $\text{cm}^{-1}$  (caractéristiques de l'amidon). Les signaux regroupés, enregistrés à 1348-1454  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'absorption des groupes méthylènes ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ) et à l'élongation de  $\text{C-O}$  des esters aliphatiques (absents pour l'argile-Na, figure II.2). La région spectrale entre 950 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence des liaisons  $\text{C-O}$  et  $\text{C-C}$ , et ce, pour les différents composites quant à celle de l'argile absorbant au même endroit, l'absorbance est attribuée aux liaisons  $\text{-O}$  de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  [92, 93].

Les bandes de faibles intensités enregistrées à 570  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations du squelette carboné des liaisons  $\text{C-C-C}$  et  $\text{C-C-O}$ .

Les informations qui ont été observées à partir des spectres FTIR indiquent que la bentonite pourrait influencer l'environnement chimique de l'amidon réticulé, puis avoir une influence sur ses propriétés d'absorption

### III.1.2 Analyse par DRX :

Le diagramme de diffraction aux rayons X du composite 2 est représenté par la figure III.3.



**Figure III.3 :** Spectre de DRX du composite 2

La microstructure intercalée du composite a été étudiée aussi par la technique de diffraction des rayons X.

Le spectre de l'un des échantillons composite (composite2) est illustré à la Figure III.3.

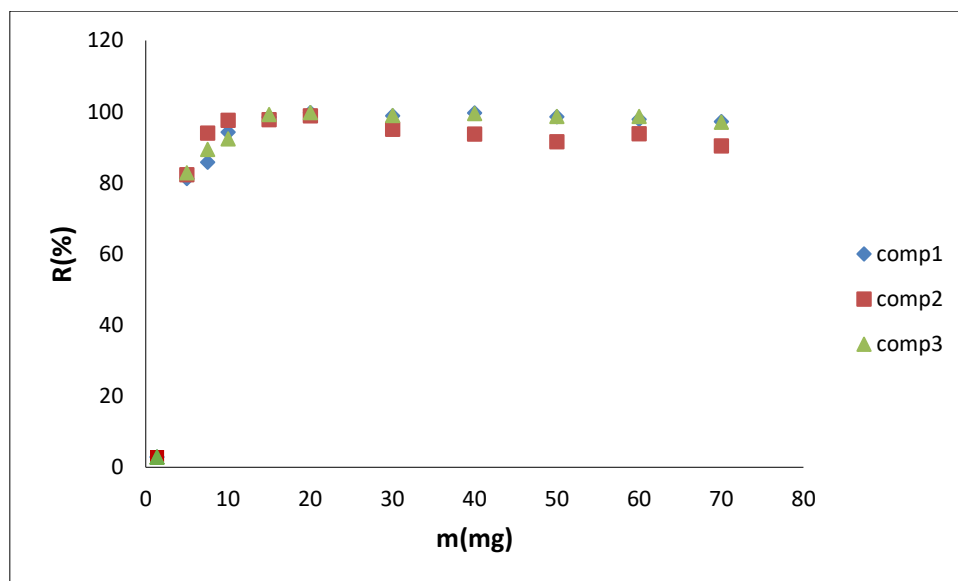
Après le traitement avec l'amidon réticulé, Un pic de diffraction typique du composite 2 apparaît à  $6,85^\circ$ , répondant à un espacement basal de 1,29 nm. En comparant ce résultat avec celui obtenu par Xing et al [94], ou les bionanocomposites amidon/argile ont été appliqués. Le pic de diffraction typique de l'argile passe de  $7,01^\circ$  à un angle inférieur de  $6,14^\circ$  et l'espacement d augmente de 1,26 nm à 1,44 nm.

Nous remarquons que notre pic est décalé vers les petites valeurs de  $2\theta$  ainsi qu'il y a eu augmentation de la valeur de l'espacement basal.

Donc on peut supposer que le mouvement du pic de diffraction typique de la bentonite vers un angle inférieur était lié à l'intercalation de l'amidon réticulé dans la couche intermédiaire d'argile en détruisant la structure cristalline de l'argile.

## III.2 Résultats des essais d'adsorption :

### III.2.1 Effet de la masse d'adsorbant :



**Figure III.4 :** Effet de la masse initiale des adsorbants sur le rendement d'élimination du colorant BMx ;  $C_0=30\text{mg/L}$  ;  $V=50\text{ml}$ .

Les résultats représentés sur la figure III.4 indiquent que le rendement d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la masse des adsorbants allant de 5mg jusqu'à 20mg. A partir de 20mg, le rendement diminue légèrement avec l'augmentation de la masse des composites



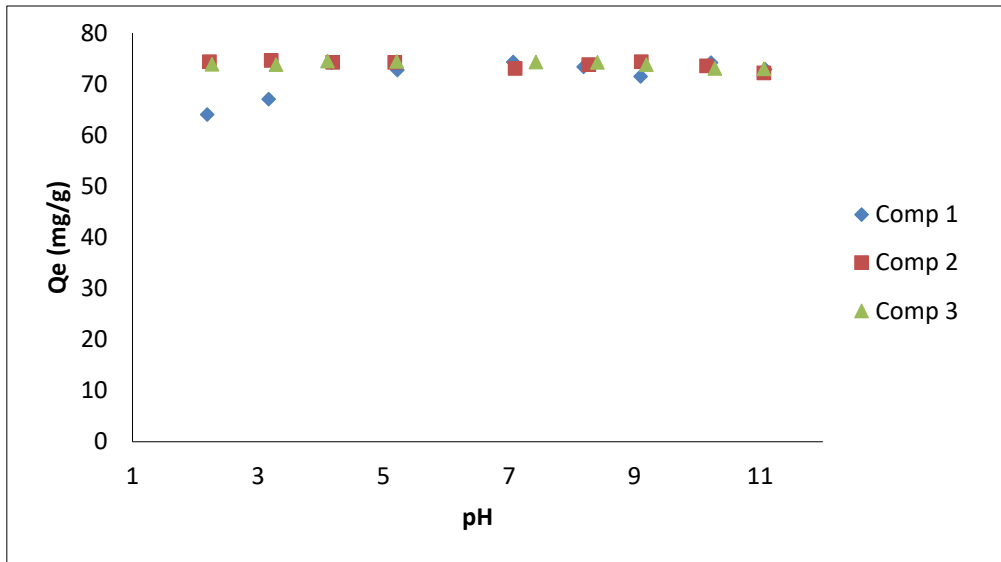
Les quantités retenues sont plus élevées pour les faibles masses d'adsorbant. Cette proportionnalité inversée de l'adsorption résulte d'après la littérature [95] de la faible capacité d'adsorption de l'adsorbant qui est due à l'interaction entre des particules qui augmente par diffusion et diminuent l'aire de la surface de l'adsorbant. En effet, l'augmentation de l'aire superficielle libre des grains pour les faibles masses peut être due à la diminution de la concentration de la suspension d'adsorbant ce qui entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité à un grand nombre de sites libres du support aux molécules [95].

Par conséquent, une masse de 20 mg a été adoptée comme masse optimale de l'adsorbant qui correspond à un rendement maximale de 99,63%, 98,81% et 99,71% pour les composites 1,2 et 3 respectivement.

### **III.2.2 Effet du pH :**

Le pH est un paramètre important dans le processus d'adsorption, il a la capacité d'influer la fixation des adsorbants. Il intervient sur l'état d'ionisation de l'adsorbant et donc sur la disponibilité des sites vis-à-vis des cations du colorant.

D'après la figure III.5 ; nous remarquons que le pH a peu d'influence sur l'adsorption et cela a été observé pour les 3 composites. En effet, pour les composites 2 et 3, la capacité d'adsorption est presque constante pour les différents pH, alors que pour le composite 1, la capacité d'adsorption augmente progressivement avec l'augmentation du pH, jusqu'à ce qu'elle atteigne un palier constant représentant sa valeur maximale à pH=4. Cette diminution de la quantité adsorbée avec la diminution du pH peut s'expliquer par la présence des protons  $H^+$  qui vont entrer en compétition avec les cations du colorant pour les sites d'adsorption, et ainsi inhiber leur diffusion.



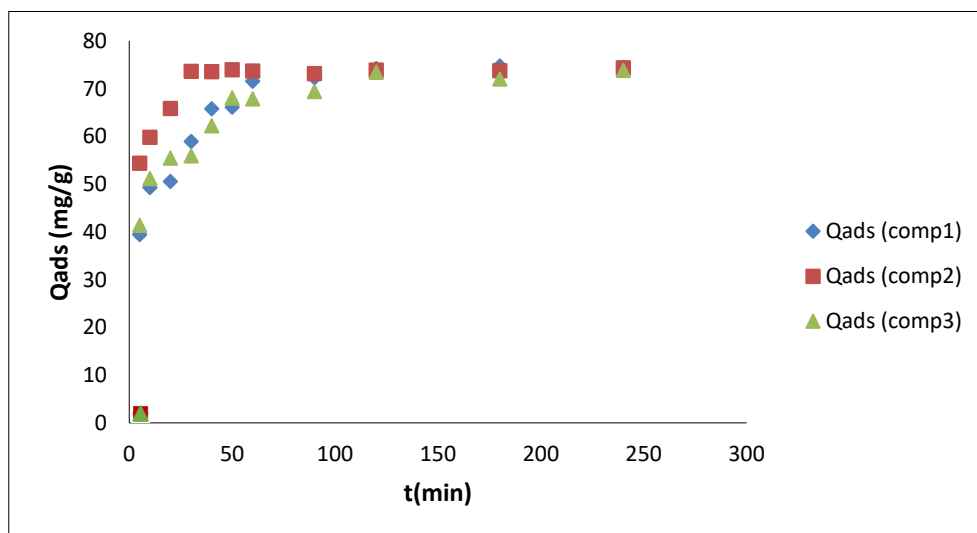
**Figure III.5 :** Effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du colorant BMx par les composites 1, 2 et 3.  $C_0=30\text{mg/L}$  ;  $m_0=20\text{mg}$  ;  $V=50\text{ml}$ .

### III.2.3 Cinétique d'adsorption :

#### III.2.3.1 Influence du temps de contact :

L'étude de l'influence du temps de contact permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, à savoir lorsque tous les sites d'adsorbant sont saturés et la capacité d'adsorption maximale est atteinte.

Comme le montre l'allure de la figure III.6, la quantité du colorant adsorbée par les composites subit une augmentation avec le temps, jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur constante. Au-delà de cette valeur, il n'y a plus d'adsorption de colorant.



**Figure III.6 :** Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant BMx par les composites 1, 2 et 3 ;  $C_0=30\text{mg/L}$  ;  $m_0=20\text{mg}$  ;  $V=50\text{ml}$ .

Ainsi, nous pouvons aboutir à la distinction de deux parties concernant l'évolution d'adsorption :

- La première partie allant de 0 jusqu'à 40min pour les composite 2 et de 0 jusqu'à 100min pour les composites 1 et 3 ; comprend une croissance de la capacité d'adsorption rapide, correspondant au transfert du colorant de la phase liquide vers la surface de l'adsorbant. Ce phénomène observé au début, peut être expliqué par le fait qu'au début d'adsorption le nombre de sites actifs présents sur la surface de l'adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants après un certain temps.
- La deuxième partie allant de 40 jusqu'à 4h pour le composite 2 et de 100min jusqu'à 4h pour les composites 1 et 3, représentant le palier constant, correspond à l'établissement de l'équilibre. La capacité d'adsorption maximale des adsorbant dans ces conditions de fonctionnement est donc de 74,5 mg/l, 74,3 mg/l et 73,7 mg/l pour les composites 1, 2 et 3 respectivement.

Le composite 2 est le plus rapide à atteindre sa capacité d'adsorption maximale, et cela pour un temps correspondant à  $t = 40\text{min}$ , alors que pour les 2 autres composite, l'équilibre est atteint à  $t = 120\text{min}$ .

### III.2.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre. Ils sont représentés dans les figures III.7 et III.8. Les paramètres des deux modèles cinétiques sont résumés dans le tableau III.1.

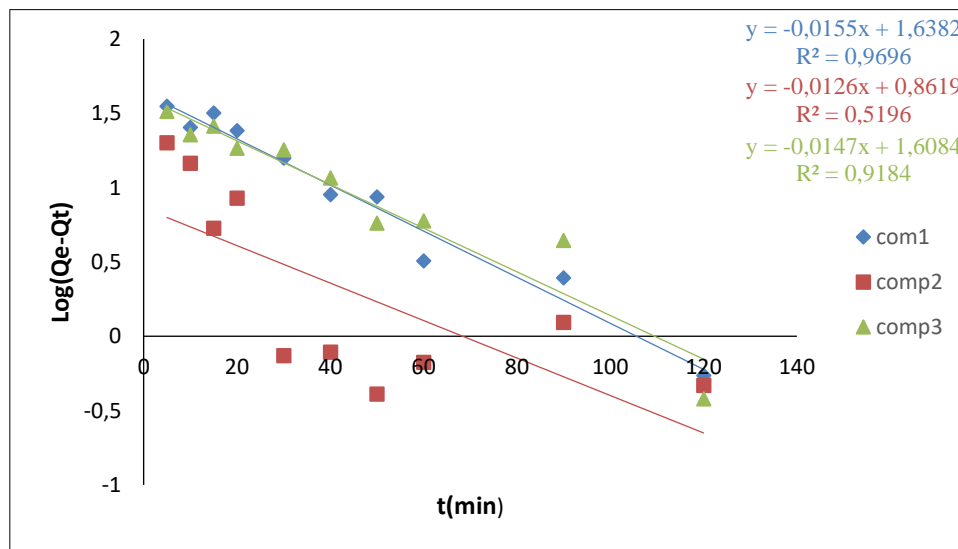
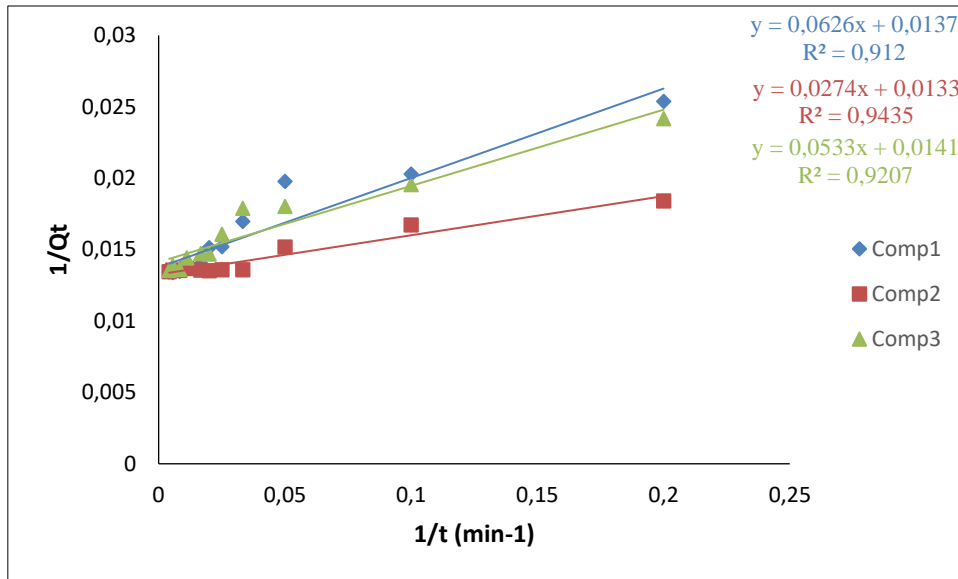


Figure III.7 : Cinétique de pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant BMx par les composites 1,2 et 3



**Figure III.8 :** Cinétique de pseudo- second ordre de l’adsorption du colorant BMx par les composites 1,2 et 3

**Tableau III.1:** Paramètres cinétiques du premier et second ordre pour la rétention du colorant par les composites 1,2 et 3

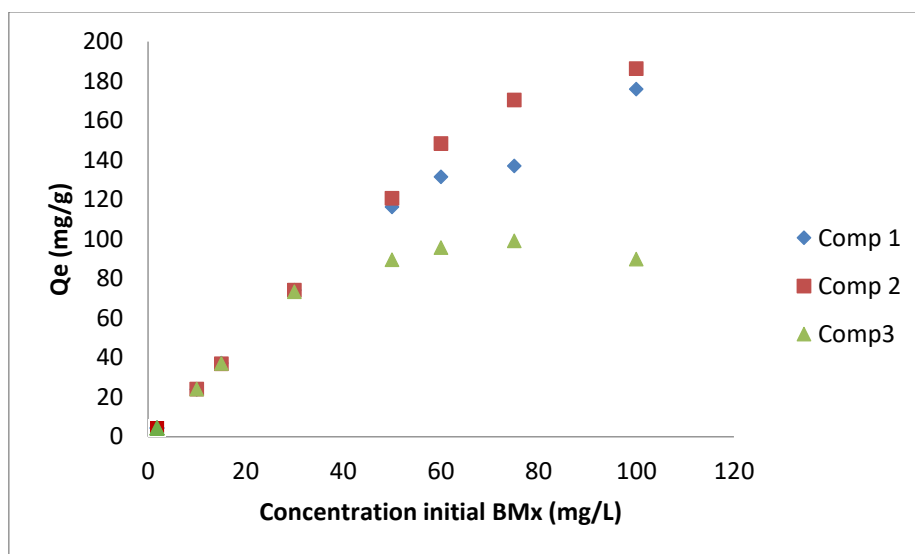
Paramètres	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
<b>Comp 1</b>	0,0356	43,471	0,969	0,0039	15,974	0,912
<b>Comp2</b>	0,029	7,276	0,519	0,00075	36,496	0,9435
<b>Comp3</b>	0,034	40,588	0,918	0,00284	18,762	0,9207

A partir des résultats obtenus après application des modèles cinétiques, nous remarquons que les coefficients de corrélation les plus élevés sont ceux du modèle de pseudo-second-ordre pour les composites 2 et 3 avec des valeurs de l’ordre de 0,943 et 0,920 respectivement.

Cependant pour le composite 1, le modèle de pseudo-premier-ordre est le plus adapté suivant la valeur du facteur de corrélation qui est de l’ordre de 0,969. En effet, la courbe III.7 montre que Log(Q<sub>e</sub>-Q<sub>t</sub>) en fonction du temps est non linéaire. Nous en déduisons que la cinétique d’adsorption du bleu maxilon GRL sur le composite 2 ne peut être décrite par une cinétique du pseudo premier ordre.

### III.2.4 Effet de la concentration initiale du colorant :

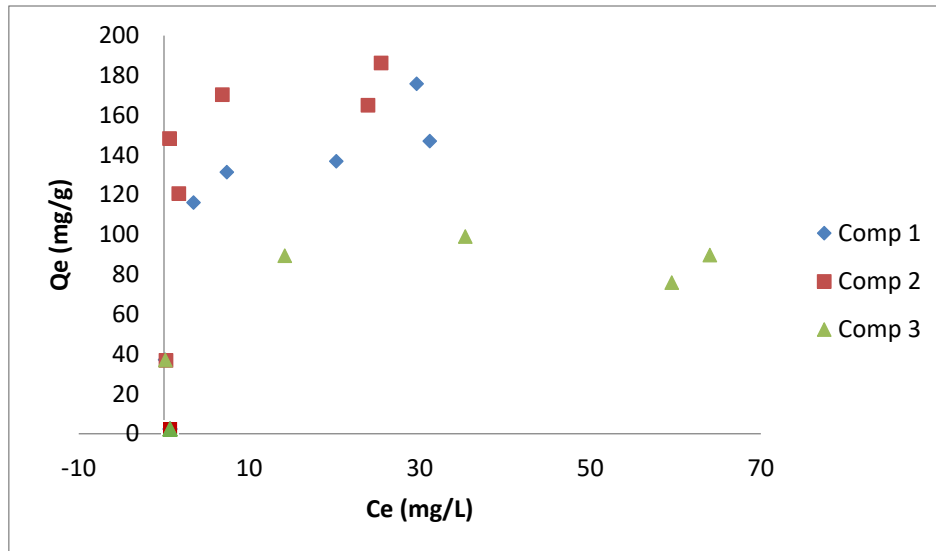
Suivant l'allure de la figure III.9 qui montre l'évolution de la capacité d'adsorption du bleu maxilon GRL en fonction de sa concentration résiduelle, nous observons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BMx sans pour autant atteindre un palier constant pour les composites 1 et 2. Nous pourrions conclure que les sites de fixation présents dans une masse de 20mg de ces deux composites n'étaient pas complètement saturés après adsorption du BMx et cela pour toutes les concentrations testées, allant de 5mg/L jusqu'à 100mg/L. Cependant pour le composite 3, il y a saturation à concentration 80 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figure III.9:** Effet de la concentration initiale du colorant BMx sur la capacité d'adsorption.  $m_0=20\text{mg}$  ;  $V=50\text{ml}$ .

### III.2.5 Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption montre la répartition des molécules adsorbées entre la phase liquide et la phase solide en état d'équilibre. En effet, l'adsorption peut se produire en monocouche ou en multicouche. Les isothermes d'adsorption du colorant par les 3 composites peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$ .



**Figure III.10** : Isotherme de l'adsorption du colorant BMx sur les composites 1, 2 et 3

En observant la courbe représentée par la figure III.10, une augmentation de la capacité d'adsorption avec la concentration du colorant à l'équilibre est notée jusqu'à l'atteinte d'un palier constant. Au-delà de cette valeur, la capacité d'adsorption est pratiquement constante. En outre, il est à noter que les isothermes de l'adsorption du BMx par les composites 1 et 2 sont conformes avec l'isotherme de type H et celle du composite 3 est conforme avec l'isotherme de type L (types d'isotherme établie par Giles et Al (1976) [83]).

### III.2.5.1 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Afin de les modéliser, les données isothermes sont étudiées selon les deux modèles les plus couramment utilisés qui sont notamment de Langmuir et Freundlich pour déterminer lequel est le plus adapté. Les paramètres  $Q_{max}$  et  $K_L$  de l'isotherme de Langmuir peuvent être obtenus en traçant  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$ . Pour l'isotherme de Freundlich, la représentation de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  de l'équation donne une droite linéaire, à partir de laquelle  $n$  et  $K_f$  (les constantes de Freundlich) peuvent être déterminés. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.11 et III.12.

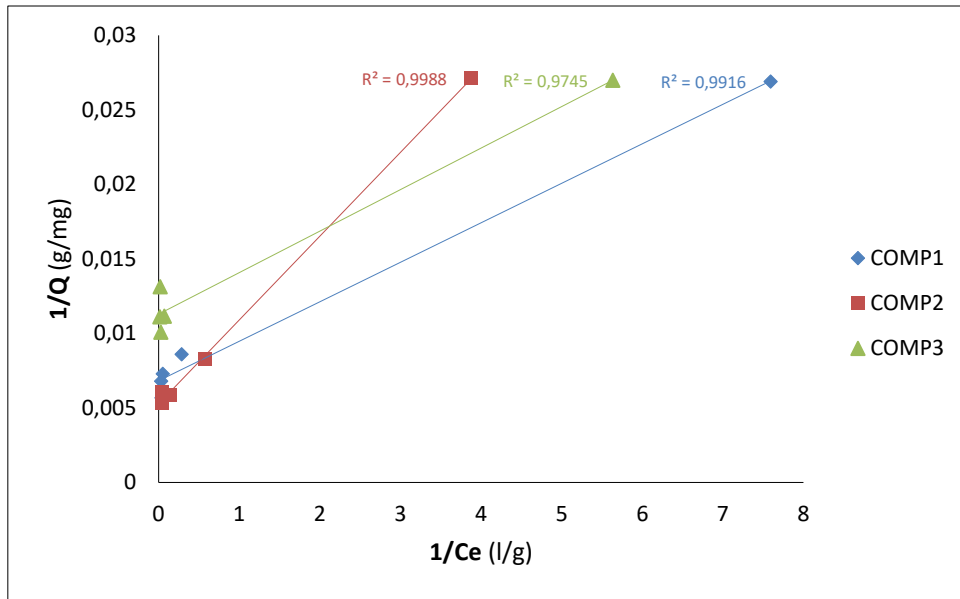


Figure III.11: Isotherme de l'adsorption du colorant BMx sur les composites 1, 2 et 3 selon le modèle de Langmuir

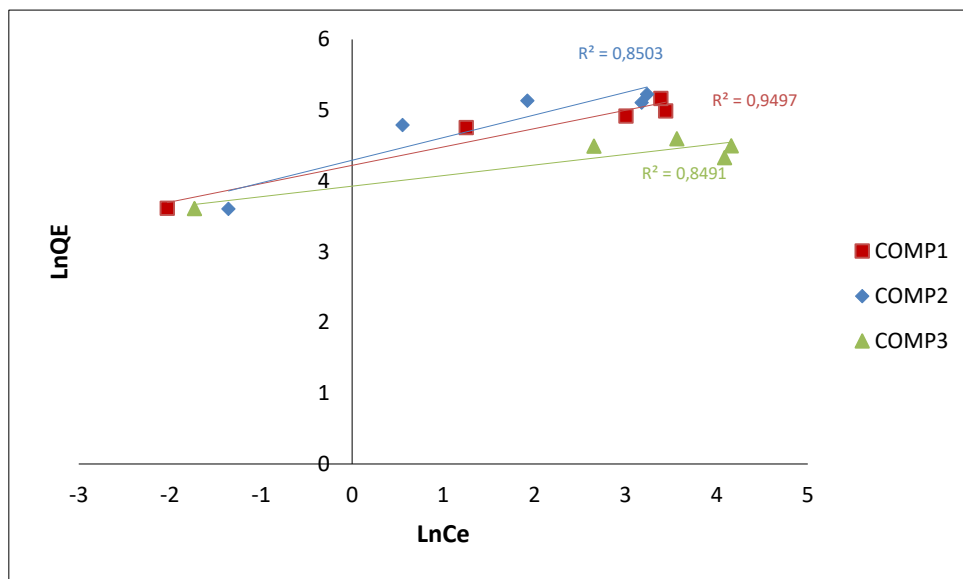


Figure III.12 : Isotherme de l'adsorption du colorant BMx sur les composites 1, 2 et 3 selon le modèle de Freundlich

Tableau III.2 : Les paramètres de Langmuir et Freundlich du BMx sur les composites

Adsorbants	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	$Q_{max}$	$K_l$ (L/mg)	$R^2$	n	$K_f$	$R^2$
Composite 1	147,059	2,616	0,991	0,259	68,047	0,949
Composite 2	188,679	0,946	0,974	0,319	73,141	0,850
Composite 3	88,495	4,035	0,998	0,149	50,713	0,849

L'application de l'isotherme de Freundlich aux différents systèmes, a donné de faibles valeurs de coefficients de corrélation. Contrairement au modèle de Langmuir qui décrit adéquatement l'adsorption du bleu Maxilon GRL sur les composites.

Cela prédit d'après la théorie de Langmuir ; l'adsorption du colorant BMx sur les sites d'adsorption des trois composites se fait en monocouche ; ce qui signifie qu'une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu sur ce site.

D'après le tableau III.2, il a été calculé que la capacité de l'adsorption maximale  $Q_{\max}$  du le bleu maxilon GRL est de 147mg/l, 188mg/l et 88mg/L pour les composites 1, 2 et 3 respectivement. Ces valeurs indiquent que le composite 2 est le plus performant en tant qu'adsorbant.

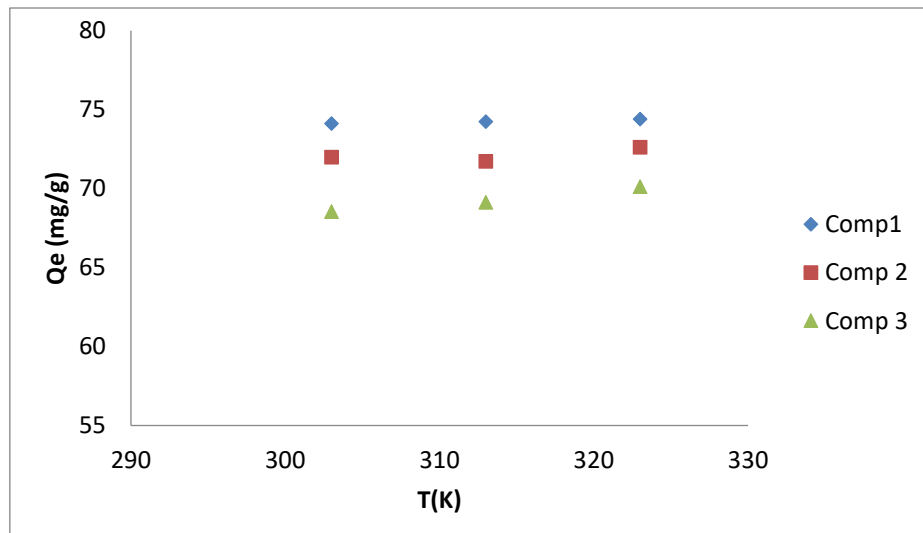
### **III.2.6 Effet de la température :**

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aura aussi un effet sur la capacité d'adsorption. En outre, l'étude de son influence permet de déterminer si la réaction d'adsorption est de nature exothermique ou endothermique.

L'allure de la courbe représentée par la figure III.13 montre une légère augmentation de la capacité d'adsorption de l'élimination du colorant BMx avec l'augmentation de la température de 30 à 50°C pour les 3 composites. En effet, les meilleures adsorptions sont obtenues à une température de 50°C, les valeurs sont de l'ordre de 74,413mg/g, 72,623 mg/l et 70,132 mg/l pour les composites 1, 2 et 3 respectivement.

En général, ce comportement est observé pour les réactions endothermiques qui s'accompagnent d'une absorption de la chaleur. L'adsorption du BMx par les composites amidon-argile est donc de nature endothermique.





**Figure III.13** : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du BMx par les trois composites.  $C_0=30\text{mg/L}$  ;  $m_0=20\text{mg}$  ;  $V=50\text{ml}$ .

D'après Senthilkumaar et al [96], plusieurs chercheurs ont rapporté des observations similaires et ont suggéré que cela est dû à la possibilité d'une augmentation de la porosité et du volume total des pores de l'adsorbant, et donc augmentation du nombre de sites actifs présents avec l'augmentation de la température. Ils ont pensé également à la possibilité d'une augmentation de la mobilité de la molécule de colorant avec l'augmentation de la température.

Nous citons également Xing et al [94], qui ont observé le même phénomène lors de leur travail réalisés sur l'adsorption du colorant X-BR cationique par un composite d'argile-amidon.

### III.2.6.1 Grandeurs Thermodynamiques :

Au moyen d'une étude thermodynamique ; les paramètres thermodynamiques fondamentaux tels que l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$ , l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$Kd = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{III.1})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{III.2})$$

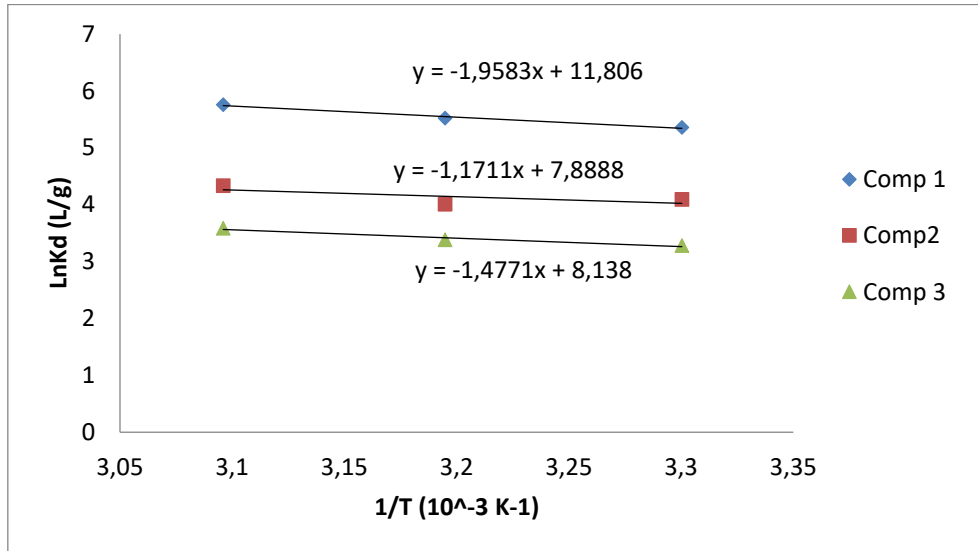
$$\ln Kd = -\frac{\Delta H}{2,303RT} + \frac{\Delta S}{2,303R} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

- $K_d$  Constante de distribution ;
- $Q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ;
- $C_e$  : Concentration à l'équilibre du soluté en solution ( $\text{mg/L}$ ) ;

- R : Constante des gaz parfaits (J. mol<sup>-1</sup> .K<sup>-1</sup>) ;
- T : Température absolue (K).

Le tracé des droites ln (Qe/Ce) en fonction de 1/T à la figure III.14 permet d’obtenir les valeurs de ΔH (pente de la droite), et de ΔS (ordonnée à l’origine).



**Figure III.14** : Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d’adsorption

Les valeurs des paramètres thermodynamiques des différentes composites utilisées sont résumés dans le Tableau III.3.

**Tableau III.3** : Paramètres thermodynamiques d’adsorption du BMx sur les composites.

T (K)	ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol/K)
	303	313	323		
<b>Comp 1</b>	-30,97982	-33,23922	-35,49862	37,48	225,94
<b>Comp 2</b>	-23,33694	-24,84674	-26,35654	22,41	150,98
<b>Comp 3</b>	-18,91922	-20,47662	-22,03402	28,27	155,74

Suivant les valeurs négatives de ΔG, le processus d’adsorption du colorant BMx sur les trois adsorbants est d’un caractère spontané. Nous pouvons noter suivant le tableau III.3 la diminution des valeurs d’énergie libre avec l’augmentation de la température, cela expliqué par le fait que l’adsorption devient favorisée lorsque la température augmente.

Concernant les valeurs positives d’enthalpie (ΔH > 0), elles confirment la nature endothermique du processus d’adsorption. En effet ; l’adsorption des colorants cationiques sur les argiles est généralement de nature endothermique. [97, 98]

Il est à noter que les processus d'adsorption physique ont généralement une enthalpie qui ne dépasse pas  $84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , alors que les chimisorption l'enthalpie peut varier de 84 à  $420 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , l'enthalpie représente les forces de liaisons [14, 16]. Par conséquent ; l'adsorption du BMx par les composites amidon-argile est une adsorption de nature physique étant donné que les valeurs d'enthalpie n'ont pas dépassé les  $84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Quant à la variation d'entropie  $\Delta S$  qui est la mesure du désordre, nous avons obtenu des valeurs positives pour les 3 composites, cela suggère une bonne affinité du colorant envers les 3 adsorbants, ce qui indique que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution.

En outre, nous pouvons nous référer à l'explication de Senthilkumaar et al [96], qui, en trouvant les mêmes résultats, a expliqué cette augmentation de l'entropie par la libération et la dispersion des molécules d'eau précédemment liées aux cations du colorant à la suite de l'adsorption.

### III.2.7 Régénération des adsorbants :

Les adsorbants polymériques présentent des avantages intéressants comme la grande capacité d'adsorption, la sélectivité et aussi la facilité d'être régénérer. La régénération est une méthode économique, pour minimiser le cout de processus et aussi pour récupérer les polluons extrait des solutions.

D'après les résultats des expériences menées auparavant sur l'adsorption du colorant BMx par les différents composites, nous avons choisi le composite 2 pour compléter les essais de régénération. Il s'est avéré qu'il est le plus rapide à atteindre l'équilibre.

Les résultats sont présentés par la figure III.15.

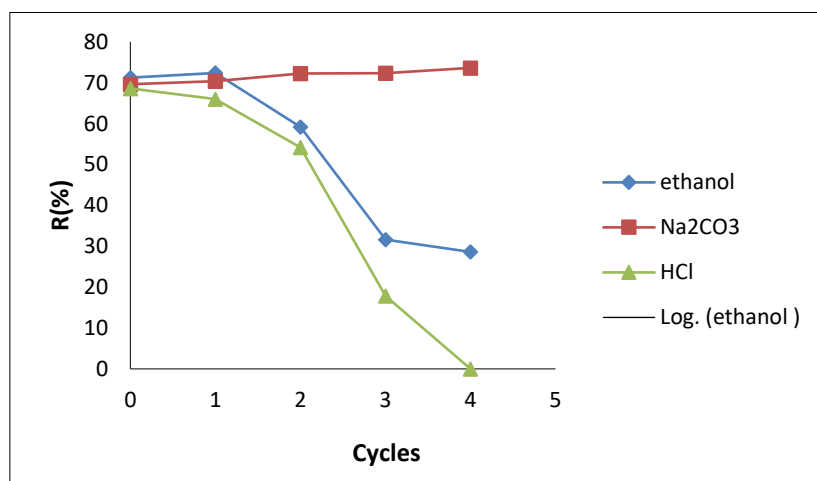


Figure III.15: Régénération du composite 2 après adsorption du BMx

D'après l'allure de la figure III.15, nous constatons que la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est la meilleure solution pour la désorption du BMx adsorbé par le composite 2, avec un taux d'extraction le plus élevées par rapport aux autres, ce qui indique son excellente performance. Nous remarquons également une légère augmentation du rendement d'élimination, ceci peut être attribuée au fait qu'après chaque cycle de régénération, il y a des pertes de la quantité d'adsorbant régénéré.

Il est à noter que le rendement d'élimination après régénération par l'éthanol est bien meilleur que celui de la solution HCl. En effet, nous remarquons qu'au bout du 4<sup>ème</sup> cycle, le rendement d'élimination a diminué de 44% alors que pour le HCL, il n'y a plus d'adsorption.

# **CONCLUSION**

## **CONCLUSION :**

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau biocomposite à base d'amidon et d'argile dans le but de contribuer au développement des bioadsorbants, et de l'appliquer dans l'élimination d'un colorant cationique, le bleu maxilon GRL. Le choix de ce type de rejet est justifié par la forte présence des colorants dans les rejets liquides des industries textiles.

En premier lieu, nous avons préparé 3 composites de différents rapports massiques (1/1, 1/2 et 1/3 (g/g)) d'amidon réticulé et de bentonite sodique. Ensuite, ces composites ont été caractérisés par différentes techniques à savoir : la spectroscopie IR et la DRX.

Les résultats obtenus par analyse IRTF confirment les différences existantes dans les bandes caractéristiques des trois composites, de l'amidon réticulé et celles de la bentonite

Par la suite, les essais d'adsorption effectués ont permis d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres sur le pouvoir décolorant des composites, notamment le pH, le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en colorant et la température. Ces essais ont permis également d'établir les tracés des isothermes et ceux des cinétiques d'adsorption.

Les observations suivantes ont été tirées d'après les résultats obtenus :

- Il s'est avéré que les biocomposites préparés sont très efficaces pour l'élimination du colorant bleu maxilon GRL avec des capacités d'adsorption qui varient selon le composite, néanmoins, ils sont tous prometteurs. En effet, le composite 2 s'est révélé le plus efficace en termes de temps d'équilibre court et de capacité d'adsorption élevée.
- L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du BMx a permis d'observer son effet négligeable.
- L'influence du temps de contact nous a permis d'établir un temps d'équilibre de 2h pour les composites 1 et 3 et de 40min pour le composite 2. L'étude cinétique montre que l'adsorption de notre colorant sur le composite 1 suit une loi de pseudo premier ordre alors que pour les composites 2 et 3, elle suit une loi de pseudo second ordre.
- Le tracé des isothermes montre que le modèle de Langmuir décrit fidèlement l'adsorption du colorant BMx sur tous les supports. Selon ce modèle, les capacités d'adsorption maximales sont de 147mg/l, 188mg/l et 88mg/L pour les composites 1, 2 et 3 respectivement.

- L'étude thermodynamique a montré que la meilleure adsorption du BMx sur les composites est observée à une température de 50°C ce qui indique que cette réaction est endothermique. Le processus d'adsorption de ce colorant est de nature physique, selon la valeur de l'enthalpie calculée ( $\Delta H^\circ$ ), cette valeur a été trouvée inférieure à 80 kJ/mol. L'enthalpie libre (énergie de Gibbs) étant négative a affirmé la spontanéité du processus d'adsorption. La valeur positive d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) nous indique que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution.
- La possibilité de régénérer cet adsorbant pour son réutilisation dans plusieurs cycles d'adsorption a été également démontrée avec succès sur le composite 2. Nous avons constaté que le bleu de maxilon GRL peut être récupéré par une désorption en milieu basique ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) avec régénération de l'adsorbant.

Cette étude a donc permis de déterminer les capacités d'adsorption des composites amidon-argile vis à vis d'un colorant cationique. Les résultats obtenus à l'échelle laboratoire sont encourageants pour la poursuite de cette étude, qui mérite d'être approfondie ; en analysant nos composites par la détermination de la surface spécifique, pour avoir des informations sur la structure et la morphologie des composites, la Microscopie électronique à balayage (MEB), pour étudier la texture des matériaux à une échelle submicronique, en déterminant l'influence d'autres paramètres tels que la granulométrie, les autres modes d'activation de la bentonite, et la mise en forme de ces adsorbants afin de faciliter leur utilisation dans la dépollution des eaux à l'échelle pratique

Il serait aussi pertinent de mener des études portées sur l'adsorption d'autres types de colorants par ces composites.

Les principaux avantages de ces biocomposites sont liés à l'abondance, la non-toxicité et aux faibles coûts de leurs composants, offrant ainsi des matériaux avec une capacité d'adsorption considérable vers les polluants colorants. En particulier, l'utilisation des ressources naturelles disponibles en Algérie, afin de développer des biosorbants à faible coût, qui peuvent être régénérés et réutilisés plusieurs fois même à grande échelle.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:**

1. Awwad HM, Alkaim AF, Al-Baiati MN. Adsorption of Maxilon Blue ( GRL) from Aqueous Solutions by using a novel nano-composite polymer. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng. 8 août 2019;571:012095.
2. Crini G, Badot PM, Montiel A. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Universitaires de Franche-Comté; 2007. 352 p.
3. Doğan M, Alkan M, Demirbaş Ö, Özdemir Y, Özmetin C. Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions. Chemical Engineering Journal. 1 nov 2006;124:89-101.
4. Gupta VK, Jain R, Varshney S. Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk—An agricultural waste. Journal of Hazardous Materials. 2007;142(1-2):443.
5. Weng CH, Pan YF. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. Journal of Hazardous Materials. 1 juin 2007;144(1):355-62.
6. Madhumitha G, Fowsiya J, Mohana Roopan S, Thakur VK. Recent advances in starch–clay nanocomposites. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 19 mai 2018;23(4):331-45.
7. Ayari F, Srasra E, Trabelsi-Ayadi M. Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d’adsorption des métaux lourds par l’argile purifiée. J Phys IV France. déc 2004;122:229-34.
8. Rehman MSU, Munir M, Ashfaq M, Rashid N, Nazar MF, Danish M, et al. Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. Chemical Engineering Journal. 15 juill 2013;228:54-62.
9. La pollution de l’eau. Safe Drinking Water Foundation. Disponible sur: <https://www.safewater.org/french-fact-sheets/2017/2/14/pollution-eau>
10. Adjagodo A, Tchibozo MAD, Kelome NC, Lawani R. Flux des polluants liés aux activités anthropiques, risques sur les ressources en eau de surface et la chaîne trophique à travers le monde : synthèse bibliographique. International Journal of Biological and Chemical Sciences. 2016;10(3):1459-72.
11. Ben Mansour H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R. Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue Des Sciences De L’Eau. 28 nov 2011;24.
12. Shah MP. Microbial Decolorization of Reactive Azo Dyes by *Bacillus* spp. ETL-1949 under Anaerobic Condition. International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation. 23 janv 2014;2(1):30-6.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

13. Perrin Robert. Chimie industrielle / Robert Perrin et Jean-Pierre Scharff,... ; préface de Pierre Fillet. [2e édition]. Paris Milan Barcelone: Masson; 1997. xxiii+1136. (Enseignement de la chimie).
14. Meroufel-Zenasni B. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes; Thèse de doctorat. Université de Lorraine; 2015. Disponible sur: <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754582>
15. Zhenwang L, ZhenLu C, Jianyan L. The PT Dye Molecular Structure and its Chromophoric Luminescence Mechanism. 15th world conference on Non-Destructive Testing. oct 2000; Disponible sur : <https://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn105/idn105.htm>
16. Errais E. Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques; Thèse de doctorat. Strasbourg; 2011. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2011STRA6013>
17. Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse; Thèse de doctorat. COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019) ; Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc); 2016. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01452518>
18. Shu HY, Chang MC. Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. Dyes and Pigments. 1 avr 2005;65(1):25-31.
19. Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, Gürses MS. Classification of Dye and Pigments. Dyes and Pigments. 2016;31-45.
20. DONZÉ JJ. Colorants textiles. K350 v1.
21. Burkinshaw SM. Application of Dyes. In: Waring DR, Hallas G, éditeurs. The Chemistry and Application of Dyes. Boston, MA: Springer US; 1990. p. 237-379. (Topics in Applied Chemistry).
22. Lewis DM. Developments in the chemistry of reactive dyes and their application processes. Coloration Technology. 2014;130(6):382-412.
23. Bouyakoub A, Kacha S, Ouhib R, Bellebia S, Lartiges B. Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation-floculation et électroflottation. rseau. 2010;23(1):89-103.
24. Gregory P. Classification of Dyes by Chemical Structure. In: Waring DR, Hallas G, éditeurs. The Chemistry and Application of Dyes. Boston, MA: Springer US; 1990. p. 17-47. (Topics in Applied Chemistry).
25. Benkhaya B, Harfi SE, Harfi AE. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. Applied Journal of Environmental Engineering Science. 29 sept 2017;3(3):00000-320.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

26. Mahjoub B, Ncibi MC, Seffen M. Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant non-conventionnel : Les fibres de *Posidonia oceanica* (L.) delile. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2008;86(1):23-9.
27. Pagga U, Brown D. The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*. 1 janv 1986;15(4):479-91.
28. Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, Gürses MS. Colorants in Health and Environmental Aspects. In: Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, Gürses MS, éditeurs. *Dyes and Pigments*. Cham: Springer International Publishing. p. 69-83. (SpringerBriefs in Molecular Science). Disponible sur: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_5)
29. Chen BY. Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: Chemostat pulse technique and dose-response analysis. *Process Biochemistry*. 1 juill 2006;41(7):1529-38.
30. DJEBBARI MDE. Etude des propriétés structurales d'un matériau à base d'Amidon, polymère et argile préparé par mélange à l'état fondu. Université Mohamed Khider Biskra; 2016.
31. Reguant J, Rinaudo M. Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale. Centre Nationale La Recherche Scientifique; 1999.
32. Leveque E, HAYE H, Belarbi A. L'amidon et ses dérivés, Applications industriels. Elsevier. 2000.
33. Oggier R, Nicolay L. Etude de conception d'une unité d'extraction d'amidon d'igname. HEVs; 2006.
34. Bahrani SA. Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques: Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse.
35. Zobel HF. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch - Stärke*. 1988;40(2):44-50.
36. Singh N, Singh J, Kaur L, Singh Sodhi N, Singh Gill B. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*. 1 mai 2003;81(2):219-31.
37. Stevens MP. *Polymer Chemistry: An Introduction*. Third Edition. Oxford, New York: Oxford University Press; 1999. 574 p.
38. BOURSIER B. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Vol. base documentaire : TIP700WEB., Techniques de l'ingénieur Agroalimentaire. Editions T.I.; 2005. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/additifs-et-adjuvants-alimentaires-42426210/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentaires-f4690/>
39. Buléon A, Colonna P, Planchot V, Ball S. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 1 août 1998;23(2):85-112.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

40. SCHOC TJ. The Fractionation of Starch. In: *Advances in Carbohydrate Chemistry* . Corn Product8 Rejining Company, Argo, Zllinoie. p. 247-77. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0096533208604117>
41. Tester RF, Karkalas J, Qi X. Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*. mars 2004;39(2):151-65.
42. BERTOFT E. *Understanding Starch Structure: Recent Progress*. 2017;
43. Dospinescu-Rosu AM. Synthèse et étude d'amidons modifiés pour le développement de procédés d'oxydation du benzo[a]pyrène, un modèle de polluant organique persistant. Université du Littoral Côte d'Opale, Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău (România); 2011.
44. Ungur ME. Établissement d'un prototype de laboratoire et d'un pilote industriel d'amylose substitué pour la libération contrôlée de médicament à partir de comprimés matriciels; Mémoire d Maîtrise. Université de Montréal.
45. Mbougoung PD. Influence des amidons natifs ou acétylés de manioc et de pomme de terre sur les propriétés physico-chimiques et texturales du pâté de Boeuf (*Bos indicus*); Thèse de doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL; 2009. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2009INPL007N>
46. RIOUX B. Étude des propriétés physico-chimique de films a base d'amylose reticulé. Université LAVAL;
47. Fredriksson H, Silverio J, Andersson R, Eliasson AC, Åman P. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate Polymers*. 1 mars 1998;35(3):119-34.
48. Feillet P. Le grain de blé. Composition et utilisation.
49. Angellier H. Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites; Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier - Grenoble I; 2005. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010699>
50. Adrian J, Potus J, Frangne R. *La science alimentaire de A a Z*. Paris: Editions Tec & Doc; 2003.
51. CHABANE L. Elaborarion et Caracterisarion Structurale de Certains Derivés de l'amidon et leur Application dans le traitement de Effluents Aqueux Contenant des Cations Métalliques. Université SAAD DAHLAB de Blida; 2010.
52. Zallie J, Eden J, Kasica J, Chiu CW, Zwiercan G, Plutchok G. Method of making foods containing soluble high amylose starch. US5281432A, 1994. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US5281432A/fr>
53. Millot G (1917 1991) A. *Géologie des argiles : altérations, sédimentologie, géochimie*. Masson et Cie. Paris; 1964.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

54. Bouras O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation; Thèse de doctorat. Limoges; 2003. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2003LIMO0001>
55. BELBACHIR I. Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds; Thèse de doctorat. Université de tlemcen; 2018.
56. Konan KL. Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium = Surface reactivity of clay minerals in calcium hydroxide based dispersions; Thèse de doctorat. Limoges; 2006. Disponible sur: <http://aurore.unilim.fr/ori-oai-search/notice/view/unilim-ori-17613>
57. Jozja N. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « “multi-échelle” » d'une bentonite magnésienne. L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS; 2003.
58. Andrienne P. L'argile, médecine ancestrale: De la tradition aux preuves scientifiques. Amyris Edition; 2017. 252 p.
59. Benchabane A. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères; Thèse de doctorat. 2006.
60. Golubeva O, Korytkova EN, Gusarov V. Hydrothermal Synthesis of Magnesium Silicate Montmorillonite for Polymer-Clay Nanocomposites. Russian Journal of Applied Chemistry. 1 janv 2005;78:26-32.
61. Abdelouahab C, Ait Amar H, Obretenov TZ, Gaid A. Physico-chemical and structural characteristics of some bentonitic clays from northwestern Algeria. Analisis. 26 sept 1988;16(5):292-9.
62. Laribi S, Fleureau jean marie, Grossiord JL, Kbir-Ariguib N. Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. Rheologica Acta. 1 sept 2005;44:262-9.
63. Thi VVD. Matériaux composites à fibres naturelles / polymère biodégradables ou non; Thèse de doctorat. Université de Grenoble ; Université des Sciences Naturelles d'Ho Chi Minh Ville; 2011. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00652477>
64. Le Pluart L, Duchet J, Sautereau H, Halley P, Gerard JF. Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. Applied Clay Science. juin 2004;25(3-4):207-19.
65. BOUGDAH N. ETUDE DE L ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES SUR LA BENTONITE; Mémoire de Magister. Skikda: Université 20 Août 55; 2007.
66. Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem M, Dufresne A. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. Composites Science and Technology. 2007;67(7-8):1627.
67. DEGHBODJ S. Matériaux Composites. 2021.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

68. Ly EHB. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose ; Thèse de doctorat. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE.
69. Ledru Y. Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques ; Thèse de doctorat. 2009. Disponible sur: <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001216/>
70. Boubekri K. PROPRIETES MECANIQUES DES NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYPROPYLENE. QUÉBEC: Université Laval; 2006.
71. Wang RC, Kuo CC, Shyu CC. Adsorption of Phenols onto Granular Activated Carbon in a Liquid-Solid Fluidized Bed. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 1997;68(2):187-94.
72. Adsorption - Aspects théoriques: Dossier complet | Techniques de l'Ingénieur. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/adsorption-j2730/>
73. KOULOUGHLI S. Etude expérimentale des mélanges sable bentonite - Leurs Performances comme Barrière de Confinement dans les CET; Thèse de doctorat. Constantine: Université Mentouri; 2007.
74. Koller E. Aide mémoire Génie chimique. Vol. 3ème édition. Dunod;
75. MOUTON V. ANALYSE DES PROCESSUS D'ADSORPTION A L'INTERFACE SOLIDE -GAZ PAR L'ETUDE DU PHENOMENE DE POLARISATION; Thèse de doctorat. l'Université de Montpellier.
76. Masschelein W. Processus unitaires du traitement de l'eau potable.
77. Edeline F. L'épuration physico-chimique des eaux: Théorie et technologie. Liège, Belgique: Cebedoc; 1998. 286 p.
78. Cardot C. Les traitements de l'eau. Procédés physico, pro... - - Editions Ellipses.
79. Creanga-Manole C. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique); Thèse de doctorat. 2007. Disponible sur: <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000561/>
80. Yuh-Shan H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*. 1 janv 2004;59(1):171-7.
81. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. juill 1999;34(5):451-65.
82. Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. 1 févr 2007;22:249-75.
83. Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1 juin 1974;47(3):755-65.

84. Kumar PS, Ramalingam S, Kirupha SD, Murugesan A, Vidhyadevi T, Sivanesan S. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*. 2011;167(1):122-31.
85. Karimi S, Tavakkoli Yarak M, Karri RR. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 1 juin 2019;107:535-53.
86. Hao OJ, Kim H, Chiang PC. Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 1 oct 2000;30(4):449-505.
87. Tanthapanichakoon W, Ariyadejwanich P, Japthong P, Nakagawa K, Mukai SR, Tamon H. Adsorption-desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. *Water Research*. 1 avr 2005;39(7):1347-53.
88. Meinck Fritz. *Les eaux résiduaires industrielles* / [par] F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschütter ; trad. par André Gasser,... préf. de René Colas. 4e édition allemande. Paris: Masson; 1970. vii+865.
89. IRINISLIMANE H. EXTRACTION ET CARACTERISATION DU BIOPOLYMERE AMIDON EN VUE DE SON UTILISATION COMME MATERIAU ADSORBANT ; Thèse de doctorat. ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE; 2019.
90. Pham T. Removal of volatile organic compounds using pulsed dielectric barrier discharge plasma combined to catalysts. 29 sept 2014;
91. BROLL N. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Vol. base documentaire : TIB386DUO., *Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation*. Editions T.I.; 1996. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/etudes-de-structure-et-caracterisation-42386210/caracterisation-de-solides-cristallises-par-diffraction-x-p1080/>
92. Allinger N, Cava M, De Jongh DC, Carl R J, Norman L, Calvin S. *Chimie organique - Volume I: Structure des molécules*, - Librairie Eyrolles.
93. Vogel AI, Furniss BS. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*. London: Longman; 1978.
94. Xing G, Liu S, xu Q, Liu Q. Preparation and adsorption behavior for brilliant blue X-BR of the cost-effective cationic starch intercalated clay composite matrix. *Carbohydrate Polymers*. 15 janv 2012;87(2):1447-52.
95. Zaghouane-Boudiaf H, Boutahala M. Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical engineering journal*. 2011; Disponible sur: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.039>
96. Senthilkumar S, Kalaamani P, Subburaam CV. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *J Hazard Mater*. 25 août 2006;136(3):800-8.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

97. Sakin Omer O, Hussein MA, Hussein BHM, Mgaidi A. Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. *Arabian Journal of Chemistry*. 1 juill 2018;11(5):615-23.
98. Rytwo G, Ruiz-Hitzky E. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1 mars 2003;71(3):751-9.