

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

UNIVERSITE de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procèdes



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire :

**Elaboration et Caractérisation d'un Bio-composite à base
d'un biopolymère pour l'élimination d'un colorant**

Présenté par :

BOUMESSID Amina Chaima

CHERRAD Youssera

Promotrice :

Pr.BOUTEMAK KHALIDA

Co-promotrice :

Mme. BOUTAIBA ZOHRA MOUNA

Année universitaire 2024/2025

Remerciements

*C'est avec une profonde gratitude que nous élevons nos premières pensées vers **ALLAH**, le Tout-Puissant, qui nous a accordé la force, la persévérance et la clarté d'esprit nécessaires pour mener à bien ce travail de recherche.*

*Nous adressons nos remerciements les plus sincères à **Madame BOUTEMAK Khalida** dont l'encadrement bienveillant, les précieux conseils et le soutien indéfectible ont guidé chacune de nos démarches tout au long de ce parcours scientifique.*

*Notre reconnaissance va également à **Madame BOUTAIBA Zohra Mouna** pour sa disponibilité constante, son expertise et ses conseils avisés qui ont considérablement enrichi notre travail.*

*Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance envers **Monsieur le Directeur** du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimiques (CRAPC) à Bousmail. Ainsi à **Mme BOUDJEMMAA Amel** Directrice de recherche, à Mr **Hamitouche Adhya-Eddine** Directeur de la division environnement et à toute son équipe pour leur accueil chaleureux et leur environnement propice à la recherche.*

*De même, notre gratitude s'étend à **Monsieur CHIKHI** pour son précieuse aides et leurs soutiens constant face à nos besoins.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude aux **membres du jury** qui nous font l'honneur d'évaluer notre travail. Leur expertise et leurs observations contribueront certainement à l'amélioration et à l'enrichissement de notre recherche.*

*Un chaleureux merci à tous les **enseignants du département de génie des procédés** dont le dévouement, la passion et les encouragements constants nous ont accompagnés durant toutes nos années d'études en licence et en master.*

*Enfin, nos cœurs débordent de reconnaissance envers **nos parents, nos sœurs et nos frères** dont l'amour inconditionnel, la patience et le soutien moral ont été notre source d'inspiration et de motivation. Notre gratitude s'étend également à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*



« Amina et Youssera »

Dédicace

Je dédie ce travail, qui marque la fin d'un beau chapitre de mon parcours universitaire, à toutes les personnes qui ont contribué à sa réalisation, de près ou de loin.

*À mes chers parents (**Momet Abi**), pour leur amour inconditionnel, leur soutien moral, leurs sacrifices et leurs prières qui m'ont accompagnée chaque jour. Vous êtes ma source d'inspiration et de courage.*

*À mes frères (**ZakietAhmed**), à ma sœur (**Hadjer**) et son mari (**Mohammed**) et à mes petits bonbons (**Abrar** et **Firas**) pour leur présence réconfortante, leurs encouragements constants et leur confiance en moi.*

*À la personne spéciale (**Fadi**), qui remplit ma vie de force et d'inspiration, ton soutien a été ma plus grande source de réconfort tout au long de mon parcours.*

*À la personne (**Mina**), avec qui j'ai partagé cette aventure, les moments de doute comme les réussites. Merci pour ta collaboration, ta patience et ton implication tout au long de ce travail.*

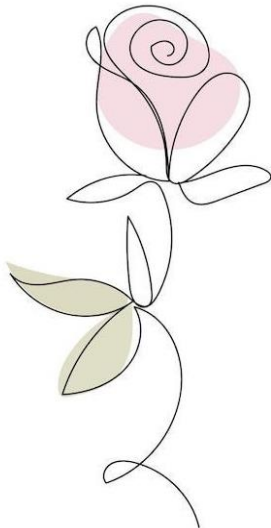
*À **moi-même**, pour avoir persévéré malgré les difficultés, pour avoir cru en mes capacités, et pour ne pas avoir abandonné.*

*À mes **professeures** et **encadrant**, pour leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur encadrement bienveillant qui ont guidé ce projet du début à la fin.*

*Et à **toutes les personnes** qui m'ont soutenue, aidée, motivée ou simplement encouragée, même d'un mot, d'un geste ou d'une pensée.*

Merci du fond du cœur.

« **Youssera** »



Dédicace

Ce travail est dédié en premier lieu à la petite fille que j'étais, à cette Amina qui caressait le rêve de parvenir à ce moment. Par la grâce d'Allah, ce rêve qu'elle portait avec tant d'espérance devient aujourd'hui réalité.

*En deuxième lieu, je dédie ce mémoire à tous mes anciens enseignants, du collège, du lycée et de l'institut. À **Mme Bouaaiade** et **Mme Nemdile**, à **Mr Ferhoul** et **Mr Smail Mokhtar**, à **Mme Sidimoussa**, **Mme Lagha** et **Mr Ghobrini**. Vos conseils, votre rigueur et vos précieuses leçons m'ont profondément marquée. Grâce à vous, j'ai appris à aimer le savoir et à travailler par cœur. À tous les enseignants dont j'ai oublié les noms, mais dont je me souviens encore.*

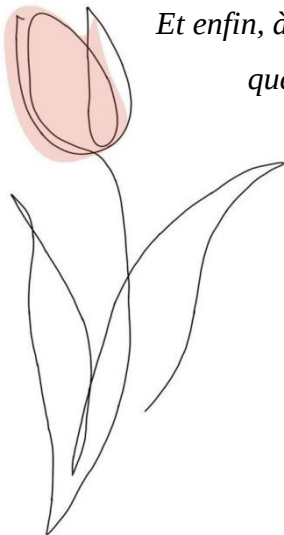
*Je souhaite adresser une dédicace spéciale à mes enseignants du département de Génie des Procédés : **Messieurs Fettaka, Djelab, Hadjsadouk, Nacer, Djeghedjagh, Mouloud, Chikhi** ainsi que **Mesdames Belhadji, Djedri et Boutemak**. Je vous suis sincèrement reconnaissante pour votre sérieux, votre patience et votre présence.*

*Je dédie aussi ce travail à **mon père** et à **ma mère** bien-aimés, piliers de ma vie, à mes grandes sœurs **Hanane, Fériel** et notre princesse **Isra**, en espérant du fond du cœur vous avoir rendus fiers.*

*À mes précieuses amies, **Sarah, Nour El-Ghizlaine** et **Karim**.*

*Et enfin, à **ma chère collègue Youssera**, complice de ce magnifique parcours, que cette réussite soit le début de bien d'autres pour nous deux.*

« **Amina** »



Résumé

Ce travail vise à élaborer et à caractériser un biosorbant écologique à base d'une biomasse végétale et d'un biopolymère, en vue de son application dans l'élimination d'un colorant, considéré comme un polluant en raison de sa toxicité, de sa persistance et de son utilisation non réglementée. Le biosorbant a été mis en forme sous forme de billes par réticulation ionique, puis une partie a été séchée pour être caractériser à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation (FTIR, ATG, DRX, BET). Une autre partie est restée humide pour être analysée et pour évaluer l'efficacité d'adsorption par spectrophotométrie UV-visible en fonction de divers paramètres physico-chimiques : masse de biosorbant, concentration, pH et température. Les résultats obtenus ont montré un bon rendement atteignant les 90 %, confirmant ainsi le potentiel de ce biosorbant dans le traitement des eaux colorées.

Abstract

This work aims to develop and characterize an ecological biosorbent based on plant biomass and biopolymer, with view to its application in the removal of a dye, considered a pollutant due to its toxicity, persistence, and unregulated use. The biosorbent was formed into beads through ionic crosslinking, then one part was dried to be characterized using several characterization techniques (FTIR, TGA, XRD, BET). Another part remained wet to be analyzed and to evaluate adsorption efficiency by UV-visible spectrophotometry as a function of various physicochemical parameters: biosorbent mass, concentration, pH, and temperature. The results obtained showed a good yield reaching 90%, thus confirming the potential of this biosorbent in the treatment of colored waters.

صخلم

تلاز إى فمادختسلا ،يويذ رميلوبو تيتابنلا تيويحلا تلتكلا لى لىء مئاقى ئيبى يويذ زتمم فيصوتو ريوطت لى لىء مئاقى فدهي كباشتلا تىطساوب تابييد لكش لى لىء يويحلا زتمملا لكش .مظنملا ريغ اهمادختساو اهتابنو اهتيمسلا ازنم تئولم ربعتت تىغص ابتر رخا عزجى قى .(FTIR، TGA، DRX، BET) فيصوت تايقت دىء مادختساو فيصوتل نم عزج ففج مئ ،ينويلا تلتك :تفلتم تيتايميكو تيتايزيف رييعملا آقفو تيتيرملا -تيجسفنبلا قوف تىعشلا تيفايطم مادختساو زازتملا ءءافك مبيقتو مليلحتا دكؤى .امم ،90% لى لىء لست ءديج ءءافك تىئاتنلا ترهظا .ءرارحلا تىجرو ،(pH) تىضومحلا تىجرو ،زىكرتلاو ،يويحلا زتمملا تئولملا مايلا تىجلاعم يى ف يويحلا زتمملا اذه تىللعف

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Résumé (3 langues)

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Liste des symboles et des unités

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les bio polymères 3

 I.1.1. Définition d'un bio polymère 3

 I.1.2. Classification des bios polymères 3

 I.1.3. Différentes familles des bios polymères 4

 I.1.4. Les polysaccharides 5

 a) La cellulose 5

 1. Hydroxy propyle méthyl cellulose 5

 1) Propriétés physico-chimiques de HPMC 6

 2) Application environnementale de HPMC 6

 b) L'alginate 6

 1) Propriétés d'alginate 8

 2) Application environnementale d'alginate 9

I.2. Généralités sur les colorants 9

 I.2.1. Définition de colorants 9

 I.2.2. Origine des colorants 10

 I.2.3. Types des colorants 11

 a) Les colorants naturels 11

 b) Les colorants synthétiques 11

 I.2.4. Toxicité des colorants 13

 I.2.5. Application des colorants 13

 I.2.6 Le Vert de Malachite 14

 a) Définition et origine 14

 b) Propriétés physico-chimiques de colorant Vert de Malachite 15

c) Application et toxicité de colorant Vert de Malachite	15
I.2.7. Contamination des eaux par les colorants	16
I.2.8. Traitement l'eau contamination par les colorants	16
I.3. Adsorption	17
I.3.1. Les différents types d'adsorption	17
a) Adsorption physique	17
b) Adsorption chimique	17
I.3.2. Description du mécanisme d'adsorption	17
I.3.3 Isotherme d'adsorption	19
I.3.4. Différents types d'isothermes d'adsorption	19
I.3.5. Modélisation de l'équation d'adsorption	21
a) Modèle d'adsorption de Langmuir	21
b) Modèle d'adsorption de Freundlich	21
I.3.6. Applications industrielles de l'adsorption	22
I.3.7. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	22
a) Masse de l'adsorbant	22
b) PH	22
c) La concentration	23
d) Température	23
I.4. Matériaux absorbants	23
I.4.1. Définition d'un Bio-adsorbant	23
I.4.2. Définition d'un matériau lignocellulosique	24
I.4.3. Coquilles de grain de tournesol	24
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1. Matériels utilisés	26
II.2. Méthodes utilisés	28
II.3. Caractérisation du biocomposite	31
a) Analyse structurale (ATR)	31
b) Analyse thermogravimétrique (ATG)	32
e) Analyse (DSC)	33
d) Analyse structurale (DRX)	34
e) Propriétés texturales et thermiques (BET)	34
f) Analyse microscopique	35
II.4. Application d'élimination du vert de malachite	36
II.4.1. Absorbance par Spectroscopie UV-Visible	36
II.4.2. Détermination du point de charge zéro (pH_{pzc})	37

II.4.2. Effet des paramètres qui influent l'adsorption de VM	38
a) Effet de masses de bio-composite	38
b) Effet de pH	38
c) Effet de la concentration	39
d) Effet de la température	40

Chapitre III : Résultats et interprétations

III.1. Résultats et discussions pour les caractérisations	41
a) Analyse spectroscopie infrarouge	41
b) Interprétation analyse ATG – DSC	47
c) Analyse diffraction des rayons X (DRX)	50
d) Propriétés texturales et thermiques (BET)	52
e) Analyse morphologique (Microscopique)	54
III.2. Résultats et discussions pour l'application d'adsorption	56
III.4.1. Résultats de détermination du point de charge zéro (pH_{pzc})	57
III.4.2. Résultats de l'effet des paramètres qui influent l'adsorption de VM	58
a) Effet de masses de bio-composite	58
b) Effet de pH	60
c) Effet de la concentration	62
d) Effet de la température	64
e) Isothermes d'adsorption	66

Perspectives

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexe

Liste des figures

Figure I.1: Structures des monomères mannuronate (M) et guluronate (G)	7
Figure I.2: Structure macromoléculaire d'un acide alginique.	7
Figure I.3: Structure de gélification d'alginate de calcium.	9
Figure I. 4 : Les pigments utilisés dans certaines grottes avec des peintures rupestres réalisées pendant le Mésolithique.	11
Figure I.5 : La part des colorants des catégories organiques et inorganiques	12
Figure I.6. : a) Vert de Malachite. b) Structure chimique de Vert de Malachite.	14
Figure I.7: Le schéma des techniques de traitement	16
Figure I.8: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau μ poreux	18
Figure I.9: Classes des isothermes d'après Gilles et al	20
Figure I.10 : Structure d'un matériau lignocellulosique	24
Figure I.11 : Illustration de grain de tournesol	25
Figure II.1 : Schéma récapitulatif de la méthodologie expérimentale	26
Figure II.2: Procèdes d'obtention de bio-sorbant en poudre	29
Figure II.3: Formation de la solution polymérique de notre biocomposite	29
Figure II.4 : Dispositif de formation des billes	30
Figure II.5 : Illustration des billes avant et après séchage.	30
Figure II.6 : Spectroscope infrarouge «ATR »	32
Figure II.7 : L'appareil d'analyse ATG-DSC	33
Figure II.8 : L'appareil d'analyse diffraction des rayons X.	34
Figure II.9 : L'appareil d'analyse BET	35
Figure II.10 : L'appareil de spectrophotomètre UV visible	37
Figure II.11 : Illustration de mode opératoire de pH_{pzc} .	38
Figure II.12: Illustration de mode opératoire de variation de masse de bio-composite	38
Figure II.13: Illustration de mode opératoire de variation de pH.	39
Figure II.14: Illustration de mode opératoire de variation de la concentration.	39
Figure II.15: Illustration de mode opératoire de variation de $T^{\circ}C$	40

Figure III.1: Spectre d'analyse FTIR/ATR du biosorbant (PGT) seul	41
Figure III.2: Spectre d'analyse FTIR/ATR de biopolymères en billes (Alginate+HPMC+ PGT)	43
Figure III.3: Spectre d'analyse FTIR/ATR de biocomposite Alginate +HPMC	45
Figure III.4: Spectre d'analyse ATG du biocomposite (billes d'Alg+HPMC+PGT)	47
Figure III.5: Spectre d'analyse DSC du biocomposite (billes d'Alg+HPMC+PGT)	49
Figure III.6: Diffractogramme d'analyse DRX de biocompsite (Billes Alg+HPMC+PGT)	50
Figure III.7: Résultat d'analyse BET.	49
Figure III.8: Image microscopique de bio composite humide avant et sèche après adsorption	52
Figure III.9: Spectre Balayage du colorant Vert de Malachite.	56
Figure III.10: Courbe d'étalonnage de Vert de Malachite.	56
Figure III.11: Courbe d'analyse de pH_{pzc}	57
Figure III.12: Résultats de variation de masse	58
Figure III.13: Résultats de rendement de variation de masse.	59
Figure III.14: Résultats de pH.	60
Figure III.15: Résultats de rendement de pH.	60
Figure III.16: Illustration de la solution VM à pH basique avant et après adsorption	61
Figure III.17: Résultats de concentration	62
Figure III.18: Résultats rendement de concentration	62
Figure III.19 : illustration des échantillons prélever pour l'analyse de concentration	63
Figure III.20: Résultats de température	64
Figure III.21: Résultats de rendement température.	64
Figure III.22: Illustration de solution VM après adsorption a différentes température	65
Figure III.23 : Isotherme d'adsorption de Vert de Malachite sur notre biocomposite	63
Figure III. 24 : Courbe d'isotherme $C_e/q_e=f(C_e)$	66
Figure III. 25 : Isotherme d'adsorption de Vert de Malachite sur notre biocomposite	69

Liste des tableaux

Tableau II.1: Liste des matériaux utilisés	27
Tableau II.2: Liste des matériels et verreries utilisés	28
Tableau II.3: Liste des solutions préparées.	31
Tableau III.1 : Comparaison entre les spectres IR	46
Tableau III.2 : Résultats d'analyse de pH_{pzc}	57
Tableau III.3 : Valeurs d'isotherme d'adsorption.	66
Tableau III.4 : Valeurs pour le calcul des paramètres de modèle Langmuir	67
Tableau III.5 : Valeurs d'isotherme d'adsorption.	69

Liste des abréviations

Abs : Absorbance

ADN : Acide désoxyribonucléique

ALG : Alginate de sodium.

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATR : Attenuated Total Reflectance

BET : Brunauer–Emmett–Teller

Ca²⁺ : Ion de Calcium

CaCl₂ : Chlorure de Calcium

Cu²⁺ : Ion de Cuivre

CRAPC : Centre de recherche d'analyse physico-chimique

DRX : Analyse morphologique par diffraction de rayon X

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Gul A : L'acide α -lguluronique

HCl : Acide chlorhydrique

HPMC : Hydroxy propyle méthyl cellulose

Man A : L'acide β -D-mannuronique

NaCl : Chlorure de sodium

NaOH : Soude (hydroxyde de sodium)

Pb²⁺ : Ion de plomb

PGT : Peau de grains de tournesol

pH : Potentiel Hydrogène

PHA : polyhydroxyalcanoate

PHB : polyhydroxybutyrate

PZC : Point de charge zéro

Tg : Transition vitreuse

UV-vis : Ultraviolet-visible

VM : Vert de Malachite

Listes des symboles et unités

Symboles	Unités
λ_{max} : longueur d'onde	μm : micromètre nm : nanomètre cm^{-1} : centimètre
m : masse	g : gramme.
M : masse moléculaire	kDa : kiloDalto.
V : volume	mL : millilitre, L : litre
C : Concentration	ppm : partie par million
T : température	$^{\circ}\text{C}$: degré Celsius.
N : Normalité	N : Normale
t : temps	Min : Minute, H : Heur
P : Pression	Tor : torr
R^2 : Coefficient de corrélation	
R : rendement	
$\%$: pourcentage	

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux constitue aujourd'hui un défi environnemental majeur, notamment à cause du rejet croissant de substances chimiques d'origine industrielle telles que les colorants synthétiques. Parmi ces composés, un colorant largement utilisé dans diverses industries, mais reconnu pour sa toxicité et sa persistance dans les milieux aquatiques. Son élimination des eaux usées est donc essentielle pour la préservation de l'environnement et de la santé publique.[78]

Cependant, les techniques conventionnelles de traitement des eaux contaminées par les colorants, telles que l'oxydation chimique, la coagulation-floculation ou l'ultrafiltration, restent coûteuses, énergivores et parfois inefficaces vis-à-vis des molécules colorantes complexes et stables. C'est dans ce contexte que l'adsorption s'impose comme une alternative efficace, économique et écologique pour l'élimination de ces polluants. Elle permet de piéger les colorants sur des surfaces solides, avec des performances dépendant fortement des matériaux utilisés comme adsorbants.

Dans une optique de développement durable, l'intérêt croît pour l'utilisation de biosorbants d'origine naturelle, issus de sous-produits agricoles ou de biopolymères renouvelables, capables de remplacer les matériaux synthétiques ou activés coûteux. En particulier, des matériaux comme l'alginate de sodium, associés à des biomasses végétales présentent des propriétés intéressantes (biocompatibilité, fonctionnalité de surface, disponibilité, biodégradabilité).

Dans ce contexte, nous nous sommes interrogés sur l'élaboration de matériaux biosourcés, accessibles et respectueux de l'environnement, capables d'éliminer ce type de polluant de manière efficace. Comment pouvons-nous concevoir un bio-composite à base d'alginate de sodium, et une biomasse végétale, capable d'éliminer efficacement le polluant des eaux contaminées ? Et sur tout, quels sont les paramètres opératoires et physico-chimiques influençant son efficacité d'adsorption que nous devons évaluer pour optimiser ses performances ?

Ce travail s'inscrit dans cette dynamique et porte sur l'élaboration et la caractérisation d'un bio-composite à base d'alginate, associé à un bio-adsorbant naturel issu d'une biomasse végétale pour l'adsorption du colorant. Après la préparation des billes adsorbantes à partir des solutions polymériques, une partie de l'échantillon a été soumise à diverses analyses de caractérisation (ATR-FTIR, ATG/DSC, DRX, BET, Microscopie) afin d'étudier sa structure et ses propriétés physico-chimiques. Dans un second temps, une solution de colorant a été

Introduction générale

préparée pour les essais d'adsorption, nous avons tout d'abord déterminé le point de charge zéro (pHpzc) afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre le colorant et le matériau bio-adsorbant. Ensuite, nous avons déterminé la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) à l'aide d'un spectre de balayage UV-vis, puis établi la courbe d'étalonnage. Par la suite, les performances d'adsorption du bio-composite ont été évaluées à travers l'étude de différents paramètres opératoires (masse de bio-composite, pH, température, concentration initiale et temps de contact).[79]

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier présente les généralités sur les biopolymères, les colorants et le principe d'adsorption. Le deuxième est consacré à la description des matériaux utilisés et des méthodes expérimentales mises en œuvre. Enfin, le troisième chapitre expose les résultats obtenus, leur interprétation ainsi qu'une discussion approfondie sur l'efficacité du bio-composite développé. Et à la fin nous concluons avec une conclusion générale.

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Généralités sur les bios polymères :

Depuis plusieurs années, les consommateurs demandent de plus en plus de produits respectueux de l'environnement. Cette demande pousse les industriels à développer des matériaux polymères fabriqués à partir de ressources naturelles renouvelables, appelés biopolymères. Ces nouveaux matériaux représentent une solution économique importante pour remplacer les polymères traditionnels issus du pétrole, qui sont reconnus comme polluants. Les biopolymères présentent un avantage environnemental majeur : ils ne participent pas au réchauffement climatique. Leur fonctionnement repose sur un cycle naturel équilibré. Pendant leur croissance, les plantes utilisées pour fabriquer ces biopolymères absorbent le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère grâce à la photosynthèse. Lorsque ces matériaux se dégradent naturellement ou sont brûlés en fin de vie, ils libèrent exactement la même quantité de CO₂ qu'ils avaient préalablement captée. Ce carbone retourne alors dans l'atmosphère et peut être réutilisé par de nouvelles plantes pour créer de nouvelles biomolécules, formant ainsi un cycle fermé et neutre pour l'environnement.

I.1.1. Définition d'un bio polymère :

Un biopolymère est un matériau biodégradable capable d'être décomposé sous l'action de microorganismes. On trouve aujourd'hui des polymères biodégradables issus de sources renouvelables (végétales, animales et bactériennes) et/ou du pétrole. L'utilisation du terme « bioplastique » pour qualifier ces matériaux engendre une confusion entre l'origine et la fin de vie du plastique ; le qualificatif « biodégradable » ne signifie pas que le plastique est issu de matières renouvelables, de même que les plastiques issus de sources végétales ne sont pas systématiquement biodégradables. En fonction des conditions de dégradation (aérobie ou anaérobie) et du milieu, le matériau se décompose en eau, en composés inorganiques, en dioxyde carbonique et/ou méthane et en une nouvelle biomasse. [1,2]

I.1.2. Classification des bios polymères :

Les biopolymères peuvent être classés en trois catégories : [3]

- ❖ Les polymères naturels, qui sont divisibles en deux familles : polysaccharides (amidon, cellulose, chitine) et protéines (animales ou végétales).

- ❖ Les polymères synthétisés par des bactéries (fermentation), tels que le polyhydroxyalcanoate (PHA) et le polyhydroxybutyrate (PHB).
- ❖ Les polymères obtenus indirectement par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales. [4]

1.1.3. Différentes familles des bios polymères :

Les biopolymères d'origine biologique peuvent se classer en quatre grandes familles :

- a) Les polysaccharides.
- b) Les protéines ou polypeptides.
- c) Les polyesters synthétisés par des bactéries.
- d) Les polynucléotides.

Selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : les polysaccharides, les protéines et la lignine. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Seulement, très souvent on assimile au bio polymère leur caractère dégradable. Avec ce point de vue, la lignine d'origine naturelle (mais pourtant un polyphénol), non biodégradable ne peut donc apparaître comme un biopolymère. Dans la même idée, le caoutchouc naturel issu de l'Hévéa (le poly isoprène cis 1,4) est un polymère naturel qui devrait être considéré comme un biopolymère. Cependant, celui-ci présente une dégradation meilleure que celle de son équivalent synthétique, mais comme défini dans le paragraphe, le terme biodégradable ne peut lui être attribué. Ces derniers peuvent laisser place à une large classe de biopolymères qui concerne les polyesters naturels dont les applications sont aussi vastes que variées. [3]

Chapitre I : Revue bibliographique

1.1.3.1. Les polysaccharides :

Leur biocompatibilité confère à ce groupe de biomolécules de vastes possibilités d'utilisation dans l'industrie, particulièrement dans l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique et médicale. [5]

a) La cellulose :

La cellulose est un polymère naturel classe dans la famille des polysaccharides qui Ce sont des homo- ou hétéropolymères, d'oses neutres et/ou d'acides et d'esters, de structure plus ou moins ramifiée, caractérisés par leur propriétés rhéologiques (gélifiantes, stabilisantes, émulsifiantes, épaississantes, ...etc.). La cellulose est le matériau le plus abondant, les chaînes sont composées d'unité d'anhydroglycopyranose liée en β (1-4) [6]. Les deux extrémités d'une chaîne sont chimiquement différentes. L'une est appelée extrémité réductrice et correspond à l'extrémité dont la fonction alcool anomérique de l'unité anhydroglucose est libre. De ce fait, la forme hémiacétal est en équilibre avec la forme aldéhyde minoritaire. L'autre extrémité est appelée extrémité non réductrice, car le groupement hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison osidique empêchant l'équilibre avec la forme aldéhyde [7]. Plusieurs dérivés cellulosiques sont issus de la cellulose parmi lequel nous citons :

1. Hydroxy propyle méthyl cellulose (HPMC) :

Est obtenu par association du chlorure de méthyle et l'oxyde de propylène permet la substitution simultanée des groupements méthoxyle et hydroxy propylée [8]. L'(HPMC) est une poudre jaunâtre, inodore et non toxique. Il est partiellement étherifié avec des groupes méthyle, avec un petit nombre de groupes hydroxy-propyle substitués. La viscosité des solutions aqueuses reste constante dans une gamme de pH allant de [3-11]. L'HPMC a les mêmes caractéristiques que le méthylcellulose pure (MC) [9]. La molécule d'HPMC a un squelette de cellulose fait d'unités -D-glucose avec une liaison (1→4). Les trois groupes hydroxyle libres sont partiellement étherifiés avec des groupes méthyle. Les groupes hydroxyle-propyle et méthyle peuvent être attaché à la fois aux groupes hydroxyle naturels de la cellulose et à un groupes hydroxyle- propyle nouvellement formés à travers un pont éther. La teneur en groupes méthyle est de 19 à 30% et la teneur en groupes hydroxyle- propyle est

Chapitre I : Revue bibliographique

de 3 à 12% (sur base sèche). Le poids moléculaire est compris entre $[1,3 \cdot 10^4 \text{ et } 2 \cdot 10^5 \text{ g/mol}]$ ce qui correspond à un DP de 70 à 1100 unité monomères.

1) Propriétés physico-chimique d'HPMC :

L'HPMC est soluble dans l'eau et une partie des solvants tels que les solvants alcool eau et alcool propylique-eau dans une proportion appropriée, il est soluble dans les solvants polaires. La solution aqueuse possède une activité de surface, une transparence élevée et des propriétés stables. Les produits de spécifications différentes ont des températures de gélification différentes et la solubilité change avec la viscosité. Plus la viscosité est faible, plus la solubilité sera élevée.[10]

2) Applications environnementales de l'HPMC :

L'HPMC est utilisé comme agent encapsulant pour la stabilisation des contaminants en dépollution des sols. Il forme des films protecteurs autour des particules polluées, limitant leur dispersion et leur biodisponibilité. L'HPMC sert également de matrice pour l'élaboration de systèmes de libération contrôlée d'agents de bioremédiation, permettant une diffusion graduelle et ciblée des micro-organismes ou des nutriments nécessaires à la dégradation des polluants.

Dans le domaine du traitement des eaux, l'HPMC est employé comme additif dans les membranes de filtration, améliorant leurs propriétés de sélectivité et de résistance au colmatage. [10]

b) L'Alginate :

Un alginate est un polysaccharide produit par les algues brunes, un sel de l'acide alginique constituant, avec les fucanes, les mucilages des algues brunes. Les alginates sont des produits industriels constituants de la paroi des algues [12]. Les alginates représentent de 18 à 35% des matières sèches. C'est un mélange insoluble de calcium, magnésium, potassium et sodium [13]. L'acide alginique est un biopolymère (polyuronide) de structure hétérogène constitué de deux unités monosaccharidiques, l'acide β - D- mannuronique (ManA) et l'acide α -lguluronique (GulA), il a donc un caractère polyanionique très marqué [14]. La figure ci-dessous présente la structure des monomères mannuronate (M) et guluronate (G).

Chapitre I : Revue bibliographique

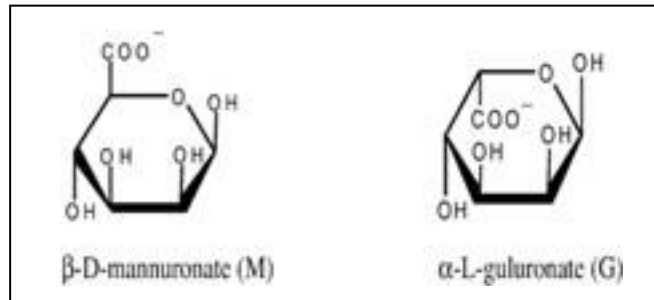


Figure I.1: Structures des monomères mannuronate (M) et guluronate (G) [14].

Ces deux acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). La proportion en ManA et en GulA varie d'une espèce à l'autre en longues chaînes linéaires de masse moléculaire d'environ 800 kDa (kilo Dalton), dont le degré de polymérisation varie de 1500 à 2000 [13].

La structure d'un alginat dépend de la structure de l'acide alginique correspondant. Celle-ci comporte une fraction riche en ManA appelée bloc A, une fraction riche en GulA appelée bloc G et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (figure 1.2) [14].

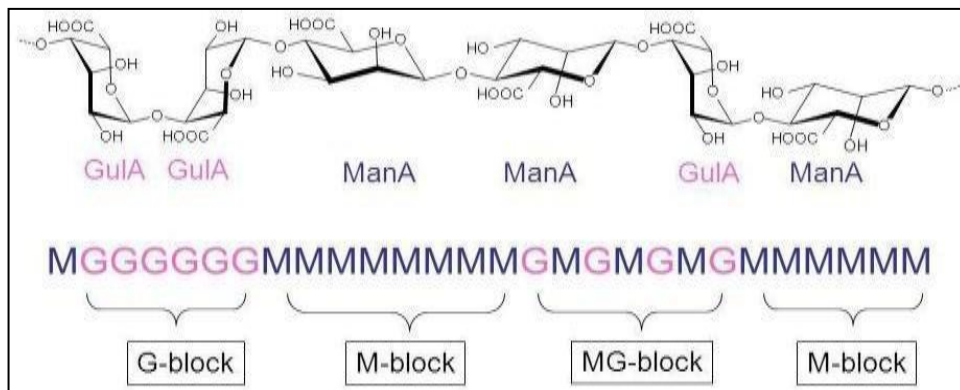


Figure I.2: Structure macromoléculaire d'un acide alginique [14].

L'alginat se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginat. Ce mécanisme a été mis en

Chapitre I : Revue bibliographique

valeur lors de l'étude de l'adsorption de cations cadmium par (BARCELÓ 2003) [14]. La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en décontamination.

1) Propriétés d'alginate :

Les alginates possèdent de nombreuses propriétés : épaississantes, gélifiantes, émulsifiantes ou autre ; utilisables par différentes industries. Comme tous les polysaccharides, l'acide alginique est très hydrophile. Il peut contenir jusqu'à 140 fois son volume d'eau, il n'est donc pas soluble dans l'eau contrairement aux sels d'alginate de sodium, de potassium et d'ammonium. L'alginate a une propriété majeure qui est de modifier la viscosité des solutions et de l'augmenter significativement. Dans l'eau, ces longues molécules hydrophiles hautement déformables se dilatent dans tout le solvant et s'entourent de molécules d'eau. En tournant, il peut balayer jusqu'à un grand volume, réduisant ainsi la mobilité des solutions et créant une viscosité élevée. Les solutions obtenues ont un comportement de type pseudo plastique, c'est-à-dire que la viscosité décroît quand l'agitation augmente. Les alginates dans l'eau sont des épaississants purs. Les solutions contenant des cations divalents, au niveau de certaines séquences, peuvent créer des régions de jonction entre macromolécules. Cela conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel. Les alginates peuvent donc être gélifiants, car les séquences mixtes ou les blocs d'acides mannuronique reliant ces zones de jonction permettent de constituer les mailles du réseau qui emprisonne l'eau de la solution pour l'obtention d'une texture de gel [15].

La figure ci-dessous présente la structure de gélification d'alginate de calcium (solution ionique) prise comme exemple [16].

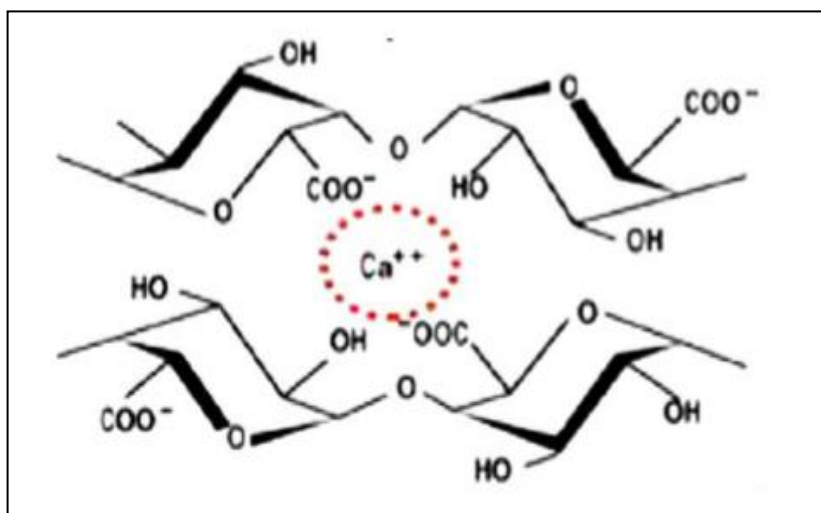


Figure I.3: Structure de gélification d'alginate de calcium [16].

2) Applications environnementales de l'alginate :

L'alginate joue un rôle crucial dans l'immobilisation des déchets dangereux en limitant leur migration et leur lixiviation environnementale. Cette propriété s'avère particulièrement stratégique pour le conditionnement à long terme des déchets radioactifs de faible activité. Par ailleurs, les matériaux composites à base d'alginate développent des systèmes de biofiltration innovants, offrant une alternative écologique aux résines synthétiques pour la capture sélective de polluants spécifiques. Ainsi, dans le domaine pédologique, l'alginate optimise la rétention hydrique et la structuration des sols tout en servant de vecteur pour les microorganismes bénéfiques. L'encapsulation d'agents bio remédiant permet un traitement ciblé des sols pollués par les métaux lourds et les polluants organiques persistants, garantissant une libération progressive et localisée des principes actifs. [15]

I.2. Généralistes sur les colorants :

I.2.1. Définition de colorants :

Les humains utilisent des couleurs dans leur vie depuis la préhistoire de la peinture des murs des grottes à la teinture des vêtements et à la décoration des objets, une grande partie de l'industrie chimique aujourd'hui est consacrée aux colorants, qui sont utilisés pour teindre les

Chapitre I : Revue bibliographique

textiles, le papier, le cuir, le plastique, les aliments et les produits médicaux, à cet égard, nous présentons trois concepts. [17]

- ❖ **Les pigments** : Ils se présentent sous forme de poudres solides, organiques ou inorganiques, transparentes ou lumineuses. Ces substances apportent de la couleur à d'autres matériaux en absorbant la lumière de manière sélective et/ou en la dispersant. Ils ne se dissolvent ni dans l'eau, ni dans les huiles, ni dans d'autres substances [18]
- ❖ **Les colorants (Teintures)** : Des substances solubles qui modifient temporairement la structure cristalline pendant l'application et se fixent dans la matière par adsorption, dissolution, rétention mécanique ou liaisons ioniques ou covalent. [18]
- ❖ **Teintures textiles** : Les colorants naturels et synthétiques sont les deux principaux types de colorants utilisés pour teindre les textiles. Depuis la Préhistoire, les colorants naturels sont utilisés pour la coloration des aliments, du cuir et des tissus tels que le coton, la soie, la laine. L'usage de couleurs naturelles sur des tissus non allergènes, non toxiques et respectueux de l'environnement devient de plus en plus pour éviter les colorants synthétiques dangereux. Aujourd'hui, des substances synthétiques carcinogènes et non biodégradables sont employées pour teindre les textiles, engendrant des problèmes de gestion des déchets et de pollution de l'eau.[19]

I.2.2. Origine des colorants :

Depuis les temps préhistoriques, les humains ont utilisé les couleurs pour communiquer et s'exprimer artistiquement. Tout a commencé avec des mélanges simples de terre et de matières naturelles pour créer des colorants comme le rouge, le jaune et le noir. Ces colorants étaient utilisés pour décorer les grottes et les abris rocheux, témoignant de leur lien avec la pensée symbolique primitive. Avec l'évolution des civilisations, les techniques de fabrication des couleurs ont également évolué. Les anciens Égyptiens ont inventé le célèbre bleu égyptien, tandis que les Phéniciens étaient connus pour le rare pourpre fabriquer à partir d'un certain coquillage.

Le XIXe siècle a connu une véritable révolution dans le monde des couleurs, les scientifiques étant capables de produire pour la première fois des colorants synthétiques en grandes quantités. Cela a entraîné une baisse des prix des couleurs et le remplacement de nombreux colorants naturels par des colorants synthétiques. Aujourd'hui, il existe plus de 100 000 couleurs

Chapitre I : Revue bibliographique

synthétiques disponibles, nous offrant une plus grande liberté pour nous exprimer à travers les couleurs que nous choisissons.[20]

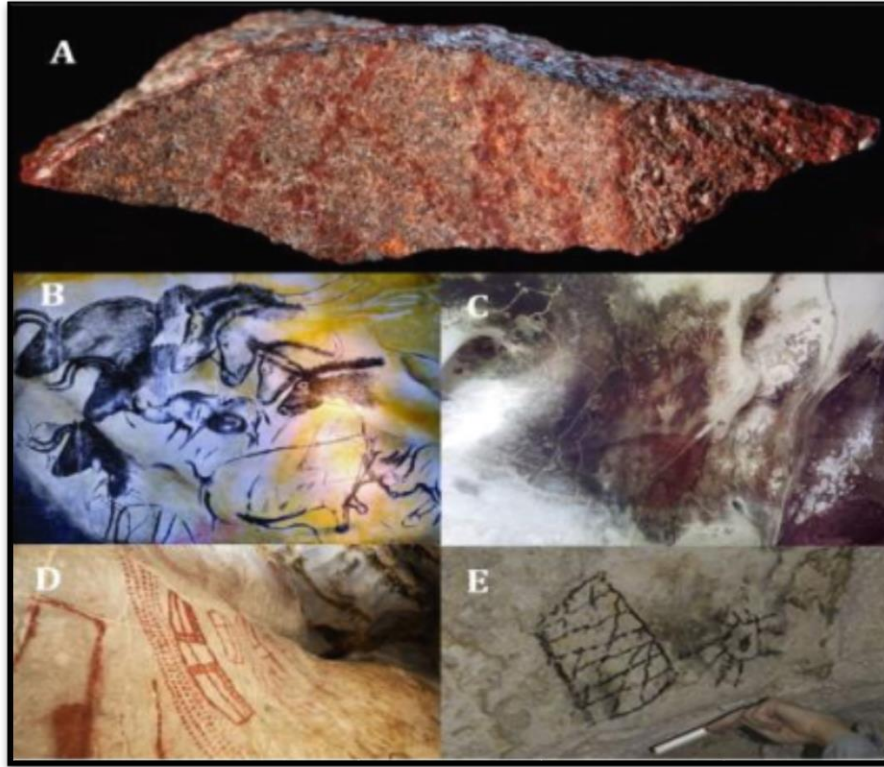


Figure I. 4 : Les pigments utilisés dans certaines grottes avec des peintures rupestres réalisées pendant le Mésolithique.[20]

I.2.3. Types des colorants :

Dans ce titre, nous pouvons distinguer deux titres principaux :

a) Les colorants naturels :

Les colorants naturels sont des substances colorées extraites de plantes, d'animaux ou de minéraux. Leur principale caractéristique est qu'ils ne peuvent généralement pas se fixer directement sur les tissus sans aide chimique. Pour les utiliser, il faut employer un mordant, qui est un sel métallique servant d'intermédiaire. Le mordant se lie à la fois au colorant et à la fibre, formant un composé insoluble qui fixe définitivement la couleur sur le tissu.

Chapitre I : Revue bibliographique

Il existe plusieurs types de colorants naturels selon leur méthode d'application : colorants à cuve, solvants, pigments, et quelques colorants directs ou acides. Cependant, certaines catégories comme les colorants dispersés ou azoïques n'existent que sous forme synthétique. La nécessité d'utiliser des mordants distingue les colorants naturels des colorants artificiels modernes qui peuvent souvent se fixer directement sur les fibres.[21]

b) Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques sont des composés chimiques complexes qui représentent la majorité des déchets de l'industrie textile. Ils se classent en trois types selon leur charge électrique : cationiques, anioniques et non ioniques. Les colorants à base d'anthraquinone sont les plus résistants à la dégradation. [22]

Leur couleur provient de trois éléments : les groupes chromophores qui absorbent la lumière, les groupes auxochromes qui modifient l'absorption et fixent le colorant, et les structures aromatiques conjuguées qui permettent l'absorption dans le spectre visible. [23]

En plus de cette classification qualitative, ils peuvent être classés comme organiques ou inorganiques, mais ils sont généralement d'origine organique comme illustré dans la Figure I.5. [18]

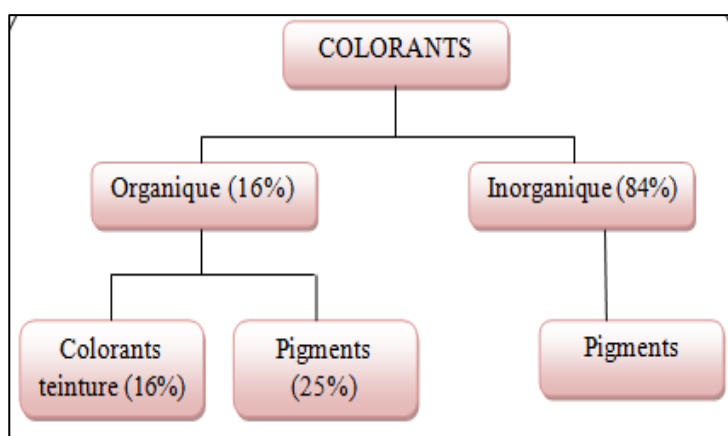


Figure I.5 : La part des colorants des catégories organiques et inorganiques. [18]

Chapitre I : Revue bibliographique

I.2.4. Toxicité des colorants :

L'industrie textile pose de graves problèmes environnementaux par ses rejets d'eau chargée en produits chimiques. Les nitrates et phosphates libérés sont toxiques pour les poissons et contaminent l'eau potable. Ces substances provoquent l'eutrophisation : une prolifération excessive de plantes aquatiques qui consomme l'oxygène et asphyxie les écosystèmes aquatiques. Les rejets de matières organiques aggravent ce problème. Selon l'estimation de Manahan, seulement 7 à 8 mg de matière organique suffisent pour consommer tout l'oxygène d'un litre d'eau lors de leur décomposition bactérienne. Cette sous-oxygénation entraîne des goûts désagréables, des proliférations bactériennes, des odeurs nauséabondes et des colorations anormales de l'eau. De plus, les colorants textiles bloquent également la transmission de la lumière dans l'eau, empêchant la photosynthèse des plantes aquatiques et perturbant davantage l'équilibre écologique des milieux aquatiques. [20]

Les colorants organiques synthétiques sont des composés très résistants à la biodégradation. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Due à la bioaccumulation des colorants, les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau. Les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques. Le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. [23]

I.2.5. Application des colorants :

Les domaines d'utilisation des colorants sont extrêmement diversifiés dans ce monde, et chaque domaine possède son propre type ou ses propres types en fonction l'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement : [24]

- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).

Chapitre I : Revue bibliographique

- Dans l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorants capillaires).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...
- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

I.2.6. Le Vert de Malachite :

a) Définition et origine :

Le Vert de Malachite (VM) est un colorant vert largement utilisé dans les industries de la pêche et des colorants. Avec une histoire remontant à 1933, il a été initialement introduit pour traiter les infections protozoaires et fongiques dans les milieux aquatiques. Ce colorant est appliqué localement par bain ou lavage, mais il peut également être absorbé de manière systémique, entraînant des effets internes.[25]

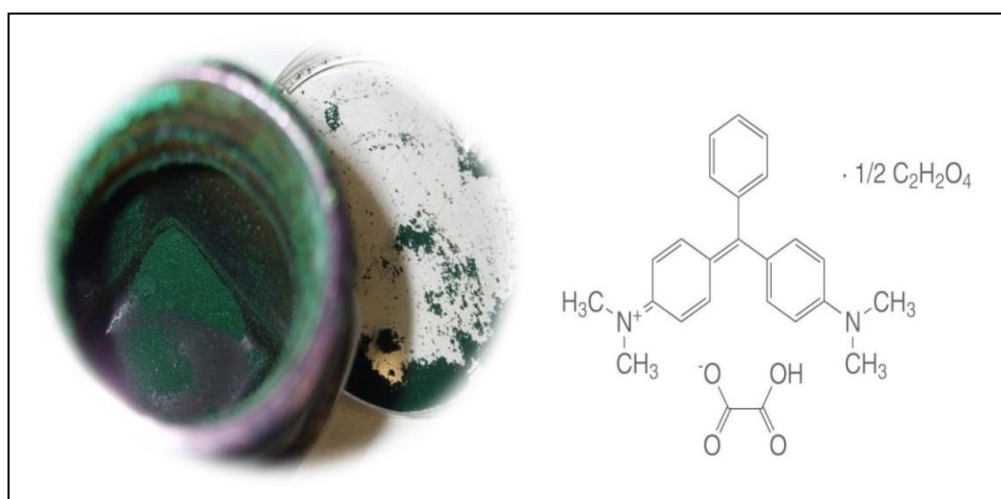


Figure I.6 : a) Vert de Malachite. b) Structure chimique de Vert de Malachite.[26]

Chapitre I : Revue bibliographique

b) Propriétés physico-chimiques de colorant Vert de Malachite :

Il existe deux types de Vert de Malachite : le chlorure Vert de Malachite et l'oxalate Vert de Malachite. Voici les propriétés du VM-Oxalate :

- Formule moléculaire : $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
- Poids moléculaire : 927.01 g/mol
- Longueur d'onde : 616.9 nm
- Classification Tinctoriale : Cationique
- Type de colorant : Triphénylméthane

c) Application et toxicité de colorant Vert de Malachite :

Les fibres de poly acrylonitrile, le jute, la laine, le coton, le papier, la soie et les articles en cuir sont tous teints avec de la Malachite. Depuis 1930, elle est largement utilisée comme biocide dans les environnements aquacoles pour l'élevage de poissons. En médecine vétérinaire, la Malachite Verte est employée comme antiseptique et pour traiter les infections bactériennes dans l'élevage de poissons, ainsi que les infections fongiques et parasitaires. On l'utilise également comme indicateur de pH, pour la coloration dans les laboratoires de biologie, et en médecine légale pour détecter du sang latent. Ce colorant MG peut entraîner des dommages au cerveau, au foie et au système nerveux, ainsi que des brûlures oculaires, une respiration rapide, une transpiration excessive et divers types de cancers dans le corps, nuisant à une variété d'organismes aquatiques et terrestres.[29]

Il diminue l'apport alimentaire, la croissance et la fertilité, tout en causant des dommages aux reins, au cœur, à la rate et au foie. Il provoque également des lésions pulmonaires, oculaires, cutanées et osseuses, ainsi que des effets déformants, étant toxique pour les cellules des mammifères et agissant comme une enzyme respiratoire toxique. Une diminution du nombre de globules rouges, d'hémoglobine et du taux d'hématocrite est observée, ainsi qu'une augmentation du nombre de globules blancs et un retard de la coagulation sanguine. Sa présence dans l'hydrosphère a un impact négatif sur la vie aquatique et réduit le processus de photosynthèse en empêchant la pénétration de la lumière.[29]

Chapitre I : Revue bibliographique

I.2.7. Contamination des eaux par les colorants :

L'une des principales préoccupations liées à la pollution de l'eau est la contamination par les colorants dans les rivières, les eaux industrielles et les sources d'eau. C'est une menace mondiale pour les réserves d'eau potable. Un certain nombre de tactiques ont été développées et testées dans le but de remédier à cette situation préoccupante.[30]

Les études ont révélé que de 10 à 20 millions de tonnes de colorants sont utilisées dans l'industrie, dont 15 à 20 pour cent se retrouvent dans les eaux usées. De plus, cette industrie consomme une grande quantité d'eau dans ses processus, ce qui entraîne la production d'eaux usées industrielles toxiques et colorées nuisibles à l'environnement et à la santé humaine. Il est donc essentiel de se débarrasser de ces composés nocifs avant de les rejeter dans l'environnement naturel. La technique de biodégradation est apparue comme une alternative pour traiter les déchets de l'industrie textile.[31]

I.2.8. Traitement l'eau contamination par les colorants :

Les méthodes de décontamination (Techniques traitement) les plus couramment utilisées dans l'industrie textile sont (Regardez le schéma).[32]

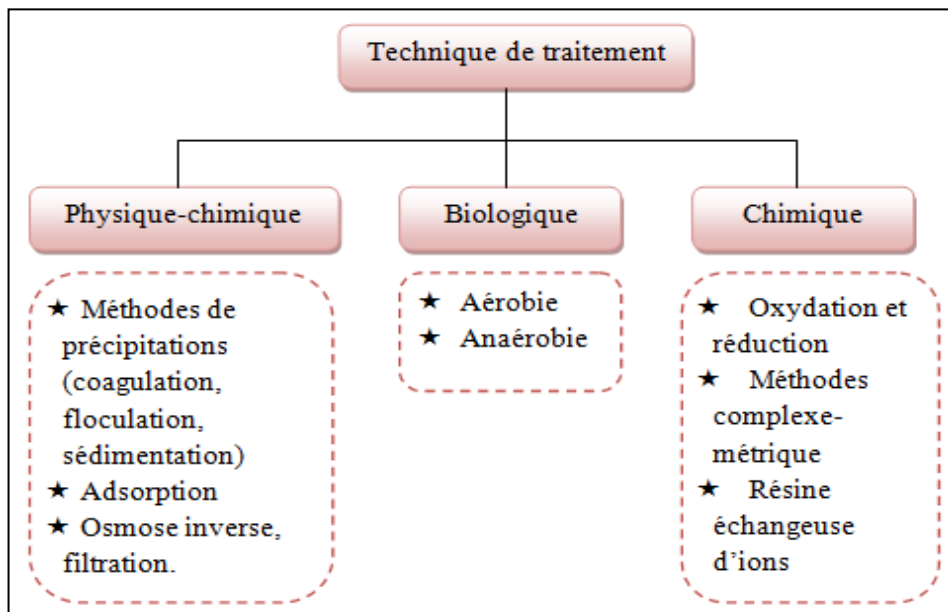


Figure I.7: Le schéma des techniques de traitement.

Chapitre I : Revue bibliographique

I.3. Adsorption :

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physicochimiques de l'adsorbât. Il provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimie-sorption et la physisorption [33].

I.3.1. Les différents types d'adsorption :

a) Adsorption physique :

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile.

En effet, les énergies mises en jeu dans la physisorption forte rejoignent celles qui interviennent dans la chimie-sorption faible.

b) Adsorption chimique :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre adsorbât et adsorbant. La chimie-sorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche seule. Les molécules directement liées au solide sont concernées par ce type d'adsorption. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 50 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [34].

I.3.2. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III.1 représente un matériau adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques

Chapitre I : Revue bibliographique

ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. [35]

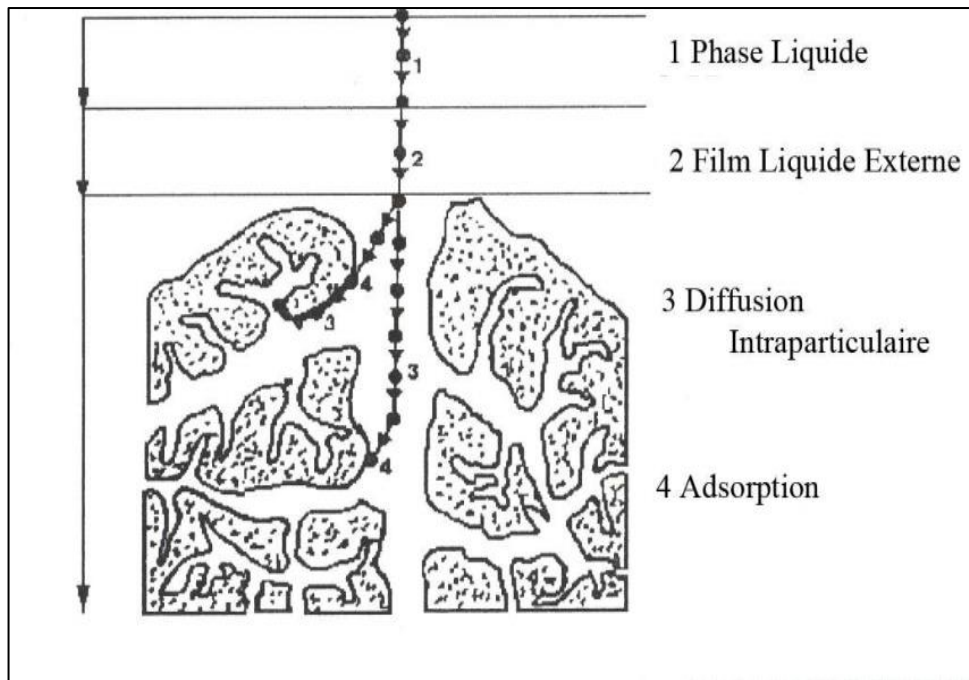


Figure I.8: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Avant son adsorption le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [35]

Chapitre I : Revue bibliographique

I.3.3. Isotherme d'adsorption :

En appelant l'isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante.

En mesurant la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante : [36]

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (I.3)$$

Où :

q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg/g)

V : Volume de solution

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/l)

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l)

m : masse d'adsorbant utilisé (g).

1) Différents types d'isothermes d'adsorption :

Gilles et Coll ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [37].

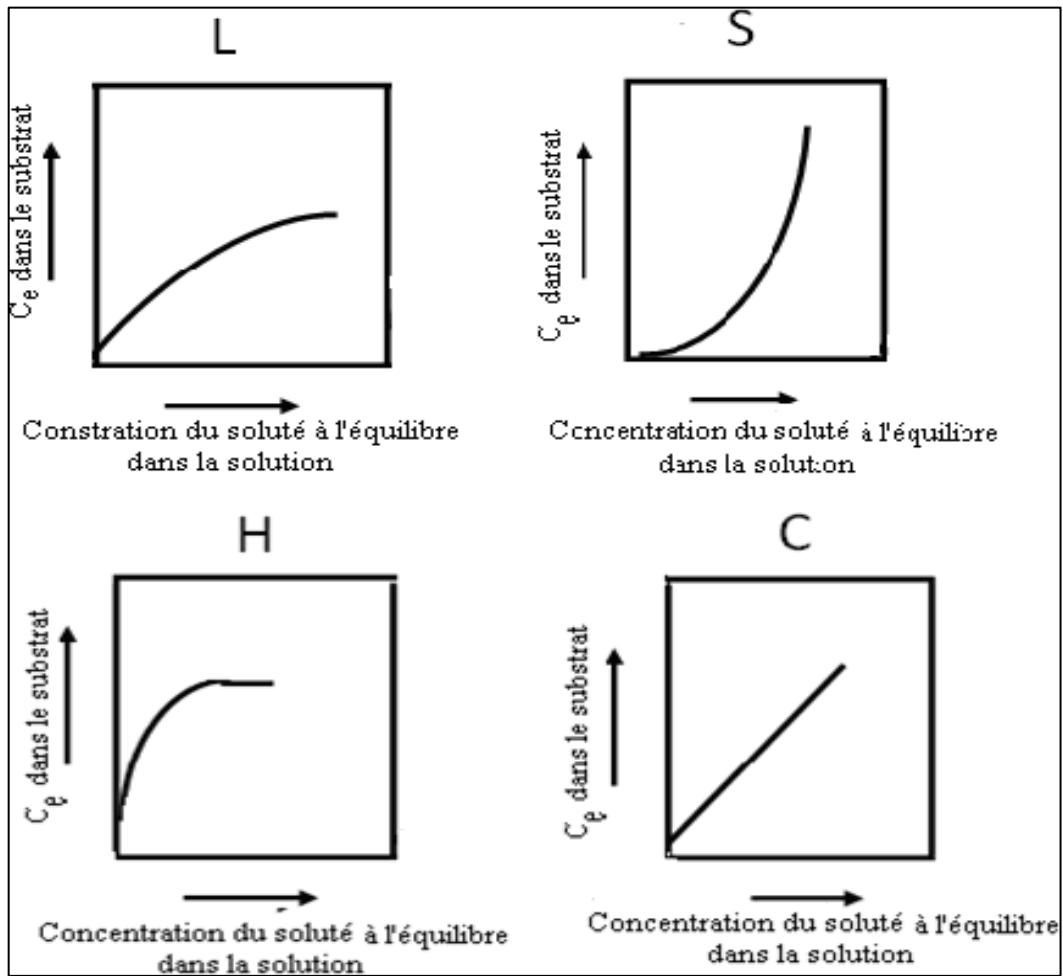


Figure I.9 : Classes des isothermes d'après Gilles et al [38]

- Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant
- Les isothermes de type L : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.
- Les isothermes de type H : C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.
- Les isothermes de type S : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [39].

Chapitre I : Revue bibliographique

I.3.5. Modélisation de l'équation d'adsorption :

a) Modèle d'adsorption de Langmuir :

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. S'il fut tout d'abord mis en place sur la base de considérations cinétiques (égalité des vitesses d'adsorption et de désorption) [40-41].

Les hypothèses de ces modèles ont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène »
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et l'adsorption est monocouche
- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. [42]

L'isotherme est donnée par :

$$q = \frac{q_m K C}{1 + K C} \quad (\text{I. 4})$$

Où :

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K : la constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir

b) Modèle d'adsorption de Freundlich :

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur l'adsorbant.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes : [43]

Chapitre I : Revue bibliographique

$$q = K_f \times C^{1/n} \quad (I.4)$$

Où :

K_f , n : représentent les constantes de Freundlich

I.3.6. Applications industrielles de l'adsorption :

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [44].

I.3.7. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbât et un adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

a) Masse de l'adsorbant :

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. De fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [45].

b) PH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation ...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH, l'élimination optimale de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre est observée à des pH acides inférieurs à 6 [46].

Chapitre I : Revue bibliographique

c) La concentration :

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative [47].

d) Température :

L'adsorption physique s'effectue à de basses températures, alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées. Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [48].

I.4. Matériaux Adsorbants :

Depuis l'antiquité jusqu'à présent, les matériaux tels que le charbon, silicagel, sable etc. sont utilisés dans de nombreuses activités humaines. Cependant ces matériaux sont souvent discutés en raison de leurs coûts élevés à l'exploitation, leurs régénérations difficiles après saturation en polluant et nuisible à l'environnement quand ils ne subissent pas de traitement de dépollution. C'est pourquoi beaucoup d'industriels et de chercheurs de laboratoires, ce sont orientés vers l'emploi de biomatériaux issus de déchets agricoles, industriels et autres, afin de réduire les coûts de traitement et répondre aux exigences de développement durables. [49].

I.4.1. Définition d'un Bio-adsorbant :

Le bio-adsorbant est une biomasse dont le terme englobe les déchets agricoles et forestiers, les déchets des végétaux et des animaux provenant du secteur de la transformation alimentaire, les déchets de bois ainsi que les boues des systèmes d'épuration, les déchets ménagers et les cultures dédiées à la production d'énergie (cultures forestières, agricoles, etc.).

Les bio-adsorbants sont peu coûteux ou sans valeur commerciale et efficace pour éliminer les matières organiques et inorganique des solutions aqueuses. De ce fait, ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels. Ils sont de propriétés physicochimiques non toxiques, biodégradable, biocompatible, écologiques, abondant, économiques, hydrophile, poreux avec une grande résistance mécanique, de surface spécifique élevée etc. D'un point de vue chimique, elles

Chapitre I : Revue bibliographique

contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives [50,51].

I.4.2. Définition d'un matériau lignocellulosique:

Un matériau lignocellulosique, est toute matière organique qui est disponible dans une base renouvelable qui comprend les cultures énergétiques, les résidus agricoles, les plantes aquatiques, le bois et les résidus de bois ainsi que d'autres matériaux de déchets [52,53].

Les matériaux lignocellulosiques sont composés de trois composants principaux : la cellulose 40-50%, l'hémicellulose 25-35% et la lignine 15-20% [53,54], ainsi qu'une faible quantité de pectine, protéines, cendre et de matières extractibles (matières solubles non structurales tels que les sucres non structurales, matière azotée, la chlorophylle et les cires) [54]. La composition chimique du MLC dépend fortement de sa source. La représentation de la structure lignocellulosique est illustrée schématiquement dans la Figure I.9[55]

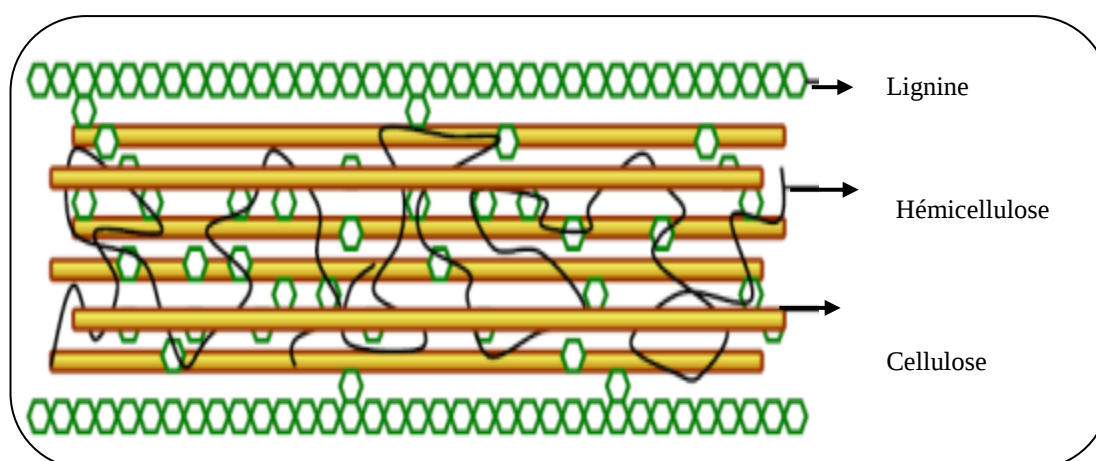


Figure I.10 : Structure d'un matériau lignocellulosique.

I.4.3. Coquilles de grain de tournesol :

Les grains de tournesol sont utilisés pour produire de l'huile et de la farine mais les coques sont un déchet inutilisé qui est souvent brûlé ou laissé à l'abandon dans les champs.

Chapitre I : Revue bibliographique

La coque est formée de fibres de cellulose, de lignine et d'hémicellulose, et représente entre 20 et 30% de la biomasse totale de la graine [56].

Les protéines et les lipides de la coque sont présents en faible quantité. Plusieurs chercheurs se sont focalisés pour utiliser ce déchet dans différentes applications telles que : la production d'alimentation animal [57], les alliages alimentaires [58], l'hydrocarbure [59], la production d'énergie [60], les insecticides [61], les céramiques [62], utilisé aussi comme inhibiteur de corrosion [63], dans l'adsorption de métaux lourds [64] et de composés organiques des eaux usées [65] etc.



Figure I.11 : Illustration de grain de tournesol

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes étapes expérimentales mises en œuvre pour élaborer et évaluer l'efficacité d'un bio-composite à base de billes d'alginate / HPMC/ peau de grains de tournesol (PGT), dans l'adsorption du vert de malachite. La démarche adoptée comprend d'abord la préparation du bio-adsorbant, suivie de la fabrication des billes composites. Ensuite, une série de techniques de caractérisation a été appliquée afin d'analyser les propriétés physico-chimiques du matériau obtenu telles que : ATR, ATG-DSC, DRX, BET et la microscopie optique. Enfin, des tests d'adsorption ont été réalisés pour évaluer la performance du bio-composite dans l'élimination du colorant en solution aqueuse en variant les différents paramètres : la masse du bio-composite élaboré, le PH, la concentration initiale du colorant, la température.

Notre travail a été réalisé au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimiques (CRAPC) à Bousmail durant la période du 02 Mars au 30 Mai 2025.

La démarche suivie dans ce travail s'articule en plusieurs étapes complémentaires comme c'est mentionner dans la (figure II.1) :

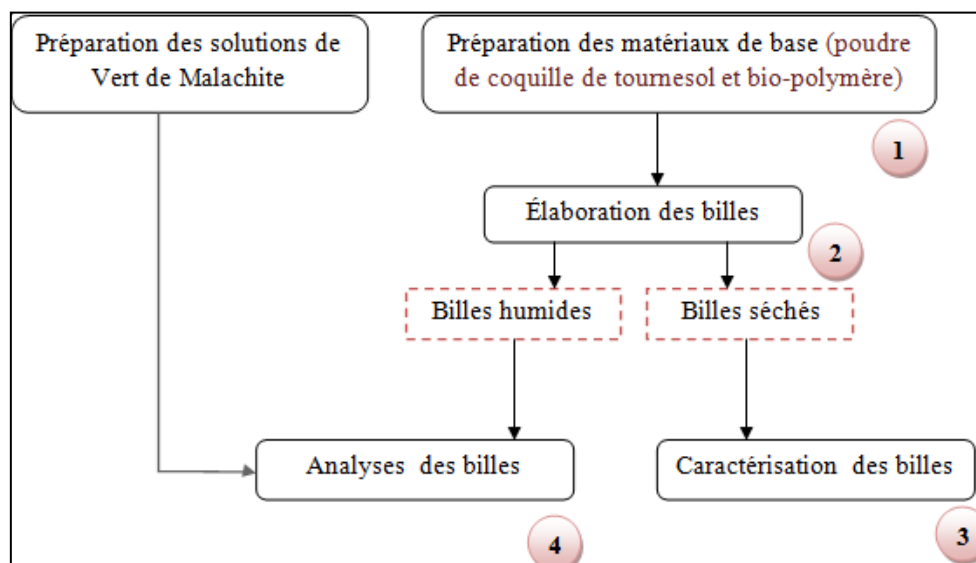


Figure II.1 : Schéma récapitulatif de la méthodologie expérimentale.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

1. Matériels utilisés :

Dans cette étude, nous avons utilisés les produits chimiques illustrés dans le tableau II.1 et du matériel et appareillages nécessaire dans le tableau II.2, nous citons :

Tableau II.1: Liste des matériaux utilisés

Matériaux	Formule brute	Pureté	Caractéristiques	Utilisation principale
Bio-adsorbant (PGT)	/	/	/	Préparation des billes bio-composite
Alginate de sodium	$(C_6H_7NaO_6)_n$	$\geq 98 \%$	Poudre jaunâtre, Hydrophile,	
HPMC (hydroxypropyl methylcellulose)		$\geq 99 \%$	Poudre blanche, Hydrophile	
Eau distillée	H ₂ O	>99.9%	Solvant liquide.	Rinçage et préparations
Chlorure de calcium	CaCl ₂	$\geq 95 \%$.	Granule blanc.Hydrophile	Agent de reticulation
Acide chlorhydrique	HCl	$\geq 37 \%$	Liquide clair incolore	Ajustement du pH
Soude (hydroxyde de sodium)	NaOH	98-99%	Solide blanc,Hydrophile	
Chlorure de sodium	NaCl	$\geq 99\%$	Cristaux blancs Hydrophile	Utilisé comme sel modèle dans certaines étapes
Vert de Malachite	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂	$\geq 97 \%$	Poudre verte hydrophile	Colorant à adsorber

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ethanol	C ₂ H ₅ OH	≥ 96%		Nettoyage
---------	----------------------------------	-------	--	-----------

Tableau II.2: Liste des matériels et verreries utilisés

Matériels	Références
Balance analytique	AS 220.R2 PLUS
Spatule	/
Agitateur magnétique	LABTECH LMS-1003
Barreaux magnétiques	/
Seringue	/
Perfuseur	/
Etuve de séchage	THERMOSI SR 2000
Micropipette	SCIOLOGEX MICROPETTE
pH-mètre	AD1030 ADWA
Papier filtre	/
Broyeur	RETSCH ZM 200
Tamis 250µm	GENEQ250 µm
Verreries	
Béchers en verre 250mL, 1L	Entonnoir en verre
Erlen Meyer en verre 250 mL	Verre de montre
Fiole jaugée 500 mL, 1L	Boîtes pétries
Eprouvette gradué 100 mL	Flacons en verre
Cristallisoir	/

2. Méthodes utilisées :

Dans ce travail, nous avons préparé un biosorbant composite à base de peau de grain de tournesol (PGT) en combinaison avec des polymères naturels, à savoir l'HPMC et l'alginate de sodium. Nous avons d'abord collecté, lavé, séché, broyé et tamisé les peaux de tournesol afin d'obtenir une poudre fine et homogène (250µm).

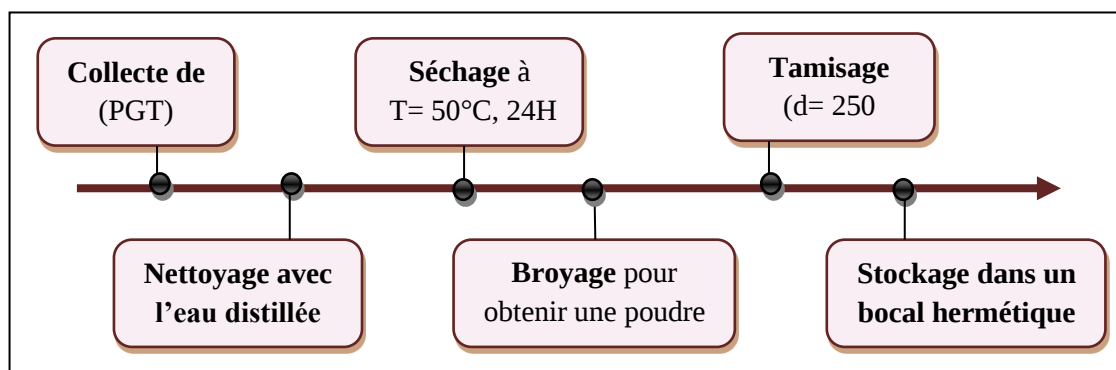


Figure II.2: Procèdes de préparation de biosorbant en poudre.

En deuxième lieu, nous avons préparé différentes solutions polymériques en testant plusieurs formulations : Alginate seul, HPMC + Alginate, alginate + biosorbant, et enfin HPMC + alginate + biosorbant. Ces essais nous ont permis d'évaluer la formation des billes ainsi que leur efficacité d'adsorption. Nous avons constaté que la formulation contenant 2 % d'alginate, 2 % de HPMC et 1 g de biosorbant permettait la formation de billes rigides, stables et efficaces. Pour cela, nous avons dissous séparément les polymères dans l'eau distillée sous agitation magnétique, puis incorporé progressivement la poudre de PGT.

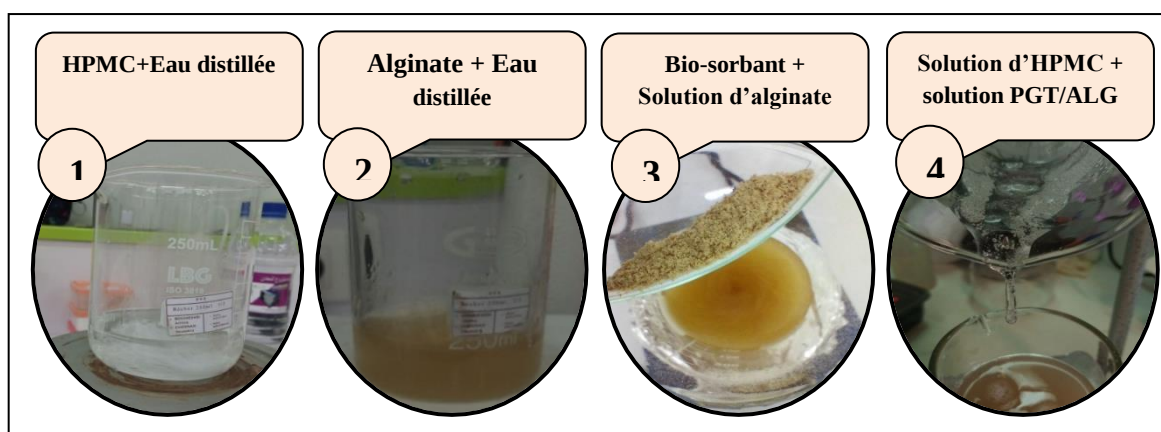


Figure II.3: Formation de la solution polymérique de notre biocomposite

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ensuite, nous avons mélangé les solutions de manière homogène avant de former les billes par goutte-à-goutte à l'aide d'un perfuseur dans une solution de CaCl_2 à 2 %. Les billes se sont formées instantanément grâce à la réticulation avec les ions Ca^{2+} .



Figure II.4 : Dispositif de formation des billes.

Nous avons ensuite laissées les billes en contact avec la solution de CaCl_2 pendant environ 24 heures, puis nous avons les filtrées, rincées par l'eau distillée et enfin nous avons séché une quantité à l'étuve à 50–60 °C pendant 24h afin d'obtenir des billes sèches prêtes pour les caractériser.

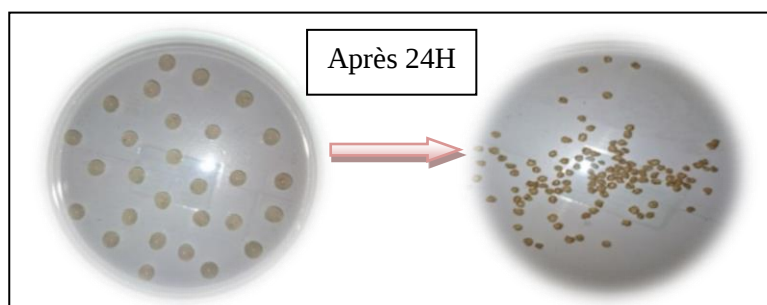


Figure II.5 : Illustration des billes avant et après séchage.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

- Les Solutions que nous avons utilisées dans notre étude :

Tableau II.3: Liste des solutions préparées.

Solution
Vert de Malachite 10 ppm
CaCl ₂ 2%
NaCl 0.1%
NaOH 0.1N
HCl 0.1N

Après avoir élaboré les billes biosorbantes à base de PGT, d'HPMC et d'alginate de sodium selon la procédure décrite précédemment, il a été essentiel de procéder à leur caractérisation physico-chimique afin d'évaluer leurs propriétés structurales et fonctionnelles. Cette étape permet de mieux comprendre les interactions possibles entre le biosorbant et le polluant ciblé (vert de malachite), ainsi que d'identifier les groupements fonctionnels impliqués dans le mécanisme d'adsorption. Ainsi, diverses techniques analytiques ont été utilisées, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), et le (BET) dans le but d'évaluer la composition, la stabilité thermique et la structure cristalline du matériau obtenu.

3. Caractérisation du bio-composite :

a) Analyse spectroscopie infrarouge (ATR) :

La méthode ATR (Attenuated Total Reflectance) est l'une des techniques les plus simples et les plus rapides pour analyser des échantillons en spectroscopie infrarouge. Elle repose sur un principe direct : l'échantillon en poudre est mis en contact avec un cristal ATR, généralement en diamant ou en ZnSe, sans la nécessité de préparation chimique complexe. Pour procéder à l'analyse, une petite quantité de poudre est déposée directement sur le cristal, puis une pression modérée est appliquée à l'aide du système intégré afin d'assurer un bon contact. L'acquisition du spectre peut ensuite être lancée immédiatement. Cette méthode présente l'avantage d'être très rapide et facile à mettre en œuvre.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Toutefois, elle peut être moins sensible dans le cas de poudres grossières ou faiblement absorbantes, ce qui peut altérer la qualité du spectre obtenu. C'est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption.[66]

Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée en utilisant un spectromètre de type BRUKER modèle ALPHA dans le domaine de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le spectromètre est couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leurs traitements (figure II-6).



Figure II.6 : Spectroscopie infrarouge « ATR »

b) Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'Analyse thermogravimétrique permet d'étudier le comportement à la température des microparticules afin de déterminer la perte en masse, la température de transition vitreuse, la température de décomposition, et qui permet aussi d'étudier la stabilité thermique des échantillons à analyser, en suivant l'évolution de la perte de masse en fonction de la température [67].

L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de

Chapitre II : Matériels et Méthodes

masse peut être une perte de masse telle que les émissions de vapeurs ou un gain de masse tel que la fixation des gaz.

c) Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui mesure la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence inerte lorsqu'ils sont soumis au même programme de température contrôlé. Le principe repose sur la détection des variations d'énergie associées aux transitions de phase et aux réactions chimiques se produisant dans le matériau étudié. L'équation fondamentale $dH/dt = C_p \times (dT/dt) + f(T,t)$ décrit la relation entre le flux de chaleur mesuré, la capacité calorifique, la vitesse de chauffage et les phénomènes thermiques spécifiques.

Le modèle (SDT Q600) permet sur le même échantillon une vraie mesure simultanée du : flux de chaleur (DSC) et la perte de masse (ATG), la gamme de température varie de 25°C – 1500°C, il est piloté par le logiciel advantage qui offre la possibilité d'analyser les données en temps réels et permet la superposition simultanée des courbes.

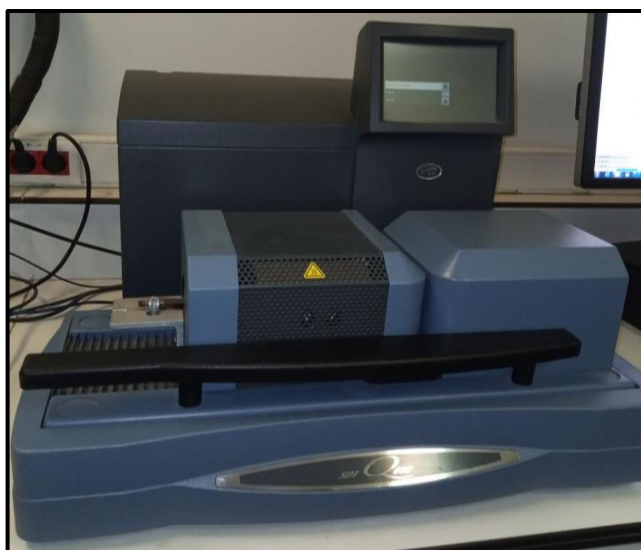


Figure II.7 : Appareil d'analyse ATG-DSC.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

d) Analyse diffraction des rayons X(DRX) :

L'analyse morphologique par diffraction de rayon X est uniquement employée pour étudier la portion cristalline d'un matériau donné. C'est une méthode qui permet de déterminer la structure cristallographique de la maille de la substance. Notre travail a fait appel à cette technique afin d'identifier la nature cristalline ou amorphe du biocomposite, ainsi que d'évaluer d'éventuelles modifications structurales induites par l'incorporation du colorant.[68]. Le matériau obtenu est analysé par diffraction rayon X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance de la marque BRUKER (Figure II.8).



Figure II.8 : Diffraction des rayons X.

e) Propriétés texturales (BET) :

Cette technique (Brunauer–Emmett–Teller) consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée, pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les échantillons (approximativement 100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température égale à 300°C pendant 12 heures sous un vide poussé. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide (-195°C). Cette technique

Chapitre II : Matériels et Méthodes

permet de déterminer la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de la taille des pores du biocomposite. Ces paramètres sont essentiels pour évaluer la capacité d'adsorption du matériau, car une surface spécifique élevée et une porosité bien développée favorisent une meilleure interaction avec le polluant.



Figure II.9: Appareil d'analyse BET.

f) Analyse par Microscope Optique :

La microscopie optique constitue une technique d'observation directe et accessible pour caractériser la morphologie des billes de biosorbant à base de PGT, d'HPMC et d'alginate de sodium. Cette technique utilise la lumière visible pour illuminer l'échantillon et produire une image agrandie grâce à un système de lentilles objectives et oculaires. Bien que sa résolution soit limitée par la longueur d'onde de la lumière visible (environ 200 nm), le microscope optique offre l'avantage d'observer les échantillons dans leur état naturel.

4. Application d'adsorption du Vert de Malachite :

Suite à la caractérisation des billes biosorbantes, qui a permis de confirmer la présence des groupes fonctionnels impliqués dans l'adsorption (via-ATR), la stabilité thermique du matériau (via ATG), ainsi que la structure partiellement amorphe ou cristalline (via DRX), des tests d'adsorption ont été entrepris afin d'évaluer les performances du biosorbant dans des conditions expérimentales contrôlées. Ces analyses permettent de quantifier la capacité du matériau à éliminer le colorant vert de malachite en solution aqueuse. Nous avons tout d'abord déterminé le pH au point de charge zéro (pHpzc) afin de mieux comprendre les interactions électrostatiques entre le matériau et le colorant. Par la suite, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres physiques sur le processus d'adsorption : la masse du bio-composite, le pH de la solution, la concentration initiale en colorant, ainsi que la température. Ces expériences ont été réalisées en conditions contrôlées et analysées par spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus apportent des données expérimentales essentielles à l'évaluation de l'efficacité du biosorbant développé.

4.1. Absorbance par Spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur la mesure de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde spécifique. Dans cette étude, la méthode a été utilisée pour suivre la concentration en vert de malachite dans les solutions avant et après contact avec le bio-adsorbant. Le Vert de Malachite présente une absorption maximale autour de 618 nm (déterminée par la courbe de balayage spectral). Le spectrophotomètre UV-Vis mesure l'intensité de la lumière transmise à travers la solution, comparée à celle d'un blanc (référence). Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à la concentration du composé coloré en solution. Ainsi, en mesurant l'absorbance à intervalles de temps réguliers. Le modèle SPECORD 210 est piloté par un ordinateur afin de tracer les courbes de balayage et d'étalonnage.



Figure II.10 : Appareil de spectrophotomètre UV visible

4.2. Détermination du point de charge zéro(pH_{PCZ}) :

Le point de charges zéro pH_{PCZ} est défini comme le pH pour lequel la charge de surface du bio-adsorbant est nulle, c'est-à-dire où la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives. Le pH_{PCZ} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanismes, La valeur du PCZ est obtenu de la courbe représentant les valeurs des $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$ en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ de la suspension de la poudre du biomatériau et ce, pour chacun des pH expérimentés. La valeur du PCZ correspond à la valeur d'intersection avec l'axe des abscisses. [69]

Nous avons commencé par préparer 300 mL d'une solution électrolytique de NaCl 0,1 N. Ensuite, nous avons réparti 50 mL de cette solution dans six béchers propres. À l'aide de solutions de HCl 0,1 N et de NaOH 0,1 N, nous avons ajusté le pH des solutions pour obtenir les valeurs suivantes : 2,32 ; 4,01 ; 6,00 ; 8,05 ; 9,99 ; 11,00.

Nous avons ensuite pesé avec précision 0,05 g de billes sèches de bio-composite, que nous avons introduites dans chaque bécher. Les béchers ont été placés sur un agitateur magnétique à 200 tr/min pendant 24 h, à température ambiante. Enfin, nous avons mesuré le pH final et calculé le ΔpH .

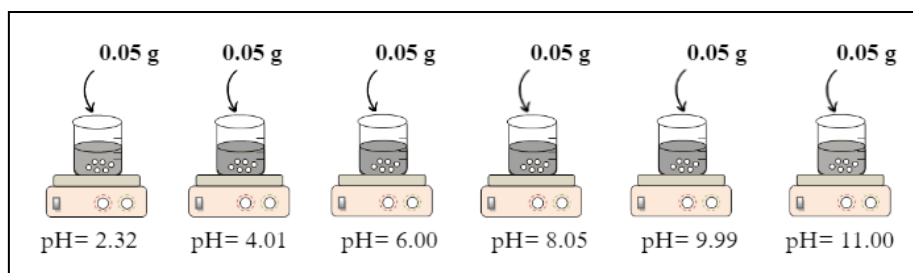


Figure II.11: Illustration de mode opératoire de pH_{pzc} .

4.3. Effet des paramètres qui influent l'adsorption de VM :

a) Effet de masses de bio-composite :

Nous avons préparé une solution de Vert de Malachite à 10 ppm et ajusté son pH à 7,24 à l'aide de quelques gouttes de NaOH à 0,1 %. Nous avons ensuite mis 100 mL de cette solution en contact avec différentes masses de billes sèches (1 g, 2 g, 3 g, 4 g).

À des intervalles réguliers (toutes les 30 minutes, jusqu'à 4 h 30), nous avons prélevé des échantillons afin de mesurer leur absorbance par spectrophotométrie UV

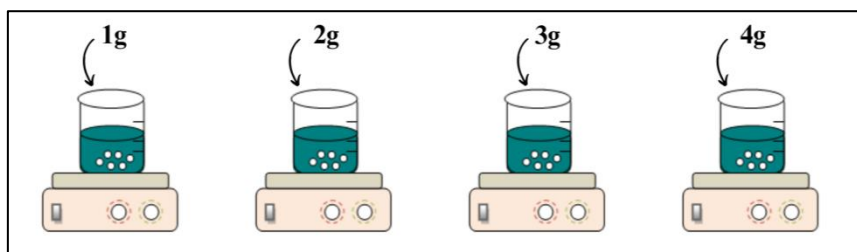


Figure II.12 : Illustration de mode opératoire de variation de masse de bio-composite.

b) Effet de pH :

Nous avons distribué 100mL de la solution de Vert de Malachite 10 ppm dans cinq béchers. Ensuite, nous avons ajusté le pH à 2.64 ; 4.42 ; 7.18 ; 9.18 ; 11.59. Nous avons ajouté 4 g de billes humides dans chaque bécher et effectué une agitation constante (200 tr/min) à température ambiante. À des intervalles réguliers (toutes les 30 minutes, jusqu'à 4 h 30), nous avons prélevé des échantillons afin de mesurer leur absorbance par spectrophotométrie UV

Chapitre II : Matériels et Méthodes

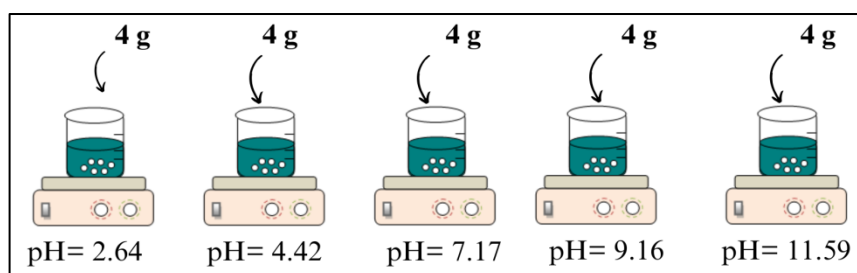


Figure II.13: Illustration de mode opératoire de variation de pH.

c) Effet de la concentration :

Nous avons préparé des solutions de Vert de Malachite à différentes concentrations (30, 10, 5, 2.5, 1 ppm) à partir d'une solution mère de 50 ppm. Chaque solution a été ajustée à pH 7.24, puis nous avons immergé 4 g de bio-composite. Nous avons prélevé des échantillons à intervalles réguliers jusqu'à 4h30 pour l'analyse UV.

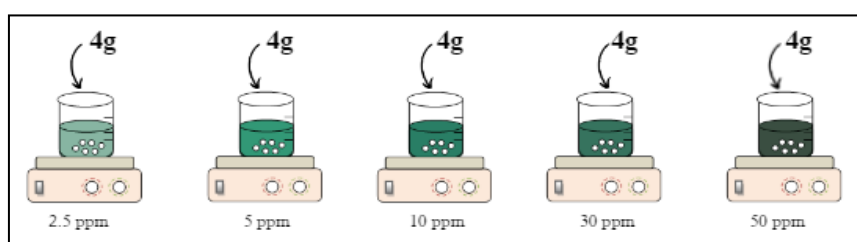


Figure II.14: Illustration de mode opératoire de variation de la concentration.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

d) Effet de la température :

Nous avons versé 100mL de solution de Vert de Malachite à 10ppm dans trois béchers, réglés respectivement à 25°C, 35°C et 45°C. Nous avons introduit 4 g de billes humides dans chaque bécher et agité le tout à vitesse constante durant 3 heures. À des intervalles réguliers (toutes les 30 minutes, jusqu'à 4 h 30), nous avons prélevé des échantillons afin de mesurer leur absorbance par spectrophotométrie UV

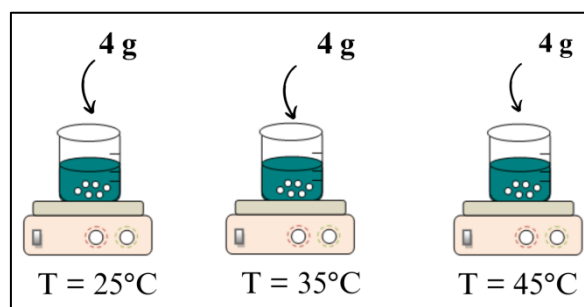


Figure II.14: Illustration de mode opératoire de variation de T°C.

Chapitre III : Résultats et Interprétations

Chapitre III : Résultats et interprétations

L'objectif de ce chapitre est de présenter, analyser et discuter les résultats obtenus à travers l'élaboration, la caractérisation et l'évaluation des performances du bio-composite formulé à partir d'alginate de sodium, d'HPMC et de peau de graines de tournesol. Ce matériau a été conçu dans le but de retirer efficacement le Vert de Malachite des milieux aqueux pollués, en s'appuyant sur une approche durable et biosourcée.

1. Résultats et discussions pour les caractérisations :

a) Analyse spectroscopie infrarouge ATR :

Voici les résultats des matériaux suivants :

- 1) Biosorbant seul (en poudre).
- 2) Alginate/ HPMC/ Biosorbant (en billes).
- 3) Alginate/ HPMC (en billes).

1) Biosorbant seul :

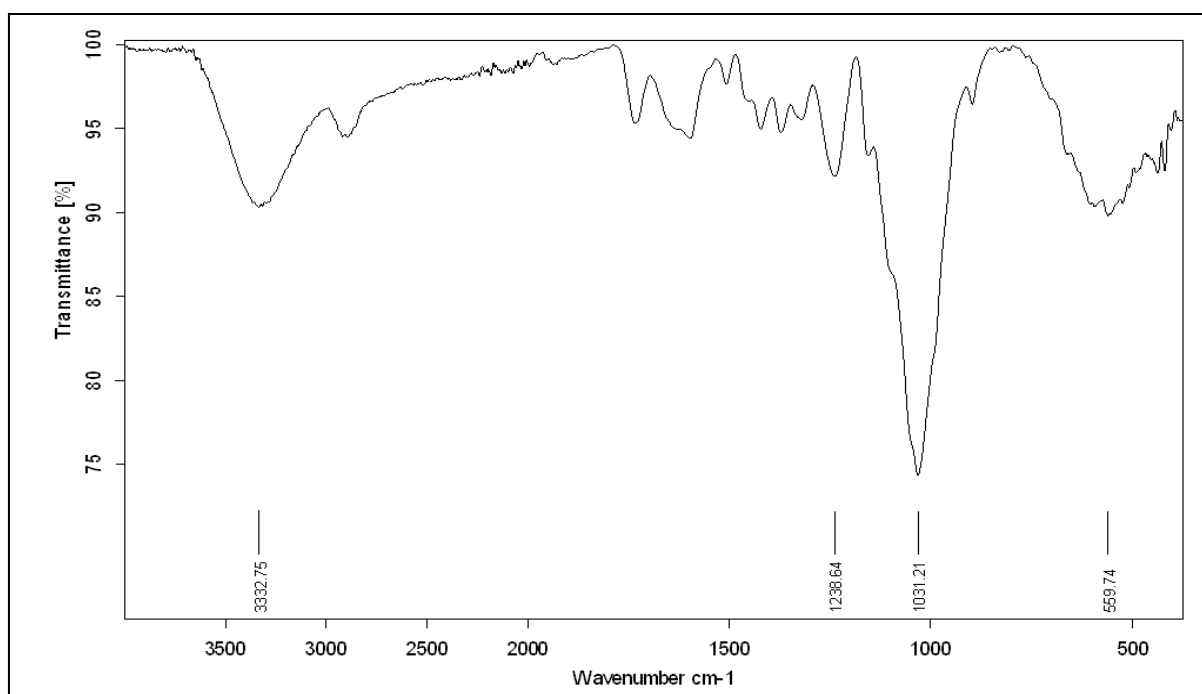


Figure III.1 : Spectre d'analyse FTIR/ATR du biosorbant (PGT) seul.

Chapitre III : Résultats et interprétations

Interprétation :

Le spectre FTIR enregistré en mode ATR pour le biosorbant à base de PGT révèle plusieurs bandes caractéristiques attestant la présence de groupes fonctionnels spécifiques impliqués dans le processus d'adsorption.

- ✓ 3232 cm^{-1} : Bande large attribuée aux liaisons O-H (groupes hydroxyles), typique des polysaccharides ou de l'humidité adsorbée.
- ✓ 2926 cm^{-1} : Vibration d'élongation des liaisons C-H (groupements méthyle ou méthylène).
- ✓ 1631 cm^{-1} : Bande caractéristique des vibrations C=O d'un groupe carboxylate (asymétrique).
- ✓ 1031 cm^{-1} : pic intense lié aux vibrations d'élongation du groupe C–O, typique des alcools primaires ou secondaires, ainsi que des polysaccharides. Ce pic indique aussi une structure riche en fonctions hydroxyles et carboxyles, susceptibles d'interagir avec les ions colorants par liaison hydrogène ou interactions électrostatiques.
- ✓ 529 cm^{-1} : Peut correspondre à des déformations hors plan ou à des liaisons métal-oxygène résiduelles (surtout si le biosorbant contient des impuretés inorganiques ou des cendres végétales).

Conclusion :

Ces résultats spectroscopiques confirment la présence de plusieurs groupes fonctionnels polaires (–OH, –COO^- , C–O–C), susceptibles de jouer un rôle crucial dans les mécanismes d'adsorption du vert de malachite par formation de liaisons hydrogène, interactions électrostatiques ou complexation. Ainsi, le spectre FTIR apporte une preuve qualitative de la richesse fonctionnelle du matériau, en cohérence avec son rôle de biosorbant naturel.

Chapitre III : Résultats et interprétations

2) Alginate/ HPMC/ Biosorbant (en billes) :

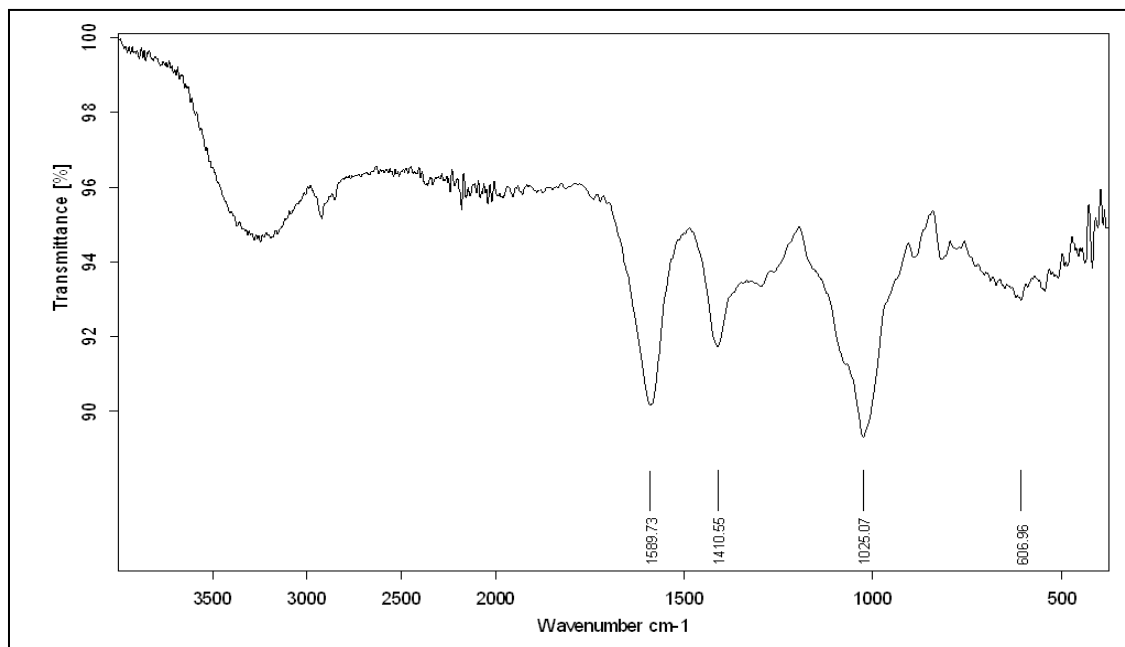


Figure III.2 : Spectre d'analyse FTIR/ATR de biocomposite Alginate +HPMC+ PGT.

Interprétation :

Le spectre infrarouge des billes biosorbantes formulées à partir d'alginate de sodium, d'HPMC et de biosorbant PGT montre plusieurs bandes caractéristiques qui confirment la présence de fonctions chimiques actives participant aux mécanismes d'adsorption.

- ✓ 3293 cm^{-1} : Bande O-H légèrement déplacée (comparée à l'échantillon 2), ce qui peut suggérer une formation de liaisons hydrogène entre le biosorbant et la matrice.
- ✓ 1523 cm^{-1} : Bande COO du carboxylate, légèrement décalée vers une fréquence plus basse que celle de l'alginate pur (1599 cm^{-1}), correspond à la vibration d'élongation asymétrique du groupement carboxylate COO^- , principalement provenant de l'alginate de sodium. Elle est indicatrice de la présence de sites ioniques susceptibles d'interagir par liaison ionique avec les molécules de colorant.
- ✓ 1410 cm^{-1} : Stable, vibration CH ou COO^- . Généralement associée à la vibration symétrique des ions COO^- , confirmant encore la présence de ces groupes carboxyliques.

Chapitre III : Résultats et interprétations

L'ensemble des bandes à 1583 et 1410 cm^{-1} montre une structure polyanionique, favorable à l'attraction des cations ou colorants basiques.

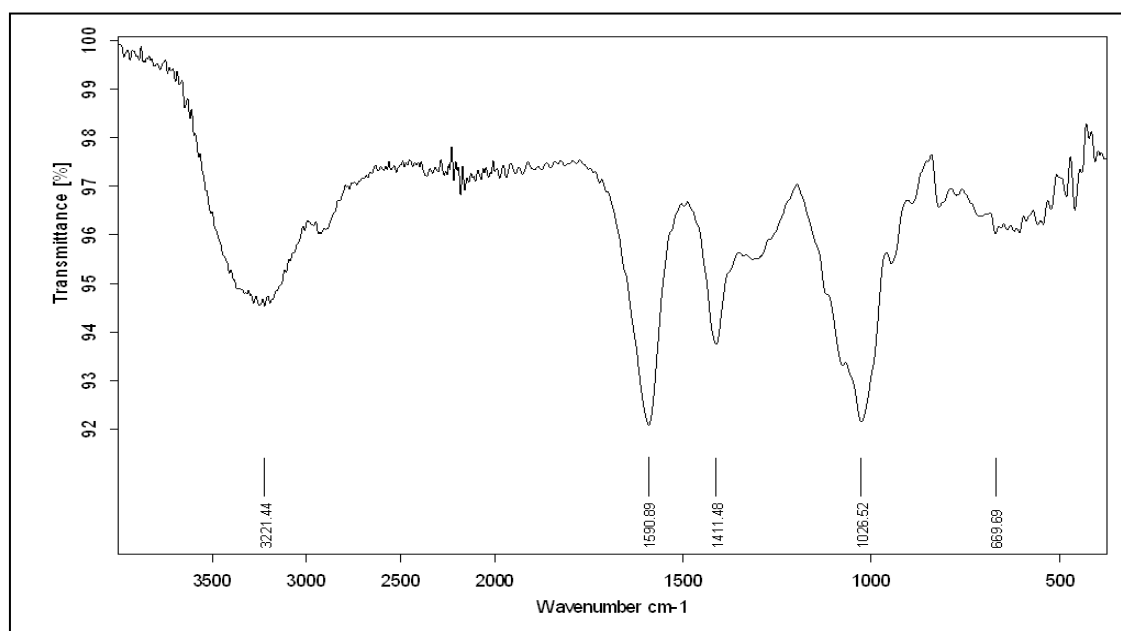
- ✓ 1025 cm^{-1} : C–O ou C–O–C, même position que dans l'alginate-HPMC, donc peu modifiée.
- ✓ 609 cm^{-1} : Bande basse fréquence, peut être liée à des vibrations de déformation hors plan, souvent liées à des cycles aromatiques ou à des interactions faibles avec des ions métalliques présents dans la biomasse d'origine.

Conclusion :

Ces résultats spectroscopiques confirment la réussite de la synthèse et révèle la présence de groupes fonctionnels essentiels pour l'adsorption du vert de malachite. Les bandes caractéristiques observées, notamment les groupements carboxylates (COO^-) l'existence d'une structure poly anionique favorable à l'attraction électrostatique des colorants cationiques. Le léger déplacement de la bande O-H vers 3293 cm^{-1} suggère la formation de liaisons hydrogène interfaciales entre les différents constituants, témoignant d'une bonne compatibilité et intégration structurelle des composants du bio-composite. La stabilité des bandes C-O-C confirme la préservation de l'intégrité des chaînes polymériques, tandis que l'apparition de la bande à 609 cm^{-1} indique la contribution des composés aromatiques issus des PGT. Cette caractérisation spectroscopique valide donc la conception du bio-composite et explique les excellentes performances d'adsorption observées expérimentalement, justifiant l'efficacité du matériau développé pour l'élimination du vert de malachite par interactions électrostatiques et liaisons hydrogène.

Chapitre III : Résultats et interprétations

3) Alginate/ HPMC (en billes) :



La figure III.3 : Spectre d'analyse FTIR/ATR de biopolymères en billes (Alginate+HPMC).

Interprétation :

Le spectre infrarouge ATR des billes préparées uniquement à base d'alginate de sodium et d'HPMC (sans biosorbant brut) montre des bandes caractéristiques des polysaccharides :

- ✓ 3221cm⁻¹ : Bande large liée à la vibration d'élongation des groupes hydroxyles (–OH), présents en abondance dans l'HPMC et l'alginate. Elle confirme la polarité du matériau.
- ✓ 1590cm⁻¹ : Correspond à la vibration asymétrique du groupement carboxylate COO⁻, provenant essentiellement de l'alginate de sodium.
- ✓ 1411cm⁻¹ : Vibration symétrique du COO⁻, typique des structures de type carboxylate.
- ✓ 1026cm⁻¹ : Bande caractéristique des liaisons C–O–C ou C–O des cycles glucidiques de l'HPMC.
- ✓ 669cm⁻¹ : Bande de déformation hors plan, probablement liée à des cycles ou interactions faibles.

Chapitre III : Résultats et interprétations

➤ Analyse comparative :

Nous avons pu extraire une conclusion à partir de cette étape de comparaison qui montre l'effet de l'ajout du PGT a la matrice polymérique HPMC et ALG.

Tableau III.1 : Comparaison entre les trois spectres.

Bande (cm ⁻¹)	PGT	ALG+HPMC	ALG+HPMC+PGT	Interprétation
~3300	3232	3321	3293	Liaisons O-H, déplacement dans le composite → indication d'interaction.
~1600	1631	1590	1523	C=O (COO ⁻), décalage vers le bas dans le composite → complexation probable.
~1025	1031	1026	1025	C-O/C-O-C stable → structure polysaccharidique conservée.

L'ajout du PGT modifie la position des bandes : Le déplacement de la bande C=O (de 1590 à 1523 cm⁻¹) indique l'implication des groupes carboxyliques dans de nouvelles interactions, probablement une complexation avec des ions ou interactions intermoléculaires entre les polymères et le biosorbant. La bande O-H (de 3321 à 3293 cm⁻¹) devient plus large et plus basse en fréquence, ce qui indique davantage de liaisons hydrogène, nouveaux réseaux supramoléculaires.

L'addition du PGT semble à :

- ❖ Renforcer le réseau en créant des ponts hydrogène entre polymères et particules.
- ❖ Grâce aux composants du biosorbant, cela peut augmenter la surface spécifique, donc le nombre de sites disponibles pour la biosorption et augmenter la porosité

L'analyse FTIR montre que l'alginate et l'HPMC coexistent sans interactions chimiques fortes dans le composite. L'ajout du biosorbant enrichit le matériau en sites fonctionnels (hydroxyles, carbonyles, carboxyles) qui améliorent l'adsorption des métaux lourds par complexation ionique et des composés organiques par interactions hydrophobes. Cette synergie crée un biosorbant polyvalent plus performant que la matrice polymérique seule. [71] [72]

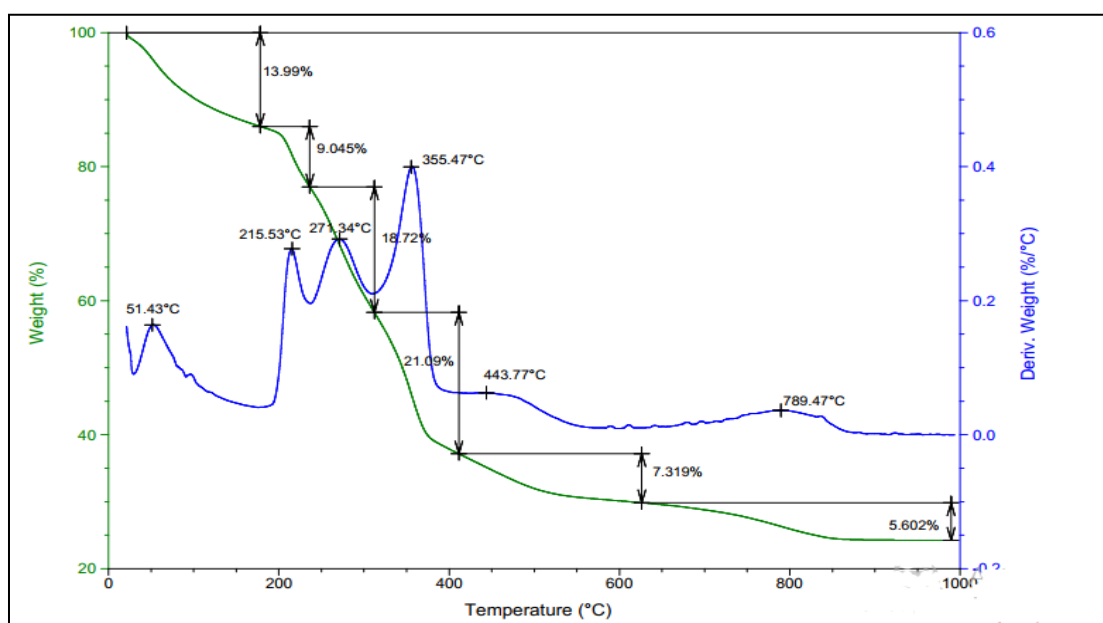
Conclusion :

Les billes ALG-HPMC-PGT représentent la solution optimale en combinant efficacement la structure tridimensionnelle stable des polymères (alginate et HPMC) avec la richesse fonctionnelle complexe du biosorbant naturel. Cette synergie permet une multiplication des sites actifs et crée un matériau hybride qui tire parti des avantages complémentaires des biopolymères structurants et de la biomasse brute fonctionnalisée. Donc, Ce biosorbant hybride constitue un candidat idéal pour l'adsorption du vert de malachite grâce à sa capacité à combiner stabilité structurelle, diversité fonctionnelle et efficacité d'adsorption.

b) Analyse ATG - DSC :

1. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'évaluer la stabilité thermique et le comportement de dégradation du biocomposite HPMC, ALG et PGT. La cristallisation ou la décomposition. Le résultat est présenté dans (la figure III.4).



La Figure III.4 : Spectre d'analyse ATG Du Biocomposite

Chapitre III : Résultats et interprétations

Interprétation :

Notre bio-composite présente plusieurs pertes de masse significatives à des températures précises (51.43°C) et les températures 215.53°C ; 271.34°C et 355.47°C correspondent vraisemblablement à des mécanismes de dégradation thermique de constituants polymériques. L'intensité du pic enregistré vers 443.77°C témoigne d'une rupture significative dans la structure moléculaire, potentiellement liée à la scission de liaisons covalentes dans le squelette polymère et la perte observée autour de 789.47°C peut être due à la désintégration résiduelle de sous-produits carbonés, tandis que la masse résiduelle à 1000°C (~5.6%) traduit une fraction inorganique stable (remplissages minéraux, charges métalliques ou cendres incombustibles).

Et les valeurs indiquées telles que 13.99% ; 9.045% ; 18.72% ; 21.09% ; 7.319% et 5.602% correspondent aux pourcentages de perte de masse associés à chaque événement thermique. Ces données permettent de quantifier la contribution de chaque constituant à la masse totale.

- 13.99% Évaporation d'eau à 51.43°C
- 9.045 à 18.72% Dégradation de polymères 215.53 -355.47°C
- 21.09% Autre décomposition oxydation à 443.77°C
- 789.47°C Combustion finale ou dégradation de résidus 7.31%
- 1000°C il reste encore un peu de masse (~5.6%) c'est probablement des résidus solides comme des minéraux, métaux, ou charges inorganiques. [73] [74]

Conclusion :

Cette dégradation en plusieurs étapes met en évidence la nature multicouche et complexe du biosorbant, impliquant à la fois des composants hydrophiles (alginate, HPMC) et lignocellulosiques (PGT). L'analyse TGA montre que le matériau reste thermiquement stable jusqu'à environ 200 °C, ce qui est suffisant pour des applications environnementales, notamment dans des procédés d'adsorption à température ambiante ou modérée.

2. Analyse calorimétrique différentielle DSC :

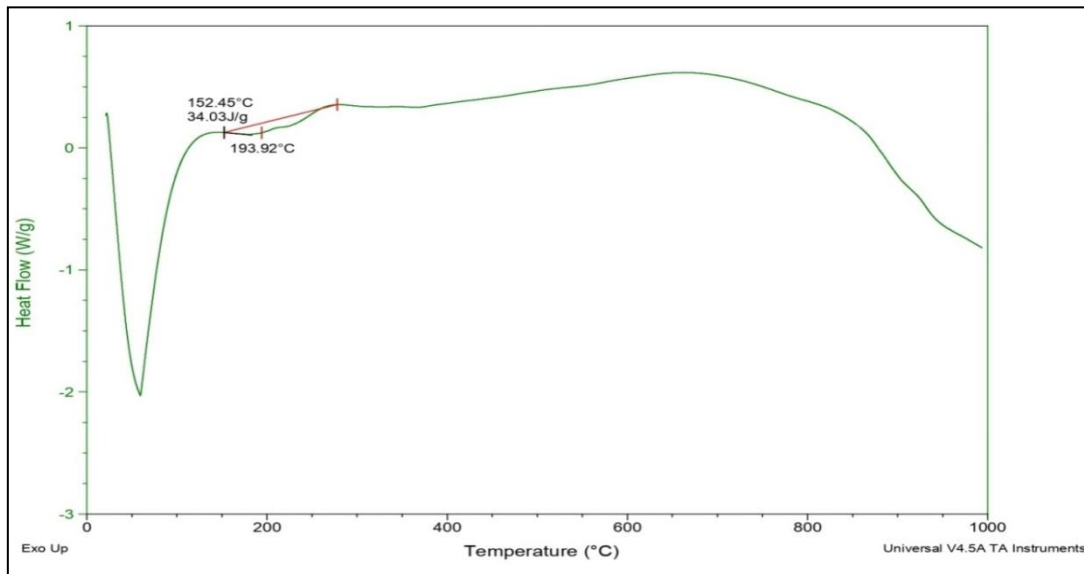


Figure III.5 : Spectre d'analyse DSC du biocomposite (billes d'Alg+HPMC+PGT)

Interprétation :

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) effectuée sur notre bio-composite a permis de mettre en évidence deux transitions thermiques significatives. La première, survenant à environ 152.45°C, est typique d'une transition vitreuse (T_g), caractéristique des matériaux amorphes ou semi-cristallins, traduisant un changement de mobilité des chaînes macromoléculaires. Cette transition est généralement associée à une perte de rigidité mécanique, ce qui peut impacter les performances fonctionnelles du matériau dans des applications structurales.

Le second événement, enregistré à 193.92°C, se manifeste par un pic endothermique prononcé, dont l'intégration énergétique donne une enthalpie d'environ 34.03 J/g. Ce phénomène est interprété comme une fusion partielle ou une réorganisation moléculaire endothermique, possiblement induite par la déstabilisation d'une phase cristalline ou semi-cristalline.

Ce comportement thermique met en lumière la nature thermosensible du composite au-delà de 150°C, et indique une limite fonctionnelle d'utilisation en lien direct avec sa composition et sa microstructure. De telles données sont déterminantes pour la modélisation de son comportement thermomécanique et pour l'élaboration de profils de vieillissement accéléré.

Ces résultats indiquent que notre bio-composite subit des changements thermiques au-delà de 150°C, limitant ainsi sa stabilité structurelle à des températures modérées.

Conclusion :

Les analyses ATG et DSC ont permis de déterminer que notre bio-composite est stable jusqu'à environ 150°C. Au-delà, il subit des pertes de masse et des transitions thermiques importantes, indiquant des transformations physico-chimiques, et elles nous ont permis aussi de définir les limites thermiques de son utilisation.

c) Analyse diffraction des rayons X (DRX) :

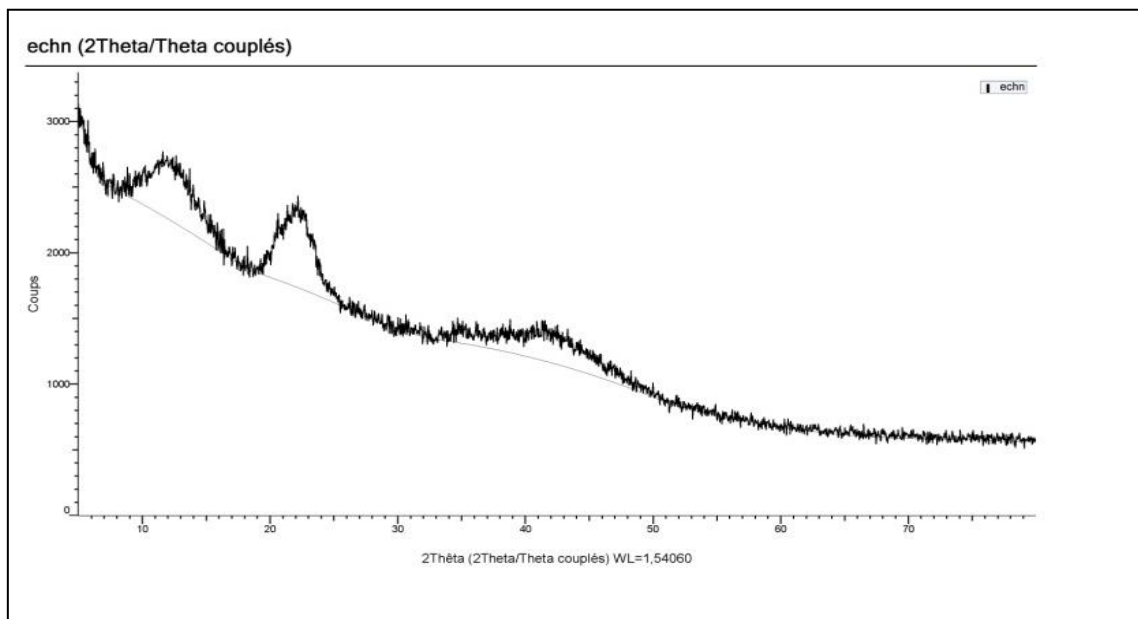


Figure III.6 : Diffractogramme de biocomposite (Billes ALG+HPMC+PGT).

Interprétation :

Ce diffractogramme de rayons X (DRX) correspond à une analyse effectuée en mode 2θ/θ couplé, avec un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$.

L'échantillon analysé présente un profil caractéristique de matériaux amorphes à semi-cristallins, typiques des biocomposites naturels ou modifiés. L'intensité initiale élevée (>3000 coups) avec une décroissance progressive et une absence de pics étroits indique une faible cristallinité globale.

Cela peut refléter :

1. Une structure majoritairement amorphe, où les chaînes polymériques sont désordonnées (typiquement d'origine organique comme la cellulose, l'hémicellulose ou des polymères biosourcés).

Chapitre III : Résultats et interprétations

2. Présence de domaines ordonnés : Les élévations modérées autour de $2\theta \approx 15\text{--}25^\circ$ et $\approx 35\text{--}40^\circ$ traduisent des nano-régions cristallisées. Celles-ci peuvent résulter de l'inclusion de charges minérales ou de la cristallisation partielle d'un composant organique.
3. Pas de pics nets ni de signaux de phases cristallines majeures, ce qui exclut la présence dominante de minéraux hautement cristallins comme la calcite, quartz ou hydroxyapatite.
4. La pente décroissante jusqu'à $2\theta \approx 70^\circ$, avec un bruit de fond bas, laisse penser à une matrice composite dense, absorbant partiellement le signal. Cela pourrait indiquer un traitement thermique ou chimique antérieur (ex. : carbonisation partielle ou traitement alcalin).

Le profil de diffraction présente une large bande diffuse centrée entre $2\theta \approx 15^\circ$ et 25° , accompagnée de quelques épaissements secondaires, notamment vers $2\theta \approx 35\text{--}40^\circ$. L'absence de pics fins et bien définis est caractéristique d'un matériau amorphe à faible cristallinité, ce qui concorde avec la présence dominante de polymères hydrophiles comme l'alginate et la HPMC, tous deux reconnus pour leur structuration désordonnée à l'échelle cristallographique.

La bande large observée dans la zone $15\text{--}25^\circ$ correspond à des réarrangements partiels des chaînes polymériques, possiblement induits par des interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène, piégeage d'eau structurée ou complexation avec des ions multivalents).

Le biosorbant, dont la nature spécifique n'est pas précisée ici, semble apporter une certaine hétérogénéité structurale, probablement responsable des épaissements ou modulations du bruit de fond autour de 35° à 45° . Ceci peut être lié à des fragments minéraux désordonnés, typiques de biosorbants à base de biomasse végétale ou de déchets bio-transformés.

Enfin, la décroissance progressive du signal et le faible niveau de fond au-delà de 50° indiquent une matrice dense mais non ordonnée, où la diffusion cohérente est très limitée en accord avec un système polymérique consolidé sans cristallites significatifs. [75] [76] [77]

Chapitre III : Résultats et interprétations

Conclusion :

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que les billes biocomposites présentent une structure majoritairement amorphe, caractérisée par l'absence de pics cristallins nets et la présence d'un profil diffus typique des matériaux polymériques désordonnés. Cette nature amorphe résulte de la combinaison harmonieuse des différents composants : l'HPMC, l'ALG réticulé ioniquement, et le biosorbant intégré de manière homogène dans la matrice.

d) Propriétés texturales et thermiques (BET) :

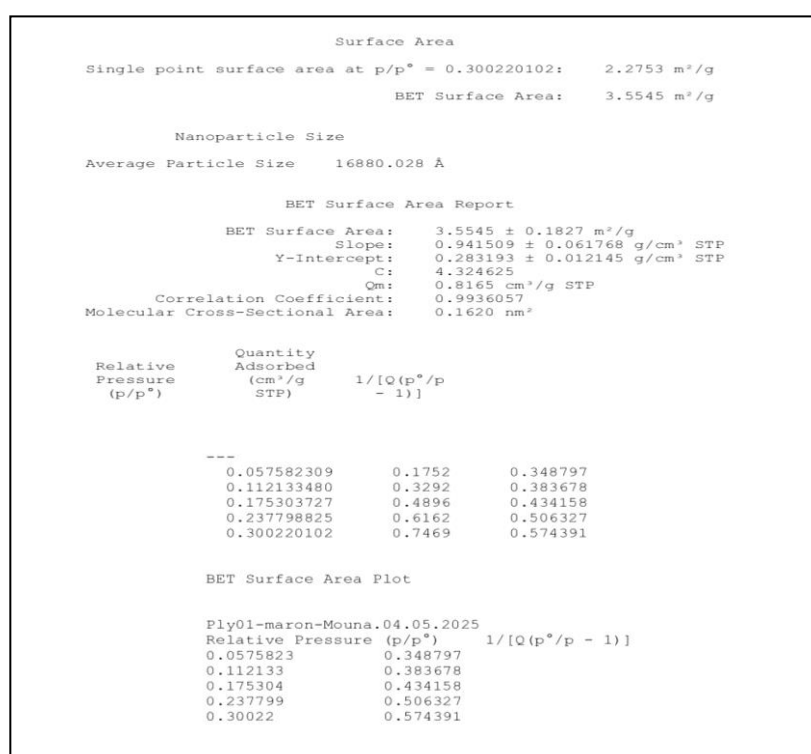


Figure III.7 : Résultat d'analyse BET.

Interprétations :

L'analyse BET de notre biocomposite révèle des caractéristiques texturales spécifiques qui confirment son potentiel d'application dans le traitement des eaux colorées. Avec :

1. Surface spécifique BET :

BET Surface Area: 3.5545 ± 0.1827 m²/g

Single point surface area (à $p/p^0 = 0.3002$) : 2.2753 m²/g

Chapitre III : Résultats et interprétations

La surface spécifique mesurée par la méthode BET est faible, ce qui est typique pour des matériaux polymériques hydrogels comme les billes d'alginate et HPMC. L'ajout du biosorbant (PGT) semble légèrement améliorer cette surface, mais le réseau reste peu poreux à l'échelle nanométrique.

2. Taille moyenne des particules : $16880.028 \text{ \AA} = 1688 \text{ nm}$

Il ne s'agit probablement pas de la taille réelle des particules individuelles, mais plutôt d'une estimation basée sur le modèle BET en supposant des pores ou particules sphériques. Cette valeur confirme une structure non nanométrique, ce qui est attendu pour un composite à base de polymères naturels avec un biosorbant.

3. Paramètres de la ligne de BET :

Slope (pente) : 0.941509 ± 0.061768

Y-intercept : 0.283193 ± 0.012145

C (constante BET) : 4.324625

Qm (monolayer capacity): $0.8165 \text{ cm}^3/\text{g}$

STP Molecular Cross-sectional Area: 0.1620 nm^2

Corrélation coefficient (R^2) : 0.9936

Une valeur de $C = 4.32$ est faible, cela indique une interaction modérée entre l'adsorbat (N_2) et la surface du matériau. Le R^2 élevé (0.9936) indique que les données s'ajustent bien au modèle de BET. Le volume de gaz adsorbé à la mono-couche (Qm) est faible, cohérent avec la surface spécifique basse.

Conclusion :

L'analyse BET du biocomposite à base d'alginate, HPMC et biosorbant PGT a révélé une faible surface spécifique de $3.55 \text{ m}^2/\text{g}$, caractéristique des matériaux hydrogels faiblement poreux. La constante C modérée (4.32) traduit une interaction modérée entre l'azote et la surface adsorbante. La taille moyenne des particules estimée est de l'ordre de 1688 nm, ce qui confirme la structure macroscopique du matériau. Ces résultats suggèrent que l'adsorption sur ce biocomposite repose davantage sur des mécanismes de surface (chimiques ou ioniques) que sur une porosité développée.[70]

e) Analyse morphologique (Microscopique) :

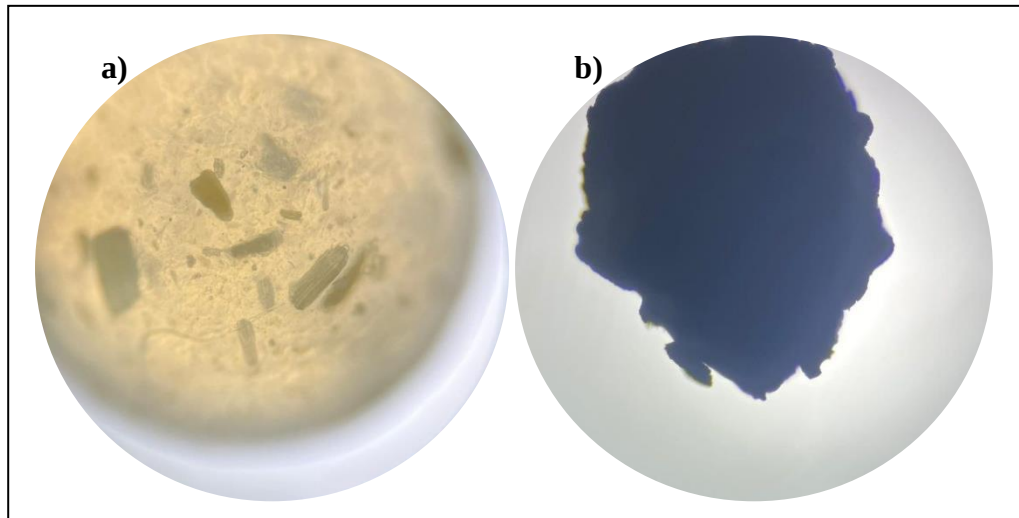


Figure III.8 : Image microscopique de biocomposite humide avant adsorption et sèche après adsorption (Billes d'alginate+HPMC+PGT).

Interprétation :

Image « a » : obtenue par microscopie optique révèle la structure interne d'une bille de biosorbant en état hydraté, permettant d'observer clairement l'organisation du matériau composite. Nous pouvons distinguer une matrice gélatineuse translucide correspondant au réseau d'alginate réticulé qui forme la structure d'encapsulation principale. À l'intérieur de cette matrice, nous observons des particules sombres de forme irrégulière et de tailles variables, qui correspondent aux fragments de coques de tournesol encapsulés dans le réseau polymère.

La distribution hétérogène des particules de biosorbant encapsulé témoigne d'une dispersion relativement homogène des coques de tournesol au sein de la matrice d'alginate et d'HPMC. Les particules présentent des formes angulaires et allongées caractéristiques de la structure lignocellulosique broyée des coques végétales. Leur couleur sombre contraste nettement avec la matrice claire, facilitant leur identification et suggérant une densité optique différente liée à leur composition riche en lignine et cellulose.

La structure globalement sphérique de la bille est bien préservée malgré l'état d'hydratation, démontrant la stabilité mécanique du réseau de réticulation ionique formé par l'alginate en présence d'ions calcium. La surface apparaît lisse et régulière, sans fissuration majeure visible, ce qui indique une bonne cohésion du matériau composite. Cette intégrité structurelle est

Chapitre III : Résultats et interprétations

essentielle pour maintenir les propriétés d'adsorption et éviter la libération de particules fines dans le milieu traité.

L'aspect translucide de la matrice permet d'apprécier l'organisation tridimensionnelle du biosorbant et confirme la porosité du système, favorable à la diffusion des molécules de colorant vers les sites actifs. Cette observation microscopique valide ainsi la réussite du processus d'encapsulation et démontre que notre approche de formulation permet d'obtenir des billes structurellement cohérentes, avec une répartition satisfaisante du matériau biosorbant actif au sein de la matrice polymérique stabilisante

Image « b » : Cette image microscopique révèle une transformation significative de la structure du biosorbant après le processus d'adsorption et de séchage. Nous observons une masse compacte de couleur sombre qui contraste fortement avec l'aspect translucide de la bille humide initiale. Cette coloration intense témoigne de la fixation réussie du vert de malachite sur le biosorbant, le colorant ayant été retenu au sein de la matrice composite lors du processus d'adsorption.

La structure de la bille présente désormais un aspect dense et opaque, résultant du processus de déshydratation qui a provoqué la contraction de la matrice d'alginate et la concentration des particules de coques de tournesol. Cette compaction est caractéristique du comportement des hydrogels d'alginate lors du séchage, où l'évaporation de l'eau interstitielle entraîne un rapprochement des chaînes polymères et une réduction significative du volume total. La surface apparaît irrégulière et rugueuse, suggérant une réorganisation structurelle importante par rapport à l'état hydraté initial.

La couleur sombre uniforme indique une distribution homogène du colorant adsorbé à travers toute la matrice du biosorbant. Cette répartition suggère que les mécanismes d'adsorption ont été efficaces et que le vert de malachite a pu diffuser dans l'ensemble de la structure poreuse avant d'être fixé sur les sites actifs disponibles. L'absence de zones claires ou décolorées confirme la saturation quasi-complète du matériau et valide l'efficacité du processus d'élimination du colorant.

Cette observation microscopique post-adsorption démontre la capacité de notre biosorbant à retenir durablement le vert de malachite même après séchage, indiquant des interactions fortes entre le colorant et les groupes fonctionnels du matériau composite. La transformation

Chapitre III : Résultats et interprétations

morphologique observée, bien qu'elle modifie l'aspect physique de la bille, confirme le succès du processus de décontamination et la stabilité de la fixation du polluant, validant ainsi l'efficacité de notre approche de bioremédiation pour le traitement des eaux colorées.

2. Résultats et discussions pour l'application d'adsorption :

Nous avons déterminé la longueur d'onde maximale d'absorbance du colorant Vert de Malachite par le spectre de balayage à l'aide d'une spectroscopie UV-vis :

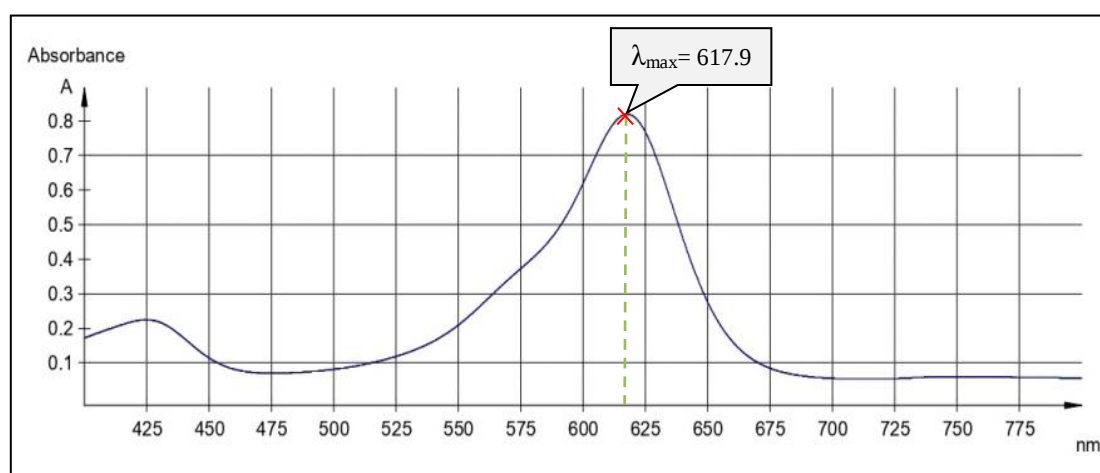


Figure III.9: Spectre Balayage du colorant Vert de Malachite.

Après la détermination de la longueur d'onde maximale du VM nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour le Vert de Malachite :

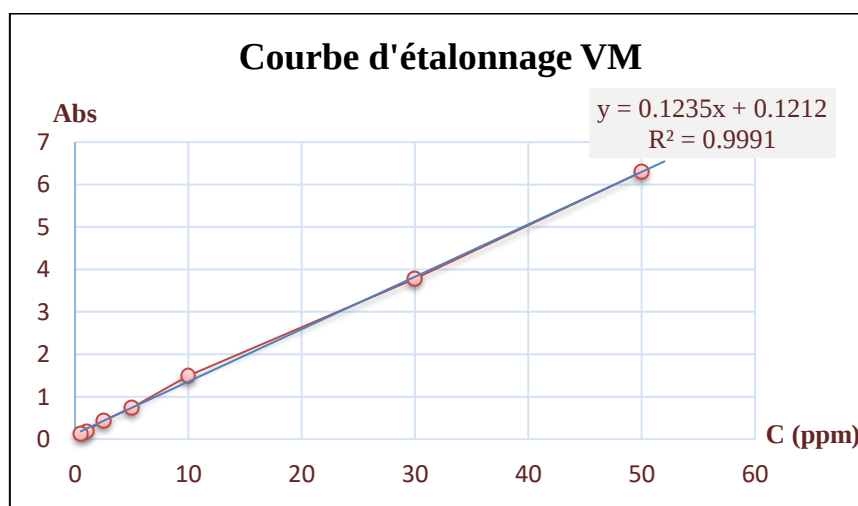


Figure III.10: Courbe d'étalonnage de Vert de Malachite.

Chapitre III : Résultats et interprétations

2.1. Détermination de pH_{pzc} :

Nous avons noté le pH final après 24H et voici le résultat obtenu :

Tableau III.1 : Résultats d'analyse de pH_{pzc}

pH final	pH initial	ΔpH
2.55	2.32	0.23
4.68	4.01	0.67
6.6	6	0.6
5.17	8	-2.83
7.01	9.99	-2.98
9.16	11	-1.84

Nous avons tracé ΔpH en fonction de pH initial comme est montré dans la figure suivante :

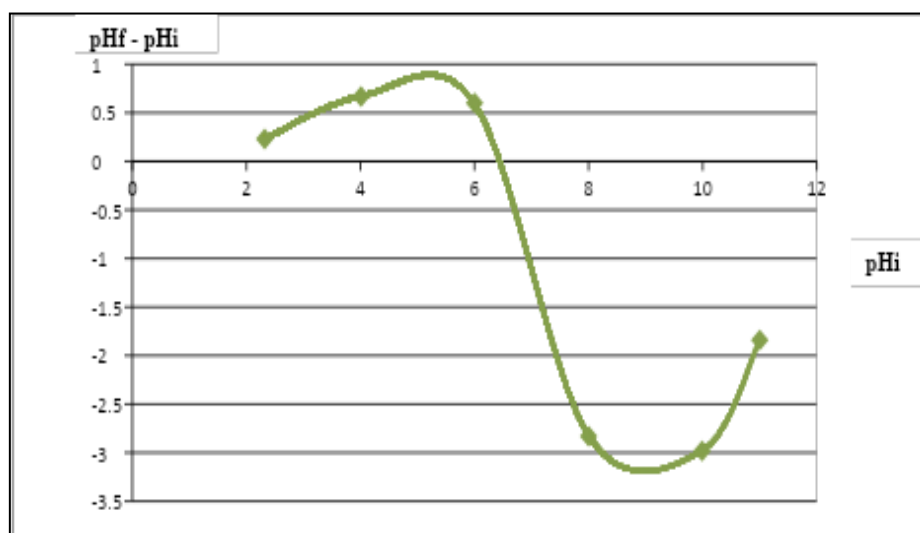


Figure III.11 : Courbe d'analyse de pH_{pzc}

Interprétation :

En soumettant le matériau à des milieux de pH initial varié et en enregistrant l'évolution de ΔpH après contact avec une solution contenant du vert de malachite, un colorant cationique, nous avons pu identifier un changement net du comportement de surface autour de $\text{pH} \approx 6.6$. Ce changement représente une neutralité électrostatique nette à ce pH spécifique et au-delà duquel la surface devient principalement négative. Ce changement de polarité est particulièrement important dans le cas de Verte Malachite car sa nature cationique renforce son interaction avec un substrat chargé négativement. Par conséquent, l'utilisation de cette région de base optimiserait la performance d'adsorption en maximisant les interactions électrostatiques attractives. [77]

Conclusion :

Le point de charge nulle déterminé expérimentalement ne se situe aux environs de pH 7-7.5, ce qui constitue un atout majeur pour l'adsorption du vert de malachite, colorant cationique. En conditions légèrement basiques ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), la surface des billes biocomposites acquiert une charge négative nette, favorisant les interactions électrostatiques attractives avec les molécules de colorant chargées positivement.

Cette caractérisation du comportement électrostatique permet d'optimiser les conditions opératoires de biosorption en ajustant le pH du milieu réactionnel pour maximiser l'efficacité d'élimination du polluant cationique, confirmant ainsi la pertinence du choix de ce biocomposite pour le traitement des effluents contenant des colorants basiques.

2.2. Effet des paramètres sur l'adsorption du Vert de Malachite :

a) Effet de masse : à $t=t_0 \rightarrow \text{Abs} = 1.49, \lambda = 618.2, T \approx 21^\circ\text{C}, \text{pH} \approx 7$

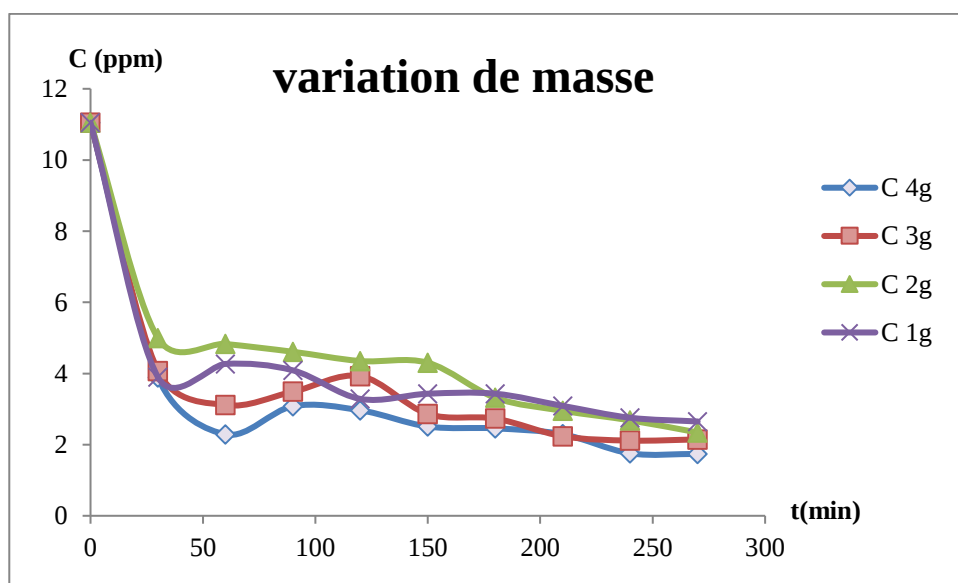


Figure III.12: Résultats de variation de masse.

Chapitre III : Résultats et interprétations

Et voici les rendements que nous avons obtenus :

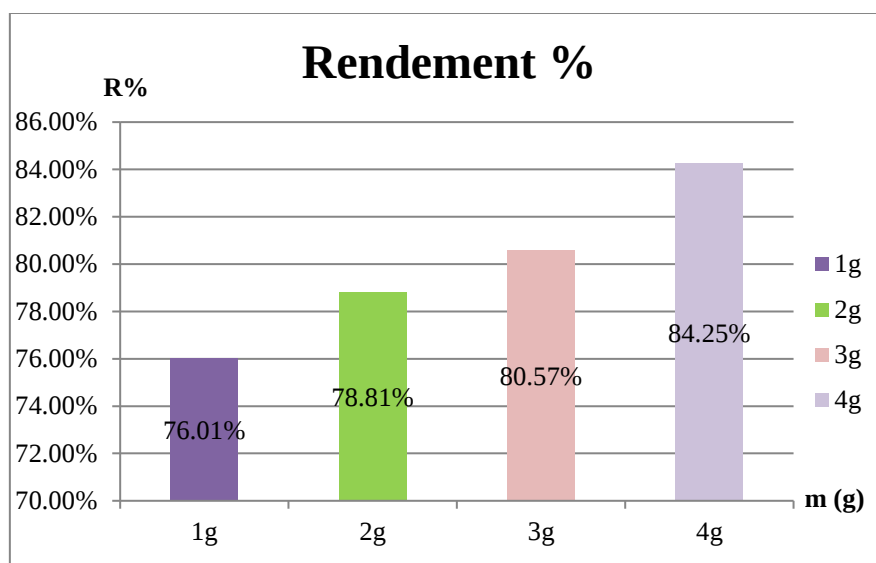


Figure III.13: Résultats de rendement de variation de masse.

Interprétation :

L'étude de l'effet de la variation de masse du biocomposite (1 à 4 g) sur l'adsorption du vert de malachite révèle une relation directe entre la quantité de biosorbant et l'efficacité d'élimination du colorant. L'augmentation progressive de la masse de biosorbant de 1 à 4 g entraîne une amélioration continue du rendement d'élimination, passant de 76,01% pour 1 g à 84,25% pour 4 g. Cette amélioration s'explique par l'augmentation proportionnelle du nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption, offrant ainsi plus d'opportunités de fixation pour les molécules de vert de malachite.

Conclusion :

L'optimisation de la dose de biosorbant démontre qu'une masse de 4 g constitue les conditions les plus favorables dans cette gamme étudiée, permettant d'atteindre un rendement d'élimination maximal de 84,25%. Cependant, l'amélioration relativement modeste entre 3 g (80,57%) et 4 g (84,25%) suggère l'approche d'un plateau de saturation, où l'augmentation supplémentaire de la masse n'apporterait que des gains marginaux. Cette analyse permet d'établir un compromis optimal entre efficacité de traitement et économie de matériau, positionnant la dose de 3-4 g comme zone optimale pour les applications pratiques de décoloration des effluents contenant du vert de malachite.

Chapitre III : Résultats et interprétations

b) Effet de pH :

À $\lambda=618.2$, $T\approx 21^\circ\text{C}$, $[C]=10\text{ppm}$

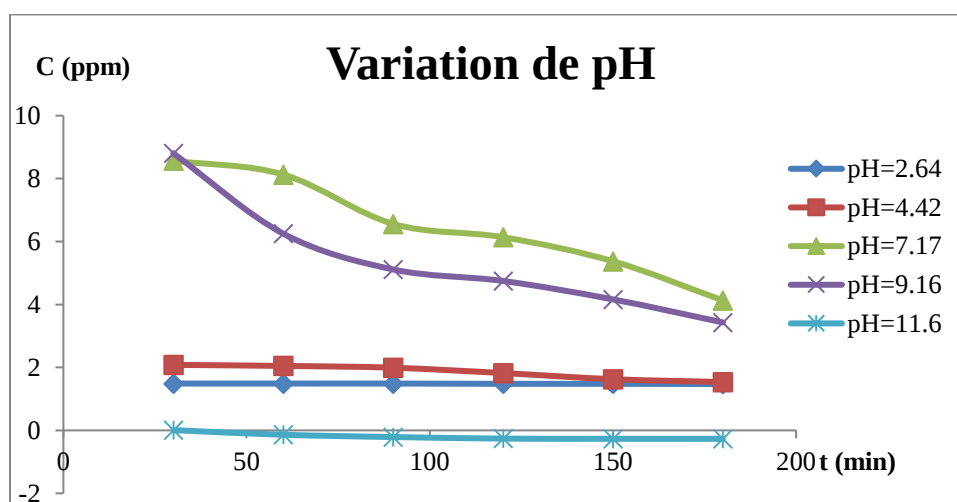


Figure III.14: Résultats de pH.

Et voici les rendements que nous avons obtenus :

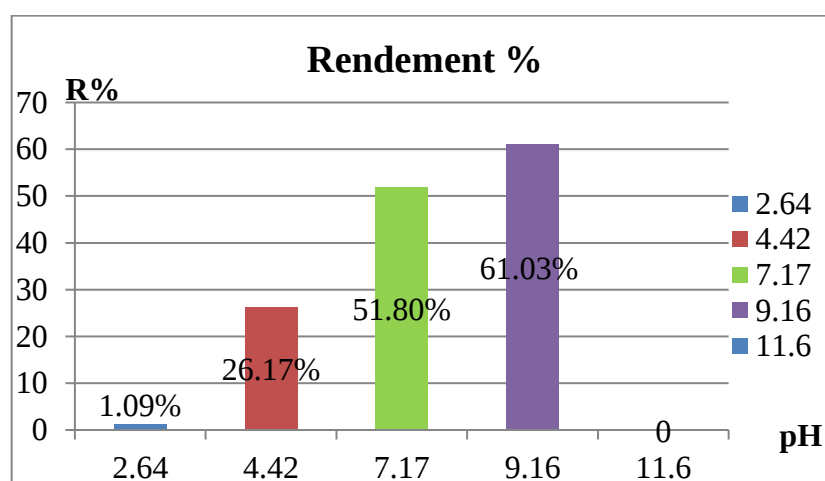


Figure III.15: Résultats de rendement de pH.

Interprétation :

L'influence du pH sur l'élimination du vert de malachite par le biocomposite est déterminante pour l'efficacité du traitement. En milieu très acide (pH 2,64 et 4,42), la capacité d'adsorption est fortement réduite avec des rendements faibles de 1,09% et 26,17% respectivement. Cette limitation s'explique par le fait que les sites de fixation du biosorbant deviennent chargés positivement en milieu acide, créant une répulsion avec les molécules de colorant également

Chapitre III : Résultats et interprétations

positives. De plus, les ions hydrogène (H^+) entrent en compétition avec le colorant pour occuper les sites disponibles.

L'efficacité s'améliore progressivement lorsque le pH augmente, passant à 51,80% à pH 7,17 puis atteignant son maximum à pH 9,16 avec 61,03% d'élimination. Cette amélioration est liée au changement de charge de surface du matériau : au-delà du point de charge nulle ($pH_{pzc} \approx 7,5$), la surface du biocomposite devient négativement chargée, créant une attraction électrostatique favorable avec les molécules positives du vert de malachite. Cette complémentarité de charges explique l'efficacité maximale observée en conditions légèrement basiques. Comme est montré dans la (figure III.15). La solution à pH supérieure à 9 devient très pale après 4H.

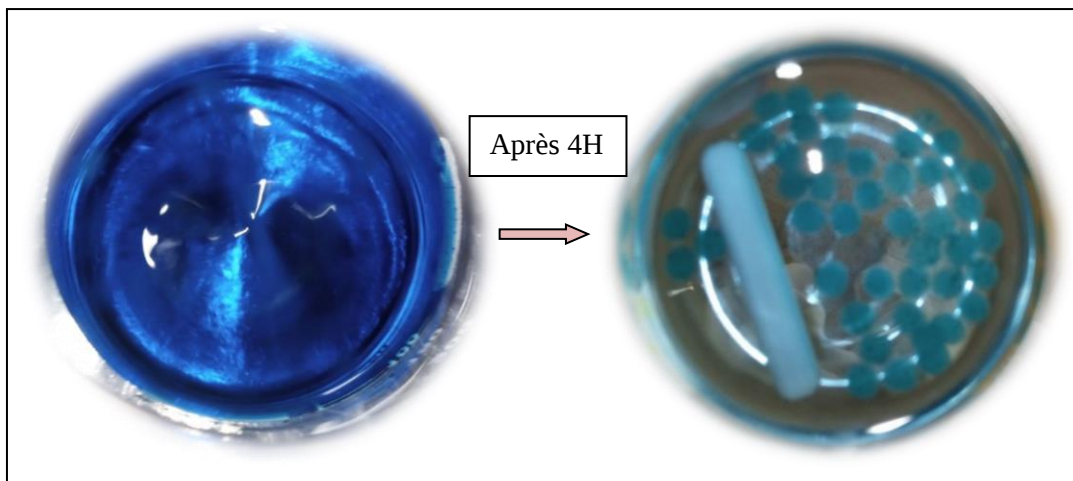


Figure III.16 : Illustration de la solution VM à pH basique avant et après adsorption

Conclusion :

L'optimisation du pH démontre que les conditions légèrement basiques (pH 9-10) constituent l'environnement le plus favorable pour l'adsorption du vert de malachite sur le biocomposite HPMC-alginate-coque de tournesol. Le pH optimal de 9,16 permet d'atteindre un rendement maximal de 61,03%, résultat cohérent avec la charge de surface négative du matériau dans ces conditions. Cette étude confirme l'importance cruciale du contrôle du pH dans les procédés de biosorption des colorants cationiques et établit les bases pour l'optimisation des conditions opératoires du traitement des effluents textiles contenant du vert de malachite.

Chapitre III : Résultats et interprétations

c) Effet de concentration : A $\lambda=618.2$, $T\approx 21^\circ\text{C}$, $\text{pH}\approx 7$

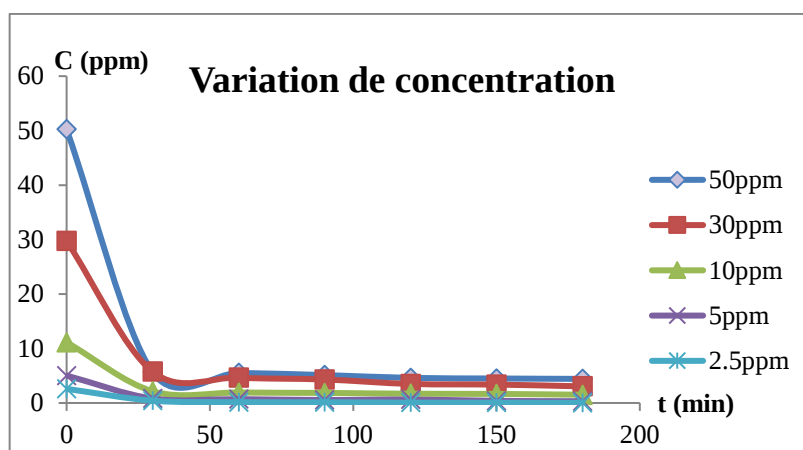


Figure III.17: Résultats de concentration.

Et voici les rendements que nous avons obtenus :

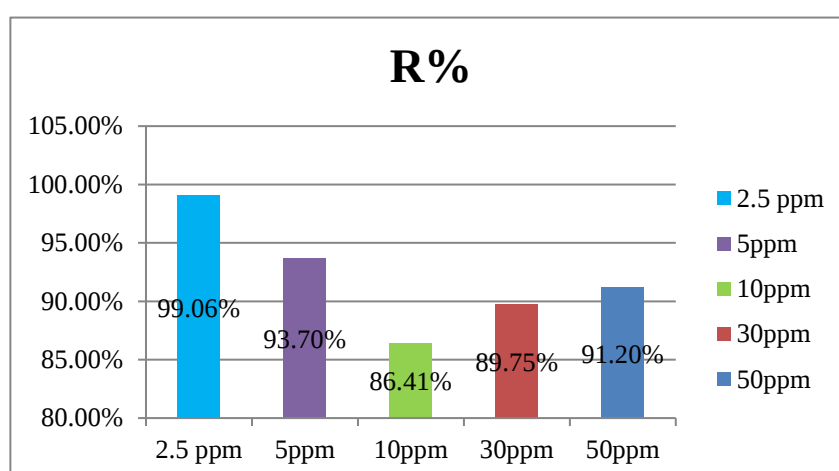


Figure III.18 : Résultats rendement de concentration.

Interprétation :

L'étude de l'effet de la concentration initiale du vert de malachite sur les performances d'adsorption du biocomposite révèle une relation inversement proportionnelle entre la concentration du colorant et l'efficacité d'élimination. Pour les faibles concentrations (2,5 et 5 ppm), le biocomposite démontre une efficacité remarquable avec des rendements exceptionnels de 99,06% et 93,70% respectivement, atteignant des concentrations résiduelles quasi-nulles. Cette performance optimale s'explique par la disponibilité suffisante de sites actifs par rapport au nombre de molécules de colorant à adsorber, permettant une fixation quasi-complète.

Chapitre III : Résultats et interprétations

L'efficacité diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration : 86,41% pour 10 ppm, 89,75% pour 30 ppm, et 91,20% pour 50 ppm. Cette tendance indique que malgré l'augmentation de la force motrice (gradient de concentration), la saturation progressive des sites de fixation devient le facteur limitant, réduisant l'efficacité globale du processus d'adsorption.



Figure III.19 : illustration des échantillons prélevés pour l'analyse de concentration.

Conclusion :

L'optimisation de la concentration initiale révèle que le biocomposite HPMC-alginate-coque de tournesol présente une excellente affinité pour le vert de malachite, particulièrement efficace pour le traitement d'effluents faiblement concentrés où des rendements supérieurs à 99% sont atteignables. Bien que l'efficacité reste élevée même pour des concentrations plus importantes (>85% pour toutes les concentrations testées), les meilleures performances sont obtenues pour des concentrations inférieures à 10 ppm. Cette caractérisation permet de définir les domaines d'application optimaux du biocomposite et confirme son potentiel pour le traitement de finition des eaux usées industrielles contenant des traces de colorants cationiques.

Chapitre III : Résultats et interprétations

d) Effet de température : A $t=t_0 \rightarrow \text{Abs} = 1.49$, $\lambda = 618$, $\text{pH} = 9.12$, $[\text{C}] = 10 \text{ ppm}$

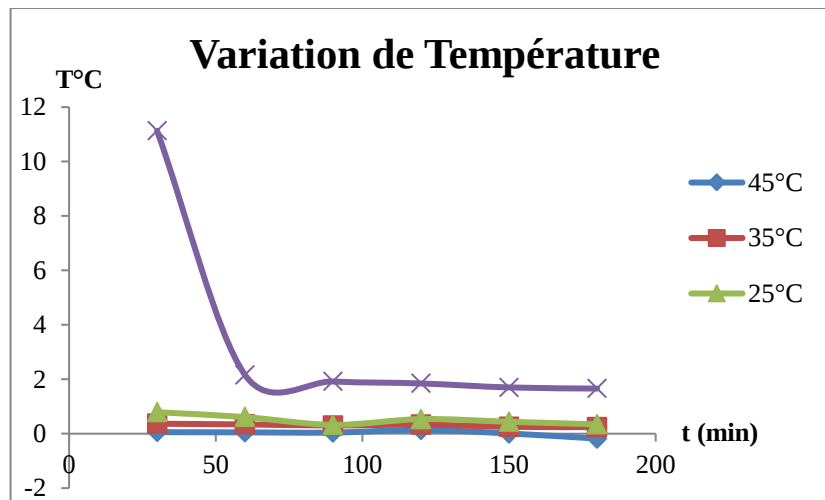


Figure III.20 : Résultats de température.

Et voici les rendements que nous avons obtenus :

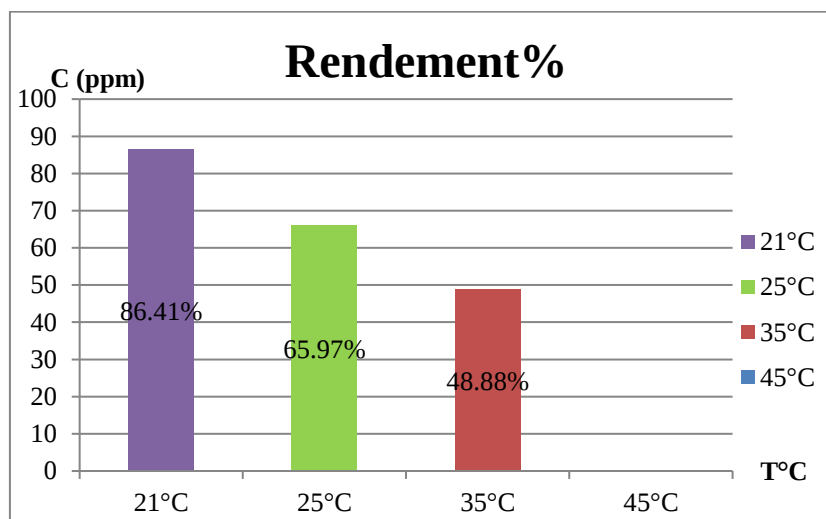


Figure III.21: Résultats de rendement température.

Interpretation:

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du vert de malachite par le biocomposite révèle une influence négative de l'élévation thermique sur l'efficacité du processus. À température ambiante (21°C), le système présente une performance optimale avec un rendement d'élimination de 86,41%, démontrant une affinité élevée entre le colorant et les sites actifs du biosorbant. L'augmentation progressive de la température entraîne une diminution continue de l'efficacité : 65,97% à 25°C, 48,88% à 35°C, et une chute drastique à 45°C où les courbes de concentration montrent une stabilisation rapide à des niveaux élevés. Cette

Chapitre III : Résultats et interprétations

dégradation thermique des performances s'explique par plusieurs phénomènes : l'affaiblissement des interactions physiques (forces de van der Waals, liaisons hydrogène) entre le colorant et le biosorbant, l'augmentation de l'agitation moléculaire favorisant la désorption, et la possible dégradation des sites actifs sensibles à la température.

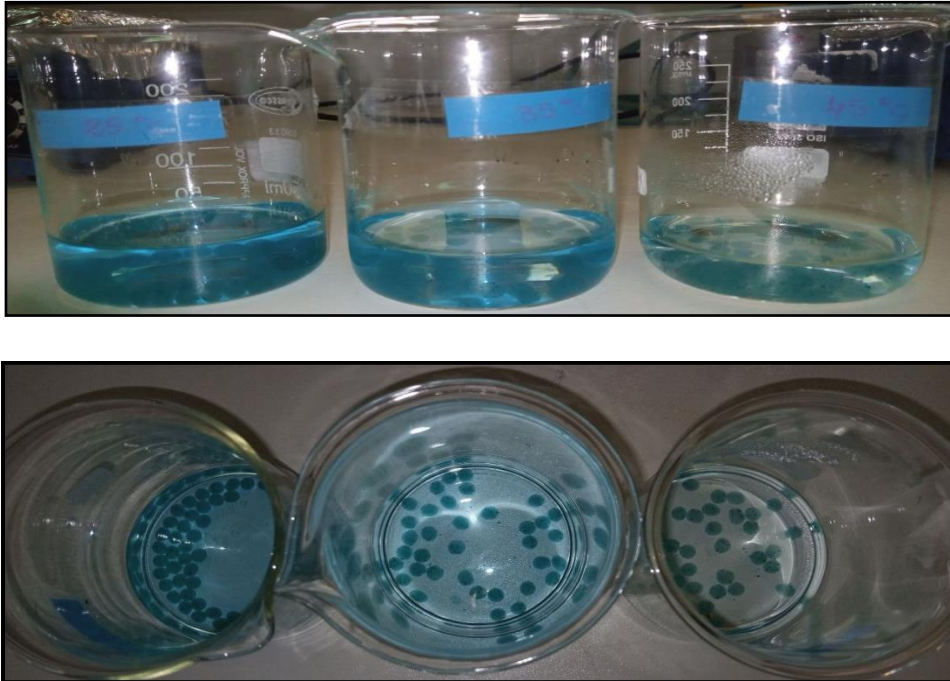


Figure III.22: Illustration de solution VM après adsorption à différentes températures.

Conclusion :

L'optimisation thermique démontre que les conditions ambiantes (20-25°C) constituent l'environnement le plus favorable pour l'adsorption du vert de malachite sur le biocomposite HPMC-Alginate-PGT. La température optimale de 21°C permet d'atteindre un rendement maximal de 86,41%, tandis que l'élévation de température au-delà de 35°C compromet significativement l'efficacité du traitement. Cette caractérisation thermique présente un avantage économique considérable pour les applications industrielles, car elle confirme que le procédé ne nécessite aucun apport énergétique pour le chauffage, réduisant ainsi les coûts opérationnels tout en maintenant des performances optimales à température ambiante.

Chapitre III : Résultats et interprétations

f) Isothermes d'adsorption :

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption du vert de malachite sur notre biocomposite en faisant varier la concentration initiale de la solution, tout en maintenant constantes les autres conditions expérimentales (température, masse de biocomposite, pH, volume). Notre objectif était de comprendre le comportement de l'adsorption à l'équilibre, et d'identifier le modèle théorique le plus adapté pour décrire notre système.

Pour cela, nous avons appliqué deux modèles d'isothermes couramment utilisés :

a) Le modèle de **Langmuir**

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{1}{q_{max} * k_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

b) Le modèle de **Freundlich**

$$\log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

Tous d'abord, nous avons tracé l'isotherme d'adsorption d'équilibre d'adsorption du notre biocomposite sur le colorant Vert de Malachite.

Tableau III.2 : les valeurs d'isotherme d'adsorption.

C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
0.02	0.1285
0.31	0.2360
1.51	0.4810
3.04	1.3350
4.42	2.2905

Nous traçons $q_e = f(C_e)$.

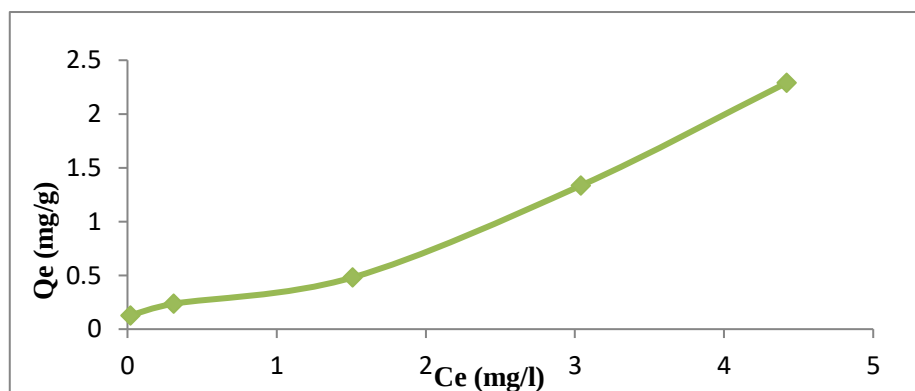


Figure III.23 : Isotherme d'adsorption de Vert de Malachite sur notre biocomposite (Billes d'HPMC +ALG+PGT).

Chapitre III : Résultats et interprétations

Cette représentation graphique montre que l'allure de cette isotherme d'adsorption s'approche beaucoup plus du type S dans la classification de Giles et Coll. Au regard de l'isotherme obtenue, il apparaît deux étapes distinctes :

Une première étape montrant que le support adsorbant devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions entre adsorbant-adsorbat. Cette étape se caractérise généralement.

➤ Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les paramètres de chaque modèle ont été obtenus par régression linéaire, et la qualité de l'ajustement a été évaluée à l'aide des coefficients de corrélation. Cette analyse nous a permis de mieux caractériser le mécanisme d'adsorption du Vert de Malachite par notre biocomposite.

➤ Nous calculons :

Tableau III.3 : Valeurs pour le calcul des paramètres de modèle Langmuir

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e	$\text{Log}(C_e)$	$\text{Log}(q_e)$
2.59	0.02	0.1285	0.156	-1.699	-0.891
5.03	0.31	0.2360	1.314	-0.509	-0.627
11.13	1.51	0.4810	3.139	0.179	-0.318
29.74	3.04	1.3350	2.277	0.483	0.125
50.23	4.42	2.2905	1.930	0.645	0.360

1) Modèle de Langmuir :

Ce modèle suppose que :

- L'adsorption se fait en monocouche sur une surface homogène.
- Tous les sites d'adsorption sont identiques et indépendants.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Nous avons tracé $C_e/q_e=f(C_e)$ et les paramètres K_L et n ont été extraits de la droite obtenue.

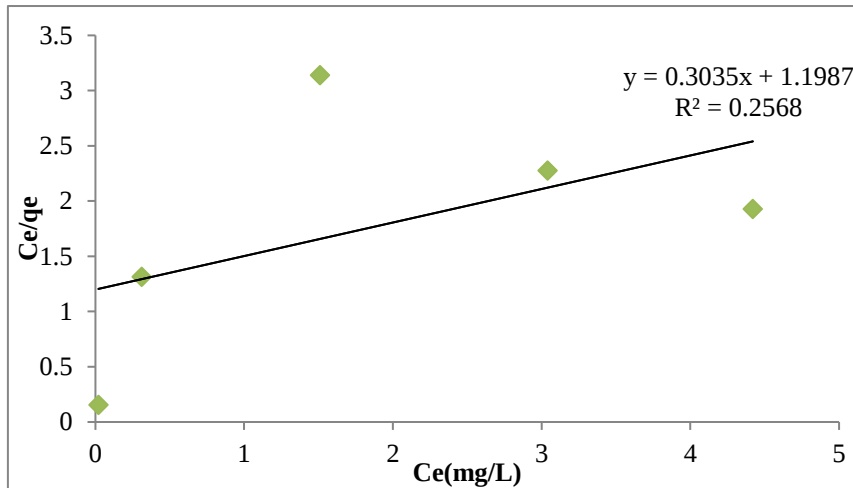


Figure III. 24 : Courbe d'isotherme $C_e/q_e=f(C_e)$

Les paramètres $q_{\max}$ et K_L ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression.

Nous avons : $y = a + bx \Rightarrow \frac{C_e}{q_e} = 0.303C_e + 1.198$ avec $y = \frac{C_e}{q_e}$ et $x = C_e$

$$q_{\max} = \frac{1}{a} = \frac{1}{0.303} = 3.30 \text{ mg/g}$$

$$k_L = \frac{b}{a} = \frac{0.303}{1.198} = 0.25 \text{ L/mg}$$

- $q_{\max}=3.30\text{mg/g}$, $K_L=0.25 \text{ L/mg}$, $R^2=0.256$ (Faible corrélation, mauvais ajustement).

2) Modèle de Freundlich :

Pour modéliser l'adsorption du Vert de Malachite sur notre biocomposite, nous avons appliqué le modèle de Freundlich, qui est adapté aux surfaces hétérogènes.

Ce modèle nous permet de comprendre comment l'adsorption se répartit entre les différents sites du matériau. Nous avons calculé $\log(q_e)$ et $\log(C_e)$ pour tracer $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$, $\log(q_e) = f(\log(C_e))$.

Chapitre III : Résultats et interprétations

Tableau III.4 : Valeurs d'isotherme d'adsorption.

Log(C_e)	Log(q_e)
-1.699	-0.891
-0.509	-0.627
0.179	-0.318
0.483	0.125
0.645	0.36

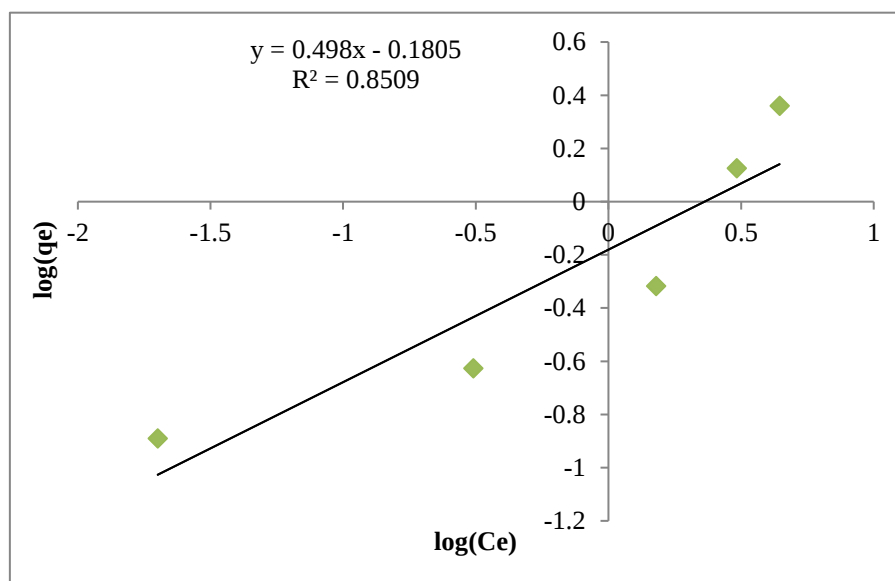


Figure III. 25 : Isotherme d'adsorption de Vert de Malachite sur notre biocomposite (Billes d'HPMC+ALG+PGT).

Les paramètres $1/n$ et K_F ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression.

Nous avons : $y = a + bx \Rightarrow \log(q_e) = 0.498 \log(C_e) - 0.180$ avec $y = \log(q_e)$ et $x = \log(C_e)$

$$n = \frac{1}{a} = \frac{1}{0.498} = 2.01$$

$$k_F = 10^{-0.180} = 0.66$$

$$R^2 = 0.850$$

Le modèle de Freundlich montre que l'adsorption du Vert de Malachite est favorable ($n > 1$), et que la surface du biocomposite est probablement hétérogène. Le bon coefficient de corrélation ($R^2=0.85$) confirme la pertinence de ce modèle pour notre système.

Chapitre III : Résultats et interprétations

Conclusion :

L'analyse des isothermes a montré que le modèle de Freundlich s'ajuste mieux à nos données expérimentales que celui de Langmuir. Cela suggère que l'adsorption du vert de malachite se fait probablement sur une surface hétérogène, avec des sites d'énergie différente, ce qui est typique d'un mécanisme d'adsorption complexe et multicouche.

Perspectives

Perspectives

Pour prolonger cette étude, plusieurs axes de recherche méritent d'être explorés afin d'approfondir et d'étendre la portée des résultats obtenus. L'optimisation de la formulation du bio-composite constitue une priorité, nécessitant un ajustement précis des proportions entre l'alginate, l'HPMC et la peau de graines de tournesol pour maximiser à la fois les performances d'adsorption et la résistance mécanique du matériau.

L'évaluation de la polyvalence du biosorbant représente un enjeu majeur qui pourrait être abordé en testant son efficacité sur d'autres types de polluants, incluant différents colorants ainsi que des métaux lourds. Cette diversification permettrait de confirmer le potentiel d'application élargi du matériau développé.

L'aspect économique et environnemental du procédé doit également être considéré à travers l'évaluation de la réutilisabilité du matériau sur plusieurs cycles d'adsorption/désorption successifs. Cette étude de durabilité s'accompagnerait d'une analyse de la stabilité mécanique à long terme en milieu aqueux pour garantir la fiabilité du système.

Enfin, une approche globale incluant l'intégration du bio-composite dans des dispositifs de traitement complets et l'évaluation de son impact environnemental global permettrait de développer une solution véritablement durable et respectueuse de l'environnement pour la dépollution des eaux contaminées.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a permis de développer et d'évaluer un biocomposite innovant à base d'HPMC, d'alginate et de peau de graines de tournesol pour l'élimination du vert de malachite en solution aqueuse. L'ensemble des analyses de caractérisation et d'optimisation des paramètres opératoires démontre le potentiel remarquable de ce matériau biosourcé pour le traitement des eaux usées contaminées par les colorants cationiques.

Nous avons démontré avec succès la faisabilité de l'élaboration de billes biocomposites hybrides combinant les propriétés structurales des biopolymères (HPMC et alginate) avec les capacités d'adsorption de la biomasse naturelle (PGT). La caractérisation physicochimique approfondie a révélé que les billes ALG-HPMC-PGT constituent un matériau optimal, présentant une structure tridimensionnelle stable enrichie en groupes fonctionnels actifs ($-OH$, $-COO^-$, $C-O$) qui multiplie les sites d'interaction avec les polluants cationiques.

Nos analyses multi-techniques ont confirmé la cohérence structurale et fonctionnelle du biocomposite élaboré. L'analyse FTIR-ATG a établi la supériorité chimique des billes hybrides, tandis que les études thermiques (ATG-DSC) ont défini une stabilité thermique satisfaisante jusqu'à $150^{\circ}C$, compatible avec les applications envisagées. La diffraction des rayons X a révélé une structure majoritairement amorphe favorisant l'accessibilité des sites actifs, et l'analyse BET a confirmé que l'efficacité repose sur des mécanismes de surface plutôt que sur la porosité. La détermination du point de charge nulle ($pH_{pzc} \approx 7-7,5$) a permis de prédire et d'optimiser les conditions électrostatiques favorables à l'adsorption du vert de malachite.

L'optimisation systématique des paramètres opératoires a démontré l'efficacité remarquable de notre biocomposite pour l'élimination du vert de malachite. Nous avons établi que les conditions optimales comprennent une masse de biosorbant de 3-4 g, un pH légèrement basique (9,16), et une température ambiante ($21^{\circ}C$), permettant d'atteindre des rendements d'élimination exceptionnels supérieurs à 99% pour les faibles concentrations et maintenus au-dessus de 85% même pour les concentrations élevées.

Notre étude a mis en évidence des avantages considérables du point de vue économique et environnemental. Le procédé ne nécessite aucun apport énergétique pour le chauffage,

fonctionne dans des conditions douces, et valorise un déchet agricole (coque de tournesol) pour créer un matériau de traitement performant. Le biocomposite se positionne particulièrement bien pour le traitement de finition des eaux usées industrielles contenant des traces de colorants cationiques.

Les résultats obtenus positionnent notre biocomposite comme une solution prometteuse pour le traitement des effluents textiles, particulièrement efficace pour la décoloration finale. La combinaison d'une efficacité élevée, de conditions opératoires douces, et d'un coût de matériau réduit en fait un candidat idéal pour les applications industrielles de dépollution.

En conclusion, nous avons non seulement démontré la faisabilité de l'élaboration du biocomposite HPMC-alginate-coque de tournesol sous forme de billes, mais également prouvé son efficacité remarquable pour l'élimination du vert de malachite. Cette étude ouvre des perspectives encourageantes pour le développement de biosorbants hybrides innovants, alliant performance environnementale et viabilité économique pour le traitement des polluants organiques cationiques dans les eaux usées industrielles.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] C. Neelakandan and T. Kyu, "Hydrogen bonding interactions and miscibility studies of poly (amide)/poly (vinyl pyrrolidone) blends containing mangiferin," *Polymer (Guildf)*, vol. 50, no. 13, pp. 2885–2892, 2009.
- [2] Y.-C. Su, S.-W. Kuo, D.-R. Yei, H. Xu, and F.-C. Chang, "Thermal properties and hydrogen bonding in polymer blend of polybenzoxazine/poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 8, pp. 2187–2191, 2003.
- [3] N. Bouslah, N. Haddadine, F. Amrani, and R. Hammachin, "Comparison of specific interactions in P4VP/PSCA and PS4VP/PSCA blends and complexes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 5, pp. 3256–3261, 2008.
- [4] L. H. Sim, S. N. Gan, C. H. Chan, and R. Yahya, "ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly (ethylene oxide) blends," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 76, no. 3–4, pp. 287–292, 2010.
- [5]: Z. Boual. Contribution à l'étude des polysaccharides de quelques plantes spontanées à caractère médicinaux de la région de Ghardaïa (Sahara septentrional Est algérien), Mémoire de Magister, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2009
- [6]: C. Satgé. Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides, thèse de doctorat, l'université de Limoges, 2009
- [7]: P. A. Faugeras. Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier, Thèse de doctorat l'université de Limoges, 2012.
- [8]: J. Pourchez. Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire, thèse de doctorat , Ecole supérieur des mines saint Etienne, 2006.
- [9] M. M. Coleman, L. A. Narvett, Y. H. Park, and P. C. Painter, "Further experimental evidence for intramolecular screening in polymer blends," *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 283–299, 1998.
- [10] T. M. Mruthunjaya Swamy, B. Ramaraj, and Siddaramaiah, "Thermal and morphological properties of SA/HPMC blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 4, pp. 2235–2240, May 2009.
- [11] Mokrani. N, «préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane» , mémoire de Master, université M'Hamed Bougara,Boumerdes (Algérie),2013.
- [12] Alginate : définition, explications, extrait du site internet Aquaportail, consulté en Mai2022.

Références bibliographiques

- [13] Les polysaccharides d'algues : Les alginates extrait du site internet Savoir consultéenMai 2022.
- [14] Djebari N, Boukhalfa N, Boutahala M, « Les alginates et leurs applications en ingenierie : Application à la construction d'un biomateriau », Polysaccharides de plantes demilieux arides (POLYSAC 2017), séminaire international, ouargla,2017.
- [15] Les polysaccharides d'algues : Les alginates : les alginates extrait du site Savoir, consultéen Mai 2022.
- [16] Propriétés d'Alginates, extrait du site internet lsbu.ac.uk consulté en Juin 2022.
- [17] H. B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," Revue des sciences de l'eau, vol. 24, pp. 209-238, 2011.
- [18] M. A. K. Ahmet Gürses, Güneş, M. Sadi Gürses, Dyes and Pigments2016.
- [19] A. Tamilarasi and M. Banuchitra, "Classification and types of naturaldyes:a brief review," International Journal of Creative ResearchThoughts (IJCRT), vol. 9, pp. 527-532, 2021.
- [20] L. D. Ardila-Leal, R. A. Poutou-Piñales, A. M. Pedroza-Rodríguez, and B. E. Quevedo-Hidalgo, "A brief history of colour, the environmental impact of syntheticdyes and removal by using laccases," Molecules, vol. 26, p. 3813, 2021.
- [21] P. Samanta, D. Singhee, and A. K. Samanta, "Fundamentals of naturaldyeing of textiles: pros and cons," Curr. Trends Fashion Technol. Textile Eng, vol. 2, 2018.
- [22] A. Ayele, D. Getachew, M. Kamaraj, and A. Suresh, "Phycoremediation of syntheticdyes: an effective and eco-friendly algal technology for the dyeabatement," Journal of Chemistry, vol. 2021, pp. 1-14, 2021.
- [23] H. Zollinger, ColorChemistry:Syntheses, Properties, and Applications of OrganicDyes and Pigments, 2004.
- [24] R. Al-Tohamy, S. S. Ali, F. Li, K. M. Okasha, Y. A.-G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, and J. Sun, "A criticalreview on the treatment of dye-containingwastewater:Ecotoxicological and healthconcerns of textile dyes and possible remediationapproaches for environmentalsafety," Ecotoxicology and EnvironmentalSafety, vol. 231, p. 113160, 2022.

Références bibliographiques

- [25] Z. Bekçi, C. Özveri, Y. Seki, and K. Yurdakoç, "Sorption of malachite green on chitosanbead," *Journal of hazardousmaterials*, vol. 154, pp. 254-261, 2008.
- [26] D. AOUF, "Elaboration et caractérisation des couches minces ZnS/PbS: Application antibactérienne et photocatalytique," Université KasdiMerbah Ouargla, 2023.
- [27] J. Sharma, S. Sharma, and V. Soni, "Toxicity of malachite green on plants and itsphytoremediation:areview," *Regionalstudies in marine science*, vol. 62, p. 102911, 2023.
- [29] N. Raval, P. Shah, and N. Shah, "Malachite green “a cationicdye” and itsremovalfromaqueous solution by adsorption. *Appl Water Sci*7: 3407–3445," ed, 2017.
- [30] A. G. Pereira, F. H. Rodrigues, A. T. Paulino, A. F. Martins, and A. R. Fajardo, "Recentadvances on composite hydrogels designed for the remediation of dyecontaminated water and wastewater: A review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 284, p. 124703, 2021.
- [31] J. D. Sosa-Martínez, N. Balagurusamy, J. Montañez, R. A. Peralta, R. d. F. P. M. Moreira, A. Bracht, R. M. Peralta, and L. Morales-Oyervides, "Syntheticdyesbiodegradation by fungalligninolyticenzymes: Process optimization, metabolitesevaluation and toxicityassessment," *Journal of hazardousmaterials*, vol. 400, p. 123254, 2020.
- [32] S. Haou and E. K. Guechi, "Etude et Modélisation de la sorption des colorants contenu dans les effluents industriels," Université Badji Mokhtar – Annaba 2023
- [33] Okeola F.O. And Odebunmi E.O. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 4(3): 281-288, 2010
Freundlich and Langmuir IsothermsParameters for Adsorption of Methylene Blue by Activated Carbon DerivedfromAgrowastes
- [34] <http://dspace.univ-medea.dz:8080/bitstream/123456789/7436/1/M12272.pdf>
- [35] E.Neyens,J.Baeyens,M.Weemaes,B.De Heyder,J.Hazard.Mat.98(2003),91-106.
- [36] S. Barclay, C. Buckley, (2000), *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*,The pollution research group,University of Natal Durban, South Africa,For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [37] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72(1998), 289-30[38] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, *J. Hazard. Mat.* 98(2003), 91-106.
- [39] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., *Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy*

Références bibliographiques

analysis, Desalination 78 (1990) 257-277.

[40] N.Gherbi (2008), 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université de Constantine pp

[41] C. CREANGĂ (2007), 'Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)', mémoire de doctorat, Institut de Toulouse, pp.8.

[42] E. ERRAIS (2011), 'Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques', mémoire de doctorat, Université de Strasbourg, pp.

[43] K.Hamada, M.Nishizawa, D.Yoshida, M.Mitsuishi, *DyesPigments*36(1998),313-322.

[44] C.H. Giles, D.Smith, *J.ColloidInterf.Sci.*47(1974)755-765.

[45] paradsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier)

[46] Mémoire de master.Université de OUM El Bouaghi. Département de génie des procédés.2016

[47] R. Calvet Terce M., Arvieu J.C. (1980)

[48] BOURAS O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse d'Etat, Université de Limoges, France, p. 15, (2003)

[49] A. Damien, La biomasse énergie : Définitions, ressources et modes de transformation Ed. 2, Dunod,2013.

[50] D. Suteu, I. Volf, G. Rusu, Separation des ions métalliques polluantes de l'eau avec des matériaux naturels à base de lignine et de cellulose, *Sci. STUDY Res. VII* (2006) 435– 442.

[51] G. Crini, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses Un, 2007.

[52] G. Machado, S. Leon, F. Santos, R. Lourega, J. Dullius, M.E. Mollmann, P. Eichler, Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass, *Nat. Resour.* 07 (2016) 115–129. doi:10.4236/nr.2016.73012.

[53] S.K. Maity, Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part i, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 1427–1445. doi: 10.1016/j.rser.2014.11.092.

Références bibliographiques

- [54] M.M. Jaffar, M.A. Nahil, P.T. Williams, Pyrolysis-catalytic hydrogenation of cellulose-hemicellulose-lignin and biomass agricultural wastes for synthetic natural gas production, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 145 (2020) 104753. doi:10.1016/j.jaap.2019.104753.
- [55] Raven P.H., Evert R.F., Eichhorn S.E., *Biology of plants*, 6th editio, Worth Publishers., New York, 1992.
- [56] C. Peyronnet, F. Pressenda, A. Quinsac, P. Carré, Impact du décortilage du tournesol 166 sur la valeur nutritionnelle et l'intérêt économique des tourteaux en fabrication d'aliments composés, *OCL - Ol. Corps Gras Lipides*. 19 (2012) 341–346. doi:10.1684/ocl.2012.0486.
- [57] N. Surayah Osman, N. Sapawe, M. Adhwa'Uthaqif Sapuan, M. Farhan Mohd Fozi, M. Haikal Iskandar Fakhrul Azman, A. Harith Zafrul Fazry, M. Zafri Haiqal Zainudin, M. Farhan Hanafi, Sunflower shell waste as an alternative animal feed, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 21905–21910. doi:10.1016/j.matpr.2018.07.049.
- [58] C. Menzel, C. González-Martínez, A. Chiralt, F. Vilaplana, Antioxidant starch films containing sunflower hull extracts, *Carbohydr. Polym.* 214 (2019) 142–151. doi:10.1016/j.carbpol.2019.03.022.
- [59] V.B. Il'in, G.B. Narochnyi, A.F. Zubenko, A.A. Savost'yanov, R.E. Yakovenko, Production of Motor-Fuel Hydrocarbon Fractions from Sunflower Husk Biomass, *Solid Fuel Chem.* 55 (2021) 54–61. doi:10.3103/S0361521921010043.
- [60] M.A. Perea-Moreno, F. Manzano-Agugliaro, A.J. Perea-Moreno, Sustainable energy based on sunflower seed husk boiler for residential buildings, *Sustain.* 10 (2018). doi:10.3390/su10103407.
- [61] R.I. Urrutia, C. Yeguerman, E. Jesser, V.S. Gutierrez, M.A. Volpe, J.O. Werdin González, Sunflower seed hulls waste as a novel source of insecticidal product: Pyrolysis bio-oil bioactivity on insect pests of stored grains and products, *J. Clean. Prod.* 287 (2021). doi:10.1016/j.jclepro.2020.125000.
- [62] N. Quaranta, M. Unsen, H. López, C. Giansiracusa, J.A. Roether, A.R. Boccaccini, Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products, *Ceram. Int.* 37 (2011) 377–385. doi:10.1016/j.ceramint.2010.09.015.
- [63] H. Hassannejad, A. Nouri, Sun flower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *J. Mol. Liq.* 254 (2018) 377–382. doi:10.1016/j.molliq.2018.01.142.

Références bibliographiques

- [64] S. Stanković, T. Šoštarić, M. Bugarčić, A. Jančićević, K. Pantović-Spajić, Z. Lopičić, adsorption of Cu (II) ions from synthetic solution by sunflower seed husks, *Acta Period. Technol.* 50 (2019) 268–277. doi:10.2298/APT1950268S.
- [65] S.N. Jain, Z. Shaikh, V.S. Mane, S. Vishnoi, V.N. Mawal, O.R. Patel, P.S. Bhandari, M.S. Gaikwad, Nonlinear regression approach for acid dye remediation using activated adsorbent: Kinetic, isotherm, thermodynamic and reusability studies, *Microchem. J.* 148 (2019) 605–615. doi:10.1016/j.microc.2019.05.024.
- [66] K.R.N. Ahou Florentine Kokora, Leonce David Kouadio, Donafologo Baba Soro, Dembele Ardjouma, K.S. Traore, Élimination d'un colorant textile sur des adsorbants issus de déchet agricoles, *Rev. Ivoir. Sci. Technol.* 31 (2018) 39–54.
- [67] J.F. Fiset, J.F. Blais, R. Ben Cheikh, R.D. Tyagi, Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois, *Rev. Des Sci. l'eau.* 13 (2000) 325. Doi :10.7202/705397ar
- [68] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review, *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971. doi:10.1016/j.envint.2004.02.001.
- [69] Ayral, C., « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.(2009).
- [70] : « The relatively low BET surface area is characteristic of hydrogel-based composites, which generally display limited porosity accessible to N₂ at cryogenic temperatures » (Khalil et al., *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021)
- [71] : Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., & Ma, L. Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178, 466–478.
- [72] : El-Naggar, N. E. A., Hamouda, R. A., El-Moslami, S. H., & Gamil, T. S. (2018). Biosorption optimization, characterization, immobilization and application of *Gelidium amansii* biomass for complete Pb²⁺ removal from water. *Scientific Reports*, 8, 13456.
- [73] : Reddy, N. et al. (2022). DSC analysis of HPMC–alginate films: thermal transitions and interactions.
- [74] : Zhou, J. et al. (2023). Thermal analysis of alginate–biosorbent beads for environmental applications. *RSC Advances*.
- [75] : Kchikach & El Fadl (2022) Référence : Kchikach, A., & El Fadl, D. (2022). Effect of natural degradation on the lignocellulosic structure of cedar wood fibers: XRD and FTIR study.

Références bibliographiques

[76] : Yadav & Rai (2020) Référence : Yadav, S. K., & Rai, G. (2020). Preparation of covalently crosslinked sodium alginate–hydroxypropyl methylcellulose pH-sensitive microspheres for controlled drug release.

[77] : Nokhodchi et al. (2008) Référence : Nokhodchi, A., et al. (2008). The effect of hydroxypropyl methylcellulose on the release profile and crystallinity of ibuprofen in solid dispersions.

[77] : Ali, M. E., Elmahi, H. M., & Eltayeb, N. E. (2024). Comparative study of Malachite Green adsorption on tripolyphosphate, activated carbon, and TP-AC composite : Kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Environmental Research*, 250, 117181.

[78] : Oussalah , A., & Boukerroui, A. (2020). Removal of cationic dye using alginate-organobentonite composite beads. *Euro-Mediterranean journal for Environmental Integration*, 5, 55.

[79] : Blaga, A. C., Tanasa, A. M., Cimpoesu, R.-E, Tataru-Farmus, R.-E., & Suteu, D (2022). Biosorbants based on biopolymers from natural sources and food waste to retain the methylene blue dye from the aqueous medium. *Polymers*, 14(13), 2728.

