

République algérienne démocratique et populaire Ministère de l'Enseignement supérieur et de la
Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadje-Bouira

Faculté des des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



MÉMOIRE

PRÉSENTÉ PAR :

HAMADACHE Fettouma

TIGHRINE Sara

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

THÈME :

*L'ÉTUDE CINÉTIQUE ET SUIVI DE L'ADSORPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU POUR LE
TRAITEMENT DES EFFLUENTS.*

SOUTENU LE 24/06/2026

DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

M. AOUDJIT F.

MCA

Université de Bouira

Président

M. BELKACEMI S

MAA

Université de Bouira

Examineur

M. BOUCELKHAA.

MCB

Université de Bouira

Encadreur

Année universitaire : 2025-2026



نموذج التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث.

انا الممضي اسفله،

السيد(ة).....
الصفة: طالب (ة)

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية.....
الصادرة بتاريخ.....

المسجل(ة) // بكلية العلوم التطبيقية قسم هندسة الطرائق

والمكلف(ة) بإنجاز اعمال بحث(مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).

عنوانها:.....
P'adsorption..... d'un nouveau.....

.....
pour le traitement des effluents industriels

Bouzelha Ali

تحت إشراف الأستاذ(ة):.....

أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة
انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ:.....

توقيع المعني(ة).....

رأي هيئة مراقبة السرقة العلمية:



الامضاء:

25,5%

النسبة:



نموذج التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث.

انا الممضي اسفله،

السيد(ة) جنس الصفة: طالب (ة)

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية والصادرة بتاريخ 2023/08/27

المسجل(ة) // بكلية العلوم التطبيقية قسم هندسة الطرائق

والمكلف(ة) بإنجاز اعمال بحث (مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).

عنوانها: Étude cinétique et suivie de l'adsorption d'un nouveau matériau

..... Pour le traitement des effluents industriels

تحت إشراف الأستاذ(ة): Bouzelkha A. A.

أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة
انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 2023/06/10

توقيع المعني(ة)

رأي هيئة مراقبة السرقة العلمية:



25,5%

النسبة:

الامضاء:



Faculté SNV Université Bouira



CERTIFICAT D'ANALYSE

NOM DU DOCUMENT

HAMADACHE Fettouma et TIGHRINE Sara (1).pdf

SOUIS PAR

Département Génie des Procédés FSSA Enseignant

TYPE D'ANALYSE

Usage universitaire

DATE DE SOUMISSION

2026-06-21

ÉTUDIANT CONCERNÉ

HAMADACHE Fettouma et TIGHRINE Sara

25.5 %

TAUX GLOBAL DE SIMILARITÉ

● Similarité Forte (25.5%) ● Texte Original (74.5)

SOURCES IDENTIFIÉES

Internet

Base Detectia

Dépôt Institutionnel

182

173

9

0

CITATIONS & RÉFÉRENCES

Juridique (Lois)

Religieux (Textes sacrés)

Autres

0.03%

0.0%

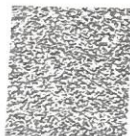
0%

0.0%

AVIS LÉGAL

Ce document est un rapport technique généré automatiquement par la plateforme Detectia. Il ne constitue pas à lui seul une preuve de plagiat. L'interprétation des résultats incombe aux instances académiques compétentes, conformément à l'arrêté N° 1082 du 27 Décembre 2020 fixant les règles relatives à la prévention et la lutte contre le plagiat

Signature Numérique



Signature Numérique



REMERCIEMENTS

Nous remercions Allah le Tout-Puissant pour nous avoir donné la force et la patience nécessaires à l'achèvement de ce mémoire.

Nous remercions vivement notre encadrant, M. BOUCELKHA A., pour son accompagnement et ses précieux conseils.

Nous remercions l'ensemble des enseignants du Département de Génie Chimique de l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira pour la qualité de la formation reçue et les connaissances acquises durant notre cursus universitaire.

Nous remercions chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce mémoire et de contribuer à son amélioration par leurs remarques et suggestions pertinentes.

Nous exprimons notre gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette étude.

Enfin, nous adressons une pensée particulière à nos familles et à nos proches pour leur soutien indéfectible, leurs encouragements et leur confiance tout au long de notre parcours universitaire.

DÉDICACES

Je dédie ce travail à mes très chers parents,

En témoignage de mon profond amour, de mon respect et de ma reconnaissance pour tous les sacrifices consentis, pour votre soutien indéfectible, vos encouragements constants et votre confiance tout au long de mon parcours. Que Dieu vous accorde santé, bonheur et longue vie.

À mes frères et sœurs,

Pour leur affection, leur présence à mes côtés et leurs encouragements permanents.

À toute ma famille,

Pour son soutien moral, sa bienveillance et ses précieux conseils.

À mes amis et collègues,

Avec qui j'ai partagé les plus beaux moments de ma vie universitaire et qui ont toujours su m'encourager dans les moments difficiles.

À tous mes enseignants,

Qui ont contribué à ma formation et à l'acquisition des connaissances qui m'ont permis d'arriver à ce stade de mes études.

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont soutenue durant ce travail.

Je leur adresse ma sincère gratitude et mon profond

SOMMAIRE

<i>REMERCIEMENTS</i>	
<i>DÉDICACES</i>	
Introduction générale	1
I.1\ Introduction.....	3
I.2\ Phénomène d'adsorption	3
I.2.1\ Bref historique du phénomène d'adsorption	3
I.2.2\ Définition de l'adsorption	4
I.2.4\ Type d'adsorption	5
I.2.4.1\ Adsorption physique (physisorption)	5
I.2.4.2\ Adsorption chimique (chimisorption)	5
I.2.5\ Principe d'adsorption.....	6
I.2.6\ Application de l'adsorption	7
I.2.7\ Mécanisme d'adsorption.....	8
I.2.8\ Facteur Influençant l'équilibre d'adsorption.....	8
I.2.9\ Choix de l'adsorbant.....	9
I.3\ Généralités sur les colorantes	10
I.3.1\ Historique des colorants.....	10
I.3.2\ Définition d'un colorant.....	11
I.3.3\ Classification des colorants.....	11
I.3.3.1\ Classification chimique.....	12
I.3.3.2\ Classification selon la méthode d'application ou tinctoriale	13
I.4\ Généralités sur vert de malachite	13
I.4.2\ Toxicité de vert malachite	14
I.5\ Généralités sur l'alginate	14
I.5.1\ Historique de l'alginate.....	14

I.5.2\ Définition de l'alginate	15
I.5.3\ propriétés de l'alginate	16
I.5.4\ Structure et organisation des blocs de l'alginate	16
I.5.6\ Différents types d'alginate	18
I.6\ Conclusion	19
II.1\ Introduction	23
II.2\ Matériel	23
II.2.1\ Matériel végétal.....	23
II.2.2\ Appareils	24
II.2.3\ Réactifs	24
II.3\ Méthodes	25
II.3.1\ Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformées de Fourier (FTIR)	25
II.3.2\ Spectrophotométrie UV.Visible (UV.Visible)	25
II.4\ Préparation de la solution aqueuse du colorant « Vert Malachite »	25
II.5\ Étude des paramètres d'adsorption	26
II.5.1\ La courbe d'étalonnage	26
II.5.2\ Effet de masse de l'adsorbant « l'alginate »	26
II.5.3\ Effet du temps de contact	27
II.5.4\ Effet du pH de la solution.....	27
II.5.5\ Effet de l'agitation.....	28
II.5.6\ Effet de la température	28
II.5.7\ Hydrolyse partielle de l'alginate.....	28
II.6\ Adsorption des différents blocs d'alginate	30
II.7\ Conclusion.....	30
III.1\ Introduction	31
III.2\ Caractérisation de l'alginate de sodium isolé de S. scoparium et commercial par FT.IR	31

III.3 \ Détermination de la longueur d'onde maximale	32
III.4\ Courbe d'étalonnage	33
III.5\ Conditions expérimentales optimales pour l'adsorption de colorant	34
III.5.1\ Masse d'alginate	34
III.5.2\ Temps de contact d'équilibre	35
III.5.3\ Effet de pH	36
III.5.4\ Effet de l'agitation sur l'adsorption	37
III.5.5\ Effet de la température	38
III.6\ L'alginate naturel et commercial	39
III.7\ Effet des blocs d'alginate commercial sur l'adsorption.....	40
III.8\ Effet des blocs d'alginate de l'algue <i>Stypocaulonscoparium</i> sur l'adsorption	41
III.9\ Étude cinétique	42
III.9.1\ Modèle de pseudo - première - ordre	42
III.9.2\ Modèle du pseudo - second - ordre.....	43
III.10\ Étude thermodynamique	45
III.11\ Conclusion.....	47
Conclusion générale	48

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I. 1: Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide	7
Figure I. 2: Structure chimique de l'alginate et principales sources naturelles et bactériennes productrices d'alginate	17

Chapitre II

Figure II.1 : Protocole de l'hydrolyse partielle de l'alginate.....	30
--	----

Chapitre III

Figure III. 1: Spectres FT-IR du sodium alginate de l'algue brune <i>S.scoparium</i>	32
Figure III. 2: Spectre FT-IR de l'alginate de sodium commercial.	32
Figure III. 3: Courbe d'étalonnage.	33
Figure III. 4: pourcentage d'élimination de colorant GM en fonction de la masse d'alginate.	34
Figure III. 5: pourcentage d'élimination de colorant GM en fonction de temps (min).....	35
Figure III. 6: pourcentage d'élimination de colorant GM en fonction de pH.....	36
Figure III. 7: pourcentage d'élimination de colorant GM en fonction d'agitation	37
Figure III. 8: pourcentage d'élimination de colorant GM en fonction de la température.	38
Figure III. 9: pourcentage d'élimination de colorant GM en fonction des types d'alginate. ...	39
Figure III.10: pourcentage d'élimination de colorant GM en fonction des blocs commerciaux.	40
Figure III. 11: pourcentage d'élimination de colorant GM en fonction des blocs naturels.	41

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I. 1: Caractéristiques d'adsorption physique et chimique	6
Tableau I. 2: principaux groupements chromophores et autochromes, classes par intensité croissante	12
Tableau I. 3: les propriétés d'alginate.....	16

Chapitre II

Tableau II. 1: liste des appareils utilisés.....	24
---	----

Chapitre III

Tableau III. 1: les résultats d'étude thermodynamique.	46
Tableau III. 2: paramètres thermodynamiques d'adsorption de vert de malachite.	47

LISTE DES ABRÉVIATIONS

% : Pourcentage

°C : Degré Celsius.

T : Température

t : Temps de contact

m : Masse de l'adsorbant

V : Volume de la solution

pH : Potentiel hydrogène.

g : Gramme.

h : Heure.

min : minute.

A : Absorbance

λ : Longueur d'onde

λ_{max} : Longueur d'onde d'absorption maximale

η : Pourcentage d'élimination.

Ca^{2+} : Ion calcium

NaOH : Hydroxyde de sodium

HCl : Acide chlorhydrique

rpm : Révolutions par minute

tr/min : Tours par minute

Résumé

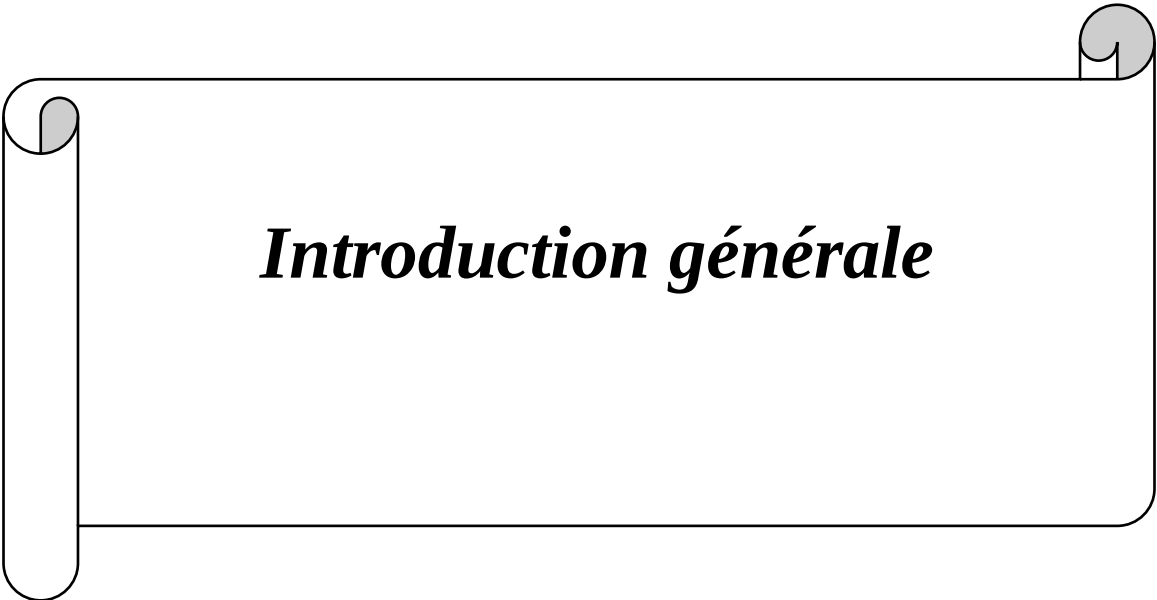
Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du vert de malachite sur l'alginate de sodium. L'objectif principal est d'évaluer l'efficacité de cet adsorbant pour l'élimination de ce colorant des eaux contaminées. Une étude expérimentale a été réalisée afin d'examiner l'effet des principaux paramètres opératoires. Les conditions optimales obtenues sont de 40 mg d'alginate, 180 min, pH 8 et 25 °C. Les résultats montrent que l'alginate commercial présente une efficacité d'élimination supérieure à celle de l'alginate naturel extrait de *Stypocaulon scoparium*. Parmi les blocs structuraux étudiés, le bloc G a montré la meilleure aptitude à adsorber le colorant. L'exploitation des résultats cinétiques a montré que le modèle de pseudo-deuxième ordre représente le mieux le comportement d'adsorption. En outre, l'analyse thermodynamique a révélé que ce processus s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Abstract

This work focuses on the adsorption of malachite green onto sodium alginate. The main objective was to evaluate the efficiency of this adsorbent for the removal of the dye from contaminated water. An experimental study was carried out to investigate the effect of the main operating parameters. The optimum conditions were found to be 40 mg of alginate, 180 min, pH 8 and 25 °C. The results showed that commercial alginate exhibited higher removal efficiency than natural alginate extracted from *Stypocaulon scoparium*. Among the structural blocks studied, the G block showed the highest adsorption capacity. The kinetic results indicated that the pseudo-second-order model provided the best description of the adsorption behavior. Furthermore, thermodynamic analysis revealed that the adsorption process is accompanied by heat release.

ملخص

تتناول هذه الدراسة امتزاز صبغة المالاكيت الأخضر على ألجينات الصوديوم بهدف معالجة المياه الملوثة. تم تقييم تأثير كتلة المادة المازة، وزمن التلامس، ودرجة الحموضة، والتحرك، ودرجة الحرارة على عملية الامتزاز. أظهرت النتائج أن ، ودرجة حرارة 25 °م. حقق الألجينات التجاري pH = 8 الشروط المثلى هي 40 ملغ من الألجينات، و180 دقيقة، و إزالة أعلى (90.75%) مقارنة بالألجينات الطبيعي المستخلص من الطحلب البني ستيوكولون سكوباريوم (82%). كفاءة دور المجموعات الوظيفية في آلية FT-IR أعلى قدرة امتزاز بين البلوكات المدروسة. وأكدت تحاليل G كما أظهر البلوك الامتزاز.

A decorative scroll graphic with a light gray fill and a dark gray border. The scroll is unrolled in the center, with the text 'Introduction générale' written inside. The left end of the scroll is rolled up, and the right end is also rolled up, with a small gray circle at the top right corner.

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux par les rejets industriels constitue aujourd'hui l'un des principaux problèmes environnementaux à l'échelle mondiale. Parmi les différents contaminants présents dans les effluents industriels, les colorants organiques sont largement employés en raison de leurs nombreuses applications dans les secteurs textile, pharmaceutique, alimentaire, cosmétique et chimique. Ces composés se caractérisent par leur forte stabilité chimique, leur résistance à la biodégradation ainsi que leur toxicité, ce qui rend leur élimination particulièrement difficile. Leur présence dans les milieux aquatiques peut réduire la transmission de la lumière, perturber les écosystèmes et engendrer des effets néfastes sur la santé humaine et animale [8 ; 14 ; 22].

Parmi ces colorants, le vert de malachite est largement utilisé pour ses propriétés tinctoriales et antimicrobiennes. Toutefois, ce composé est reconnu pour ses effets toxiques, mutagènes et potentiellement cancérigènes. Sa persistance dans l'environnement et sa capacité à s'accumuler dans les organismes vivants soulignent l'importance de mettre en œuvre des solutions performantes pour son élimination des eaux contaminées [42 ; 57 ; 73 ; 78].

Plusieurs procédés ont été proposés pour l'élimination des colorants présents dans les eaux usées, telles que la coagulation-floculation, l'oxydation avancée, les procédés membranaires et les traitements biologiques [2 ; 14]. Cependant, ces méthodes présentent souvent certaines limites liées au coût élevé, à la complexité de mise en œuvre ou à la production de sous-produits secondaires. Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode reconnue pour son efficacité, sa simplicité et son faible coût pour le traitement des effluents colorés. Cette méthode repose sur la fixation des molécules contaminants à la surface d'un matériau adsorbant possédant une grande surface spécifique et une forte affinité pour les contaminants [40 ; 65].

Le recours à des matériaux naturels, biodégradables et économiques suscite actuellement un intérêt croissant dans le domaine de l'adsorption. Parmi ces matériaux, l'alginate, polysaccharide extrait des algues brunes, se distingue par ses propriétés physico-chimiques remarquables, notamment sa biocompatibilité, sa non toxicité, sa biodégradabilité et son aptitude à former des structures gélifiées en présence d'ions calcium. En raison de la richesse de sa structure en groupements fonctionnels réactifs, l'alginate possède une aptitude importante à adsorber différents polluants organiques et métalliques présents dans les eaux [19 ; 43 ; 46].

Le présent travail a pour objectif d'étudier l'adsorption du vert de malachite sur l'alginate afin d'évaluer l'efficacité de ce matériau dans le traitement des eaux contaminées. Une étude expérimentale a été réalisée afin d'examiner l'influence des principaux paramètres opératoires, notamment la masse d'adsorbant, le temps de contact, le pH, l'agitation et la température. Une comparaison entre l'alginate commercial, l'alginate naturel ainsi que leurs différents blocs structuraux (M, G et MG) a également été effectuée afin de mieux comprendre leur comportement adsorbant.

Ce mémoire s'organise autour de trois chapitres principaux. Le premier chapitre présente des généralités sur l'adsorption, les colorants, le vert de malachite et l'alginate. Le deuxième chapitre est consacré aux matériels, méthodes et protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude. Enfin, le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur interprétation et leur discussion.

Chapitre I :

Généralités

I.1\ Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des généralités sur l'adsorption et les colorants, qui représentent une source importante de contamination des eaux. En raison de leur emploi important dans les secteurs industriels, notamment textile et chimique, les colorants se caractérisent par leur stabilité ainsi que leur faible biodégradabilité, ce qui rend leur élimination difficile. Parmi les différentes méthodes de traitement, l'adsorption apparaît en tant que méthode performante, facile à mettre en œuvre et peu coûteuse pour l'élimination de ces polluants.

Dans ce contexte, nous présenterons les principes fondamentaux de l'adsorption, ses mécanismes ainsi que les paramètres affectant son rendement. Nous aborderons également les différentes classes de colorants, leurs caractéristiques et leurs effets sur l'environnement.

I.2\ Phénomène d'adsorption

I.2.1\ Bref historique du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui remonte à l'Antiquité, période durant laquelle on utilisait déjà certaines matières naturelles comme les argiles et le charbon pour purifier des huiles et traiter de l'eau. Pourtant, les premières recherches scientifiques quantitatives sur l'adsorption n'ont émergé qu'au 18^e siècle. Les premiers enregistrements de quantités adsorbées datent des années 1770, tandis que les premières recherches consacrées à la chaleur d'adsorption ont été publiées autour de 1854 [36].

Le mot « adsorption » a été officiellement cité par Heinrich Kayser en 1881 pour distinguer les phénomènes à la surface de ceux qui se produisent dans le volume même du matériau. À partir de ce moment, on commence à parler d'« isotherme d'adsorption » afin de décrire le rapport entre la quantité adsorbée sur un solide et la pression du fluide environnant dans des conditions de température constante [31].

Le cadre théorique de l'adsorption a fait des progrès significatifs au début du 20^e siècle. En 1907, Freundlich met en avant la première formule mathématique qui décrit une isotherme d'adsorption. Par la suite, plusieurs scientifiques ont participé à l'évolution des modèles théoriques, y compris Zsigmondy en 1911, Polanyi en 1914, et Langmuir en 1916. Langmuir

a introduit l'idée de la monocouche adsorbée, qui est considérée comme essentielle pour l'analyse des surfaces solides et de leurs caractéristiques adsorbants. Ses recherches ont ensuite servi de fondation à la théorie de Brunauer–Emmett–Teller (BET) élaborée en 1938, qui permet de comprendre l'adsorption multicouche et de mesurer la surface spécifique des solides poreux [32 ; 34].

Ces dernières décennies ont vu une expansion significative des recherches sur l'adsorption, particulièrement dans les secteurs environnemental et industriel. Les travaux contemporains examinent différents matériaux adsorbants comme les charbons activés, les zéolithes naturelles, les matériaux argileux et les biopolymères naturels, ainsi que la réduction de contaminants organiques et inorganiques présents dans les effluents aqueux et les rejets industriels [74].

I.2.2\ Définition de l'adsorption

L'adsorption correspond à un processus physico-chimique de surface au cours duquel certaines espèces chimiques, molécules, ions ou atomes présents au sein d'une phase fluide (gaz ou liquide), désignée sous le nom d'adsorbat, se fixent à la surface d'un matériau solide ou liquide, appelé matériau adsorbant. Ce transfert de matière se produit à l'interface entre les deux phases sous l'effet d'interactions physiques ou chimiques, entraînant une accumulation des espèces adsorbées à la surface de l'adsorbant [23].

L'adsorption constitue une méthode largement utilisée et performante pour l'élimination de nombreux polluants présents dans les eaux et les effluents industriels, notamment les colorants, les métaux lourds et les composés organiques. Elle présente plusieurs avantages, notamment sa facilité d'application, son rendement élevé et ses coûts d'exploitation réduits [40 ; 23].

Selon la nature des interactions établies entre les espèces adsorbées et la surface adsorbant, on distingue principalement deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption), qui met en jeu des interactions intermoléculaires de faible intensité, et l'adsorption chimique (chimisorption), caractérisée par la formation de liaisons chimiques plus fortes entre la substance adsorbée et le matériau adsorbant [40].

Plusieurs auteurs ont proposé des définitions de l'adsorption afin de mieux décrire ce phénomène complexe. Parmi les plus couramment citées figurent les définitions présentées ci-dessous [62]:

- L'adsorption est un phénomène inter facial qui se produit entre un solide et un liquide.
- Ou, l'adsorption est un phénomène physico-chimique qui provoque une variation de densité à la frontière entre deux états distincts (liquide/solide ou gaz/solide) ; on parle alors d'un couple adsorbat/adsorbant.
- Ou encore, l'adsorption peut également être définie comme un processus de séparation physique d'un mélange, permettant à une matière à l'état gazeux ou liquide d'être extraite via un autre milieu.

La désorption est le processus inverse de l'adsorption : les interactions ioniques unissant les ions, les molécules et la structure se brisent, et les ions ou molécules précédemment adsorbés sont extraits de la matrice [21].

I.2.4\ Type d'adsorption

Ce phénomène est habituellement classé en deux grandes catégories :

La physisorption et la chimisorption

I.2.4.1\ Adsorption physique (physisorption)

Il s'agit d'un phénomène réversible, principalement due aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogène entre les molécules d'adsorbant et d'adsorbat. La chaleur dégagée lors du processus est comprise de 8 à 21 kJ/mol et survient à faible température. L'adsorption physique est rapide, réversible et ne modifie pas les propriétés des molécules adsorbées [17].

I.2.4.2\ Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption impliquant la formation d'une ou multiples interactions covalentes ou ioniques liant un adsorbant et un substrat par transfert d'électrons intermoléculaire à l'interface biphasique. Cette réaction chimique est généralement irréversible et entraîne des modifications des propriétés des molécules adsorbées. Ces molécules ne peuvent s'empiler en multicouches. Grâce à ce mécanisme d'adsorption, les molécules se lient directement au solide. La chaleur d'adsorption est relativement élevée, de l'ordre de 20 à 200 kcal/mol [17].

Les propriétés des deux adsorptions sont résumées dans le tableau **I.1** ci-dessous :

Tableau I. 1: caractéristiques d'adsorption physique et chimique [65].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de van der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement inférieur au point d'ébullition de l'adsorbat.	supérieur au point d'ébullition de l'adsorbat.
Individualité des molécules	L'indépendance moléculaire est préservée.	L'indépendance moléculaire est compromise.
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur a 10 kcal/mole	Supérieure a 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

I.2.5\ Principe d'adsorption

Le déplacement de matière s'opère depuis le milieu liquide vers le cœur du substrat. Ce phénomène a lieu au sein des grains de l'adsorbant. Les solides rétenteurs détiennent une grande surface spécifique et sont généralement constitués de matériaux poreux industriels. Lors de l'adsorption des substances chimiques (par exemple, des molécules polluantes) en milieu aqueux, le passage de l'état liquide à l'état solide s'effectue en diverses phases, pouvant être décrites ainsi [13] :

a\ diffusion externe : Cette étape consiste en la migration des molécules du soluté de la phase fluide vers la surface externe de l'adsorbant. Le transfert de masse est principalement contrôlé par les conditions d'écoulement du liquide autour de l'adsorbant.

- b\ diffusion interne : Les molécules du soluté se déplacent à l'intérieur des pores de l'adsorbant. Cette diffusion est gouvernée par la différence de concentration entre la solution et les sites d'adsorption.
- c\ diffusion de surface : il s'agit de la liaison entre les particules et la surface des pores de l'adsorbant [38].
- Dans la dernière étape de ces phases (comme illustrée dans la figure ci-dessous), la substance à adsorbée atteint le site d'adsorption est efficacement retenue grâce aux forces de liaison formées (adsorption physique ou chimisorption).

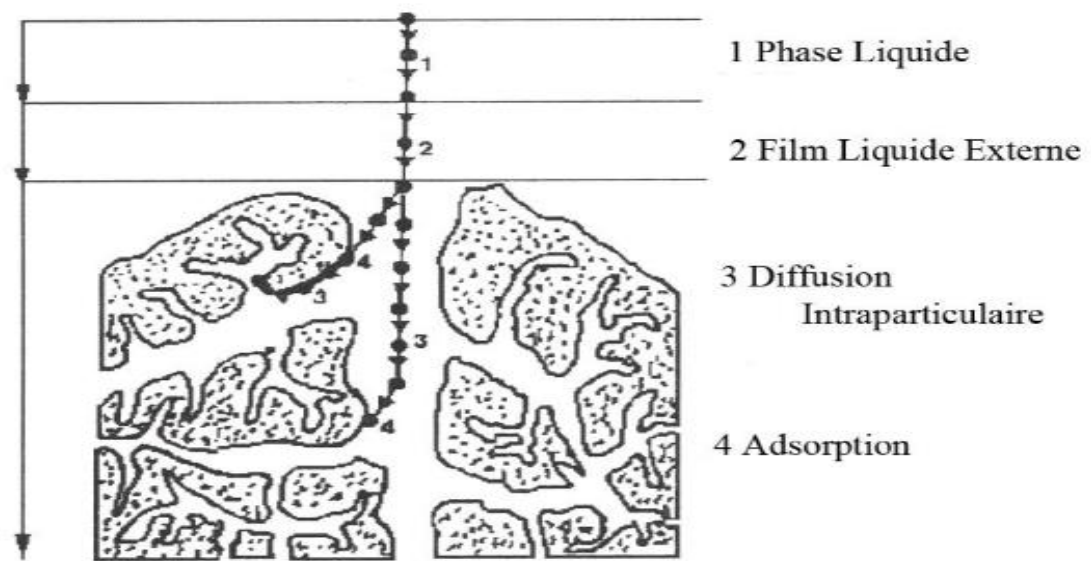


Figure I.1 : Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide [11].

Le caractère exothermique de l'adsorption traduit une libération d'énergie sous forme de chaleur, susceptible d'augmenter la température de l'adsorbant et de réduire la quantité de soluté retenue à sa surface. [48].

I.2.6\ Application de l'adsorption

Les applications de la technologie d'adsorption comprennent [69 ; 28] :

- Le traitement de l'air contenant des composés organiques volatils (COV).
- La valorisation des métaux lourds contenus dans les effluents industriels.
- Le séchage, l'épuration et la désodorisation des flux gazeux.
- Le traitement et la purification des fractions pétrolières.
- La récupération des solvants volatils et des alcools lors de la fermentation.

- L'élimination des substances colorées présentes dans les liquides.
- La chromatographie en phase gazeuse (une méthode de fractionnement basée sur la différence de vitesse d'adsorption de différentes substances sur un adsorbant donné).

I.2.7\ Mécanisme d'adsorption

Le processus de transfert d'une phase liquide contenant un adsorbat (molécules adsorbées) vers une phase solide (adsorbant) et de sa rétention à la surface de l'adsorbant se divise en 04 étapes [25] :

- Étape 1 : transfert des particules (très rapide).
- Étape 2 : migration de l'eau liée jusqu'au contact avec l'adsorbant (rapide).
- Étape 3 : diffusion au sein de l'adsorbant sous l'effet d'un gradient de concentration (lent).
- Étape 4 : adsorption dans les micropores (très rapide).

I.2.8\ Facteur Influençant l'équilibre d'adsorption

De nombreux paramètres influencent l'adsorption, dont le plus important est [49] :

a\ la température de milieu : l'adsorption physique se produit à basse température (phénomène exothermique), tandis que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées (phénomène endothermique). Par conséquent, la température du procédé doit être fixée dès le départ [14].

b\ le pH de la solution : Le pH constitue un paramètre essentiel dans les études d'adsorption, car il influence à la fois les propriétés de l'adsorbant, celles de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [6].

c\ la masse d'adsorbant : La détermination de la masse minimale d'adsorbant nécessaire pour éliminer un polluant donné constitue une étape essentielle dans toute étude d'adsorption, puisqu'elle influence directement l'efficacité du processus ainsi que le coût du traitement [55].

d\ la concentration initiale d'adsorbat : La concentration initiale du polluant constitue un paramètre important qui influence directement la capacité d'adsorption du matériau adsorbant [81].

e\ le temps d'équilibre : d'un point de vue économique, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants dans les systèmes de traitement des eaux usées [27].

f\ facteurs caractérisant l'adsorbat : toutes les substances ne sont pas adsorbées de la même manière, la capacité d'adsorption des polluants dépend de [7]:

- L'énergie de liaison de la substance adsorbée.
- La structure et la taille des molécules (une masse moléculaire élevée réduit la vitesse de diffusion, et donc la force de liaison de l'adsorbat.)
- La solubilité (plus la solubilité d'une substance est faible, meilleur est l'effet d'adsorption.).

g\ facteurs caractérisant l'adsorbant : les propriétés des adsorbants solides sont déterminées par leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, ces dernières étant les plus importantes [7].

Surface spécifique : Une surface spécifique élevée favorise une meilleure adsorption en offrant un plus grand nombre de sites actifs disponibles.

Structure de l'adsorbant : La capacité d'adsorption tend à augmenter lorsque la taille des particules et le diamètre des pores diminuent. Toutefois, lorsque les pores sont plus petits que les molécules du composé à adsorber, l'accès aux sites actifs devient limité, ce qui réduit considérablement l'adsorption, même en présence d'une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Par ailleurs, la répartition des dimensions des pores constitue un facteur essentiel, car elle influence directement la vitesse de diffusion des molécules et, par conséquent, la cinétique globale du processus d'adsorption.

Polarité : Les adsorbants de nature polaire présentent une plus grande affinité pour les composés polaires, tandis que les adsorbants non polaires favorisent l'adsorption des substances non polaires.

I.2.9\Choix de l'adsorbant

La condition nécessaire à la séparation solvant soluté est l'utilisation d'un adsorbant dont la capacité d'adsorption du solvant est inférieure à celle du soluté. Le choix d'un adsorbant approprié peut s'avérer difficile, voire impossible. Par conséquent, l'adsorbant doit présenter certaines caractéristiques, telles que [2] :

- Une surface spécifique suffisamment grande.
- Une capacité d'adsorption élevée.
- Une obtention facile et un faible coût.
- Une ressource renouvelable.

Parmi les adsorbants naturels les plus utilisés dans le traitement des eaux, l'alginate de sodium qui occupe une place importante grâce à ses propriétés adsorbantes, sa biodégradabilité, sa non toxicité et son faible coût. En raison de la présence de groupements fonctionnels actifs dans sa structure, il présente une bonne capacité d'élimination des colorants et des métaux lourds. Ces caractéristiques font de l'alginate un adsorbant prometteur pour les applications environnementales [46].

I.3\ Généralités sur les colorants

I.3.1\ Historique des colorants

Durant de nombreuses années, les colorants étaient principalement obtenus à partir de ressources naturelles telles que les végétaux, les animaux et les minéraux. Cependant, leur extraction nécessitait des procédés coûteux et leur utilisation présentait souvent des difficultés liées à la reproductibilité des résultats. L'apparition des premiers colorants synthétiques au milieu du XIX^e siècle a marqué une étape importante dans l'évolution de l'industrie tinctoriale. L'essor de ce secteur a été favorisé par les avancées de la chimie et le développement des procédés de synthèse. La réussite d'un colorant repose sur plusieurs critères, notamment son coût de production, la diversité des teintes qu'il offre, sa stabilité, sa facilité d'application, son pouvoir colorant ainsi que la reproductibilité des résultats obtenus. Un colorant peut être défini comme une substance capable de conférer une couleur durable à un support, en particulier aux fibres textiles. Actuellement, la production mondiale de colorants est estimée à près de 700 000 tonnes par année [63].

William Henry Perkin fut le premier à synthétiser un colorant (la quinine) à usage médical. Cette découverte a stimulé le développement de l'industrie de la synthèse des colorants [30].

Un colorant est défini comme un produit capable de colorer une substance de façon permanente. Il est généralement composé d'un chromophore (qui lui confère sa couleur), d'un auxochrome (qui fixe la couleur) et d'une structure aromatique. En effet, les substances colorantes sont caractérisées par leur capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nanomètres) [26].

I.3.2\Définition d'un colorant

Un colorant est une substance utilisée pour donner une coloration permanente à un matériau. Il est constitué d'un chromophore, à l'origine de la couleur, et d'un auxochrome, qui améliore son affinité avec le support à teindre [8].

Depuis toujours, l'humanité utilise des colorants pour teindre les vêtements, cuisiner et décorer les habitations. Ainsi, on sait extraire des substances colorantes des plantes (comme l'indigo) et des animaux (comme le carmin extrait de la cochenille) depuis l'antiquité. L'utilisation de ces colorants naturels s'est poursuivie jusqu'à la première moitié du XIXe siècle. Ils ont ensuite été progressivement remplacés par des colorants synthétiques, adaptés à de nombreux usages spécifiques [3].

On sait que la couleur provient de l'interaction entre le rayonnement spectral visible et la matière, et de la complémentarité du rayonnement absorbé. Ceci se traduit par la transition des orbitales moléculaires de l'état fondamental à l'état excité. De plus, les substances colorées contiennent des composés, appelés chromophores, qui contribuent significativement à l'intensité de la couleur. Parmi les exemples typiques, on trouve les liaisons $C=C$, $C=O$, $N=N$, $N=O$, $C=S$ et les cycles aromatiques, qui confèrent aux colorants une structure relativement complexe. Ces chromophores contiennent généralement des groupements auxochromes, tels qu' OH , NH_2 et des halogènes. Ils augmentent l'intensité d'absorption, et donc la couleur, en participant à l'extension des systèmes conjugués, sans pour autant absorber eux-mêmes la lumière dans la gamme de longueurs d'onde du substrat [9].

I.3.3\ Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs critères :

- La couleur.
- Usage prévu.
- La composition chimique.
- Et la méthode d'application.

La méthode de classification la plus courante repose sur la structure chimique et la méthode d'utilisation ou d'application.

I.3.3.1\ Classification chimique

Cette méthode regroupe les colorants selon certaines caractéristiques structurales chimiques communes. Selon cette classification, les colorants textiles peuvent être classés selon leurs chromophores ou auxochromes. Le tableau I.2, répertorie les principaux chromophores et auxochromes [18 ; 56].

Tableau I. 2: principaux groupements chromophores et autochromes, classes par intensité croissante [18 ; 56].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (.N=N.)	Amine tertiaire (.NR ₂)
Azomethine (.CH=N.)	Amine secondaire (.NHR)
Azoxy (.N=N=O)	Amine primaire (.NH ₂)
Nitro(.NO ₂ ou =NO.OH)	Hydroxyl (.OH)
Nitroso (.N=O ou -N.OH)	Metoxy (.OCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Iode (.I)
Thio (>C=S)	Brome (.Br)
Ethényl (.C=C.)	Chlore (.Cl)

I.3.3.2\ Classification selon la méthode d'application ou tinctoriale

Cette classification permet d'identifier les principaux domaines d'utilisation des colorants. Elle repose essentiellement sur leur comportement dans le bain de teinture, notamment leur solubilité et leur affinité vis-à-vis des différentes fibres textiles [18]:

- **Colorants de cuve** : ces colorants sont insolubles dans l'eau et doivent être réduits avant d'être appliqués sur les fibres. Le processus de teinture est complété par une réoxydation in situ du colorant dans son état initialement insoluble.
- **Colorants directs** : ces colorants peuvent former des substances chargées positivement ou négativement, qui sont attirées par les fibres par interactions électrostatiques.
- **Colorants à changement de couleur** : ces colorants contiennent généralement des ligands fonctionnels qui réagissent fortement avec les sels d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer, formant ainsi divers complexes colorés avec les textiles.
- **Colorants réactifs** : ces colorants contiennent des chromophores principalement dérivés de composés azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines [82].
- **Colorants azoïques** : ces colorants sont insolubles dans l'eau et sont également connus sous le nom de colorants naphthaliques [70].
- **Colorants dispersés** : aussi appelés colorants solubles.
- **Colorants acides ou anioniques** : ces colorants sont très solubles dans l'eau grâce à la présence de groupes acides sulfonique ou acide carboxylique. L'affinité du colorant pour la fibre provient de la liaison ionique entre la partie acide sulfonique du colorant et le groupe amine de la fibre textile [71] [22].
- **Colorants basiques ou cationiques** : Les colorants basiques sont constitués d'ions chargés positivement et se distinguent par l'intensité de leurs couleurs. Solubles dans l'eau, ils présentent une bonne affinité pour les fibres protéiques telles que la laine et la soie, et peuvent également être appliqués sur le coton [61].

I.4\ Généralités sur vert de malachite

Le vert de malachite (également appelé vert aniline ouvert diamant B) est une substance chimique principalement connue pour ses propriétés colorantes bleu-vert. Il est vendu sous forme solide en flacons de verre de 25 grammes et sa masse molaire est de 927,02g/mol [42 ; 59].

La malachite est un composé utilisé comme colorant pour des matériaux tels que la soie, le cuir, la laine, le jute, le coton et le papier. Elle est également employée comme colorant alimentaire, additif, désinfectant médical et insectifuge. Cependant, son utilisation comme agent antibactérien en aquaculture est controversée en raison des risques qu'elle présente pour les consommateurs de poissons transformés [15].

I.4.2\Toxicité de vert malachite

Le vert de malachite (MG) est un colorant synthétique appartenant aux triphénylméthanes qui a été autrefois employé comme agent parasitaire en aquaculture, mais qui comporte des risques toxiques notables pour la santé humaine, animale et l'environnement [57]. Pour l'homme, ce composé est considéré comme suspect d'être cancérigène et génotoxique ; il est démontré qu'il provoque des dommages à l'ADN et est lié à des effets carcinogènes possibles, ce qui pousse de nombreux pays à proscrire son utilisation chez les animaux destinés à la consommation alimentaire et à ne déterminer aucune dose journalière acceptable sécuritaire en raison de ces incertitudes en matière de toxicologie [73].

Chez les animaux aquatiques le vert de malachite s'accumule dans les tissus (foie, muscles, reins) suite à l'exposition et entraîne divers effets histopathologiques, des modifications biochimiques sanguines, des perturbations du développement, et il est toxique pour de nombreuses espèces non visées, diminuant leur croissance, leur reproduction et leur survie [78].

D'un point de vue environnemental, ce colorant est durable et non dégradable, pénétrant dans les milieux aquatiques par le biais de rejets industriels ou agricoles, diminuant la lumière disponible dans l'eau, et se révèle nocif pour la faune aquatique, les microorganismes du sol et certains invertébrés, perturbant ainsi les chaînes alimentaires et la productivité primaire des écosystèmes [85].

I.5\ Généralités sur l'alginate

I.5.1\ Historique d'alginate

C'est le chimiste Britannique E.C. Stanford qui a mené les premières expérimentations d'extraction des alginates à partir d'algues brunes, à la fin du dix-neuvième siècle. En 1883, il a découvert une substance dotée de nombreuses propriétés intéressantes, qu'il a nommée «algine». Selon son brevet, l'alginate peut être produit en plongeant les algues dans l'eau ou

un acide diluée, puis extrait grâce au carbonate de sodium et précipitée en utilisant une solution acide [58]. Plus tard, en 1886, il la caractérise comme étant acide et lui attribue le nom d'acide alginique. Il a élaboré plusieurs applications industrielles, en particulier dans le secteur de l'alimentation, pour épaissir et gélifier des solutions telles que les soupes, les gelées, etc. ce n'est qu'à partir des années 1930 que Nelson proposa la première structure de l'acide alginique [35].

Ensuite, dans les années 1930, la fabrication industrielle des alginates a connu une expansion aux Etats-Unis. Le développement et l'application des alginates dans divers secteurs ont été grandement stimulés par la seconde Guerre mondiale : la technologie biomédicale, la biotechnologie, la chimie industrielle, la cosmétique et la pharmacie, l'industrie alimentaire ainsi que le traitement des eaux.

Actuellement, l'alginate est reconnu comme l'un des polymères les plus diversifiés pour son utilisation industrielle [72]. Ce polysaccharide est employé dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique en raison de ses diverses propriétés attrayantes : épaississement, stabilisation, gélification.

I.5.2\ Définition d'alginate

L'alginate de sodium est un hydrocolloïde naturel provenant des algues brunes [19]. C'est un polysaccharide anionique constitué de β -D-mannuroniques (M) et α -L-mannuroniques (G). Ce polymère est largement utilisé grâce à sa capacité à former des gels en présence d'ions calcium (Ca^{2+}) [64].

En raison de ses propriétés, l'alginate de sodium est utilisé comme agent épaississant, gélifiant et stabilisant dans l'industrie alimentaire [64]. Il est aussi couramment employé dans le secteur environnemental, spécialement pour le traitement des eaux, où il permet d'éliminer les colorants et les métaux lourds par adsorption [80]. Sa capacité à se décomposer, son absence de toxicité et sa simplicité d'utilisation en font un matériau à la fois écologique et performant. Il est également employé en biomédecine pour l'encapsulation et la libération régulée de substances [41].

I.5.3\ Propriétés d'alginate

Tableau I. 3: les propriétés d'alginate [19 ; 41].

Propriétés	
Nature chimique	Polysaccharide naturel extrait des algues brunes
Solubilités	Soluble dans l'eau
gélification	Forme des gels en présence d'ions Ca^{2+}
Pouvoir épaississant	Augmente la viscosité des solutions aqueuses
biocompatibilité	Compatible avec les systèmes biologiques
Biodégradabilité	Se dégrade naturellement dans l'environnement
Non toxicité	Sans danger pour l'homme et l'environnement.

I.5.4\ Structure et organisation des blocs de l'alginate

L'alginate est un polysaccharide anionique naturel appartenant à la famille des copolymères linéaires non ramifiés. Il est principalement extrait des algues brunes (Phaeophyceae) telles que *Laminaria*, *Macrocystis* et *Ascophyllum*, mais peut également être produit par certaines bactéries comme *Azotobacter* et *Pseudomonas* [1]. Sa structure chimique est constituée de deux unités monomériques : l'acide β .D.mannuronique (M) et l'acide α .L.guluronique (G), reliées entre elles par des liaisons glycosidiques β .(1→4). [50, 10]

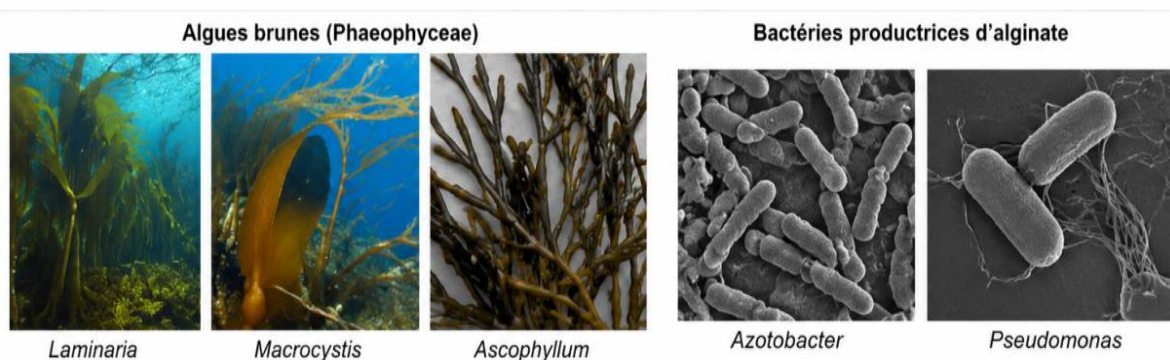
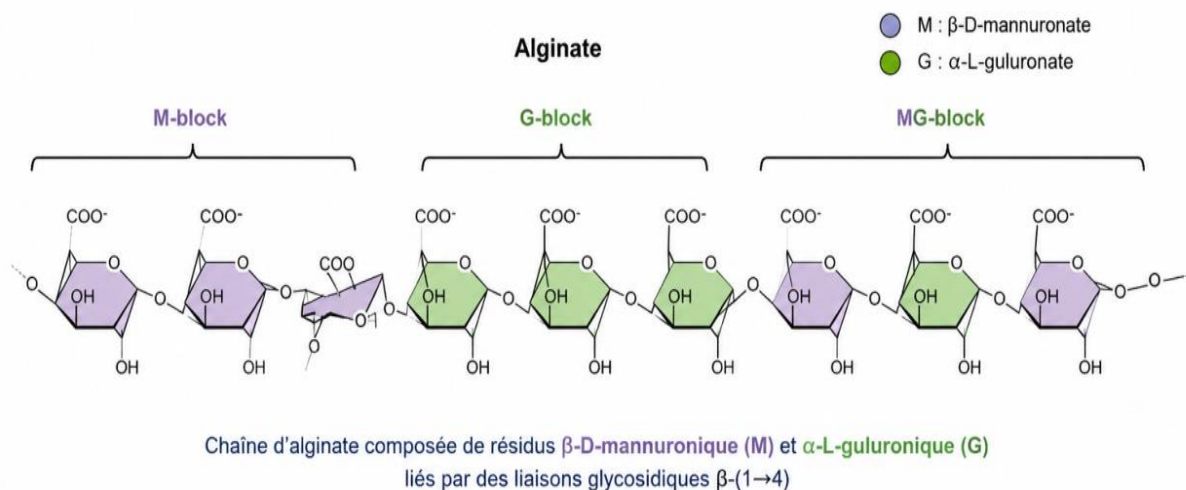


Figure I.2 : Structure chimique de l'alginate et principales sources naturelles et bactériennes productrices d'alginate [43].

Les monomères M et G sont répartis le long de la chaîne polymérique sous différentes organisations structurales appelées blocs :

- **Blocs MM** : séquences riches en unités mannuroniques ;
- **Blocs GG** : séquences composées uniquement d'unités gluconiques ;
- **Blocs MG ou GM** : alternance des deux monomères M et G [43].

La distribution, la longueur et la proportion de ces blocs influencent fortement les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de l'alginate, les blocs GG confèrent à l'alginate une structure plus rigide et favorisent la formation de gels stables et résistants en présence d'ions

divalents, notamment les ions calcium (Ca^{2+}), selon le modèle « egg.box ». Ces blocs sont responsables de la forte capacité de gélification de l'alginate. Les blocs MM apportent davantage de flexibilité, d'élasticité et une meilleure hydratation des chaînes polymériques. Les alginates riches en blocs M forment généralement des gels plus souples et plus flexibles. Les blocs MG présentent des propriétés intermédiaires et influencent principalement la viscosité ainsi que le comportement rhéologique du polymère... [75 ; 29]

I.5.6\ Différents types d'alginate

L'alginate est extrait directement des algues brunes. Sa composition dépend fortement de plusieurs facteurs tels que l'espèce d'algue, l'origine géographique, les conditions climatiques, la saison de récolte et les méthodes d'extraction. Cette variabilité entraîne des différences importantes dans les proportions des blocs MM, GG et MG ainsi que dans les propriétés physico-chimiques de l'alginate.

Certaines espèces comme *Sargassum* ou *Turbinaria* produisent des alginates plus riches en blocs M, tandis que d'autres espèces présentent une teneur plus élevée en blocs G. [44, 10]

L'alginate commercial est obtenu après extraction, purification et traitement industriel de l'alginate naturel. Les procédés industriels permettent d'obtenir des produits plus homogènes, avec une meilleure pureté et des caractéristiques physico-chimiques mieux contrôlées, notamment le rapport M/G, la viscosité et la masse moléculaire.

Grâce à cette homogénéité, l'alginate commercial est largement utilisé dans les domaines industriels, biomédicaux et environnementaux ainsi que dans les études scientifiques nécessitant une bonne reproductibilité expérimentale [60, 10].

I.6\ Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les généralités sur l'adsorption et les colorants, en mettant en évidence leur rôle dans la pollution des eaux. L'adsorption a été décrite comme une méthode efficace et économique pour l'élimination des polluants organiques. Les différents mécanismes, types et facteurs influençant ce phénomène ont également été abordés. Par ailleurs, les colorants ont été étudiés en termes de définition, classification et impacts environnementaux, avec un intérêt particulier pour le vert de malachite en raison de sa toxicité. L'alginate de sodium ainsi que les différents blocs ont été présentés comme des adsorbants prometteurs grâce à leurs propriétés écologiques et leurs capacités d'élimination. Ainsi, ces éléments théoriques constituent une base essentielle pour la compréhension de cette étude. Dans cette continuité, le chapitre suivant sera consacré à la description des matériels et des méthodes expérimentales utilisés.

Chapitre II

Matériels, méthodes et protocoles expérimentaux

II.1\ Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des matériaux, réactifs et méthodes expérimentales utilisés dans le cadre de cette étude consacrée à l'élimination d'un colorant organique par adsorption. L'objectif principal est d'évaluer la capacité de l'alginate et ses différents blocs issus de l'hydrolyse partielle, à fixer le colorant en solution aqueuse. Les différentes étapes expérimentales incluent la préparation des solutions, la réalisation des essais d'adsorption ainsi que l'étude des paramètres influençant le processus d'adsorption.

II.2\ Matériels

II.2.1\ Matériel végétal

Dans cette étude, deux types d'alginate ont été utilisés comme matériaux adsorbants :

- un alginate de sodium commercial ;
- un alginate extrait de l'algue brune *Stypocaulon scoparium*, récoltée sur la côte de Béjaïa, selon la méthode décrite par (Boucelkha et al [10]).

Afin d'approfondir l'étude du mécanisme d'adsorption, une hydrolyse partielle de l'alginate a également été réalisée dans le but d'isoler et de tester les différents blocs structuraux constituant le polymère, notamment les blocs mannuroniques (M), guluroniques (G) ainsi que les blocs mixtes (MG). Cette approche permet d'évaluer l'influence de la structure chimique des blocs d'alginate sur la capacité d'adsorption du colorant étudié.

II.2.2\ Appareils**Tableau II. 1:** liste des appareils utilisés.

Appareillage		Marque
Balance de précision		KERN
Centrifugeuse		HETTICH
Agitateur magnétique		VELP
Chauffe-ballon		WiseTherm
pH mètre		Hanna Instruments, modèle HI 2211
Spectrophotomètre UV-Visible		SHIMADZU
Etuve		MEMMERT
Spectrophotomètre FT.IR		Thermo Scientific

II.2.3\ Réactifs

- Vert de malachite (1 g)
- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 0,1 M)
- Solutions d'acide chlorhydrique (HCl, 0,1 M et 1 M, 0,3M, 3M)
- Éthanol

II.3\ Méthodes

II.3.1\ Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformées de Fourier (FTIR)

Principe

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse utilisée pour mettre en évidence les différents groupements fonctionnels présents au sein d'un matériau [53].

Mode opératoire

Le mode opératoire de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) consiste à préparer l'échantillon conformément aux exigences de l'analyse, puis à mettre en marche l'appareil et à ajuster les paramètres de mesure, notamment la résolution spectrale et le nombre de balayages. Après l'introduction de l'échantillon dans la cellule d'analyse, le spectre infrarouge est enregistré en mesurant l'absorbance à différentes longueurs d'onde. Les résultats obtenus sont ensuite traités afin de générer un spectre infrarouge exploitable. Celui-ci est interprété par l'identification des bandes d'absorption caractéristiques, puis comparé à des spectres de référence afin de déterminer la composition ou les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Enfin, les résultats sont présentés en précisant les conditions expérimentales ainsi que les conclusions tirées de l'analyse [37].

II.3.2\ Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Visible)

Principe

La spectrophotométrie est une technique d'analyse quantitative basée sur la mesure de l'absorbance d'une espèce chimique dissoute dans une solution [53].

Mode Opératoire

Cette technique est fondée sur la loi de Beer-Lambert. Avant la réalisation des essais, la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}) du colorant étudié est déterminée par un balayage spectral compris entre 350 et 900 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU. Des courbes d'étalonnage sont ensuite établies à cette longueur d'onde

en utilisant des solutions de concentrations connues. Les concentrations résiduelles des colorants après les traitements étudiés sont finalement calculées à partir de ces courbes d'étalonnage.

II.4\ Préparation de la solution aqueuse du colorant « Vert Malachite »

Une solution mère de vert de malachite de concentration 1000 mg/L a été préparée selon le protocole décrit. [52] par dissolution du colorant dans de l'eau distillée. À partir de cette solution mère, une solution diluée de concentration 100 mg/L a été obtenue par dilution avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée. La solution obtenue a ensuite été homogénéisée par agitation avant son utilisation dans les essais d'adsorption.

II.5\ Etude des paramètres d'adsorption

II.5.1\ La courbe d'étalonnage

À partir de la solution mère de vert de malachite, plusieurs solutions étalons ont été préparées par dilution afin d'obtenir des concentrations variant de 5 à 200 mg/L. Les absorbances correspondantes ont ensuite été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible réglé à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant ($\lambda_{\text{max}} = 616,2 \text{ nm}$). Les résultats obtenus ont permis d'établir une courbe d'étalonnage en portant l'absorbance en fonction de la concentration des solutions étalons [76].

II.5.2\ Effet de masse de l'adsorbant « l'alginate »

La solution de vert de malachite à 100 mg/l a été préparée et utilisée pour l'ensemble des essais. Différentes masses d'alginate (**0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 et 0,05 g**) ont été pesées avec précision, puis introduites séparément dans des béchers contenant **100 ml** de solution de colorant.

Les mélanges ont été soumis à une agitation constante afin d'assurer un contact optimal entre l'adsorbant et le soluté, puis maintenus jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Les phases solides ont ensuite été séparées par centrifugation (4000tours/min pendant 30min), et

l'absorbance du surnageant a été mesurée à la longueur d'onde maximale d'absorption du vert de malachite ($\lambda_{\text{max}} \approx 616,2 \text{ nm}$) à l'aide d'un spectrophotomètre.

À partir des résultats obtenus, la capacité d'adsorption ainsi que le pourcentage d'élimination ont été calculés pour chaque masse d'alginate, permettant ainsi de tracer les courbes du pourcentage d'élimination en fonction de la concentration initiale en vert de malachite. [67]

$$\text{Pourcentage d'élimination} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

- C_0 : concentration initiale du vert de malachite dans la solution (mg/L).
- C_t : concentration finale du vert de malachite après adsorption à l'équilibre (mg/L).

II.5.3\ Effet du temps de contact

La masse d'alginate a été maintenue constante, correspondant à la valeur optimale déterminée précédemment ($m = 0,04 \text{ g}$). Cette quantité d'adsorbant a été introduite dans plusieurs béchers contenant chacun **100 ml** de la solution de colorant, puis les mélanges ont été soumis à une agitation continue afin de favoriser le contact entre l'adsorbant et le soluté. À des intervalles de temps définis (**15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 minutes**), des échantillons ont été prélevés. Après séparation des phases par centrifugation, l'absorbance du surnageant a été mesurée à **616,2 nm** avec un spectrophotomètre. [83]

II.5.4\ Effet du pH de la solution

Le pH initial de la solution de vert de malachite a été mesuré à **4,30**. La concentration est de **100 mg/l**. La masse d'alginate a été fixée à la valeur optimale ($m = 0,04 \text{ g}$) et le temps de contact maintenu au temps d'équilibre déterminé ($t = 3 \text{ h}$). Le pH du milieu a été ajusté à différentes valeurs (**2, 4, 6, 8, 10 et 12**).

Pour chaque valeur de pH, la masse d'alginate a été introduite dans un bécher contenant 100 ml de la solution de colorant préalablement ajustée au pH souhaité puis le mélange a été soumis à une agitation constante pendant la durée définie. À l'issue de ce temps, les phases ont été séparées par centrifugation et l'absorbance du surnageant a été mesurée à **616,2 nm** à l'aide d'un spectrophotomètre.

Les concentrations finales ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage, permettant le calcul du pourcentage d'élimination pour chaque pH [83].

II.5.5\ Effet de l'agitation

Afin d'évaluer l'effet de la vitesse d'agitation les paramètres précédemment optimisés (masse d'alginate, pH et temps de contact) ont été maintenus constants.

La quantité d'alginate a été introduite dans des béchers contenant chacun **100 ml** de solution de colorant, puis les systèmes ont été soumis à différentes vitesses d'agitation (**100, 200, 500, 800 et 1000 tr/min**) afin d'évaluer l'effet de ce paramètre. À l'issue du temps de contact, les phases solides ont été séparées par centrifugation et l'absorbance du surnageant a été mesurée à **616,2 nm** à l'aide d'un spectrophotomètre.

Les concentrations finales ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage, ce qui a permis de calculer le pourcentage d'élimination pour chaque vitesse d'agitation [84].

II.5.6\ Effet de la température

Les conditions opératoires optimisées précédemment (masse d'alginate, pH, temps de contact et vitesse d'agitation) ont été maintenues constantes. Une quantité déterminée d'alginate a été ajoutée à 100 ml de solution de colorant dont le pH a été ajusté à la valeur optimale précédemment déterminée. Les mélanges ont ensuite été placés dans un bain thermostaté soumis à différentes températures (20, 25, 35, 45 et 55 °C), tout en assurant une agitation continue. À la fin du temps de contact fixé, les suspensions ont été centrifugées afin de séparer la phase solide du surnageant. L'absorbance du filtrat a été mesurée à 616,2 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

Les concentrations finales ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage, puis le pourcentage d'élimination a été calculé pour chaque température [68].

II.5.7\ Hydrolyse partielle de l'alginate

L'hydrolyse partielle de l'alginate a été réalisée afin de le fractionner en ses principaux blocs structuraux, à savoir les blocs MG (hétéropolymères), les blocs M (homopolymères d'acide mannuronique) et les blocs G (homopolymères d'acide guluronique) [44 ; 10]. La figure II.1 illustre les différentes étapes de préparation et de séparation de ces fractions.

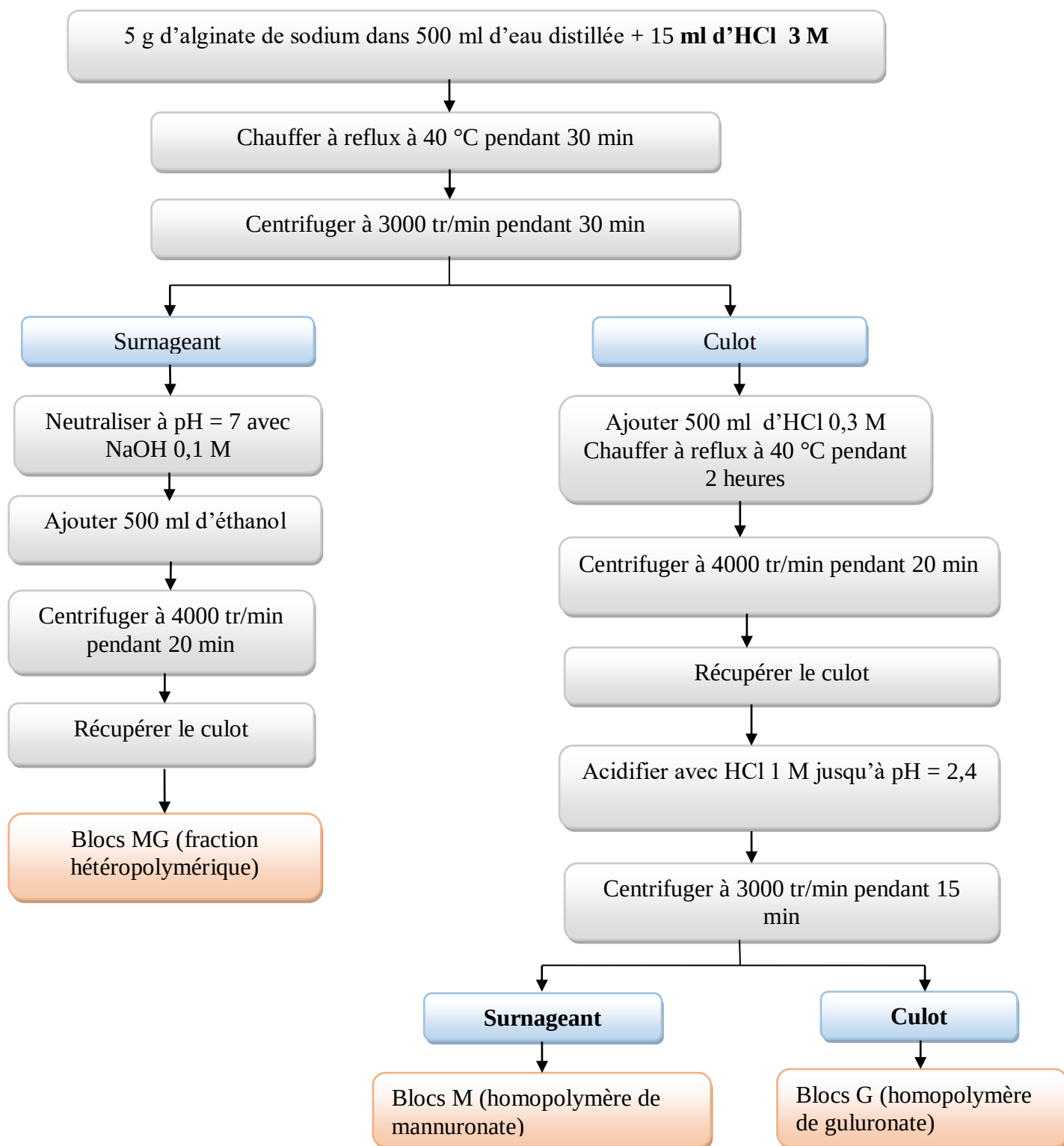


Figure II.1 : Protocole de l'hydrolyse partielle de l'alginate [10].

II.6 \ Adsorption des différents blocs d'alginate

Les conditions opératoires optimisées précédemment (masse d'alginate, pH, temps de contact, vitesse d'agitation et température) ont été maintenues constantes tout au long des essais. Une quantité déterminée des blocs d'alginate (ceux issus des S-scoparium et commercial) a été introduite dans 100 ml de solution de colorant.

À l'issue du temps de contact fixé, les suspensions ont été centrifugées afin de séparer la phase solide du surnageant. L'absorbance du surnageant a ensuite été mesurée à 616,2 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

II.7\ Conclusion

En articulant la caractérisation des matériaux et la rigueur des méthodes expérimentales, ce chapitre a posé les fondements nécessaires à la compréhension du mécanisme d'adsorption du vert de malachite sur l'alginate. L'examen systématique des variables opératoires notamment la masse d'adsorbant, le pH, la température et la cinétique a permis d'identifier les leviers d'optimisation du processus de décontamination. De plus, l'hydrolyse partielle de l'alginate a permis d'isoler ses différentes fractions (M, G et MG) afin d'analyser leur rôle dans la fixation du colorant. Les résultats de ces expériences seront présentés et analysés dans le chapitre suivant.

Chapitre III

résultats et

discussion

III.1\ Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption du vert de malachite sur l'alginate ainsi que sur ses différents blocs structuraux. Une analyse spectrophotométrique a d'abord été effectuée pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) et établir la courbe d'étalonnage utilisée pour la quantification du colorant. Ensuite, l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux, notamment la masse de l'adsorbant, la durée de contact, le pH, la vitesse d'agitation et la température, a été examiné. Cette étude vise à mieux appréhender le comportement adsorptif du matériau et à définir les conditions les plus favorables à l'élimination du colorant.

III.2\ Caractérisation de l'alginate de sodium isolé de *S. scoparium* et commercial par FT.IR

Les spectres FT.IR de l'alginate de sodium isolé de *S. scoparium* et commercial sont présentés dans les Figures III.1 et III.2. Pour les deux spectres, une large bande à 3432 $[\text{cm}^{-1}]$ est assignée aux vibrations de OH.

Le signal faible à 2929 cm^{-1} est dû aux vibrations de CH, et la vibration asymétrique d'O.C.O est centrée à 1612 cm^{-1} . La bande à 1415 $[\text{cm}^{-1}]$ peut être due à la vibration de recourbement de C.OH avec une contribution du groupe O.C.O de carboxylate [54;77]. Les bandes faibles du 1322 $[\text{cm}^{-1}]$ au 1125 $[\text{cm}^{-1}]$ et 109 $[\text{cm}^{-1}]$ peuvent être assignées à la déformation de C.C.H et d'O.C.H et aux vibrations de CO des anneaux de pyranose, respectivement; la bande à 1029 $[\text{cm}^{-1}]$ peut être également due à la vibration de CO.

D'ailleurs, la région anomérique entre 950 et 750 $[\text{cm}^{-1}]$ est la plus controversée en hydrates de carbone [87]. Le spectre a montré une bande à 945 $[\text{cm}^{-1}]$ qui a été assignée à la vibration de CO des résidus d'acides uroniques. Plus de signaux à 900 et 815 $[\text{cm}^{-1}]$ ont été assignés au α L-guluronique et aux résidus acides mannuroniques, respectivement [54 ; 16 ; 10].

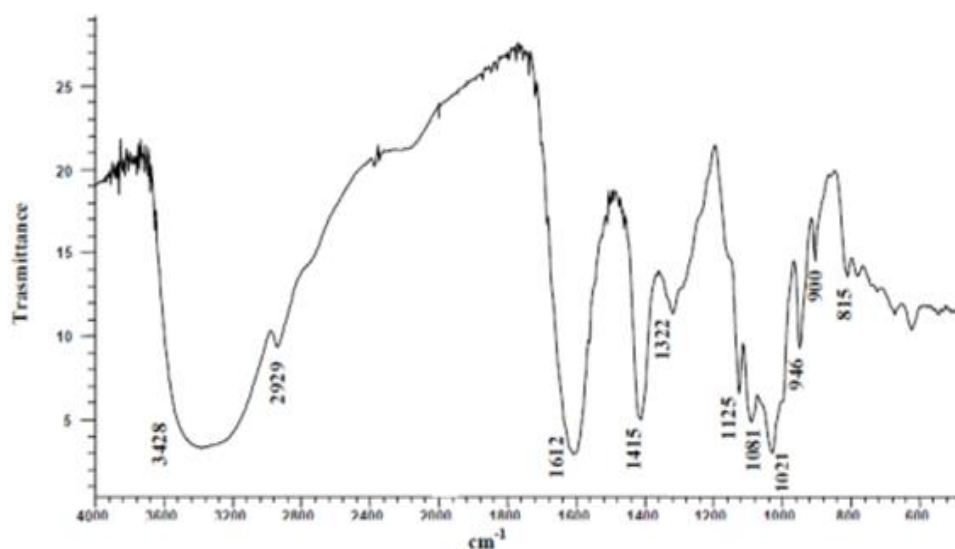


Figure III. 1: Spectres FT-IR du sodium alginate de l'algue brune *S.scoparium* [10].

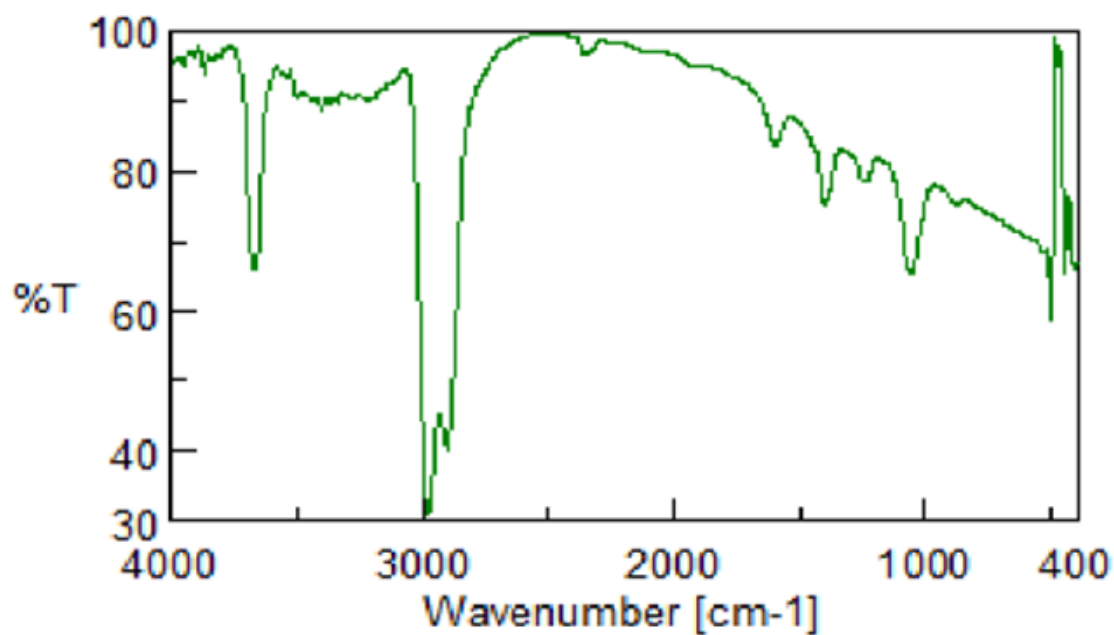


Figure III. 2: Spectre FT-IR de l'alginate de sodium commercial.

III.3 \ Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'étudier le phénomène d'adsorption, la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du vert de malachite a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Cette étape est essentielle pour garantir une mesure précise de l'absorbance.

Les résultats obtenus montrent que $\lambda_{\max}$ est égal à 616,2 nm. Cette valeur correspond à la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance du colorant est maximale.

Un léger décalage est observé avec les travaux d'El.Sheekh et al, avec $\lambda_{\max}$ est d'environ 615 nm [24 ; 79]. Cette différence peut être attribuée aux conditions expérimentales telles que le pH, la nature du solvant ou la concentration du colorant. Néanmoins, cette variation reste acceptable et n'affecte pas la validité des mesures.

III.4\ Courbe d'étalonnage

À partir des résultats obtenus, nous avons tracé la courbe d'étalonnage du colorant vert de malachite afin de déterminer le domaine de concentrations pour lequel la loi de Beer Lambert est vérifiée. L'étalonnage a été réalisé à partir de solutions de concentrations variées, préparées à partir d'une solution mère de 1 g/L. La courbe expérimentale représentée sur la figure (III.3) permet de confirmer la validité de la méthode de dosage choisie.

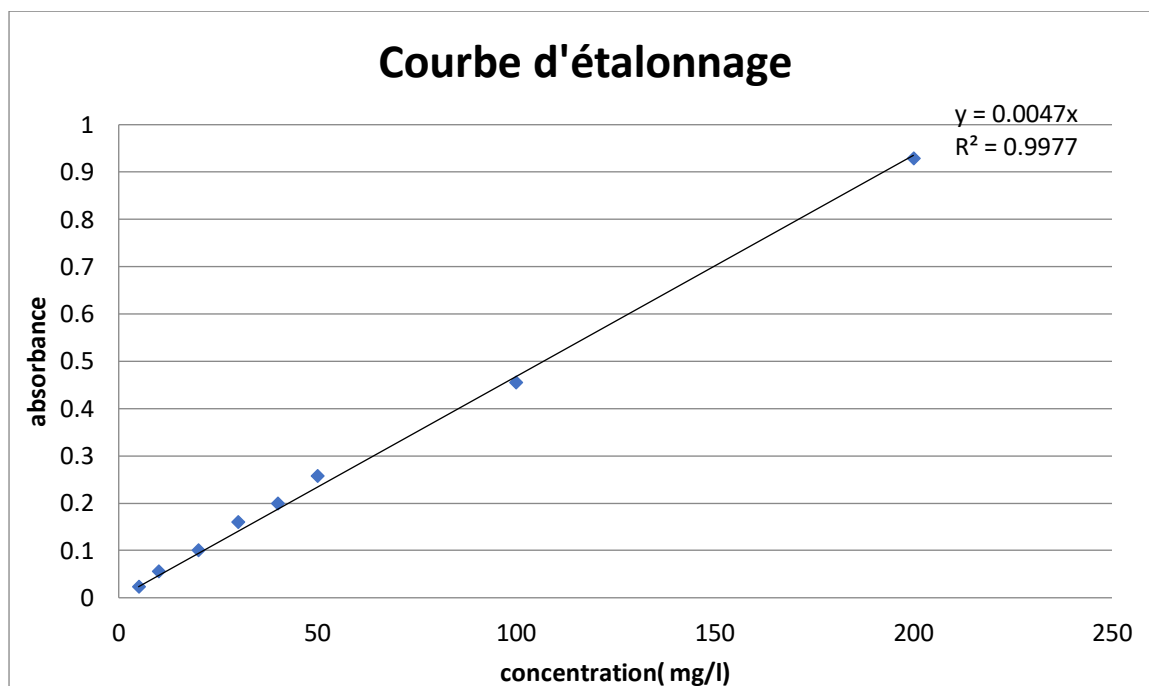


Figure III.3 : courbe d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage obtenue permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'une solution de colorant. Il suffit de mesurer son absorbance et de reporter la valeur sur le graphe $A=f(C)$, ce qui donne directement la concentration correspondante pour chaque colorant étudié.

III.5\ Conditions expérimentales optimales pour l'adsorption de colorant

III.5.1\ Masse d'alginate

L'adsorption du colorant sur l'alginate a été étudiée en faisant varier la quantité d'adsorbant introduite dans la solution du vert de malachite (100mg/l), tout en maintenant constant le volume de la solution. Les essais ont été réalisés en fixant le temps d'agitation. Les résultats sont présentés sur la Figure III.4.

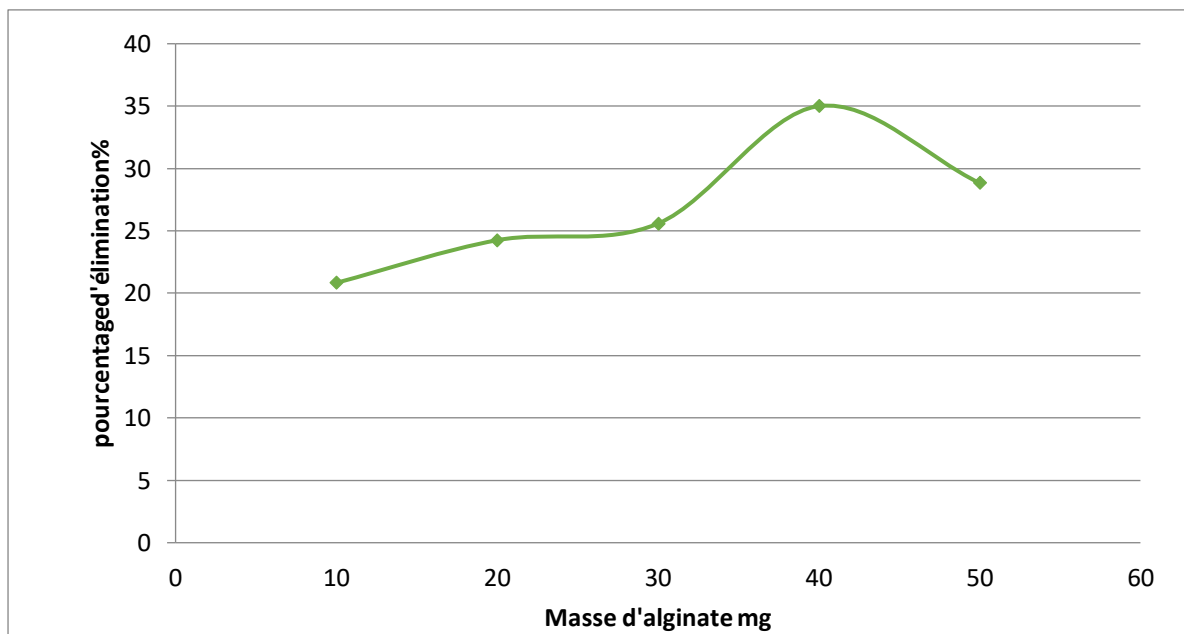


Figure III.4: pourcentage d'élimination de Colorant GM en fonction de la masse d'alginate

Les résultats montrent que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à atteindre un plateau à partir de 40 mg. Cette évolution s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour la fixation du colorant. Au-delà de cette valeur, la saturation des sites entraîne une stabilisation du rendement.

Ces observations sont en accord avec celles d'El.Sheekh et al qui ont également constaté une augmentation du rendement avec la masse de l'adsorbant jusqu'à un état d'équilibre [24 ; 45].

40 mg d'adsorbant (alginate) sont donc suffisants pour atteindre l'équilibre,

III.5.2\ Temps de contact d'équilibre

L'étude cinétique de l'adsorption du colorant MG sur l'alginate permet d'analyser l'influence du temps de contact sur son taux de rétention. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps bien définis. La figure (III.5) illustre l'effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du colorant MG. Ces expériences, réalisées à température ambiante, ont été conduites en maintenant constante la masse d'alginate.

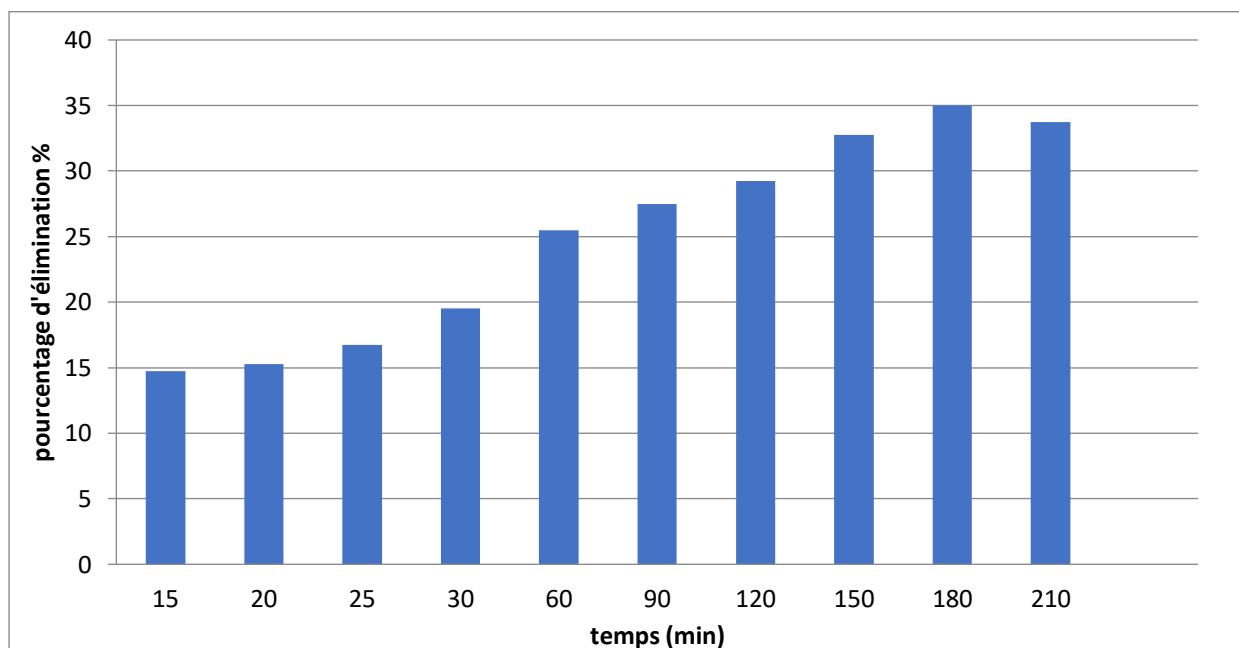


Figure III.5 : pourcentage d'élimination de Colorant GM en fonction de temps (min).

Les résultats montrent que l'adsorption du vert de malachite est rapide au début, puis ralentit progressivement jusqu'à atteindre un équilibre après 180 minutes. Cette cinétique est liée à la disponibilité initiale des sites actifs, suivie de leur saturation progressive [39].

Ce comportement est similaire à celui rapporté dans la littérature [24], où un temps d'équilibre comparable a été observé. Cela confirme que le processus d'adsorption suit une cinétique rapide initiale suivie d'un équilibre.

III.5.3\ effet de pH

L'influence du pH sur l'adsorption du vert de malachite a été évaluée en utilisant une solution de concentration initiale de 100 mg/L et une masse d'alginate de 40 mg. Les essais ont été réalisés dans une gamme de pH comprise entre 2 et 12, tout en conservant inchangés les autres paramètres expérimentaux. Les résultats présentés dans la figure (III.6) montrent une amélioration progressive du taux d'élimination lorsque le pH augmente. Cette évolution peut être attribuée à la présence accrue de charges négatives à la surface de l'alginate en milieu alcalin, ce qui renforce les interactions électrostatiques avec les molécules cationiques du vert de malachite.

Ces résultats sont cohérents avec ceux d'El.Sheekh et al. [24], qui ont également montré que l'adsorption est favorisée à pH élevé. Les légères différences observées peuvent être attribuées aux conditions expérimentales.

- Le pH de la solution de verre malachite à une concentration de 100 mg/l est de 4,30.

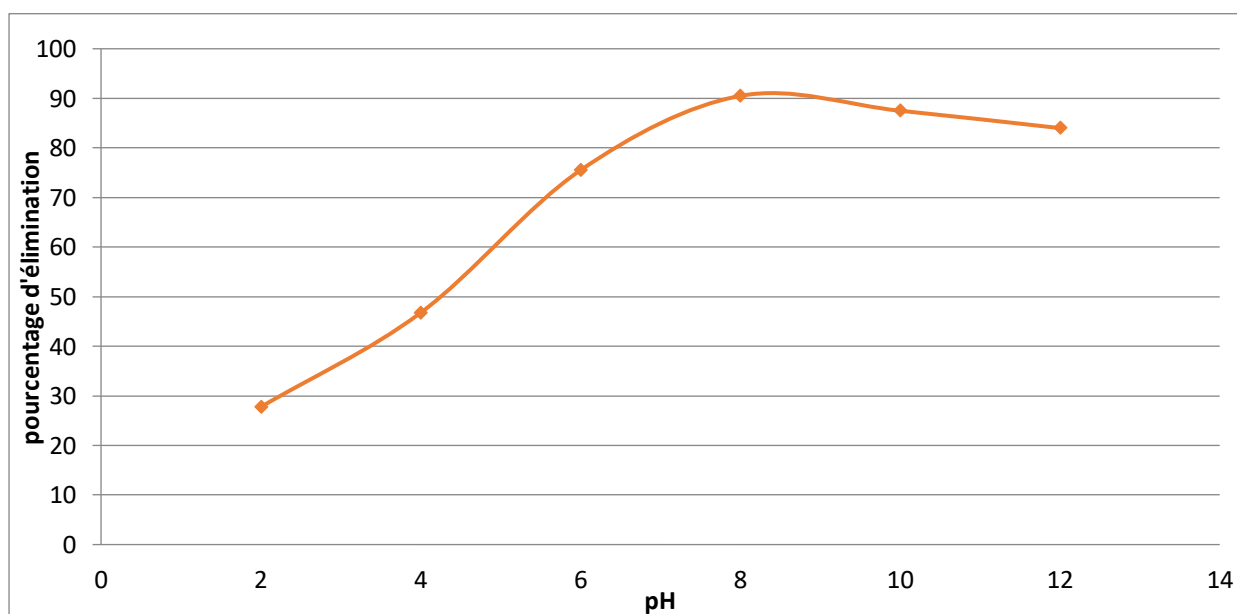


Figure III.6 : pourcentage d'élimination de Colorant GM en fonction de pH.

III.5.4\ Effet de l'agitation sur l'adsorption

Les résultats présentés dans la figure (III.7) montrent que l'agitation exerce une influence notable sur l'efficacité d'adsorption du colorant MG par l'alginate.

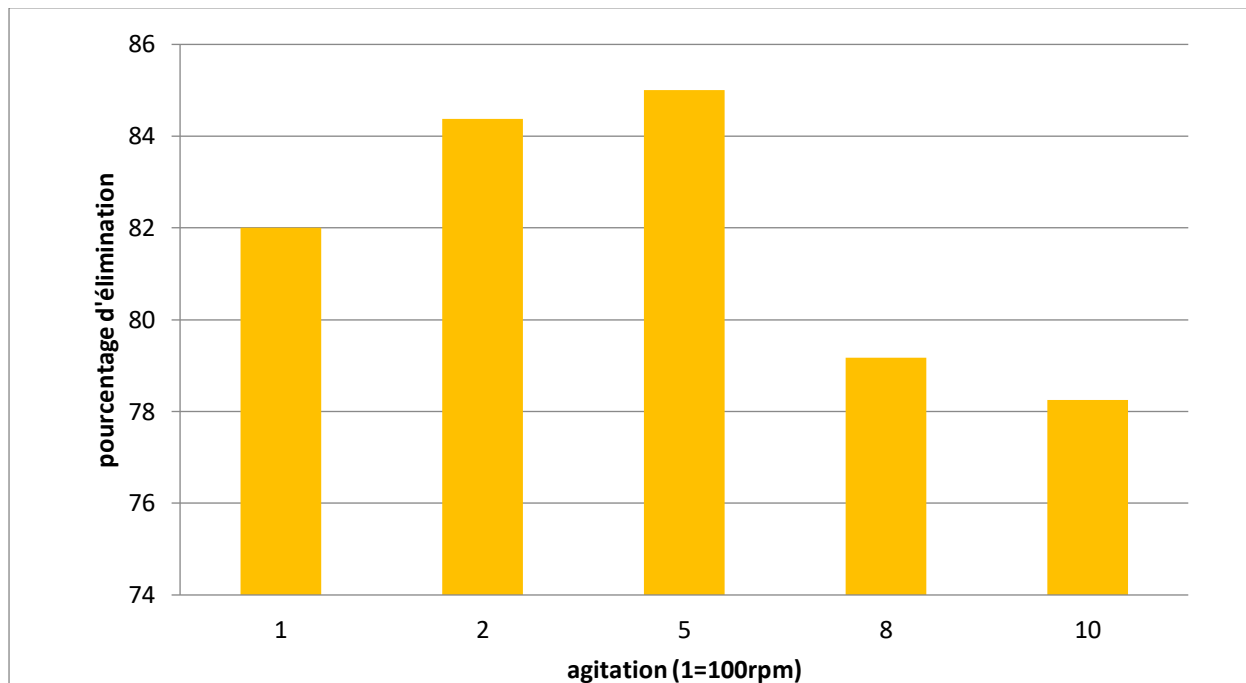


Figure III.7 : pourcentage d'élimination de Colorant GM en fonction d'agitation. 1 représente 100rpm

- À faible agitation, l'adsorption est correcte mais reste limitée.
- Lorsque l'intensité d'agitation augmente, on observe une amélioration du rendement d'adsorption, traduite par une diminution de la concentration résiduelle et une augmentation de la quantité fixée.
- Le maximum d'efficacité est atteint autour d'une agitation intermédiaire (5), où le rendement est le plus élevé et la quantité adsorbée maximale.
- Au-delà de ce niveau, une légère baisse est constatée, suggérant qu'une agitation trop forte peut perturber l'équilibre adsorption/désorption.

Ainsi, l'agitation optimale se situe dans une zone intermédiaire, permettant une meilleure homogénéisation de la solution et un contact efficace entre le colorant et l'adsorbant, sans

provoquer de désorption. Ces résultats concordent avec ceux rapportés dans la littérature, où une agitation modérée est recommandée pour optimiser l'adsorption [79].

III.5.5\ Effet de la température

La température constitue un facteur essentiel dans le processus d'adsorption, puisqu'elle influence directement les échanges d'énergie entre la phase liquide et la phase solide.

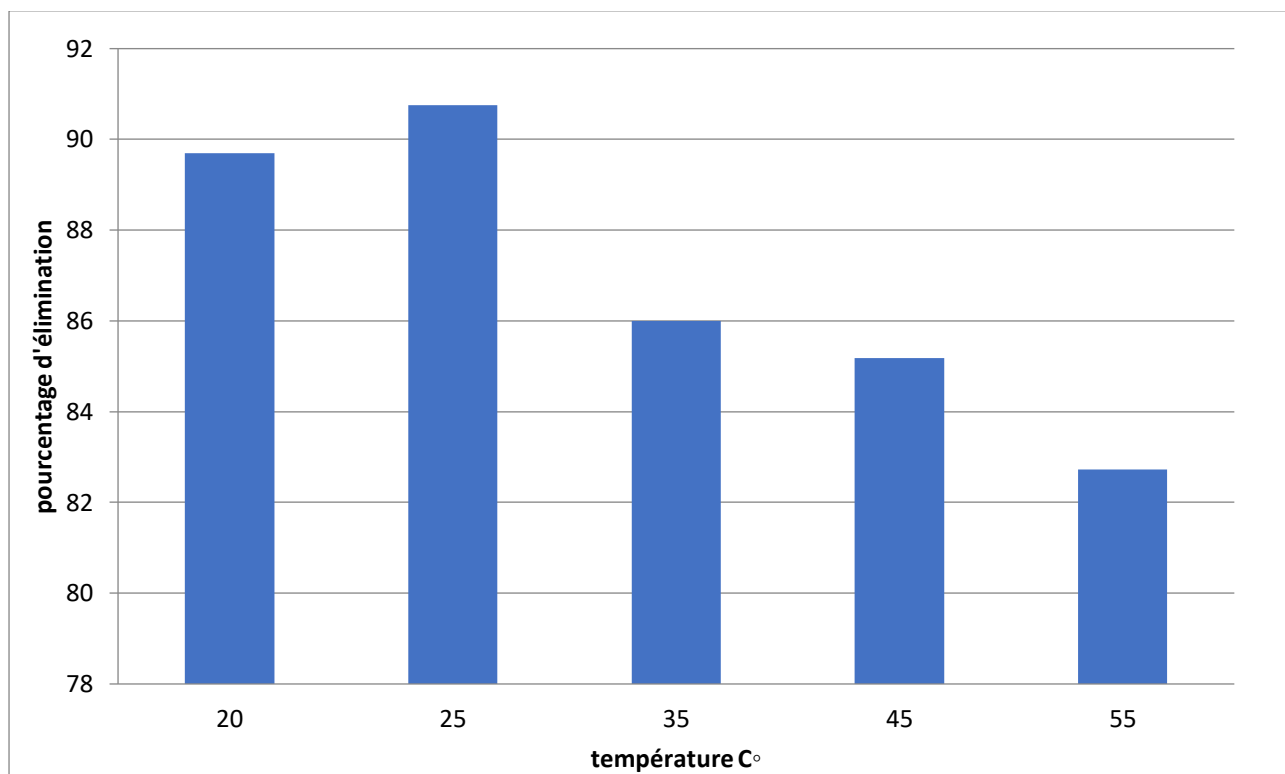


Figure III.8: pourcentage d'élimination de Colorant GM en fonction de la température C°.

Les essais réalisés à différentes températures (20 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C et 55 °C) montrent que le rendement d'adsorption du colorant MG augmente avec la température. Cette amélioration traduit une intensification de l'énergie cinétique des molécules de colorant, favorisant leur diffusion vers la surface de l'adsorbant. Le maximum d'efficacité est observé à 25 °C, où le rendement atteint environ 97 %. Au-delà, une légère diminution est notée, suggérant que des températures trop élevées peuvent perturber l'équilibre d'adsorption. Ce comportement indique que le processus d'adsorption est de nature exothermique. Ces observations sont en accord avec celles d'El.Sheekh et al [24 ; 51], qui ont également rapporté une diminution de l'adsorption à haute température.

III.6\ L'alginate naturel et commercial

Les résultats présentés dans la figure (III.9) montrent que l'efficacité d'adsorption varie selon la nature d'alginate utilisés.

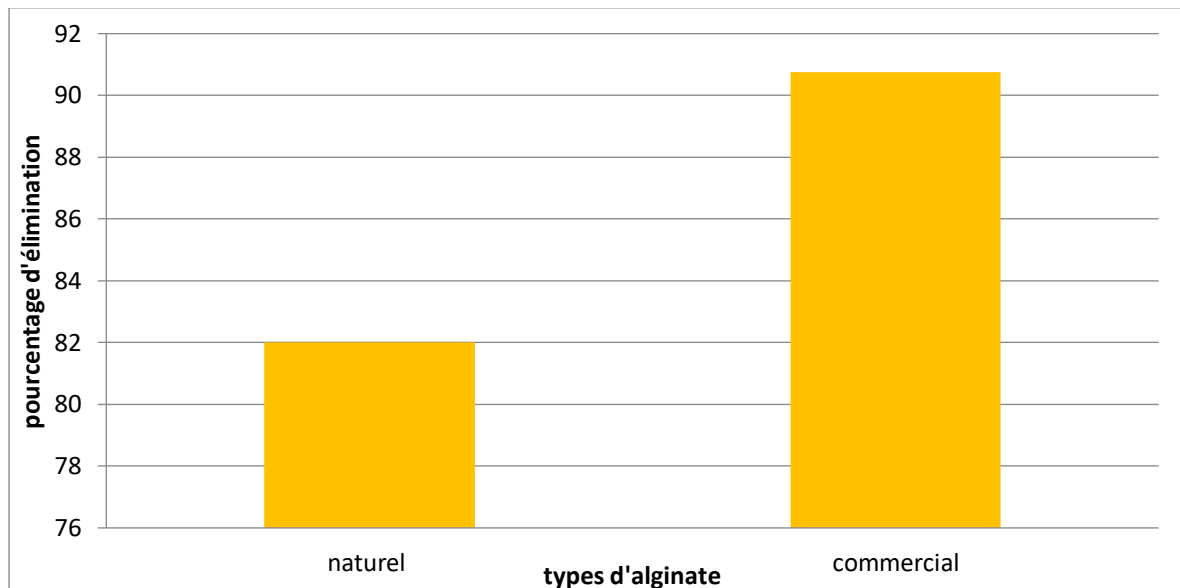


Figure III.9 : pourcentage d'élimination de Colorant GM en fonction des types d'alginate.

L'alginate commercial présente des performances globalement supérieures à celles des blocs, avec un taux d'élimination atteignant 90,75 %. Cette efficacité élevée peut s'expliquer par le processus de purification et de standardisation du matériau, qui améliore la disponibilité des sites actifs et favorise les interactions avec le colorant [4].

L'alginate commercial offre une surface plus homogène et plus réactive, ce qui permet une meilleure fixation des molécules de vert de malachite. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de l'utilisation de formes purifiées d'alginate pour optimiser les performances d'adsorption [46].

L'alginate naturel présente également une capacité d'adsorption importante, avec un taux d'élimination de 82 %. Bien que ces valeurs soient légèrement inférieures à celles de l'alginate commercial, elles restent significativement supérieures à celles des blocs étudiés.

Cette efficacité peut être attribuée à la présence naturelle de groupements fonctionnels capables d'interagir avec les molécules du colorant. Toutefois, la structure moins contrôlée de l'alginate naturel peut limiter légèrement son efficacité par rapport à sa forme commerciale.

Ces résultats confirment que l'alginate, même sous sa forme brute, constitue un matériau prometteur pour les applications d'adsorption et de dépollution des eaux.

III.7\ Effet des blocs d'alginate commercial sur l'adsorption

Les résultats présentés dans la figure (III.10) montrent que l'efficacité d'adsorption varie selon la nature des blocs d'alginate commercial utilisés.

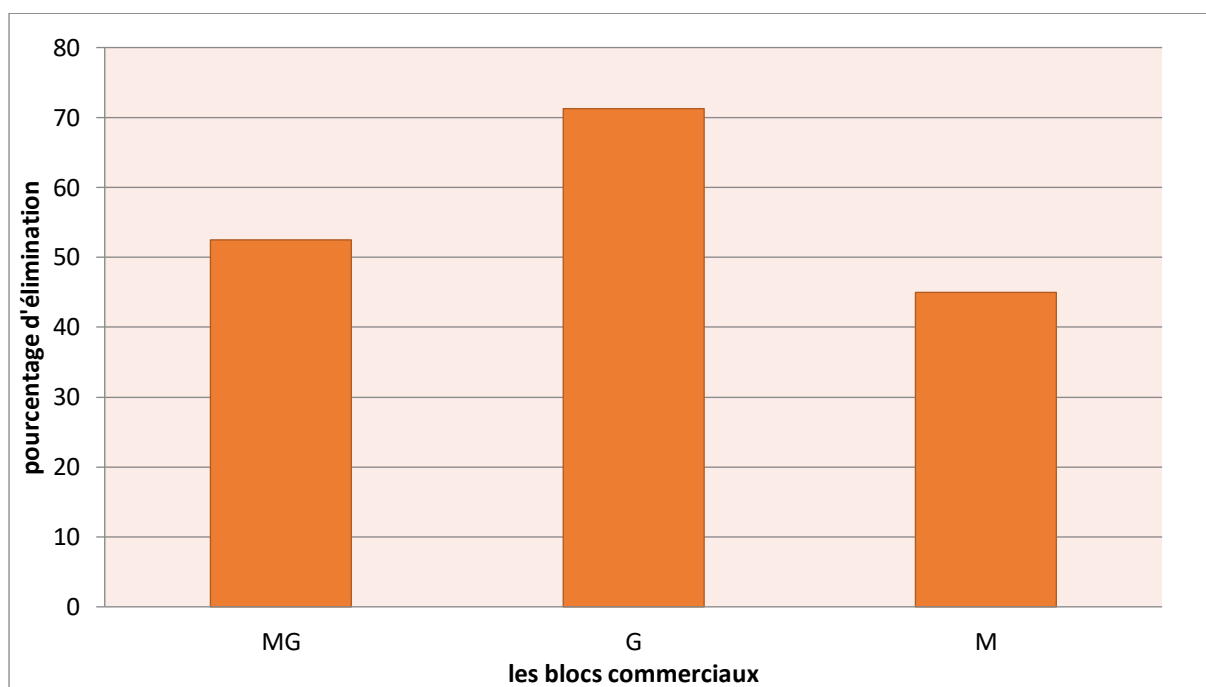


Figure III.10 : pourcentage d'élimination de Colorant GM en fonction des blocs commerciaux.

Les blocs d'alginate commerciaux présentent des performances d'adsorption différentes selon leur nature. Le bloc G se distingue nettement avec un taux d'élimination de 71,25 %, ce qui traduit une meilleure affinité avec le vert de malachite. Le bloc MG occupe une position intermédiaire avec 52,5 % d'élimination, tandis que le bloc M présente les performances les plus faibles avec seulement 45 % d'élimination.

Cette variation peut être expliquée par la différence de composition et de structure des blocs. En effet, la disponibilité des groupements fonctionnels actifs influence directement la fixation des molécules de colorant sur la surface de l'adsorbant. Ainsi, le bloc G semble offrir un nombre plus important de sites actifs accessibles, ce qui améliore son efficacité d'adsorption [4].

III.8\ Effet des blocs d'alginate de l'algue *Stypocaulonscoparium* sur l'adsorption

Les résultats présentés dans la figure (III.11) montrent que l'efficacité d'adsorption varie selon la nature des blocs d'alginate utilisés.

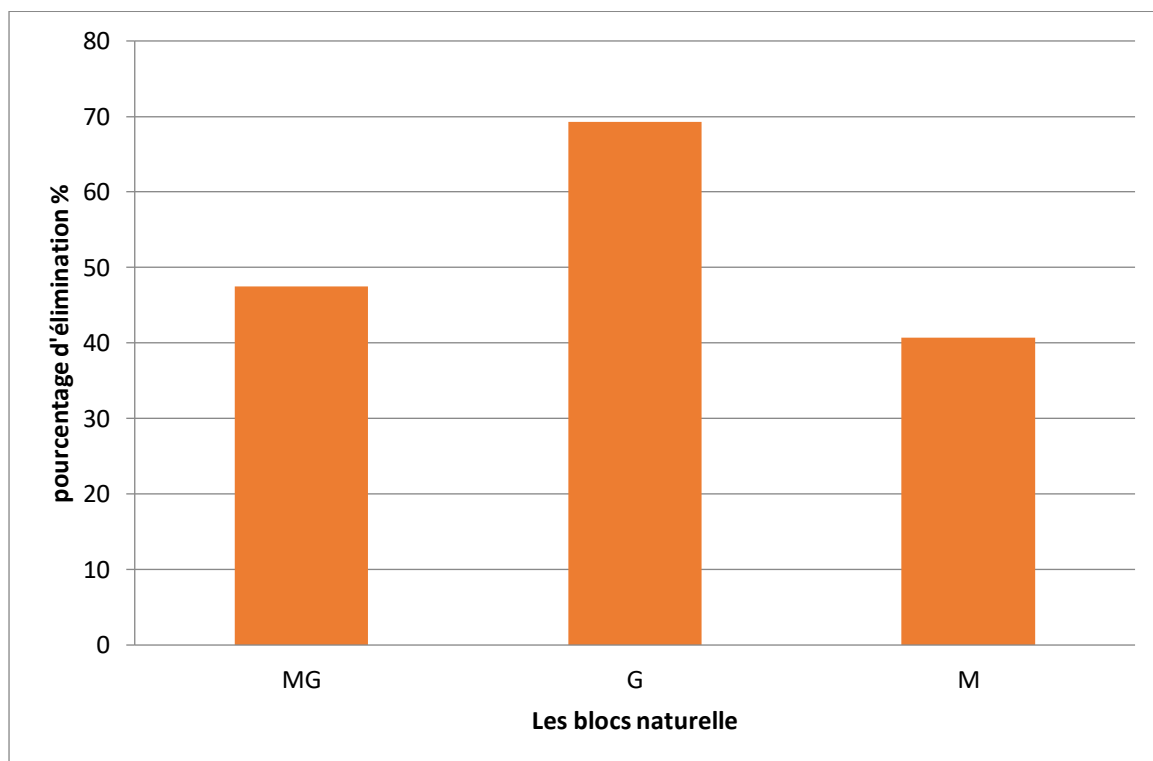


Figure III.11 : pourcentage d'élimination de Colorant GM en fonction des blocs d'alginate de *S.scoparium*.

Les résultats obtenus pour les blocs naturels montrent une tendance similaire à celle observée pour les blocs issus de l'alginate commercial. Le bloc G conserve sa supériorité avec un taux

d'élimination de 69,25 %. Le bloc MG présente des performances moyennes 47,5 %, tandis que le bloc M reste le moins efficace avec 40,75 % d'élimination.

Cette similarité de comportement confirme que la nature du bloc influence fortement le processus d'adsorption, indépendamment du fait qu'il soit commercial ou naturel. Cependant, les valeurs légèrement plus faibles observées pour les blocs naturels peuvent être attribuées à une structure moins homogène ou à la présence éventuelle d'impuretés, ce qui peut limiter l'accès aux sites actifs [66 ; 20].

III.9\ Etude cinétique

III.9.1\ Modèle de pseudo - première - ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre a été évalué par la représentation linéaire de **ln (qe – qt)** en fonction du temps. La droite obtenue est décrite par l'équation :

$$\mathbf{Ln\ (qe-qt) =Ln\ qe -K_1\times t\ [47].}$$

$$\mathbf{Ln\ (qe-qt)= -0,0054t +3,5717}$$

Avec un coefficient de corrélation **R² = 0,9776**, indiquant une très bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle (Figure III.12).

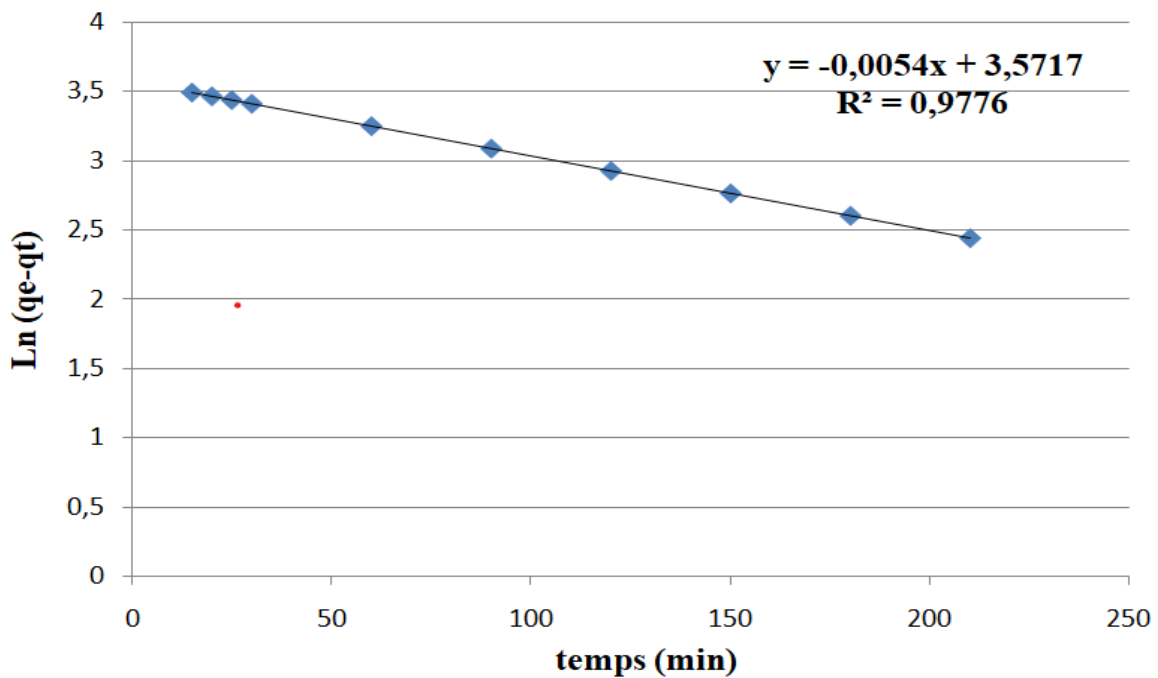


Figure III.12: modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption du vert de malachite

Ce résultat suggère que l'adsorption du vert de malachite suit globalement une cinétique de pseudo-premier ordre, où la vitesse d'adsorption dépend principalement du nombre de sites actifs encore disponibles à la surface de l'adsorbant.

III.9.2\ Modèle du pseudo - second - ordre

La cinétique d'adsorption a également été étudiée à l'aide du modèle du pseudo-deuxième ordre par la représentation linéaire de t/qt en fonction du temps. La droite obtenue est décrite par l'équation :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \quad [33]$$

$$\frac{t}{qt} = 0,0337 t + 0,2371$$

Avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9991$, indiquant un excellent ajustement des données expérimentales au modèle. Cette valeur très élevée de R^2 suggère que le processus d'adsorption du vert de malachite est mieux décrit par le modèle du pseudo-deuxième ordre, ce qui laisse supposer que les interactions entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant jouent un rôle important dans le mécanisme d'adsorption (**Figure III.13**).

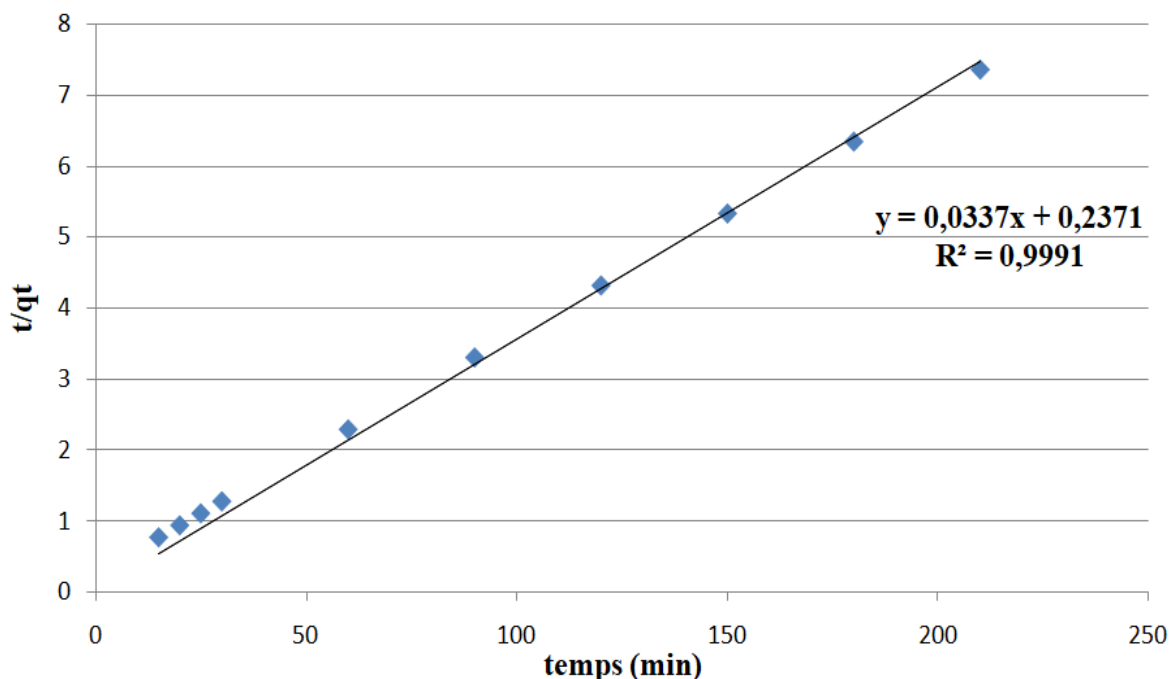


Figure III.13 : modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption du vert de malachite

Les résultats obtenus révèlent que les valeurs expérimentales sont mieux corrélées au modèle du pseudo-deuxième ordre qu'au modèle du pseudo-premier ordre. La valeur élevée de R^2 (**0,9991**) traduit un excellent ajustement linéaire, suggérant que ce modèle est le plus approprié pour représenter la cinétique d'adsorption du vert de malachite sur l'adsorbant étudié. Le modèle du pseudo-premier ordre, bien que satisfaisant ($R^2 = 0,9776$), reste moins représentatif des données expérimentales.

III.10\ Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique de l'adsorption permet d'évaluer la faisabilité et la nature du processus à travers la détermination des paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS). Ces paramètres fournissent des informations importantes sur la spontanéité de l'adsorption ainsi que sur les échanges énergétiques associés. Une valeur négative de ΔH traduit un processus exothermique, tandis qu'une valeur positive indique un phénomène endothermique.

Les paramètres ΔH et ΔS ont été déterminés à partir de l'équation de Van't Hoff [5]:

$$\ln(kd) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Où K_d représente le coefficient de distribution, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer ΔH à partir de la pente et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine.

L'énergie libre de Gibbs (ΔG) est ensuite obtenue à l'aide de la relation [12]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -RT \ln(kd)$$

$$kd = \frac{Q}{C}$$

Ou :

k_d : coefficient de distribution (L/g).

ΔH : Enthalpie (J/mol).

ΔS : Entropie (J/mol.K).

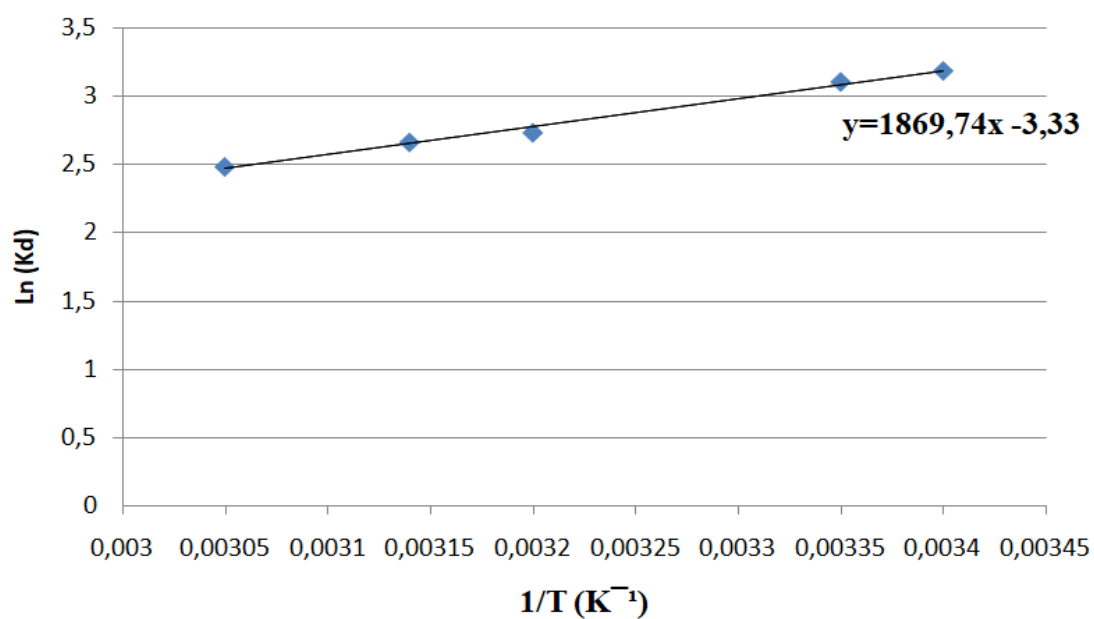
R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K).

Q : la quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbant (mg/g).

C : la concentration de l'adsorbat dans la solution (mg/l).

Tableau III. 1: les résultats d'étude thermodynamique.

T (K)	1/T(K ⁻¹)	Ct (mg/l)	Q (mg/g)	kd	ln(kd)	ΔG
293	0,0034	10,3	224,25	21,772	3,18	-7746,48
298	0,00335	9,25	226,875	24,527	3,1	-7680,47
307	0,0032	14	215	15,357	2,73	-6968,05
318	0,00314	14,825	212	14,30	2,66	-7032,64
328	0,00305	17,275	206,8125	11,97	2,482	-6768,39

Figure III.14: Evolution de $\ln(kd)$ en fonction de $1/T$.

L'exploitation de la droite obtenue à partir de la figure (III.14) a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° , respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III.2) pour le système d'adsorption de vert de malachite.

Tableau III. 2: paramètres thermodynamiques d'adsorption de vert de malachite.

Adsorbant	Equation	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
Alginate	$Y = 1869,74 \times -3,33$	-15595 J/mol	-27 J/mol.K

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de ΔG sont négatives pour l'ensemble des températures étudiées, ce qui confirme le caractère spontané de l'adsorption du vert de malachite sur l'alginate. La valeur négative de ΔH indique que le processus est exothermique, traduisant une libération de chaleur lors de l'adsorption. Par ailleurs, la valeur négative de ΔS révèle une diminution du désordre à l'interface solide-solution, due à l'organisation des molécules adsorbées sur les sites actifs de l'adsorbant. Ces résultats démontrent que l'adsorption du vert de malachite est un phénomène spontané exothermique.

III.11\ Conclusion

Cette étude a permis d'évaluer l'efficacité de l'alginate dans l'adsorption du vert de malachite en solution aqueuse. Les analyses spectrophotométriques ont confirmé la validité de la méthode utilisée grâce à une bonne linéarité de la courbe d'étalonnage et à une valeur de $\lambda_{\max}$ cohérente avec les données de la littérature. Les résultats ont montré que les paramètres opératoires tels que la masse d'adsorbant, le temps de contact, le pH, l'agitation et la température influencent significativement le processus d'adsorption.

L'étude comparative a révélé que l'alginate commercial présente une meilleure efficacité d'adsorption que l'alginate naturel, tandis que les blocs G ont montré les performances les plus élevées parmi les différents blocs étudiés.

L'étude cinétique a montré que l'adsorption du vert de malachite est mieux décrite par le modèle du pseudo-deuxième ordre ($R^2 = 0,9991$), indiquant une excellente concordance avec

les données expérimentales. Par ailleurs, l'étude thermodynamique a mis en évidence des valeurs négatives de ΔG et ΔH , confirmant le caractère spontané et exothermique du phénomène d'adsorption. La valeur négative de ΔS traduit quant à elle une diminution du désordre à l'interface solide-solution au cours du processus.

Dans l'ensemble, ces résultats confirment l'intérêt de l'alginate comme adsorbant efficace et prometteur pour l'élimination du vert de malachite des eaux contaminées.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Le présent travail a permis d'étudier l'élimination du vert de malachite en solution aqueuse par adsorption sur l'alginate, un biopolymère naturel reconnu pour ses propriétés adsorbantes et son caractère écologique. Cette étude avait pour principal objectif d'évaluer l'efficacité de différents types d'alginate dans le traitement des eaux contaminées par ce colorant toxique.

Les analyses spectrophotométriques réalisées ont permis de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption du vert de malachite ainsi que d'établir une courbe d'étalonnage présentant une bonne linéarité, garantissant ainsi la fiabilité des mesures de concentration utilisées au cours des expériences.

L'étude des paramètres opératoires a montré que le phénomène d'adsorption dépend fortement des conditions expérimentales. L'augmentation de la masse d'adsorbant entraîne une amélioration du rendement d'élimination grâce à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles. Le temps de contact optimal a été atteint après 180 minutes, traduisant une saturation progressive des sites d'adsorption. Les résultats ont également montré que le pH basique favorise significativement l'adsorption du vert de malachite, en raison des interactions électrostatiques entre la surface négativement chargée de l'alginate et le caractère cationique du colorant. Une agitation modérée améliore le transfert de matière et optimise le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, tandis qu'une température élevée provoque une légère diminution du rendement, indiquant le caractère exothermique du processus d'adsorption.

La comparaison entre les différents types d'alginate a révélé que l'alginate commercial présente les meilleures performances d'adsorption, grâce à sa structure plus homogène et à la disponibilité plus importante de ses sites actifs. L'alginate naturel a également montré une efficacité élevée, confirmant son potentiel comme adsorbant naturel dans le traitement des eaux. Par ailleurs, l'étude des blocs structuraux a mis en évidence la supériorité des blocs G par rapport aux blocs M et MG, ce qui démontre l'influence de la structure moléculaire de l'alginate sur les mécanismes d'adsorption.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus sont en accord avec les données de la littérature et confirment que l'alginate constitue un matériau prometteur, efficace, biodégradable et peu coûteux pour l'élimination des colorants organiques des eaux usées. Cette étude ouvre

également des perspectives intéressantes pour le développement de nouveaux adsorbants naturels destinés aux applications environnementales et industrielles.

L'étude cinétique a montré que le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit mieux le processus d'adsorption que le modèle du pseudo-premier ordre, ce qui confirme la bonne adéquation des données expérimentales avec ce modèle. L'étude thermodynamique a également permis de mettre en évidence le caractère spontané de l'adsorption, attesté par les valeurs négatives de ΔG , ainsi que son caractère exothermique confirmé par la valeur négative de ΔH . La diminution de l'entropie observée ($\Delta S < 0$) traduit une organisation plus importante des molécules adsorbées à la surface de l'alginate.

Enfin, il serait intéressant, dans des travaux futurs, d'approfondir l'étude des mécanismes d'adsorption à travers les modèles cinétiques et isothermes, ainsi que d'évaluer la régénération et la réutilisation de l'adsorbant afin d'optimiser davantage ses performances dans les procédés de traitement des eaux.

Références

&

Bibliographie

- [1] **Adrar, i.** Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution aqueuse. Mémoire de master : chimie de l'environnement. université de tizi.ouzou, 2016, 102p.
- [2] **Anonyme.** Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques. Fiches traitements, adsorption, pp: 2.
- [3] **Arnauld p (1990).** Cours de chimie organique, 15ème édition, Dunod éditeur.
- [4] **Awais ahmad et al. (2021).** A critical review on the synthesis of natural sodium alginate based composite materials.
- [5] **Atkins, P.; De Paula, J. (2014).** Atkins' physical chemistry. Oxford university press.
- [6] **Bouchemal f et Achour s. (2007).** Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. Layriss journal n° 6, 81-89.
- [7] **Boukrah (2008).** Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de master en chimie, option pollution chimique et environnement, université de skikda, pp : 51-53.
- [8] **Benamraoui f (2014).** Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister en génie des procédés, option génie chimique, université de sétif, pp : 5
- [9] **Baghrivhe o (2005).** Contribution de méthodes destructives (photolyse et p.o.a's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge congo) en solution aqueuse. Mémoire de master en science exacte, option chimie, université de constantine, pp : 3, 9, 10.
- [10] **Boucelkha, a., Petit, e., Elboutachfati, r. Et al.** Production of guluronate oligosaccharide of alginate from brown algae *Stypocaulon scoparium* using an alginate lyase. *J Appl Phycol* 29, 509–519 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10811-016-0928-y>
- [11] **Benhamou, a.** Introduction aux procédés d'adsorption. Module : procédés d'adsorption et séparations membranaires, master 1 génie des procédés de l'environnement (ml.gpe), département de génie chimique, faculté de chimie, université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (usto.mb), Algérie.
-

- [12] **Baehr, H.D.; Kabelac, S. (2016).** Thermodynamics: Fundamentals And Technical Applications. Springer, Berlin.
- [13] **Chekem, c.** Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales : application au traitement de l'eau par photocatalyse. Thèse de doctorat : sciences de l'ingénieur. Université de perpignan, 2017,255p.
- [14] **Cardot c.** (1999). Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus. Édition ellipses.
- [15] **C.c. Chen, c.s. Lu, y.c. Chung, j.l. Jan,** « uv light induced photo degradation of malachite green on tio2 nanoparticles », Elsevier, china institute of technology, taipei 115, taiwan, pp. 520.528, 2006.
- [16] **Chandía, N.P., Matsuhira, B., & Mejías, E. (2001).** Alginic acids in Lessonia trabeculata: Characterization by formic acid hydrolysis and FT-IR spectroscopy. Carbohydrate Polymers, 46(1), 81–87.
- [17] **Doudi mohammed et medakene abderrahmane** étude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif, mémoire de master, université kasdi merbah ouargla, 2017.
- [18] **Djouher ait salem,** adsorption d'un colorant sur un matériau naturel, mémoire de master, université mouloud mammeri de tizi.ouzou, 2018.
- [19] **Draget,k.l.,smidsrød,o.,& skjak.bræk, g.(2005).** Alginates from algae. In g.o.phillip & p.a.williams (eds), handbook of hydrocolloids (2nd ed., pp. 289.334). Woodhead publishing.
- [20] **Dhivya s., sarojini s., duraivel s. (2020).** A review on sodium alginate: a natural polymer.
- [21] **Emilian koller,** génie chimique l'usine nouvelle, robert l, « techniques de l'ingénieur génie des procédés », adsorption. Ruthven d.m, principles of adsorption and adsorption process, john wiley, 1984 p397.
- [22] **E.errais,** réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques. These de doctorat en géochimie de l'environnement, université de strasbourg.2011.
-

- [23] **Emna errais** : réactivité de surface d'argiles naturelles. Étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, université de strasbourg, 2011, pp47.49.
- [24] **El.sheekh m.m., deyab m.a., hassan n.i., abu ahmed s.e. (2023)**. Bioremediation of malachite green dye using sodium alginate, sargassum latifolium extract, and their silver nanoparticles. *Bmc chemistry*, 17, 108.
- [25] **Faria p.p.c., j.j.m.órfão et m.f.r pereira** adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water re*, 38, 2043.2052.2004.
- [26] **Francisco delgado.vargas, octavio paredes.lopez**: natural colorants for food and nutraceutical uses, 2003.
- [27] **Fayoud n, alami younssi s, tahiri s albizane à (2015)**. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *J. Mater environ. Sci.* 6 (11) :3295.3306.
- [28] **Guedidi, h.** Préparation et modification de carbones actives pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. These de doctorat : chimie. université de grenoble : l'école doctorale siseo, 2017,230p.
- [29] **Grant, g. T. Et al. (1973)**.biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg.box model. *Febs letters*, 32(1), 195–198.
- [30] **Garfield, s., mauve (2000)**: how one man invented a color that changed the world, , w. W. Norton & company, new york.
- [31] **H. Kayser**, « ueber adsorption », *annalen der physik und chemie*, vol. 248, no. 12, pp. 526–537, 1881.
- [32] **H. Freundlich**, « über die adsorption in lösungen », *zeitschriftfürphysikalischechemie*, vol. 57, pp. 385–470, 1907.
- [33] **Ho, Y.S.; Mckay, G. (1999)**. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [34] **I. Langmuir**, « the constitution and fundamental properties of solids and liquids », *journal of the american chemical society*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, 1916.
-

- [35] **J.p.delpech, m.a.figuere, n.mari.** Editions eyrolles, paris aout (200),16,23,15,17.
- [36] **J. Rouquerol, f. Rouquerolet k. Sing,** adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, londres, academic press, 1999.
- [37] **Jasco.**(2004). Fourier transform infrared spectrometer ft/ir. 4000 and ft/ir 6000 series: operational manual.jasco corporation p/n: 0302.1899a. <https://neutrons.ornl.gov/>.
- [38] **Kania.a** utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat : chimie organique et macromoléculaire. université d'artois : faculté des sciences jean perrin, 2010,13p.
- [39] **Kumar p.s. Et al. (2021).** Sorptive removal of malachite green from aqueous solution by magnetite/coir pith supported sodium alginate beads: kinetics, isotherms, thermodynamics and parametric optimization. Environmental technologie & innovation, 24, 101818.
- [40] **L.ming sun, f.meunier.** Adsorption: aspects théoriques, technique de l'ingénieur,. Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, traite génie des procédés, j2730, (2003), p1.8.
- [41] **Lee ky, mooney dj.** Alginate: properties and biomedical applications. Prog polym sci. 2012; 37(1):106.126.
- [42] **L.djelloul et a.smahi,** « élimination d'un colorant (vert malachite) par une argile pontée», master en chimie, université dr moulay tahar, saïda, 2018.
- [43] **Lee, k. Y., & mooney, d. J. (2012).**alginate: properties and biomedical applications. Progress in polymer science, 37(1), 106–126.
- [44] **Leal, d. Et al. (2008).** Etudes sur la variabilité structurale des alginates selon l'origine naturelle.
- [45] **Li y. Et al. (2025).** Porous sodium alginate/mcm.41 composites for malachite green removal from aqueous medium: kinetic, isotherm, and mechanism study. Journal of molecular liquids, 427, 127402.
- [46]**Liu j. Et al. (2020).** Structures, properties and application of alginic acid: a review. International journal of biological macromolecules, 162, 618–628.
-

- [47] **Lagergren, s. (1898).** Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens handlingar, 24(4), 1-39.
- [48] **Meullemiestre, a.** Valorisation des déchets de la filière « bois » en deux étapes : isolation des molécules extractibles puis fabrication de charbon actif : cas du pin maritime. 2014. Thèse de doctorat : génie des procédés université de la rochelle, 2014,244p.
- [49] **Mokhbi yasmina,** étude de la photocatalyse hétérogène couplée a un procédé de dépollution pour le traitement des eaux huileuses, thèse de doctorat, université kasdi merbah ouargla, 2019.
- [50] **Meng, f., & liu, y. (2013).**effects of different alginate blocks on membrane fouling development. journal of membrane science, 440, 38–47.
- [51] **Mohammadi a., daemi h., barikani m. (2014).**fast removal of malachite green dye using novel super paramagnetic sodium alginate. Coated fe₃o₄ nanoparticles.international journal of biological macromolecules, 69, 447–455.
- [52] **Mendham, j., denney, r. C., barnes, j. D., & thomas, m. (2000).**vogel's textbook of quantitative chemical analysis (6th ed.).prentice hall.
- [53] **Mackie w (1971)** semi-quantitative estimation of the composition of alginates by infrared spectroscopy carbohydrate research 20:413–415.
- [54] **Mathlouthi, m., & koenig, j.l. (1986).** Vibrational spectra of carbohydrates. Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry, 44, 7–89.
- [55] **Nait merzoug n (2014).** Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Memoire de magister en chimie physique et analytique, option traitement des eaux et environnement, université de souk ahras, pp : 50.
- [56] **N.nait merzoug,** « application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique», mémoire de magistère, université mohamed cherif massaadia, souk.ahras, 2014.
- [57] **National centre for biotechnology information.** Malachite green: toxicity and health effects.bookshelf.2022.
- [58] **Nelson, w.l.nelson,l.h.cretcher.j.am.chem.soc.(1930),**52 :2130.2134.
-

- [59] **N.arsalani, s. Bazazi, m. Abuali, s.jodeyri**, «a new method for preparing zno/cnt nanocomposites with enhanced photo catalytic degradation of malachite green under visible light», elsevier, university of tabriz, iran,2019.
- [60] **Pawar, s. N., & edgar, k. J.** (2012). Alginate derivatization: a review of chemistry, properties and applications; biomaterials, 33(11), 3279-3305.
- [61] **P. K malik**, dyes pigments 56(2003) 239.249.
- [62] **Robel I.**1989.opération unitaire (adsorption). Technique d'ingénieur; j2.j2730.
- [63] **Robert a. Charvat charvat and associates**, inc cleveland, ohio: coloring of plastics, 2004.
- [64] **Rhim jw.**physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. Lwt food sci technol. 2004; 37(3): 323.330.
- [65] **Ruthven, d. M. (1984).** Principles of adsorption and adsorption processes. John wiley & sons, new york, usa.
- [66] **Rahman m.m. Et al. (2024).** Sources, extractions, and applications of alginate: a review. Discover applied sciences.
- [67] **Rouquerol, f., rouquerol, j., sing, k., llewellyn, p., & maurin, g.** (2014). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications (2nd ed.).academic press .
- [68] **Ruthven, d. M. (1984).** Principles of adsorption and adsorption processes. John wiley & sons.
- [69] **Sedira, n.** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Memoire de magister en chimie physique et analytique, option environnement et traitement des eaux. université de souk ahras, 2013, pp : 37.39.149.
- [70] **Selhan karago'z a, turgay tay b, suat ucar a, murat erdem b.** Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on méthylène blue adsorption. Bioresource technology 99 (2008) 6214.6222.
- [71] **Slejko, f, l.(1985).**adsorption technology, marcel dekker, new york.
-

- [72] **Spencer j, gorin p, 1965**; «exocellular alginic acid from azotobacter vinelandii», canadian journal of chemistry, 44(8882), 993.998.
- [73] **Saxena, b, iram & saran, k.(2024)**. toxicological impact of malachite green on humans. In m.a.khalid et al. (eds.), environmental problems, protection and policies (pp.359.363). Academic publishers & distributors.
- [74] **S. Brunauer, p. H. Emmett et e. Teller**, « adsorption of gases in multimolecular layers », journal of the american chemical society, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [75] **Smidsrød, o. (1974)**.molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. Faraday discussions of the chemical society, 57, 263–274
- [76] **Skoog, d. A., holler, f. J., & crouch, s. R. (2007)**. Principles of instrumental analysis (6th ed).thomson brooks/cole.
- [77] **Silverstein, r.m., bassler, g.c.et morrill, t.c., 1991**.spectrometric identification of organic compounds, 5th edition, john wiley & sons, new york.
- [78] **Van der knap wpw , slootweg r**. Toxicological effects of malachite green in aquatic organisms. Aquat toxicol 2003;65(1): 45.56.
- [79] **Verma a., thakur s., mamba g., gupta r.k., thakur p., thakur v.k. (2020)**.graphite modified sodium alginate hydrogel composite for efficient removal of malachite green dye. International journal of biological macromolecules, 148, 1130–1139 .
- [80] **Wang j, chen c**. Chitosan.based biosorbants: application for heavy metals. Bioresour technol. 2014; 160:129.141.
- [81] **Yu, l et lu, y.m**. The adsorption mechanism of anionic dyes by jerusalem artichoke stalk.based mesoporous activated carbon. Journal of environmental chemical engineering, 2014, vol.2, no i,p.220.229.
- [82] **Y.sho, g, mc kay, chem**. Eng.j.70 (1998) 115.124.
- [83] **Yang, r. T. (2003)**. Adsorbents: fundamentals and applications. John wiley & sons.
- [84] **Yang, r. T. (1987)**. Adsorption technology and design. Butterworth.heinemann .
-

Références & Bibliographie

[85] **Zhang h, li j, wang y.** Environmental presistence and ecological risks of malachite green in aquatic ecosystems. Environ pollut. 2023; 312:120082.