

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

Melle. AYAD Imène.

Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

**Préparation d'un matériau hybride polymère/oxyde
pour application environnementale.**

Soutenu le : 24 Juin 2025

Devant le jury :

Mr. M. BADAoui	(M.C.A)	Président	UNIV. Tiaret
Mme. T. BOUMETHRED	(M.C.B)	Examinatrice	UNIV. Tiaret
Melle. H. SEHIL	(M.C.A)	Encadrante	UNIV. Tiaret
Mr. L. BOUHADJAR	(M.C.A)	Co-encadrant	UNIV. Tiaret

Année Universitaire : 2024 /2025

Remerciement

وَأَخْذُ وَغَدَاةٍ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

عَظِيمِ الْمَرْءِ فَهَانَ الطَّرِيقُ

جَاءَتْ لَذَّةُ الْوُضُوءِ ✨ لَتَغِي مَشَقَّةَ السَّيْرِ

لِلْحَمْدِ لِلَّهِ الَّذِي مَا يَتَّقُنْتُ بِهِ خَيْرًا وَأَمَلًا

إِلَهُ وَأَغْرَقَنِي شُرُورًا

Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volanté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mademoiselle SEHIL Hafida, je la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, ses conseils et sa rigueur durant ma préparation de ce mémoire.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur BADAOUI Mohamed pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ce jury, ainsi que Madame BOUMETHRED Torkia qui a accepté d'être examinatrice de ce travail.

Je remercie particulièrement le chef de département Mr. D. YESREF et le chef de spécialité Pr. T. MOUMENE de nous avoir permis de travailler au niveau de laboratoire.

Je voudrais remercier chaleureusement Monsieur A. LARBI, Madame F. BABOU, Madame N. SAHNOUNE, Madame S. KOUADRIA et Madame K. TENNAH du laboratoire de chimie et de physique de l'université Ibn Khaldoun – Tiaret pour leur soutien inestimable et leur aide au long d'élaboration de mon travail.

Merci !!!

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail accompagné
d'un profond amour :*

A mes chers parents AYAD Boudali et Belacel Mokhtaria

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont
ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure une bonne
santé et une longue vie.*

A mon cher frère Yacine

A ma petite sœur Khadîdja Ferial

A mes grands-pères et mes grands-mères

A mes oncles et mes tantes

*A tous mes cousins, mes voisins et mes amis
que j'ai connu jusqu'à maintenant.*

A tous mes collègues

de la promotion M2CM.

*A ma chère Yasmine, ma fidèle amie, qui m'as soutenue
tout au long de ces cinq années.*

A mes proches Wahiba, Inès, Asmaa, Dalila et Naila.

Sans oublier mon chère amie Souad

de la promotion M2CO.

Imène



La table des matières

La liste des figures.....	
La liste des tableaux	
La liste des abréviations et des symboles	
Introduction Générale.....	1
Références	4

A : Partie Bibliographique

Chapitre I : Pollution des eaux et techniques de traitement

Introduction	5
I. La pollution des eaux.....	5
I. 1. Définition	5
I. 2. Les sources de la pollution des eaux	6
I. 2. 1. Les sources ponctuelles	6
I. 2. 2. Les sources non ponctuelles (diffuses)	6
I. 3. Les types de la pollution des eaux selon la nature des polluants	7
I. 3. 1. La pollution physique	7
I. 3. 2. La pollution chimique	7
I. 3. 3. La pollution biologique	7
I. 4. Les classes de la pollution des eaux selon leur origine environnementale	7
I. 4. 1. La pollution agricole	7
I. 4. 2. La pollution urbaine	8
I. 4. 3. La pollution industrielle	8
I. 5. Les impacts négatifs de la pollution des eaux	8
□ Aspects sanitaires associés à la qualité de l'eau	8
□ Atteintes aux organes vitaux	8
□ Impact des nutriments sur la chaîne alimentaire aquatique	8

□ Impact de la pollution organique sur la teneur en oxygène de l'eau	9
□ Impacts écologiques (pluies acides et acidification des océans)	9
I. 6. Les différents types des polluants responsables de la pollution des eaux	9
II. Les colorants	9
II. 1. Généralités sur les colorants	9
II. 2. La structure chimique d'un colorant	10
II. 2. Les classes des colorants	10
II. 2. 1. La classification des colorants selon leur structure chimique	10
□ Les colorants azoïques	11
□ Colorants anthraquinones	11
□ Les colorants indigoïdes	12
□ Les colorants de triarylméthane	12
II. 2. 2. La classification des colorants selon leur domaines d'applications	12
□ Les colorants acides (anioniques)	13
□ Les colorants basiques (cationiques)	13
□ Les colorants directs	14
□ Les colorants dispersés	14
□ Les colorants réactifs	14
□ Les colorants en cuve	15
II. 3. Les impacts des colorants sur l'environnement	15
II. 4. Les méthodes de traitement des eaux usées	16
II. 4. 1. Les méthodes physiques	16
II. 4. 2. Les méthodes chimiques	17
II. 4. 3. Les méthodes biologiques	17
III. L'adsorption	17
III. 1. Définition	17
III. 2. Mécanisme	18

III. 3. Les types d'adsorption	18
III. 3. 1. Adsorption physique	18
III. 3. 2. Adsorption chimique	18
III. 4. Les classes des isothermes	19
□ Isotherme de type L (Langmuir)	19
□ Isotherme de type H (Haute affinité)	20
□ Isotherme de type S (Synergique ou Coopératif)	20
□ Isotherme de type C (Constante de partage)	20
IV. Les modèles d'adsorption	21
IV. 1. Isotherme d'adsorption de LANGMUIR	21
IV. 2. Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH	22
V. Modélisation de l'adsorption	22
V. 1. Modèles cinétiques	22
V. 1. 1. Modèle cinétique de premier ordre	23
V. 1. 2. Modèle cinétique de pseudo second ordre	23
VI. Paramètres qui influencent le phénomène d'adsorption	24
a) Concentration initiale du colorant	24
b) Masse de l'adsorbant	24
c) Taille des particules	24
d) pH du milieu	24
e) Température	24
Conclusion	24
Références	25

Chapitre II : Aperçu général sur les matériaux hybrides

Introduction	28
I. L'alginate	29
I. 1. Définition	29

I. 2. Composition chimique	29
I. 3. Propriétés	30
I. 3. 1. Propriétés physico-chimiques de l'alginate de sodium	30
□ Structure chimique et poids moléculaire	30
□ Solubilité	30
□ Stabilité	31
□ Gélification	31
□ Biocompatibilité	32
I. 3. 2. Propriétés mécaniques de l'alginate de sodium	32
□ Viscosité	32
□ Mucoadhésion	32
I. 3. 3. Propriétés biologiques	33
I. 4. Origines	33
I. 4. 1. Variabilité saisonnière et facteurs influents	34
I. 5. Extraction d'alginate à partir des algues brunes	34
□ Prétraitement acide	35
□ Extraction alcaline	35
□ Précipitation et purification	35
I. 6. Domaines d'applications	35
II. L'oxyde de cuivre (II) et de bismuth (III) (CuBi_2O_4)	36
II. 1. Généralités	36
II. 2. Structure cristalline	37
II. 3. Propriétés	38
II. 3. 1. La solubilité	38
II. 3. 2. La nature	38
II. 3. 3. Propriétés cristallographiques	39
II. 3. 4. Propriété photocatalytique	39

II. 4. Domaines d'applications	39
II. 4. 1. Domaine environnementale	39
□ La photocatalyse	39
II. 4. 2. Domaine électronique	40
□ Les photocathodes	40
III. Les matériaux hybrides	40
III. 1. Généralités	40
III. 2. Les classes des matériaux hybrides	41
III. 2. 1. Matériaux inorganiques modifiés par des composants organiques	41
III. 2. 2. Matériaux organiques modifiés par des composants inorganiques	41
III. 3. La fonctionnalisation des polymères organiques par des composés inorganiques	42
Conclusion	43
Références	44

B : Partie expérimentale

Chapitre I : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

Introduction	46
I. Synthèse des matériaux	47
I. 1. Matériels et méthodes	47
I. 2. Synthèse du matériau hybride (Alg-Na/CuBi ₂ O ₄) par la voie de co-précipitation ...	47
I. 3. Synthèse de l'oxyde (CuBi ₂ O ₄) par la voie de co-précipitation	49
II. Techniques de caractérisation	50
II. 1. Spectrophotométrie UV-Visible	50
II. 1. 1. Définition	50
II. 1. 2. Principe	50
II. 1. 3. La loi de Beer-Lambert	51
II. 1. 4. Calcul du gap optique	51
II. 1. 5. Appareillage	52

II. 2. Spectroscopie FTIR	53
II. 2. 1. Définition	53
II. 2. 2. Principe	53
II. 2. 3. Appareillage	54
II. 3. Diffraction des rayons X	55
II. 3. 1. Définition	55
II. 3. 2. Principe	55
II. 3. 3. La condition de diffraction (loi de Bragg)	55
II. 3. 4. Calcul de la taille cristalline moyenne	56
II. 3. 5. Appareillage	56
II. 4. Le microscope électronique à balayage (MEB)	57
II. 4. 1. Définition	57
II. 4. 2. Principe	58
II. 4. 3. Appareillage	58
II. 5. Le pH au point de charge nulle (pH_{pzc})	59
III. Résultats et discussions	60
III. 1. Analyse par la spectroscopie FTIR	60
III. 1. 1. Analyse FTIR de l'Alg-Na pur	60
III. 1. 2. Analyse FTIR de l'oxyde CuBi_2O_4	61
III. 1. 3. Analyse FTIR du matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	62
III. 2. Analyse par la spectroscopie DRX	63
III. 2. 1. Analyse DRX de l'Alg-Na pur	63
III. 2. 2. Analyse DRX de l'oxyde CuBi_2O_4	64
III. 2. 3. Analyse DRX du matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	65
III. 2. 4. Détermination de la taille moyenne à partir de la formule de Scherrer	66
III. 3. Analyse par le MEB	67
III. 4. Analyse du pH_{pzc} des matériaux étudiés	68

III. 5. Analyse par la spectroscopie UV-Visible	69
III. 5. 1. Détermination du gap optique	69
Conclusion	70
Références	71

Chapitre II : Etude de l'élimination des colorants organiques

Introduction	74
I. L'adsorption	75
I. 1. Présentation des colorants étudiés	75
I. 1. 1. Le vert de méthyle (VM) : Structure et propriétés	75
I. 1. 2. L'Orange G (OG) : Structure et propriétés	76
I. 1. 3. Courbes d'étalonnage	77
□ Courbe d'étalonnage du vert de méthyle	77
□ Courbe d'étalonnage de l'Orange G	78
I. 2. Etude de l'élimination du vert de méthyle par adsorption sur les matériaux préparés	79
I. 2. 1. Dispositif expérimental	79
I. 2. 2. Étude cinétique de l'atteinte de l'équilibre d'adsorption	80
I. 2. 3. Les paramètres affectant le processus d'adsorption du VM	82
□ Effet de la concentration initiale du colorant	82
□ Effet de la masse de l'adsorbant	83
□ Effet de la température	85
□ Effet de pH	86
I. 3. Modélisation des résultats de l'adsorption	88
I. 3. 1. Modèle cinétique	88
I. 4. Isothermes d'adsorption	91
I. 4. 1. Détermination de type d'isotherme	91
I. 5. Modélisation des isothermes	92

I. 6. Etude comparative de l'adsorption du VM et de l'OG sur l'oxyde CuBi_2O_4 et le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	95
I. 6. 1. Evaluation comparative de l'adsorption du VM sur l'oxyde CuBi_2O_4 et le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	95
I. 6. 2. Evaluation comparative de l'adsorption du VM et de l'OG sur l'oxyde CuBi_2O_4	97
I. 6. 3. Evaluation comparative de l'adsorption du VM et de l'OG sur le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	98
I. 6. 4. Evaluation comparative de l'adsorption de l'OG sur l'oxyde CuBi_2O_4 et le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 à un pH acide	99
I. 7. Test photocatalytique	100
Références	103
Conclusion Générale	105

La liste des figures

A : Partie Bibliographique

FIGURES DU CHAPITRE I : Pollution des eaux et techniques de traitement.

Figure I. 1 : Les types des polluants.....	9
Figure I. 2 : Exemple représentatif de la structure chimique d'un colorant	10
Figure I. 3 : La structure d'un colorant azoïque	11
Figure I. 4 : La structure d'un colorant anthraquinonique	11
Figure I. 5 : La structure chimique d'un colorant indigoïde	12
Figure I. 6 : La structure chimique d'un colorant de triarylméthane	12
Figure I. 7 : Exemple représentatif d'un colorant acide (anionique)	13
Figure I. 8 : Exemple représentatif d'un colorant basique (cationique)	13
Figure I. 9 : Exemple représentatif d'un colorant direct	14
Figure I. 10 : Exemple représentatif d'un colorant dispersé	14
Figure I. 11 : Exemple représentatif d'un colorant réactif	15
Figure I. 12 : Exemple représentatif d'un colorant de cuve	15
Figure I. 13 : Représentation du phénomène d'adsorption	17
Figure I. 14 : Les classes des isothermes	20

FIGURES DU CHAPITRE II : Aperçu général sur les matériaux hybrides.

Figure II. 1 : La structure chimique d'alginate	30
Figure II. 2 : Le modèle de "boite à œufs"	31
Figure II. 3 : Les différentes classes des algues	33
Figure II. 4 : La distribution mondiale des algues	34
Figure II. 5 : Les domaines d'applications d'alginate	36
Figure II. 6 : La structure cristalline de l'oxyde CuBi_2O_4	38
Figure II. 7 : Les classes des matériaux hybrides	42
Figure II. 8 : La morphologie des matériaux hybrides organiques - inorganiques	43

B : Partie Expérimentale

FIGURES DU CHAPITRE I : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation.

Figure I. 1 : Organigramme schématique de la synthèse du matériau hybride	48
---	----

Figure I. 2 : Organigramme schématique de la synthèse de l'oxyde CuBi_2O_4	49
Figure I. 3 : Les différentes transitions électroniques	50
Figure I. 4 : Diagramme schématique de la loi de Beer-Lambert	51
Figure I. 5 : Spectrophotomètre UV-Visible	53
Figure I. 6 : Spectrophotomètre FTIR	54
Figure I. 7 : Représentation graphique de la loi de Bragg	56
Figure I. 8 : Diffractomètre des rayons X	57
Figure I. 9 : Les principaux composants du microscope électronique à balayage	59
Figure I. 10 : Spectre FTIR de l'Alg-Na pur	60
Figure I. 11 : Spectre FTIR de l'oxyde CuBi_2O_4	61
Figure I. 12 : Spectre FTIR du matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	62
Figure I. 13 : Diffractogramme de DRX de l'Alg-Na pur	63
Figure I. 14 : Diffractogramme de DRX de l'oxyde CuBi_2O_4	64
Figure I. 15 : Diffractogramme de DRX du matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	65
Figure I. 16 : Images MEB de l'oxyde CuBi_2O_4	67
Figure I. 17 : Images MEB de l'hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	68
Figure I. 18 : pH au point de charge nulle du l'oxyde (CuBi_2O_4) et de l'hybride (Alg-Na/ CuBi_2O_4)	68
Figure I. 19 : Le gap optique du matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	69

FIGURES DU CHAPITRE II : Etude de l'élimination des colorants organiques.

Figure II. 1 : La formule structurale du colorant vert de méthyle	75
Figure II. 2 : La structure chimique du colorant Orange G	76
Figure II. 3 : La courbe d'étalonnage du vert de méthyle.....	78
Figure II. 4 : La courbe d'étalonnage de l'Orange G	79
Figure II. 5 : Dispositif expérimentale de l'adsorption.....	80
Figure II. 6 : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption	81
Figure II. 7 : Effet de la concentration initial du VM sur la capacité d'adsorption	82
Figure II. 8 : Effet de la concentration initial du VM sur le pourcentage d'adsorption	83
Figure II. 9 : Evolution de la capacité d'adsorption du VM en fonction des différentes masses du matériau hybride	84
Figure II. 10 : Evolution du pourcentage d'adsorption du VM en fonction de temps pour différentes masses du matériau hybride	84
Figure II. 11 : Effet de la variation de la température sur la capacité d'adsorption du VM.....	85

Figure II. 12 : Effet de la variation de la température sur le pourcentage d'adsorption du VM	86
Figure II. 13 : Variation de la capacité d'adsorption du VM en fonction de pH	87
Figure II. 14 : Variation du pourcentage d'adsorption du VM en fonction de pH.....	87
Figure II. 15 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM selon le modèle du pseudo-premier ordre	89
Figure II. 16 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM selon le modèle du pseudo-second ordre	90
Figure II. 17 : Isotherme d'adsorption du VM sur le matériau hybride à des concentrations variables en VM	92
Figure II. 18 : Modèle de Langmuir à différentes concentrations du VM	93
Figure II. 19 : Modèle de Freundlich à différentes concentrations du VM	94
Figure II. 20 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption du VM entre l'oxyde CuBi_2O_4 et le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	96
Figure II. 21 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption du VM et de l'OG sur l'oxyde CuBi_2O_4	97
Figure II. 22 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption du VM et de l'OG sur le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4	98
Figure II. 23 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption de l'OG sur l'oxyde CuBi_2O_4 et le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 à pH acide	100
Figure II. 24 : Test photocatalytique de la dégradation du VM par le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 et l'oxyde CuBi_2O_4	101

La liste des tableaux

A : Partie Bibliographique

TABLEAUX DU CHAPITRE I : Pollution des eaux et techniques de traitement.

Tableau I. 1 : Les sources ponctuelles et non ponctuelles de la pollution des eaux	6
Tableau I. 2 : La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	19

B : Partie Expérimentale

TABLEAUX DU CHAPITRE I : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation.

Tableau I. 1 : La liste des réactifs utilisés	47
Tableau I. 2 : La taille moyenne de différents échantillons.....	66

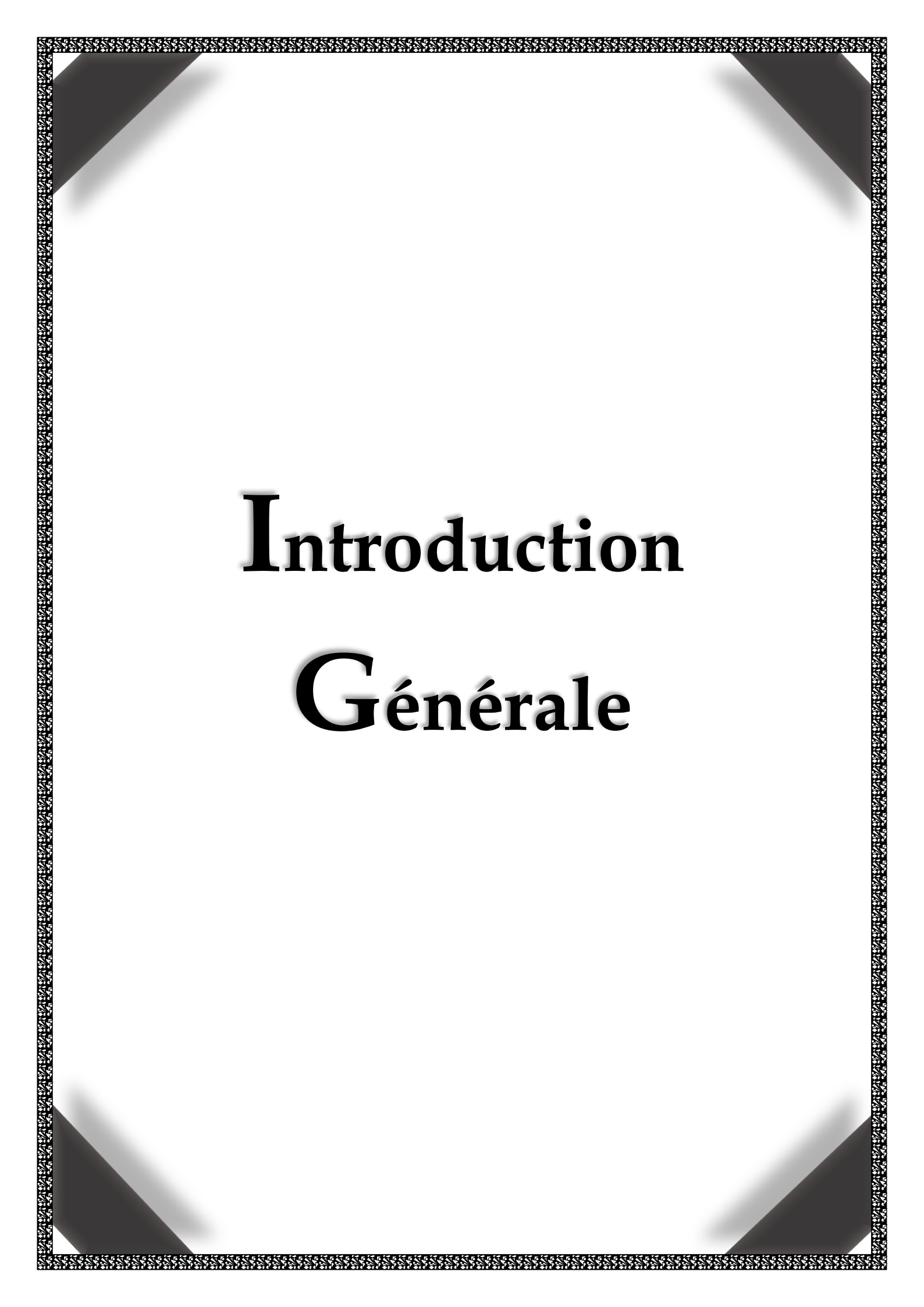
TABLEAUX DU CHAPITRE II : Etude de l'élimination des colorants organiques.

Tableau II. 1 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant vert de méthyle	75
Tableau II. 2 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant Orange G	76
Tableau II. 3 : Résultats du modèle cinétique du pseudo-premier ordre appliqué à l'adsorption du VM	90
Tableau II. 4 : Résultats du modèle cinétique du pseudo-second ordre appliqué à l'adsorption du VM	90
Tableau II. 5 : Paramètres d'équilibre d'adsorption selon le modèle de Freundlich	95

La liste des abréviations et des symboles

- ☞ Alg-Na : Alginate de sodium.
- ☞ Alg-Na/CuBi₂O₄ : Le matériau hybride.
- ☞ α (cm⁻¹) : Le coefficient d'absorption.
- ☞ β : La largeur à mi-hauteur du pic (FWHM).
- ☞ C_e (mg/L) : La concentration du soluté en solution à l'équilibre.
- ☞ CuBi₂O₄ : Oxyde de cuivre de bismuth.
- ☞ D (nm) : La taille moyenne.
- ☞ d_{hkl} (nm ou Å) : La distance inter-réticulaire associée aux indices de Miller (hkl).
- ☞ DO : La densité optique.
- ☞ DRX : La diffraction des rayons X.
- ☞ E_g (eV) : L'énergie du gap optique.
- ☞ ϵ (L.mol⁻¹.cm⁻¹) : Le coefficient d'extinction molaire.
- ☞ ERD : Electrons rétrodiffusés.
- ☞ ES : Electrons secondaires.
- ☞ FDA : L'agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux.
- ☞ FFT : L'algorithme de transformé de Fourier rapide.
- ☞ FTIR : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
- ☞ GRAS : Généralement reconnu comme sûr.
- ☞ IUPAC : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.
- ☞ JCPDS : Comité Conjoint pour les normes de diffraction des poudres.
- ☞ K₁ (min⁻¹) : La constante de vitesse du pseudo-premier ordre.
- ☞ K₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹) : La constante de vitesse du pseudo-second ordre.
- ☞ K_f : Le paramètre de Freundlich.
- ☞ K_L (L/mg) : La constante de Langmuir.
- ☞ λ (nm) : La longueur d'onde.
- ☞ MEB : Le microscope électronique à balayage.
- ☞ ν (Hertz) : La fréquence de l'onde électromagnétique correspondant au photon.
- ☞ n : L'intensité du processus de Freundlich / ordre de réflexion (n = 1).
- ☞ OG : L'Orange G.
- ☞ pH : Le potentiel d'hydrogène.
- ☞ pH_i : Le potentiel d'hydrogène initial.

- ☞ pH_f : Le potentiel d'hydrogène finale.
- ☞ pK_a : La constante de dissociation acide.
- ☞ pH_{pzc} : La pH au point de charge nulle.
- ☞ pH_{pznc} : Point de charge nette nulle.
- ☞ pH_{pzpc} : Point de charge protonique nette nulle.
- ☞ q_e (mg/g) : La quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.
- ☞ q_m (mg/g) : La capacité maximale d'adsorption en monocouche.
- ☞ q_t : La quantité de soluté adsorbée à un instant t.
- ☞ θ ($^\circ$ ou radian) : Angle de Bragg.
- ☞ T (%) : La transmittance.
- ☞ UV-Visible : La spectroscopie ultraviolet-visible.
- ☞ VM : Vert de méthyle.
- ☞ e^- : Electron.
- ☞ h^+ : Trou.



Introduction

Générale

Introduction Générale

Tous les êtres vivants ainsi que l'avenir de la planète dépendent fortement de l'eau et de la pérennité des éléments environnementaux. Les éléments biologiques de l'écosystème tels que la faune et la flore sont connectés par un lien vital. Ainsi, la dégradation environnementale qui survient dans une section du système a des répercussions sur l'intégralité du système avec le temps. L'eau est séparée des autres éléments de l'environnement, car elle est la source principale de vie et est irremplaçable. La plupart des grands enjeux auxquels l'humanité fait face ces dernières années sont fréquemment associés à la quantité et à la qualité de l'eau [1].

Plusieurs facteurs influencent considérablement sur la qualité de l'eau, comme les précipitations, le climat, la nature du sol, la végétation, la géologie, les conditions d'écoulement, les eaux souterraines et les actions entreprises par l'homme. Les sources ponctuelles provenant des industries et des municipalités représentent la menace principale pour la qualité de l'eau. Des activités comme l'extraction minière, l'urbanisation et l'agriculture ont aussi un impact négatif sur la qualité de l'eau, entraînant sa contamination [2].

La contamination des eaux et la pénurie d'eau représentent des enjeux cruciaux touchant tant les pays avancés que ceux en développement [2]. L'une de ces raisons majeures est l'augmentation du nombre d'industries polluantes déversant des eaux usées contaminées. Ces industries englobent, sans se limiter à, les produits pharmaceutiques, cosmétiques, le cuir, la production de papier et les textiles. Les colorants figurent parmi les polluants les plus problématiques dans l'eau, avec une production dépassant les 700 000 tonnes annuellement pour différents secteurs industriels. On estime que près de 25 % de ces teintures sont perdus dans les eaux résiduairees générées par ces industries. Par conséquent, on peut évaluer que les colorants sont responsables de 17 à 20 % de la pollution aquatique. En plus de la grande toxicité de ces colorants pour les humains et d'autres espèces, l'absorption limitée de la lumière dans l'eau colorée affecte négativement sur les processus biologiques et perturbe les écosystèmes ainsi que les communautés. C'est pourquoi, les scientifiques emploient différentes techniques pour éliminer les colorants des eaux résiduairees. Habituellement, ces techniques englobent généralement la floculation, la filtration par membrane, l'oxydation préliminaire, l'ozonation, le traitement biologique et la biodégradation [3]. Ces techniques comportent des inconvénients intrinsèques, tels qu'ils présentent des technologies compliquées, inefficaces et peu performantes pour dégrader totalement les polluants [4], ce qui entraîne leur absorption par les plantes et pose un risque pour la chaîne alimentaire ainsi que la santé humaine. Il est donc

essentiel d'élaborer ou de mettre en place de nouvelles technologies pour la dépollution des eaux usées afin de minimiser les effets négatifs de ces industries polluantes [3].

Les études récentes ont aussi montré que la technique d'adsorption est considérée comme la méthode la plus performante et commode pour le traitement des eaux usées, grâce à sa simplicité, à son taux d'élimination élevé et à sa rentabilité [5].

Récemment, l'emploi des matériaux hybrides à base des polysaccharides naturels (biopolymères) dans le domaine environnemental a suscité un grand intérêt, car ils constituent une alternative viable aux polymères synthétiques chimiquement produits tels que l'alginate de sodium (Alg-Na). Ce copolymère naturel peut être combiné avec divers matériaux inorganiques tels que des oxydes spinelles, ce qui donne naissance à ce qu'on appelle des matériaux hybrides issus d'une polymérisation par greffage (fonctionnalisation) pour créer des adsorbants sophistiqués [6].

Ils ont aussi servi à la fixation des polluants grâce à leurs propriétés économiques et ajustables (surface spécifique, volume des pores et dimension), leur simplicité d'emploi et leur puissant pouvoir d'adsorption. Ils n'ont pas eu d'impacts néfastes sur les organismes vivants et l'environnement grâce à leurs caractéristiques physiques et chimiques distinctives, comme leur capacité de dégradation biologique et leur biocompatibilité. En outre, ils offrent des bénéfices tels que leur toxicité réduite, leur versatilité, leur accessibilité et leurs groupements fonctionnels riches qui favorisent la purification de l'eau [7].

Dans ce travail, nous avons fabriqué un nouveau matériau hybride composé de deux phases :

Une phase organique qui présente le biopolymère de l'alginate de sodium et une phase inorganique qui présente l'oxyde spinelle CuBi_2O_4 .

Ce matériau hybride a été synthétisé par la fonctionnalisation de l'alginate de sodium par l'oxyde CuBi_2O_4 qui est lui-même synthétisé par la méthode de co-précipitation.

Notre tâche dans ce mémoire consiste à étudier l'élimination d'un colorant cationique, le vert de méthyle, utilisé comme contaminant de référence, à l'aide de la méthode d'adsorption sur ce matériau hybride.

Après cela, nous avons examiné l'effet de divers paramètres qui influencent la méthode d'adsorption du vert de méthyle, comme la concentration du colorant, la masse du matériau, la température et le pH du milieu.

Un test d'adsorption d'un colorant anionique (l'Orange G) a été aussi effectué.

Afin d'évaluer les performances photocatalytiques du matériau synthétisé, un test a été réalisé en utilisant un colorant cationique (le vert de méthyle).

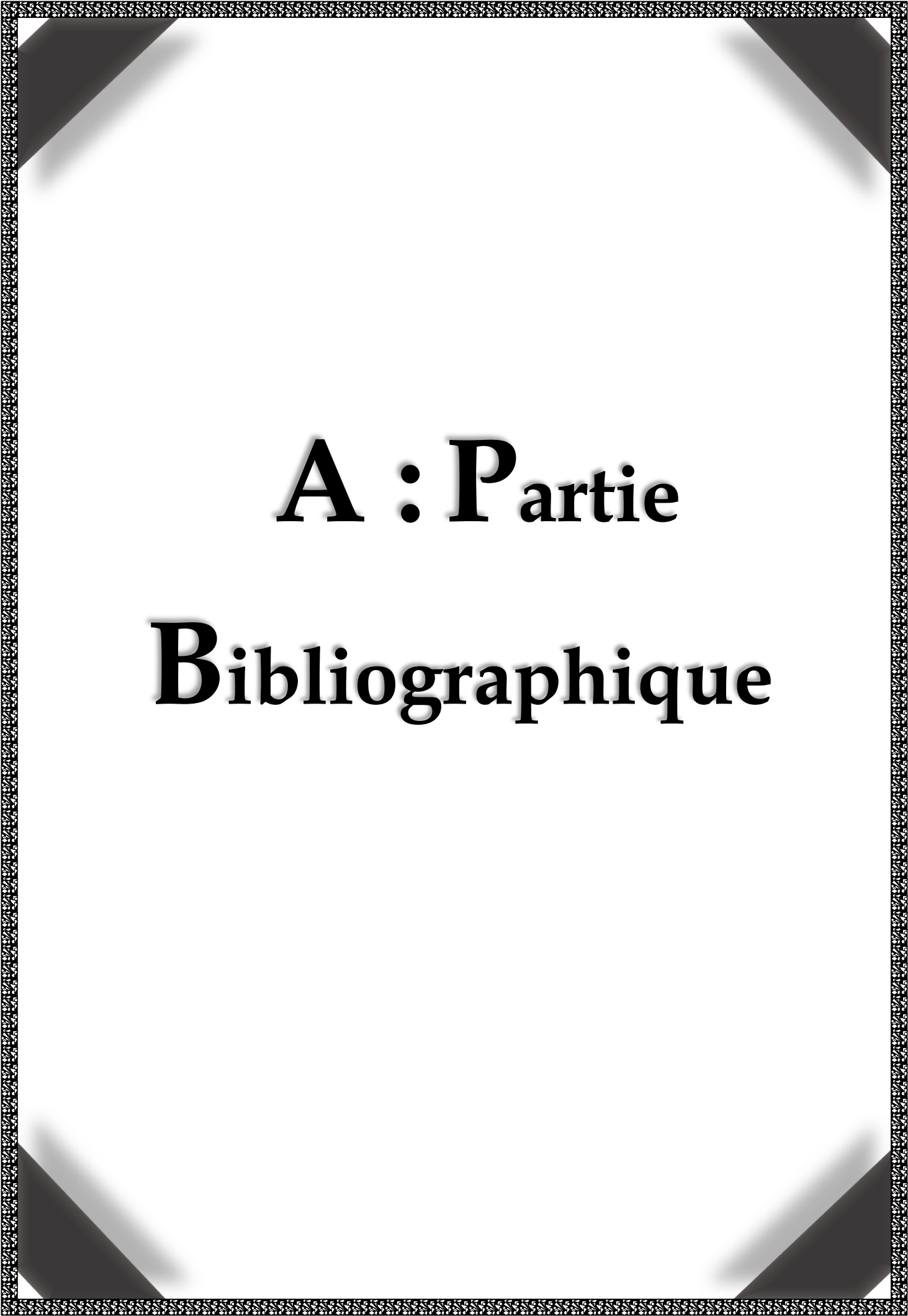
Ce manuscrit est présenté sous forme de deux parties et englobe quatre chapitres :

- La première division présente la partie bibliographique, constituée de deux chapitres :
 - Le premier chapitre présente des rappels bibliographiques sur la pollution des eaux, les colorants et l'adsorption.
 - Le deuxième chapitre présente une recherche bibliographique sur l'alginate de sodium, l'oxyde spinelle CuBi_2O_4 et les matériaux hybrides.
- La deuxième division aborde la partie expérimentale, constituée de deux chapitres :
 - Le premier chapitre décrit les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation du matériau hybride ainsi que celles de l'oxyde CuBi_2O_4 .
 - Le deuxième chapitre met en avant l'étude de l'élimination du vert de méthyle.

Enfin, ce manuscrit est terminé par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de cette étude, en analysant leur pertinence par rapport à la question de départ, et en proposant des orientations possibles pour des recherches futures qui permettraient d'approfondir certains aspects.

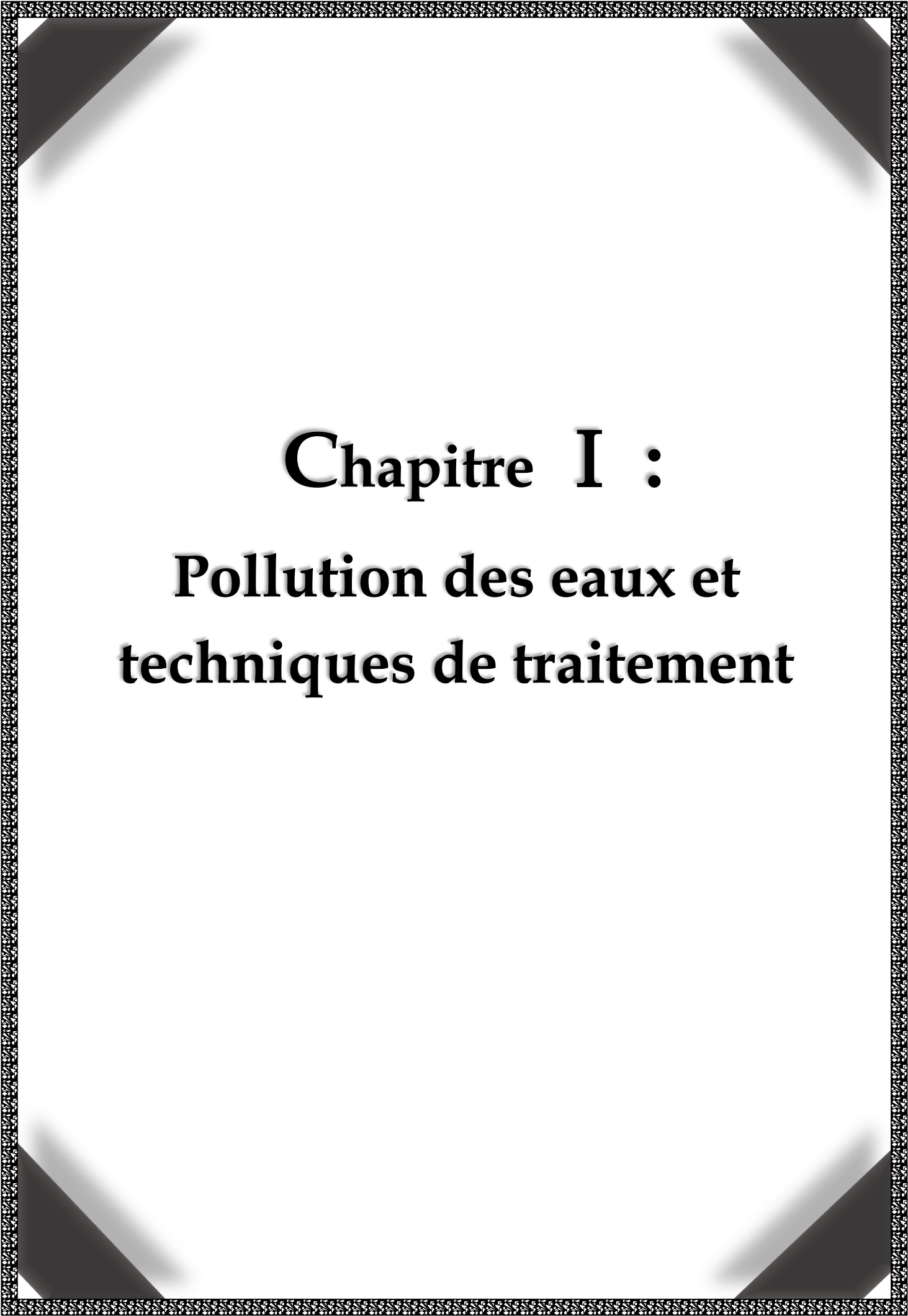
Références :

- [1] Z. KILIÇ, “Water Pollution: Causes, Negative Effects and Prevention Methods,” *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 3, no. 2, pp. 129–132, Aug. 2021, doi: 10.47769/izufbed.862679.
- [2] C. FN and M. MF, “Factors Affecting Water Pollution: A Review,” *J Ecosyst Ecography*, vol. 07, no. 01, 2017, doi: 10.4172/2157-7625.1000225.
- [3] A. Bsoul, I. Alkhaldi, B. Albiss, Y. S. Ocak, and M. S. Mohamed Ali, “Synthesis and performance evaluation of zinc oxide tubes/alginate microfibre composites for photodegradation of methylene blue: a novel reporting approach,” *RSC Adv*, vol. 14, no. 28, pp. 20182–20190, Jun. 2024, doi: 10.1039/d4ra01229a.
- [4] N. Ullah, Z. Ali, A. S. Khan, B. Adalat, A. Nasrullah, and S. B. Khan, “Preparation and dye adsorption properties of activated carbon/clay/sodium alginate composite hydrogel membranes,” *RSC Adv*, vol. 14, no. 1, pp. 211–212, 2024, doi: 10.1039/d3ra07554k.
- [5] V. Gadore, A. K. Singh, S. R. Mishra, and M. Ahmaruzzaman, “RSM approach for process optimization of the photodegradation of congo red by a novel NiCo2S4/chitosan photocatalyst,” *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-51618-2.
- [6] M. T. ALSamman and J. Sánchez, “Recent advances on hydrogels based on chitosan and alginate for the adsorption of dyes and metal ions from water,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 12, p. 103455, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.ARABJC.2021.103455.
- [7] U. Duru Kamacı and M. Kamacı, “Hydrogel beads based on sodium alginate and quince seed nanoparticles for the adsorption of methylene blue,” *Inorg Chem Commun*, vol. 160, 2024, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111919.



A : Partie

Bibliographique



Chapitre I :

Pollution des eaux et techniques de traitement

Chapitre I : Pollution des eaux et techniques de traitement

Introduction :

Au cours des dernières décennies, la pollution des eaux par les produits chimiques est devenue un sujet de préoccupation majeur à l'échelle mondiale. Les colorants issus de divers secteurs industriels tels que la production des teintures, la fabrication du papier, l'impression, la galvanoplastie, l'industrie alimentaire et cosmétique représentent une source prépondérante de la pollution des milieux aquatiques. Bon nombre de ces composés et leurs dérivés sont préjudiciables à la biodiversité, certains d'entre eux ayant des propriétés toxiques, indésirables ou tumorigènes. Il est donc crucial d'éliminer ces substances colorées avant leur dispersion dans le flux principal des réseaux hydriques. Parmi les différentes techniques disponibles de dépollution, l'adsorption s'impose fréquemment comme une méthode privilégiée à cet égard en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son aspect économique, ce qui en fait une solution à la fois pratique et viable [1].

Ce chapitre s'intéressera à la problématique de la pollution de l'eau, en abordant ses différents types, ses causes principales ainsi que ses effets néfastes sur l'écosystème. Il met en lumière les divers types de polluants physico-chimiques impliqués dans la contamination des sources aquatiques, avec un accent particulier sur les colorants. Ces derniers seront étudiés à travers leurs structures chimiques, leurs propriétés et leurs comportements dans le milieu aquatique. Plusieurs techniques sont attribuées pour le traitement des eaux, mais au cours de ce chapitre, on se concentrera particulièrement sur la méthode d'adsorption, en tant que processus de purification des eaux usées chargées en colorants organiques.

I. La pollution des eaux :

I. 1. Définition :

L'eau est considérée comme polluée si certaines substances ou conditions atteignent un tel degré que l'eau ne peut pas être utilisée à des fins spécifiques. Olaniran (1995) a défini la pollution de l'eau comme étant la présence de quantités excessives de contaminants dans l'eau, de telle sorte qu'elle ne convient plus à la consommation, à l'hygiène, à la cuisine ou autres utilisations [2]. Cette dégradation des milieux aquatiques résulte principalement de la présence accrue de polluants d'origine diverse, provoquant une altération des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de l'eau [3]. Ce phénomène a été augmenté depuis que le monde a commencé à se développer en raison du nombre croissant d'industries qui émettent une quantité importante de contaminants environnementaux dans les courants d'eau [4], les lacs, les puits,

les ruisseaux, les forages ou même l'eau douce destinée à être utilisée dans les logements et les industries [5]. Elle est aussi due au rejet incontrôlé des eaux usées industrielles dans le milieu naturel, à l'emploi intensif d'engrais et de produits chimiques en agriculture, ainsi qu'à l'expansion des infrastructures routières et urbaines [6], ce qui est susceptible de provoquer des effets néfastes importants, tant sur la santé humaine que sur l'environnement [7].

I. 2. Les sources de la pollution des eaux :

La pollution des eaux peut provenir de deux sources (**Tableau I. 1**) :

I. 2. 1. Les sources ponctuelles :

On parle de sources de pollution ponctuelles lorsque leur origine est clairement identifiable. Cela inclut des conduites connectées à une usine, une fuite d'huile provenant d'un tanker, des rejets issus d'industries, des eaux usées (qu'elles soient municipales ou industrielles) et des déversements d'eaux pluviales qui affectent principalement les régions adjacentes [8].

I. 2. 2. Les sources non ponctuelles (diffuses) :

Les sources de la pollution non ponctuelle sont celles issues de diverses sources d'origine et du nombre de chemins empruntés par lesquelles les polluants s'introduisent dans les eaux souterraines ou superficielles et se dispersent dans l'environnement à partir de différentes sources non identifiées. Exemples : écoulement des terres agricoles, déchets urbains, etc... [8].

Tableau I. 1 : Les sources ponctuelles et non ponctuelles de la pollution des eaux [8, 9].

Les sources ponctuelles	Les sources non ponctuelles
-Les effluents des eaux usées.	- Les effluents de l'agriculture.
-Écoulement et lixiviat issus des sites d'élimination des déchets.	-Ruissellement des chantiers de construction.
-Ruissellement et infiltration des parcs d'engraissement.	-Dépôt atmosphérique sur une surface d'eau.
-Déversement provenant de mines, de champs pétroliers et de sites industriels non asséchés.	-Les activités telles que l'exploitation forestière et la restauration des zones humides engendrent la libération des contaminants.
-Débordements des égouts pluviaux et sanitaires combinés.	-Écoulement des mines non exploitées.

I. 3. Les types de la pollution des eaux selon la nature des polluants :**I. 3. 1. La pollution physique :**

Ce type de pollution découle de la présence de matières organiques ou inorganiques en suspension dans l'eau, altérant ainsi ses propriétés sensorielles telles que sa couleur, son goût ou son odeur. Elle inclut notamment la pollution thermique, causée par le rejet d'eaux chauffées provenant d'industries ou de centrales nucléaires. Cette élévation de la température de l'eau réduit la solubilité de l'oxygène, affectant de manière significative les organismes aquatiques [10].

I. 3. 2. La pollution chimique :

Elle est engendrée par l'accumulation excessive de substances telles que les sels minéraux, les pesticides, les engrais, les fluorures ainsi que les métaux lourds dans les milieux aquatiques, tels que le plomb ou le mercure, qui sont hautement toxiques, tandis que d'autres éléments, comme le calcium, le magnésium ou le sodium, bien que généralement non toxiques, peuvent provoquer des effets délétères sur la santé humaine lorsqu'ils s'accumulent à des concentrations élevées [10].

I. 3. 3. La pollution biologique :

Cette dernière est liée à la présence et à la prolifération de divers micro-organismes dans les milieux aquatiques. Parmi ces agents, on retrouve les bactéries, les virus et les parasites qui peuvent y survivre et entraîner de nombreuses maladies hydriques. À cela s'ajoutent certains pathogènes, connus pour leur résistance aux traitements conventionnels de l'eau potable. Leur présence compromet la qualité sanitaire de l'eau destinée à des usages domestiques ou industriels.

I. 4. Les classes de la pollution des eaux selon leur origine environnementale :**I. 4. 1. La pollution agricole :**

La pollution agricole constitue un facteur déterminant dans la perturbation des écosystèmes terrestres et aquatiques. L'usage intensif d'engrais et de pesticides altère la qualité des sols en induisant des phénomènes tels que la déforestation, l'érosion et la salinisation. Parallèlement, elle contribue à la dégradation de la qualité de l'eau, notamment par l'apport de produits agrochimiques, de sels et de lixiviats toxiques [11].

I. 4. 2. La pollution urbaine :

Elle constitue la seconde cause majeure de la dégradation de la qualité des eaux de surface, se positionnant immédiatement après la pollution agricole. Elle résulte de l'imperméabilisation des sols, de l'intensification du ruissellement des surfaces bâties ainsi que de l'accroissement des rejets domestiques et industriels. Elle entraîne une charge accrue en nutriments, notamment en phosphore, dans les cours d'eaux traversant les zones urbanisées [8].

I. 4. 3. La pollution industrielle :

Les activités industrielles contribuent de manière significative à la pollution des eaux de surface ainsi que des nappes souterraines. Le rejet incontrôlé de résidus dans les ruisseaux, les rivières, les lacs ou encore sur les terres agricoles avoisinantes détériore la qualité des ressources hydriques, tout en exacerbant les risques sanitaires. Cette problématique concerne plusieurs secteurs industriels, parmi lesquels figurent la production chimique (engrais, pesticides), les textiles, l'industrie pharmaceutique, les tanneries, la fabrication du ciment, les équipements électriques, la verrerie et la céramique, ainsi que le raffinage du pétrole [11].

I. 5. Les impacts négatifs de la pollution des eaux :

La pollution aquatique engendre de multiples effets néfastes sur l'environnement, avec des conséquences graves pour les êtres vivants et les écosystèmes. Elle affecte directement la santé des individus et perturbe l'équilibre naturel des milieux aquatiques. Chaque jour, on estime qu'environ 14 000 personnes meurent en raison de la consommation d'eau contaminée, notamment dans les pays en voie de développement [2]. Cette contamination de l'eau compromet la productivité agricole en détériorant la fertilité des sols et elle peut causer [3]:

- ❑ **Aspects sanitaires associés à la qualité de l'eau :** La contamination de l'eau potable constitue un facteur déterminant dans la propagation de diverses maladies infectieuses, notamment le choléra, la typhoïde, les diarrhées aiguës, l'hépatite et la tuberculose [3].
- ❑ **Atteintes aux organes vitaux :** La consommation d'une eau de mauvaise qualité peut entraîner des lésions graves au niveau de certains organes essentiels, en particulier le cœur et les reins, compromettant ainsi leur fonctionnement normal [3].
- ❑ **Impact des nutriments sur la chaîne alimentaire aquatique :** L'apport excessif des nutriments, tels que l'azote et le phosphore, dans les milieux aquatiques altère la biodiversité. Cette pollution nuit aux organismes vivants, ce qui provoque la disparition de certaines espèces et rompt les maillons de la chaîne alimentaire [3].

- ❑ **Impact de la pollution organique sur la teneur en oxygène de l'eau :** L'accumulation de matière organique stimule la prolifération des algues. Leur dégradation par les bactéries consomme l'oxygène dissous, réduisant ainsi la concentration en oxygène disponible pour les autres organismes aquatiques, ce qui met en péril leur survie [3].
- ❑ **Impacts écologiques (pluies acides et acidification des océans) :** Les pluies acides, résultant principalement des émissions industrielles de SO_2 et NO_2 , générant des acides sulfurique (H_2SO_4) et nitrique (HNO_3) via des réactions atmosphériques, ce qui entraînent une diminution du pH des sols, affectant ainsi leur fertilité. Par ailleurs, l'augmentation des concentrations de dioxyde de carbone dans l'atmosphère contribue à l'acidification progressive des océans [2].

I. 6. Les différents types des polluants responsables de la pollution des eaux :

Les réserves d'eau douce disponibles sont contaminées par des milliers types de polluants non traités, tels que les pesticides, les engrais chimiques, les métaux lourds, les colorants industriels, ainsi que les déchets pharmaceutiques et divers produits de soins personnels. Ces polluants, souvent appelés émergents, affectent non seulement la qualité de l'eau, mais aussi les écosystèmes aquatiques. Il existe également d'autres sources naturelles comme les inondations, les tempêtes, les éruptions volcaniques et les tremblements de terre, entre autres, influencent considérablement la qualité de l'eau [12].



Figure I. 1 : Les types des polluants [12].

II. Les colorants :

II. 1. Généralités sur les colorants :

Les colorants sont des substances capables de se dissoudre ou de se disperser dans un milieu afin d'y apporter une coloration homogène. Leur usage industriel repose sur leur stabilité, la diversité de leurs teintes et leur capacité à se fixer durablement sur divers matériaux, notamment les textiles, par teinture ou impression [13]. À l'origine, les colorants étaient

obtenus à partir de sources naturelles comme les plantes, les arbres, les lichens ou certains insectes. Leur instabilité, leur faible rendement et la complexité de leur extraction, ont conduit au développement des colorants synthétiques, plus stables, variés et reproductibles. Parmi les colorants naturels encore employés figurent le curcuma, l'oignon et l'indigo, tandis que l'industrie moderne utilise principalement des familles synthétiques telles que les azoïques, acides, basiques, réactifs ou dispersés, selon les applications et les supports à teindre. En 1856, William Henry Perkin découvrit accidentellement le premier colorant artificiel, la mauvéine, alors qu'il tentait de mettre au point un traitement contre la malaria [14].

II. 2. La structure chimique d'un colorant :

Chaque colorant présente une structure moléculaire propre, déterminant ses propriétés optiques et physico-chimiques. Un colorant textile se compose généralement d'un squelette organique central appelée chromogène, auquel sont liés trois types de groupements fonctionnels : les chromophores, responsables de l'absorption sélective de la lumière et donc de la couleur perçue ; les auxochromes, qui modifient l'intensité de la teinte et facilitent la fixation sur le substrat textile ; et les groupes solubilisants, qui améliorent la solubilité du colorant dans les milieux aqueux ainsi que dans les solvants organiques [13].

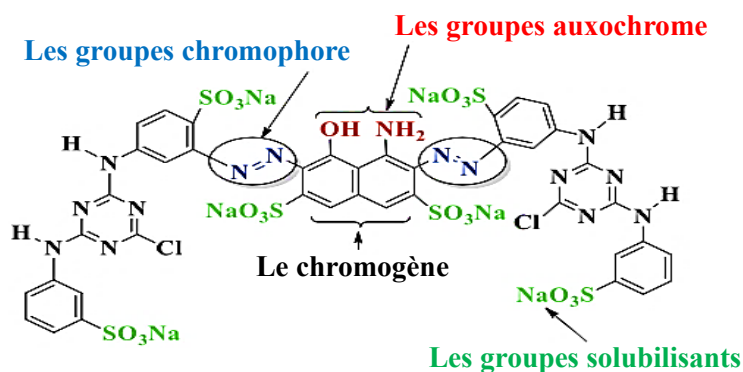


Figure I. 2 : Exemple représentatif de la structure chimique d'un colorant [15].

II. 2. Les classes des colorants :

Les colorants peuvent être classés selon deux critères principaux : leur structure chimique ou leur mode d'application sur le substrat [16].

II. 2. 1. La classification des colorants selon leur structure chimique :

Il existe une grande diversité des colorants sur le plan chimique [17]. Ces colorants sont issus de composés aromatiques ou hétéro-aromatiques et se caractérisent par la présence distincte de groupes chromophores et auxochromes, qui se différencient nettement les uns des

autres [18]. Sur la base de leur structure chimique, ils peuvent être : azoïques, anthraquinoniques, indigos, phtalocyanines, soufrés, triarylméthanes et hétérocycliques [19], mais lors de cette étude, nous nous concentrerons toutefois sur les catégories les plus représentatives.

□ Les colorants azoïques :

Ils constituent la classe la plus répandue dans l'industrie textile, représentent environ 60 à 70 % des colorants employés. Ils se caractérisent par la présence d'un groupe azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux aromatiques [15] et sont classés selon le nombre de ces groupes en mono-, di-, tri- ou tétrakisazoïques [17]. Environ 60 à 70 % de ces colorants sont potentiellement toxiques, non biodégradables et capables de libérer des amines aromatiques cancérogènes [15]. Malgré ces risques, ils restent largement utilisés dans divers matériaux tels que les plastiques, les peintures et les détergents [14].

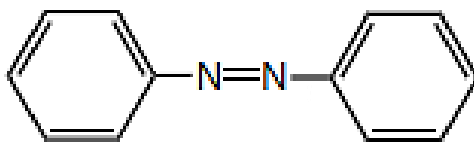


Figure I. 3 : La structure d'un colorant azoïque [17].

□ Colorants anthraquinones :

Ils sont obtenus par l'oxydation de l'anthraquinone et utilisés dans la formulation de colorants acides, dispersés ou pour cuves, principalement dans les teintures bleu, vert et violet [17]. Leur structure se compose d'un système conjugué de trois cycles aromatiques fusionnés, caractérisé par deux groupes carbonyle sur l'anneau central, conférant aux molécules une grande stabilité, souvent supérieure à celle des colorants azoïques, ce qui justifie leur coût plus élevé [16].

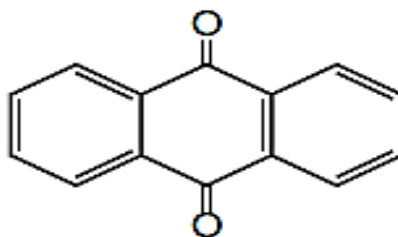


Figure I. 4 : La structure d'un colorant anthraquinonique [17].

□ Les colorants indigoïdes :

Ils constituent l'une des classes les plus anciennes de colorants connus. Leur structure chimique se caractérise par la présence de groupes carbonyle. Ils appartiennent à la famille des colorants en cuve, en raison de leur mode d'application spécifique nécessitant une réduction préalable pour les rendre solubles. L'indigo demeure le plus représentatif et est largement utilisé dans l'industrie textile, notamment pour la teinture des jeans et des vêtements en denim [20]. L'histoire de ce colorant est marquée par une avancée majeure en 1883, lorsque le chimiste Adolf von Baeyer en détermina la structure moléculaire et réalisa la première synthèse de l'indigo à partir de l'isatine [21].



Figure I. 5 : La structure chimique d'un colorant indigoïde [15].

□ Les colorants de triarylméthane :

Bien que découverts au XIX^e siècle, leur utilisation industrielle demeure limitée en raison de leur stabilité modérée. Ces composés employés sont majoritairement de nature acide ou basique et se distinguent par des teintes particulièrement vives, notamment dans les tons violets, bleus et verts. Ces caractéristiques chromatiques leur confèrent un intérêt spécifique dans certaines applications textiles ou biologiques ciblées [17].

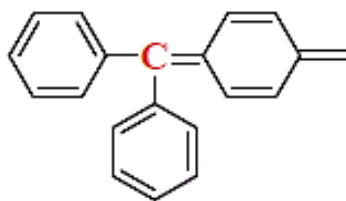


Figure I. 6 : La structure chimique d'un colorant de triarylméthane [15].

II. 2. 2. La classification des colorants selon leur domaines d'applications :

Classer les colorants selon leur mode d'application s'avère souvent plus pertinent que de les regrouper uniquement selon leur structure chimique. En effet, les molécules sont conçues pour répondre à des besoins précis selon leur usage final [16]. Cette classification fonctionnelle distingue quatorze grandes catégories, parmi lesquelles figurent les colorants réactifs, acides, directs, de cuve (solubles ou non), au soufre, azoïques non solubles, mordants, d'oxydation, de polycondensation, dispersés, basiques, cationiques, fluorescents et azurants fluorescents [19].

Ce système, recommandé par l'indice des couleurs, permet de mieux comprendre la terminologie propre à chaque application [21].

□ Les colorants acides (anioniques) :

Ces colorants possèdent des groupes fonctionnels acides tels que les sulfonates ($-\text{SO}_3\text{H}$) ou les carboxyles ($-\text{COOH}$), ce qui leur confère une affinité pour les fibres basiques comme les polyamides. Apprécies pour leur solubilité et l'intensité de leurs teintes, ils sont largement utilisés dans les industries textiles, du cuir, du papier, de l'impression et de l'industrie pharmaceutique [15]. Ils se présentent sous forme anionique, se dissocient en solution aqueuse et s'emploient généralement dans des milieux acides [17].

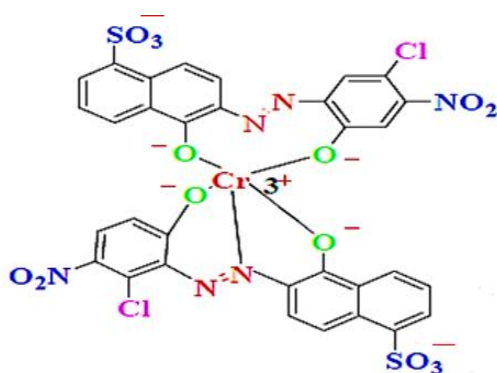


Figure I. 7 : Exemple représentatif d'un colorant acide (anionique) [15].

□ Les colorants basiques (cationiques) :

Les colorants basiques, également appelés colorants cationiques, se caractérisent par la présence d'une charge positive, localisée soit sur un groupe ammonium, soit délocalisée sur le cation chromophore. Ils sont solubles dans l'eau, forment en solution des cations colorés qui interagissent par attraction électrostatique avec des substrats anioniques [15], notamment le papier, le polyacrylonitrile et certains polymères modifiés. Par ailleurs, certains de ces colorants présentent des propriétés biologiques et sont utilisés en médecine pour leurs effets antiseptiques [21].

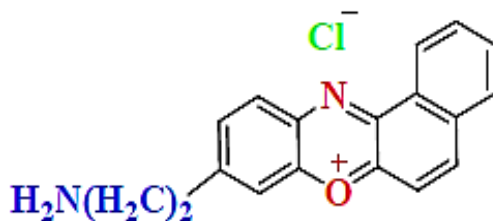


Figure I. 8 : Exemple représentatif d'un colorant basique (cationique) [15].

□ Les colorants directs :

Les colorants directs, également appelés substantifs, sont utilisés depuis la fin du XIX^e siècle [15]. Ils sont solubles dans l'eau, de nature anionique et se fixent directement sur des substrats comme le coton, le papier ou la cellulose régénérée, en présence d'électrolytes [18]. La majorité d'entre eux sont des composés polyazoïques, bien que d'autres structures telles que le stilbène, la phtalocyanine, l'oxazine ou encore certains colorants thiazoliques et cuivrés soient également représentées [15].

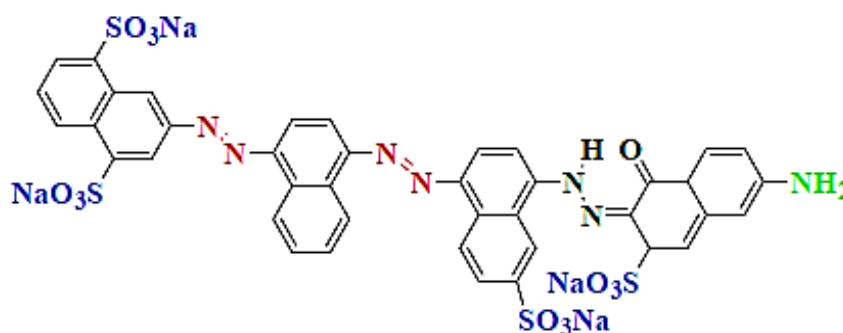


Figure I. 9 : Exemple représentatif d'un colorant direct [15].

□ Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont majoritairement de nature azoïque, incluent également des dérivés d'anthraquinone, notamment pour l'obtention de teintes violettes et bleues. Ils sont caractérisés par leur faible solubilité dans l'eau, leur nature non ionique et leur application sur des fibres hydrophobes à partir d'une dispersion aqueuse. Bien qu'ils soient principalement utilisés pour teindre le polyester, ils trouvent également des applications sur d'autres fibres synthétiques comme le nylon, l'acétate de cellulose et les fibres acryliques [15].

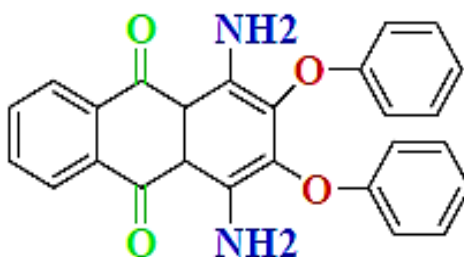


Figure I. 10 : Exemple représentatif d'un colorant dispersé [15].

□ Les colorants réactifs :

Ces colorants sont appréciés pour leur résistance à l'humidité, leur éclat élevé et la diversité des teintes qu'ils offrent. Leur efficacité s'explique par la stabilité de leurs groupes réactifs [15] et leur aptitude à établir des liaisons covalentes avec les fibres, notamment

cellulosiques comme le coton, mais aussi, dans une moindre mesure, avec la laine ou le nylon. Leurs structures incluent des dérivés azoïques, la triphendioxazine, la phtalocyanine, le formazan et l'anthraquinone [18].

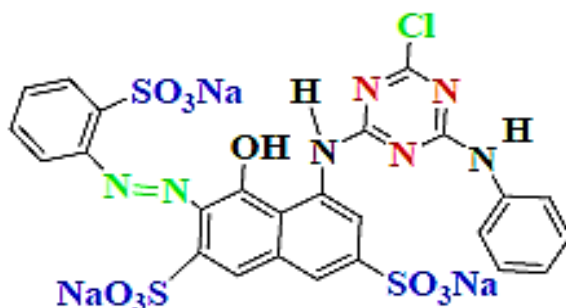


Figure I. 11 : Exemple représentatif d'un colorant réactif [15].

□ Les colorants en cuve :

Les colorants en cuve sont reconnus pour leur excellente résistance à la lumière, à l'humidité et aux lavages répétés [15]. Bien qu'insolubles dans l'eau à l'état initial, elles deviennent solubles sous forme dites « leuco-sels » après réduction en milieu alcalin, souvent à l'aide d'hydrogénosulfite de sodium. Cette forme réduite pénètre les fibres, principalement cellulosiques, avant d'être réoxydée pour régénérer la structure pigmentaire insoluble, assurant ainsi une fixation durable. Les principales classes de ces colorants incluent les dérivés anthraquinoniques et indigoïdes [18].

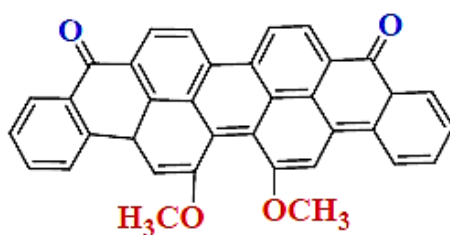


Figure I. 12 : Exemple représentatif d'un colorant de cuve [15].

II. 3. Les impacts des colorants sur l'environnement :

Le secteur industriel dédié à la production et à l'exploitation des colorants est associé à divers impacts néfastes, affectant tant l'environnement que les écosystèmes animaux et la santé humaine [15].

- Le rejet annuel d'une quantité significative des colorants textiles dans les eaux usées, estimée à environ 100 tonnes, constitue une source majeure de pollution des écosystèmes aquatiques, entraînant une altération durable de la qualité des ressources en eau [15].

- Elle est classée parmi les industries les plus polluantes à l'échelle mondiale. La filière textile contribue de manière substantielle à la dégradation de l'environnement par l'émission de substances chimiques persistantes [15].
- La demande élevée en fibres naturelles, notamment le coton, nécessite une irrigation intensive, responsable d'importants déséquilibres hydriques, comme en témoigne la crise écologique de la mer d'Aral [15].
- Une part importante des colorants synthétiques utilisés ne se fixe pas aux fibres textiles, ce qui favorise leur dispersion dans les milieux naturels et accentue leur accumulation sous forme de polluants organiques récalcitrants [15].
- Certains colorants et leurs dérivés sont identifiés comme mutagènes, tératogènes ou cancérogènes, représentant un risque sanitaire pour les êtres vivants exposés, y compris les populations humaines [15].
- La présence de structures organochlorées dans une proportion notable des colorants complique leur traitement et prolonge leur persistance environnementale, renforçant leur potentiel de bioaccumulation et leur impact écotoxique à long terme [15].

II. 4. Les méthodes de traitement des eaux usées :

Il existe plusieurs méthodes pour éliminer la couleur des effluents textiles. Toutefois, en raison de la complexité des rejets, une seule technique est souvent insuffisante. Une combinaison de procédés est donc généralement nécessaire. Ces traitements se regroupent en trois catégories principales : physiques, chimiques et biologiques [14].

II. 4. 1. Les méthodes physiques :

Les procédés physiques utilisés pour l'élimination des colorants des effluents industriels comprennent la coagulation-floculation, l'adsorption, l'échange ionique, l'osmose inverse, ainsi que la filtration membranaire, incluant la nanofiltration et l'ultrafiltration. Ces méthodes sont couramment privilégiées dans l'industrie en raison de leur simplicité de mise en œuvre, de leur faible coût opérationnel et de leur efficacité avérée pour le retrait des colorants [14].

II. 4. 2. Les méthodes chimiques :

Ces techniques reposent sur l'utilisation des réactions chimiques pour éliminer les colorants des effluents. Bien que performantes, elles sont moins privilégiées par les industries par rapport aux approches biologiques ou physiques, en raison de leur coût élevé, de leur forte consommation énergétique et de l'usage intensif de réactifs. De plus, elles présentent également l'inconvénient de générer des sous-produits toxiques. Parmi les procédés utilisés figurent l'oxydation avancée, la dégradation électrochimique, la réaction de Fenton, l'ozonation, ainsi que les traitements photochimiques [14].

II. 4. 3. Les méthodes biologiques :

Elles reposent sur la dégradation des colorants par des micro-organismes (bactéries, levures, champignons), dans des conditions aérobies ou anaérobies. Bien qu'écologiques et économiques, ces méthodes présentent des limites en matière d'efficacité, en raison d'une élimination partielle des colorants et d'une possible toxicité résiduelle. Parmi ces techniques figurent l'adsorption sur biomasse, la dégradation enzymatique, ainsi que les cultures fongiques et algales [14].

III. L'adsorption :

III. 1. Définition :

L'adsorption est une technique physico-chimique largement utilisée pour l'élimination et la rétention sélective de solutés organiques ou inorganiques, tels que les colorants, les métaux lourds, les phénols ou les résidus pharmaceutiques [22]. Ce processus implique l'interaction de molécules d'adsorbat avec la surface d'un adsorbant solide, par forces de Van der Waals (adsorption physique) ou par formation de liaisons covalentes (adsorption chimique). En teinture, la nature de cette interaction dépend du type de colorant et du substrat [17].

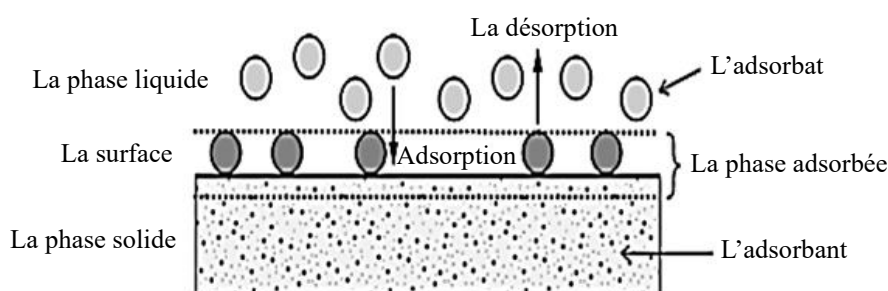


Figure I. 13 : Représentation du phénomène d'adsorption [23].

III. 2. Mécanisme :

Le mécanisme d'adsorption des solutés sur un matériau poreux suit généralement (04) étapes [24] :

- Les molécules de soluté migrent de la solution vers la couche limite, ou film stationnaire, entourant la particule adsorbante. Ce transport est généralement régi par la diffusion moléculaire et peut être influencé par l'agitation du système [24].
- Les molécules traversent ensuite cette couche limite par diffusion externe, jusqu'à atteindre la surface externe de l'adsorbant. Cette étape constitue souvent une résistance significative dans les systèmes à faible turbulence [24].
- Une fois à la surface, les solutés pénètrent dans les pores du matériau adsorbant. La diffusion intraparticulaire peut se faire par diffusion poreuse ou de surface, selon la taille des pores et celle des molécules [24].
- Enfin, les molécules sont retenues sur les sites actifs par des interactions physico-chimiques. Il peut s'agir de physisorption, impliquant des forces faibles (Van der Waals, hydrophobes), ou de chimisorption, faisant intervenir la formation de liaisons covalentes ou ioniques spécifiques entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [24].

III. 3. Les types d'adsorption :

L'adsorption est classée selon la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat en deux catégories. Si un transfert d'électrons a lieu, il s'agit de chimisorption ; sinon, on parle de physisorption [22].

III. 3. 1. Adsorption physique :

La physisorption repose sur des interactions intermoléculaires faibles, principalement de type Van der Waals, n'impliquant ni transfert d'électrons ni formation de liaisons chimiques, ce qui préserve l'intégrité structurale de l'adsorbant et de l'adsorbat [25].

III. 3. 2. Adsorption chimique :

La chimisorption implique la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, résultant d'une réorganisation de la densité électronique. Cette interaction peut être de nature covalente ou ionique, selon la nature des entités impliquées [25].

Tableau I. 2 : La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [25].

	L'adsorption physique	L'adsorption chimique
Spécificité	Non spécifique.	Hautement spécifique.
La nature	Dépend de la nature de l'adsorbant.	Dépend de la nature de l'adsorbant.
La réversibilité	Processus réversible.	Principalement irréversible.
Enthalpie	Faible (20-40 kJ/mol).	Plus élevé que l'adsorption physique (40-300kJ/mol).
L'énergie d'activation	Ne nécessite pas une énergie d'activation élevée.	Nécessite une énergie d'activation élevée.
Couche adsorbée en région interfaciale	Multicouches.	Monocouche.
Les liaisons	Forces de Van der Waals faibles, forces de Londres et attractions dipôle-dipôle.	Une liaison ionique solide, ou une liaison covalente créée entre le substrat et l'adsorbant.

III. 4. Les classes des isothermes :

Les isothermes d'adsorption représentent la relation entre la quantité de soluté fixée sur un adsorbant et sa concentration en solution, à température constante. Elles permettent de caractériser le type d'interaction entre adsorbant et adsorbat. On distingue principalement quatre formes [25] :

□ Isotherme de type L (Langmuir) :

Elle traduit une forte interaction chimique entre l'adsorbant et les molécules adsorbées. Ce comportement suggère que les sites de surface ont une affinité élevée pour le soluté, ce qui correspond souvent à une chimisorption. L'isotherme montre une courbe décroissante à mesure que les sites disponibles deviennent saturés, indiquant une monocouche sans interactions entre molécules adsorbées [25].

□ Isotherme de type H (Haute affinité) :

C'est une forme particulière du type L où l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé est si élevée que presque toutes les molécules présentes dans la solution sont captées dès les premières concentrations. Cela indique souvent une chimisorption très spécifique avec formation de liaisons covalentes ou ioniques fortes, dès les premiers contacts entre les espèces [25].

□ Isotherme de type S (Synergique ou Coopératif) :

Elle illustre un mécanisme où l'interaction entre molécules adsorbées est plus forte que celle entre l'adsorbant et l'adsorbé. Initialement, l'adsorption est faible, mais elle devient plus favorable à mesure que des molécules se fixent, créant un effet de coopération. Ce comportement est typique d'interactions hydrophobes ou π - π empilées dans des systèmes organiques [25].

□ Isotherme de type C (Constante de partage) :

Elle reflète une adsorption linéaire, où l'adsorbant présente une affinité constante pour le soluté, indépendamment de la concentration. Ce type d'isotherme est souvent associé à une physisorption sur une surface homogène, ou à des systèmes où la solubilité du soluté dans la phase solide et liquide est comparable [25].

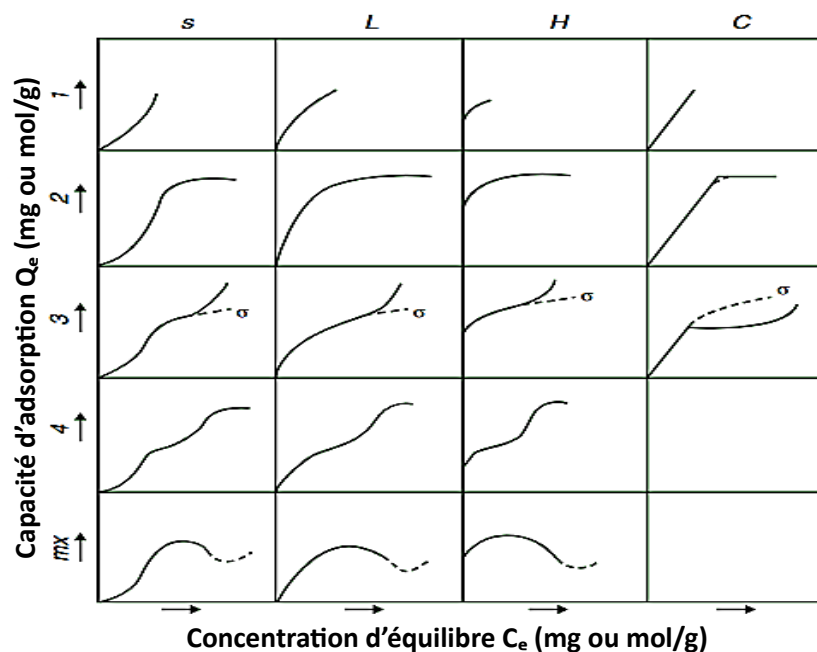


Figure I. 14 : Les classes des isothermes [22].

IV. Les modèles d'adsorption :

Ce sont des outils essentiels pour décrire la répartition d'un soluté entre une phase liquide et une surface solide à température et pH constants. Elles permettent d'analyser les mécanismes de rétention ou de transfert des substances dans les milieux poreux aquatiques. Divers modèles ont été développés au fil du temps, tels que ceux de Langmuir et de Freundlich, selon trois principales approches théoriques. L'évolution récente de la modélisation a conduit à l'émergence de modèles hybrides, complexifiant l'interprétation des paramètres physico-chimiques associés [26].

IV. 1. Isotherme d'adsorption de LANGMUIR :

Le modèle de Langmuir, introduit en 1916, repose sur l'hypothèse d'une adsorption en monocouche sur une surface homogène. Il suppose que chaque site d'adsorption est équivalent, et qu'il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées. Ce modèle est particulièrement adapté aux faibles concentrations et convient bien aux systèmes à surface uniforme. Mathématiquement, l'isotherme de Langmuir est exprimée comme suit [25] :

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

Avec :

- q_e (mg/g) : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.
- C_e (mg/L) : concentration du soluté en solution à l'équilibre.
- q_m (mg/g) : capacité maximale d'adsorption en monocouche.
- K_L (L/mg) : constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption et à l'affinité des sites.

L'équation I. 1 peut être écrite sous la forme linéaire suivante :

$$1/q_e = (1/(q_m K_L)) * (1/C_e) + 1/q_m \quad (\text{Équation I. 2})$$

Ou en multipliant l'équation I. 2 par C_e , pour obtenir la forme linéaire (3) :

$$\frac{C_e}{q_e} = (1/(q_m K_L)) + (1/q_m) * C_e \quad (\text{Équation I. 3})$$

Les paramètres q_m et K_L de l'isotherme de Langmuir peuvent être déterminés expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la représentation linéaire de l'équation I. 3 [25].

L'isotherme de Langmuir est largement adoptée dans les études d'adsorption environnementale en raison de sa simplicité d'utilisation, de sa pertinence à faible concentration et de sa compatibilité avec les modèles numériques de simulation, notamment lorsqu'elle est intégrée aux équations de transport des polluants [27].

IV. 2. Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH :

L'isotherme de Freundlich constitue un modèle empirique couramment utilisé pour décrire l'adsorption multicouches sur des surfaces hétérogènes. Contrairement à l'isotherme de Langmuir, elle ne suppose pas de saturation des sites d'adsorption et permet de représenter des interactions variées entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le modèle s'exprime mathématiquement selon l'équation suivante [25] :

$$q_e = k_F C_e^\beta = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Équation I. 4})$$

Avec :

- q_e : désigne la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g).
- C_e : correspond à la concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la solution (mg/L).
- K_f : paramètre de Freundlich
- n : caractérise l'intensité ou la favorabilité du processus.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich s'exprime ainsi :

$$\log q_e = \log(k_f) + (1/n)(\log C_e) \quad (\text{Équation I. 5}) [25].$$

V. Modélisation de l'adsorption :

V.1. Modèles cinétiques :

Le processus cinétique d'adsorption se déroule généralement en deux étapes principales. La première correspond au transfert de l'adsorbat depuis la solution vers la surface externe de l'adsorbant. La seconde implique la diffusion intraparticulaire de l'adsorbat à l'intérieur des pores du matériau adsorbant. L'étape limitante, souvent liée à l'une de ces phases, permet de mieux comprendre le mécanisme global de l'adsorption [25].

V.1.1. Modèle cinétique de premier ordre :

Dans la cinétique de pseudo-premier ordre, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre et celle à un instant donné, suivant la loi des réactions de premier ordre [25] :

$$\frac{dq_e}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{(Équation I. 6)}$$

Avec :

- k_1 (min^{-1}) : est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre.
- q_t : la quantité de soluté adsorbée à un instant t .
- q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (exprimées en mg/g).

L'équation I. 6 peut être écrite sous forme linéaire :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{(Équation I. 7)}$$

Les constantes k_1 et $\ln q_e$ peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps. Lorsque les valeurs expérimentales de q_e concordent avec celles estimées à partir de la régression linéaire, cela suggère que le mécanisme d'adsorption suit une cinétique de pseudo-premier ordre [25].

V.1.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre :

Si le mécanisme d'adsorption obéit à une cinétique de pseudo-second ordre, il peut être modélisé par l'équation suivante [25] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{(Équation I. 8)}$$

Avec :

- k_2 : désigne la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).
- q_t : la quantité adsorbée à un temps donné t .
- q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation différentielle avec les conditions initiales $t = 0$, $q_t = 0$, conduit à l'expression intégrée suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Équation I. 9})$$

Les constantes q_e et k_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/q_t en fonction de t . Cette approche permet également de confronter les valeurs expérimentales de q_e à celles prévues par le modèle, afin d'évaluer la validité de la cinétique de pseudo-second ordre [25].

VI. Paramètres qui influencent le phénomène d'adsorption :

Plusieurs paramètres influencent le rendement du processus d'adsorption [27] :

- a) **Concentration initiale du colorant** : Une concentration plus élevée favorise le transfert des molécules de colorant vers l'adsorbant en raison d'un gradient de concentration accru, ce qui augmente la capacité d'adsorption [27].
- b) **Masse de l'adsorbant** : Une augmentation de la masse d'adsorbant peut réduire la capacité d'adsorption spécifique (mg/g) à cause de la formation d'agrégats, limitant l'accès aux sites actifs [27].
- c) **Taille des particules** : Une granulométrie plus fine augmente la surface spécifique disponible, ce qui améliore l'efficacité d'adsorption [27].
- d) **pH du milieu** : Le pH modifie la charge de surface de l'adsorbant et celle de l'adsorbat. Les colorants anioniques s'adsorbent mieux en milieu acide, tandis que les cationiques le font en milieu basique [27].
- e) **Température** : Lorsque l'adsorption diminue avec la température, le processus est de nature exothermique. À l'inverse, une adsorption croissante indique une nature endothermique [27].

Conclusion :

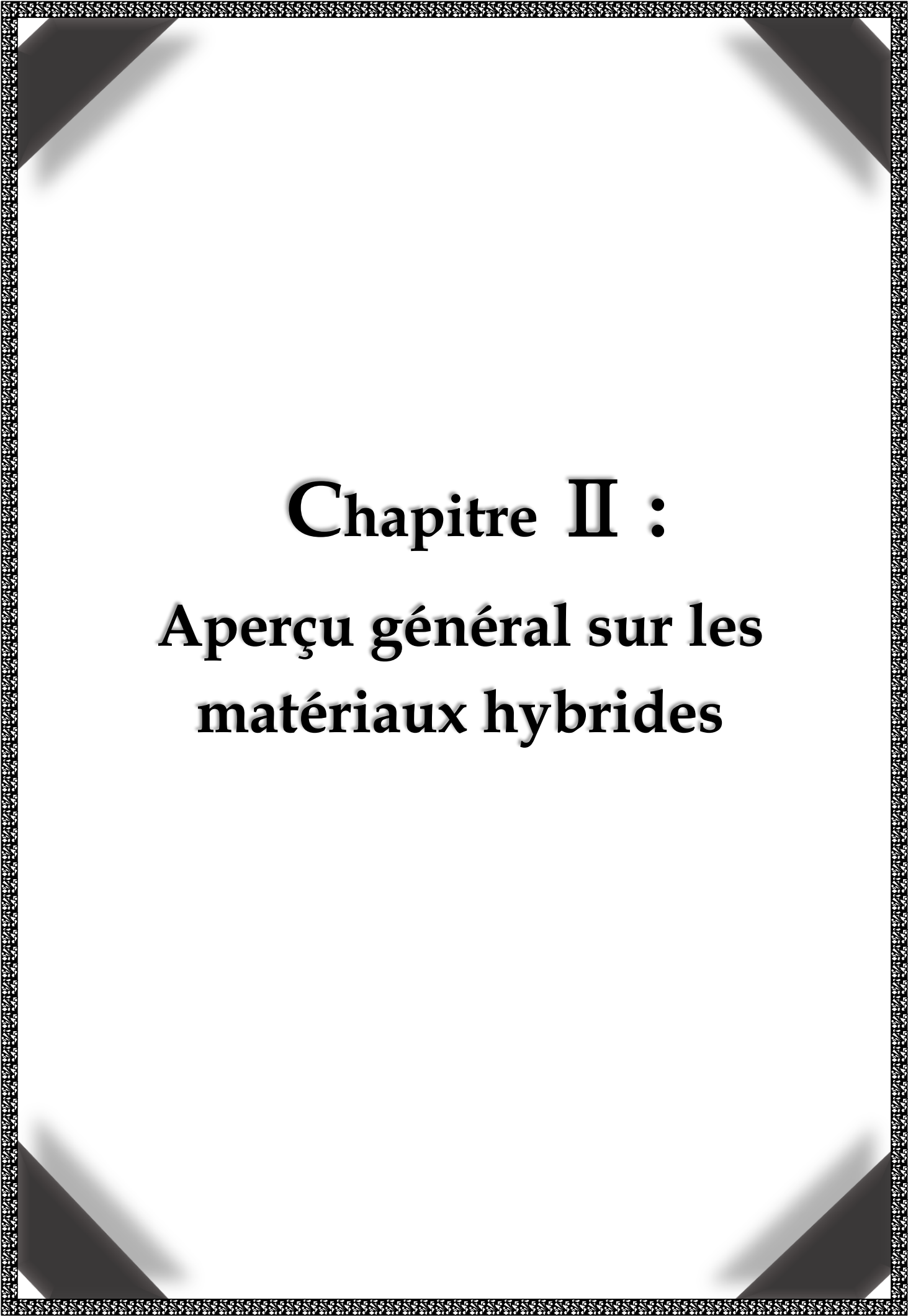
Ce chapitre a permis de mettre en évidence les enjeux liés à la pollution des eaux, en particulier la contamination par les colorants. Après avoir identifié les principales sources et impacts environnementaux de ces composés, nous avons exposé les différentes méthodes de traitement existantes, en accordant une attention particulière à l'adsorption. Ce procédé a été examiné tant du point de vue théorique que pratique, à travers l'étude de ses mécanismes, ses isothermes d'adsorption, ainsi que les facteurs influençant son efficacité.

Références :

- [1] P. Sharma, B. K. Saikia, and M. R. Das, "Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherm and thermodynamic parameters," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 457, no. 1, pp. 125–133, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.05.054.
- [2] F. W. Owa, "Water pollution: sources, effects, control and management," *International Letters of Natural Sciences*, vol. 3, pp. 1–6, 2014, [Online]. Available: www.ilns.pl
- [3] R. Khatun, "Water Pollution: Causes, Consequences, Prevention Method and Role of WBPHEd with Special Reference from Murshidabad District," *International Journal of Scientific and Research Publications*, vol. 7, no. 8, Aug. 2017, [Online]. Available: www.ijsrp.org
- [4] B. Sarker, K. N. Keya, F. I. Mahir, K. M. Nahian, S. Shahida, and R. A. Khan, "Surface and Ground Water Pollution: Causes and Effects of Urbanization and Industrialization in South Asia," *Guigoz Sci Rev*, vol. 7, no. 3, pp. 32–41, Jul. 2021, doi: 10.32861/sr.73.32.41.
- [5] Z. N. Garba, A. Galadima, Z. N. Garba, L. Leke, and M. N. Almustapha, "Domestic Water Pollution among Local Communities in Nigeria-Causes and Consequences," *European Journal of Scientific Research*, vol. 52, no. 4, pp. 592–603, 2011, [Online]. Available: <http://www.eurojournals.com/ejsr.htm>
- [6] N. Y. Donkadokula, A. K. Kola, I. Naz, and D. Saroj, "A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques," *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 19, no. 3, pp. 543–560, Sep. 2020, doi: 10.1007/s11157-020-09543-z.
- [7] A. R. Dhruva *et al.*, "IoT-Based Water Quality Assessment System for Industrial Waste WaterHealthcare Perspective," *J Healthc Eng*, vol. 2022, 2022, doi: 10.1155/2022/3769965.
- [8] A. Gupta and M. R. Singh, "WATER POLLUTION-SOURCES,EFFECTS AND CONTROL," Jan. 2016, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/321289637>
- [9] Z. KILIÇ, "Water Pollution: Causes, Negative Effects and Prevention Methods," *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 3, no. 2, pp. 129–132, Aug. 2021, doi: 10.47769/izufbed.862679.

- [10] S. H. Hassan Al-Taai, "Water pollution Its causes and effects," *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, vol. 790, no. 1, Jun. 2021, doi: 10.1088/1755-1315/790/1/012026.
- [11] I. S. Khalid and A. A. Khaver, "Sustainable Development Policy Institute Report Part Title: Literature Review Report Title: Political Economy of Water Pollution in Pakistan: Report Subtitle: An Overview," 2019. [Online]. Available: <http://www.jstor.com/stable/resrep24390.5>
- [12] K. Jayaswal, V. Sahu, and B. R. Gurjar, "Water Pollution, Human Health and Remediation," in *Energy, Environment, and Sustainability*, (Ed)., Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2018, ch. 2, pp. 11–27. doi: 10.1007/978-981-10-7551-3_2.
- [13] B. Dave and G. Sanghvi, "Dye Biodegradation, Mechanisms and Techniques," (Ed)., Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2022, pp. 141–163. doi: 10.1007/978-981-16-5932-4_6.
- [14] B. M. Adesanmi, Y.-T. Hung, H. Paul, and C. Huhnke, "Comparison of dye wastewater treatment methods: A review. Comparison of dye wastewater treatment methods: A review," *GSC Advanced Research and Reviews*, vol. 10, no. 02, pp. 126–137, 2022, doi: 10.5281/zenodo.6331586.
- [15] S. Benkhaya, S. M' rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorg Chem Commun*, vol. 115, May 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [16] R. M. Christie, "Colour chemistry," (2nd ed)., Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK: Royal Society of Chemistry, 2015, ch. 2–4, pp. 36–101. [Online]. Available: www.rsc.org/books
- [17] R. H. Wardman, "An Introduction to Textile Coloration," (1st ed)., 111 River Street, Hoboken, NJ 07030, USA: John Wiley & Sons Ltd, 2018, ch. 3–6, pp. 107–255. [Online]. Available: www.wiley.com
- [18] S. K. Sharma, "Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater," (Ed)., Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, and John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey., 2015, ch. 1, pp. 4–10. [Online]. Available: www.scrivenerpublishing.com
- [19] Q. Liu, "Pollution and Treatment of Dye Waste-Water," *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, vol. 514, no. 5, Jul. 2020, doi: 10.1088/1755-1315/514/5/052001.

- [20] D. R. Waring and G. Hallas, "The Chemistry and Application of Dyes," (1st ed)., Plenum Press, New York, 1990, ch. 2, p. 36. doi: 10.1007/978-1-4684-7715-3.
- [21] K. Hunger, "Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications," (Ed)., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, ch. 1–2, pp. 5–40. [Online]. Available: <http://dnb.ddb.de>
- [22] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Ávila, *Adsorption processes for water treatment and purification*. Springer International Publishing, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-58136-1.
- [23] E. Worch, "Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling," (Ed)., Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, 2012, ch. 1, p. 1. [Online]. Available: <http://dnb.dnb.de>
- [24] D. Ben Salem, "Préparations et propriétés des adsorbants hybrides à base de charbon: Application dans la dépollution des eaux," Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université Mohamed Khider - Biskra, 2024.
- [25] M. Alaqarbeh, "Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review," *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, vol. 13, pp. 43–51, 2021.
- [26] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," Jan. 01, 2010. doi: 10.1016/j.ccej.2009.09.013.
- [27] M. Benjelloun, Y. Miyah, G. Akdemir Evrendilek, F. Zerrouq, and S. Lairini, "Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types," Apr. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103031.



Chapitre II :

Aperçu général sur les matériaux hybrides

Chapitre II : Aperçu général sur les matériaux hybrides.

Introduction :

Au cours des dernières années, un intérêt croissant a été porté au développement de matériaux hybrides, dans l'optique d'optimiser leur stabilité ainsi que leur durabilité. Ces matériaux sont conçus pour combiner les propriétés complémentaires de plusieurs composants, dans le but d'améliorer l'adsorption ou la rétention de polluants, tout en réduisant la toxicité et l'impact écologique des procédés impliqués. La notion de « matériau hybride » demeure relativement complexe, car elle englobe une variété de structures souvent désignées également sous le terme de « matériaux composites ». Selon la définition proposée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), un matériau hybride résulte d'un assemblage intime entre des éléments organiques et inorganiques, s'interpénétrant à une échelle nanométrique ($< 1 \mu\text{m}$) [1].

Afin de mieux cerner cette catégorie de matériaux, différentes classifications ont été avancées, fondées sur la nature chimique des constituants, le mode d'intégration des phases ou encore les propriétés fonctionnelles ciblées. Ces matériaux sont généralement construits à partir de phases inorganiques (minéraux, métaux, oxydes, argiles, carbones, céramiques, etc.) incorporées dans des matrices organiques, qu'elles soient de nature chimique (copolymères, hydrogels, brosses polymères...) ou biologique (lipides, protéines, polysaccharides, enzymes, etc.), permettant de concevoir des systèmes multifonctionnels adaptés aux exigences des procédés environnementaux modernes [2].

Les adsorbants à base de polymères, en particulier, ont été envisagés comme une alternative prometteuse aux adsorbants conventionnels tels que les matériaux carbonés à haute surface spécifique, en raison de leur structure poreuse modulable et leur chimie de surface ajustable. Cette tendance a donné naissance à une nouvelle génération d'adsorbants hybrides organique/inorganique, destinés à la dépollution des eaux, avec une attention particulière portée aux composites biopolymère-inorganique, valorisant les résidus de biomasse dans une perspective de durabilité environnementale [1].

Ce chapitre est consacré à l'étude des matériaux hybrides à travers la fonctionnalisation des matrices organiques à l'aide de composants inorganiques appliqués au traitement des eaux usées, en mettant en lumière leur classification, leurs propriétés structurales et fonctionnelles, ainsi que leur potentiel en tant qu'adsorbants innovants.

I. L'alginate :

I. 1. Définition :

L'alginate de sodium est un biopolymère, notamment un polysaccharide linéaire d'origine naturelle extrait majoritairement des parois cellulaires des algues brunes telles que *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum*, *Macrocystis pyrifera*, ou encore *Ecklonia maxima* [3], [4], ou peut également être obtenu à partir de certaines souches bactérienne telles qu'*Azotobacter* et *Pseudomonas*, renforçant ainsi sa disponibilité [4]. Il est reconnu pour ses propriétés colloïdales uniques, qui lui permettent d'agir comme agent épaississant, stabilisant, filmogène ou gélifiant dans de nombreuses formulations [3].

Cette aptitude, combinée à sa biocompatibilité, sa biodégradabilité, sa non-toxicité et sa capacité à former des gels stables associées à sa structure colloïdale et à sa forte capacité de rétention d'eau, en font également un matériau de choix pour la conception de membranes ou de billes adsorbantes destinées au traitement des eaux usées [5].

Sa structure polymérique permet également des modifications fonctionnelles, facilitant son intégration dans des composites ou matériaux hybrides pour améliorer l'efficacité des procédés de dépollution.

I. 2. Composition chimique :

L'alginate de sodium est un copolymère polyanionique naturel, dérivé du sel de sodium de l'acide alginique, lui-même extrait principalement des parois cellulaires des algues brunes. Sa structure chimique repose sur l'alternance d'unités d'acide β -D-mannuronique (M) et d'acide α -L-guluroniques (G), liés entre eux par des liaisons glycosidiques de type (1 $\rightarrow$ 4). Ces unités peuvent s'organiser en blocs homopolymériques (MM ou GG) ou en blocs alternés (MG), dont la proportion dépend de l'espèce d'algue et des conditions d'extraction. La formule chimique de l'alginate de sodium est (C₆H₇NaO₆) et sa masse molaire moyenne est d'environ 216,12 g/mol. Sa solubilité dans l'eau et sa capacité à former des gels visqueux ou solides reposent principalement sur la présence de blocs G, qui interagissent spécifiquement avec des cations divalents comme Ca²⁺ pour former des réseaux tridimensionnels par réticulation ionique. Cette propriété confère à l'alginate une grande valeur fonctionnelle dans divers domaines, notamment pour l'encapsulation de biomolécules, la libération contrôlée ou encore l'adsorption de polluants [4].

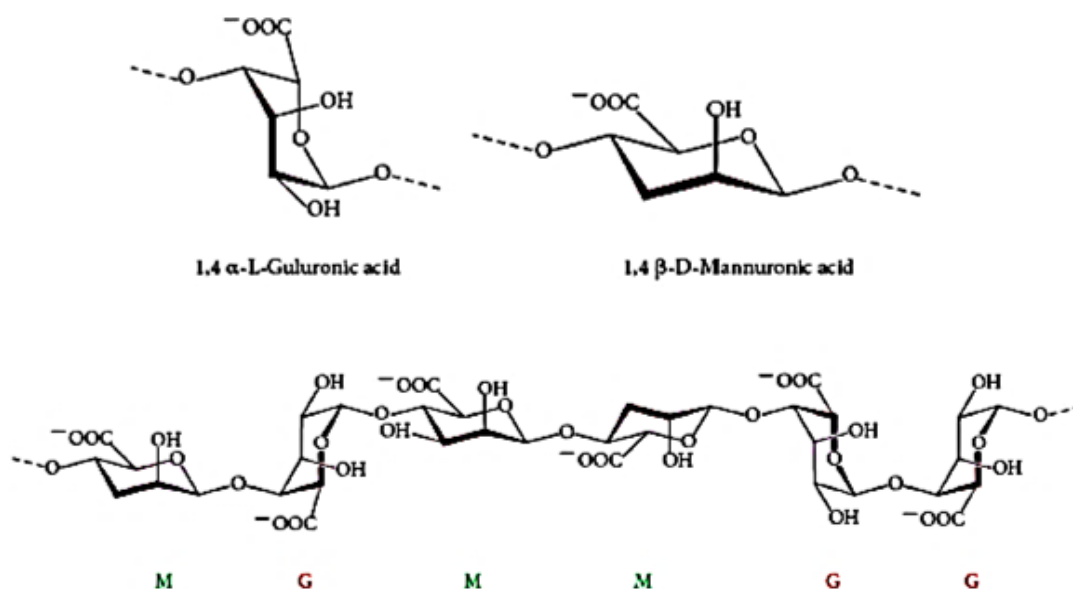


Figure II. 1 : La structure chimique d'alginate [6].

I. 3. Propriétés :

I. 3. 1. Propriétés physico-chimiques de l'alginate de sodium :

Les propriétés physico-chimiques des alginates dépendent de plusieurs facteurs clés, notamment la composition et la disposition des deux types d'acides uroniques présents dans leur structure, la masse molaire du polymère, la nature des groupes fonctionnels, ainsi que la concentration de l'agent réticulant utilisé. Ces propriétés peuvent également varier en fonction de la source naturelle de l'alginate, de la saison de récolte et de la localisation géographique de la plante marine utilisée [4].

□ Structure chimique et poids moléculaire :

L'alginate est constitué de deux types d'unités d'acides uroniques : l'acide β -D-mannuronique (M) et l'acide α -L-guluronique (G). Ces monomères s'organisent en séquences homogènes (MM ou GG) ou alternés (MG ou GM). Ces arrangements influencent fortement les propriétés physico-chimiques du polymère. Le poids moléculaire des alginates commerciaux varie entre 32 000 et 400 000 daltons, avec un indice de polydispersité compris entre 1,5 et 3. Ces paramètres influencent directement les propriétés rhéologiques de l'alginate, notamment la viscosité [4].

□ Solubilité :

L'alginate de sodium est soluble dans l'eau froide, formant des solutions visqueuses, mais il est insoluble dans les solvants organiques comme l'alcool, le chloroforme ou l'éther. Sa solubilité est influencée par divers facteurs tels que le pH, la force ionique, la masse moléculaire

et la présence d'ions spécifiques. Par exemple, les acides uroniques qui composent l'alginate ont des valeurs de pKa proches de 3,3 (mannuronique) et 3,6 (guluronique), ce qui explique leur sensibilité à l'acidité du milieu [4].

□ Stabilité :

En solution aqueuse, l'alginate de sodium est relativement stable à température ambiante et dans un intervalle de pH modéré. Il résiste aux températures élevées pendant de courtes durées, ce qui permet une stérilisation sans dégradation majeure. Toutefois, une exposition prolongée à une chaleur excessive ou à un (pH >11) peut altérer sa viscosité. L'alginate reste stable en milieu neutre ou légèrement alcalin, mais sa viscosité diminue en milieu fortement basique [4].

□ Gélification :

La capacité de l'alginate à former des gels est l'une de ses propriétés les plus exploitées. Elle repose sur la formation de ponts ioniques entre les résidus G de la chaîne d'alginate et les ions divalents ou trivalents (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , etc.). Le modèle structural dit "boîte à œufs" illustre cette interaction dont les blocks G forment de cavités qui piègent ces ions, assurant la stabilité du réseau gélifié. Les alginates riches en blocs G forment des gels rigides, tandis que ceux riches en blocs M produisent des gels plus souples et plus élastiques. Cette propriété permet l'encapsulation de substances actives ou de cellules vivantes dans des matrices tridimensionnelles [7].

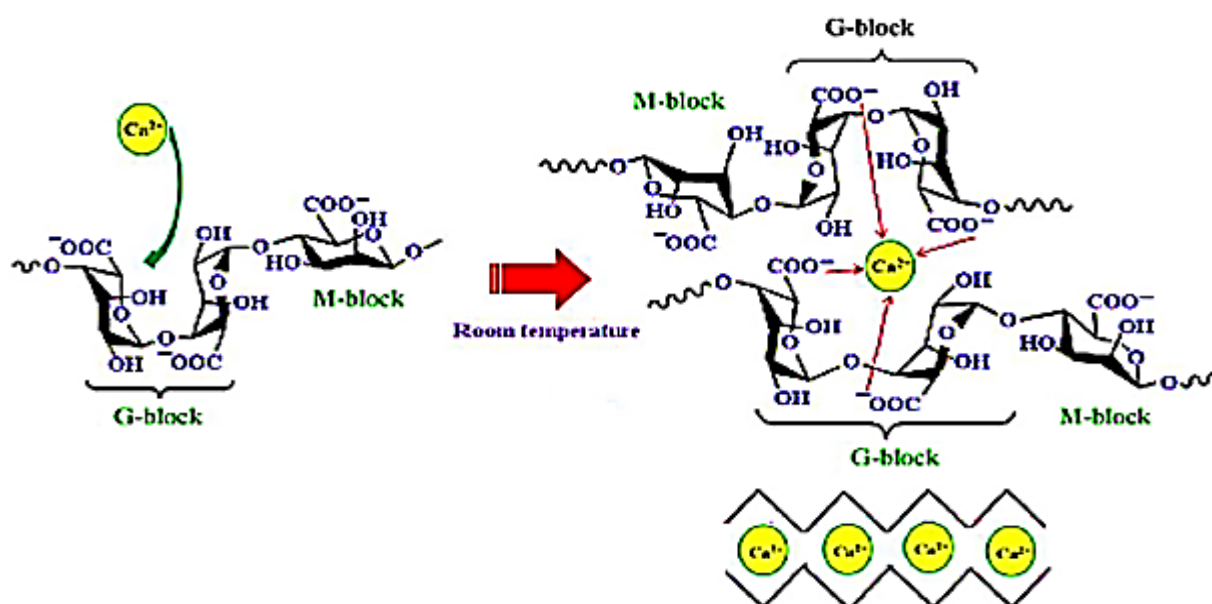


Figure II. 2 : Le modèle de "boîte à œufs" [7].

□ Biocompatibilité :

Les alginates sont considérés comme biocompatibles et non toxiques. Ils sont couramment utilisés dans la délivrance contrôlée de médicaments, l'ingénierie tissulaire et la cicatrisation. Toutefois, la présence de contaminants tels que les endotoxines ou mitogènes dans les alginates bruts peut entraîner des réponses inflammatoires. Il est donc recommandé d'utiliser des alginates purifiés, notamment ceux de grade pharmaceutique ou ultrapure. L'agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux (FDA) classe l'alginate comme généralement reconnu comme sûr (GRAS) pour une utilisation dans des formulations alimentaires et biomédicales [7].

I. 3. 2. Propriétés mécaniques de l'alginate de sodium :

Afin de mieux comprendre son potentiel, il est essentiel d'examiner certaines de ses propriétés mécaniques fondamentales telles que la viscosité, la capacité de gélification et la mucoadhésion [4].

□ Viscosité :

La viscosité de l'alginate de sodium est étroitement liée à sa structure moléculaire, en particulier à son poids moléculaire, à sa concentration en solution et à la proportion d'acide guluronique dans la chaîne polymérique. Une teneur élevée de blocs G favorise une meilleure interaction avec les ions divalents, ce qui améliore significativement la capacité de gélification et la stabilité des gels obtenus, conduisant à des structures plus cohésives. Les solutions d'alginate présentent un comportement pseudoplastique, facilitant leur mise en œuvre. De plus, leur viscosité varie avec la température, influençant la stabilité thermique des gels formés, généralement maintenue en dessous de 100 °C [4].

□ Mucoadhésion :

Grâce à la présence de groupes hydroxyle et carboxyle, l'alginate présente une forte affinité pour les muqueuses, facilitant son adhésion. Cette propriété est particulièrement utile pour l'administration de médicaments, car elle favorise une rétention prolongée du principe actif au site d'action. L'adhésion muqueuse s'établit par des liaisons hydrogène entre les chaînes d'alginate et les glycoprotéines de la muqueuse, notamment la mucine, à travers un mécanisme qui comporte plusieurs étapes, impliquant ancrage, gonflement et interpénétration des chaînes polymériques [4].

I. 3. 3. Propriétés biologiques :

L'alginate de sodium est largement utilisé pour ses excellentes propriétés biologiques, telles que sa non-toxicité, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et sa faible immunogénicité. Il est notamment autorisé par l'Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux (FDA) pour une utilisation dans des formulations orales en tant qu'excipient. Cependant, pour des applications plus sensibles comme les implants ou les injections, des critères stricts doivent être respectés. La composition structurale (rapport M/G), le poids moléculaire, la dose administrée ainsi que le degré de pureté influencent significativement la tolérance biologique. En effet, des impuretés résiduelles telles que les protéines, les métaux lourds ou les endotoxines peuvent induire des réactions inflammatoires ou fibrosantes, soulignant l'importance d'une purification rigoureuse [4].

I. 4. Origines :

L'alginate de sodium est un polysaccharide extrait majoritairement de certaines espèces d'algues brunes marines, telles que *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria digitata* et *Ascophyllum nodosum*, connues pour leur richesse en acide alginique. Ce composé joue un rôle essentiel dans la structure de la paroi cellulaire des algues, en leur conférant à la fois solidité et élasticité. À l'échelle industrielle, *Macrocystis pyrifera* et *Ascophyllum* représentent les sources les plus couramment exploitées en raison de leur abondance et de leur rendement élevé. En complément de ces sources végétales, certaines bactéries telles qu'*Azotobacter vinelandii* et *Pseudomonas aeruginosa* sont capables de produire de l'alginate par voie biotechnologique, offrant ainsi une alternative de production plus contrôlée [3].

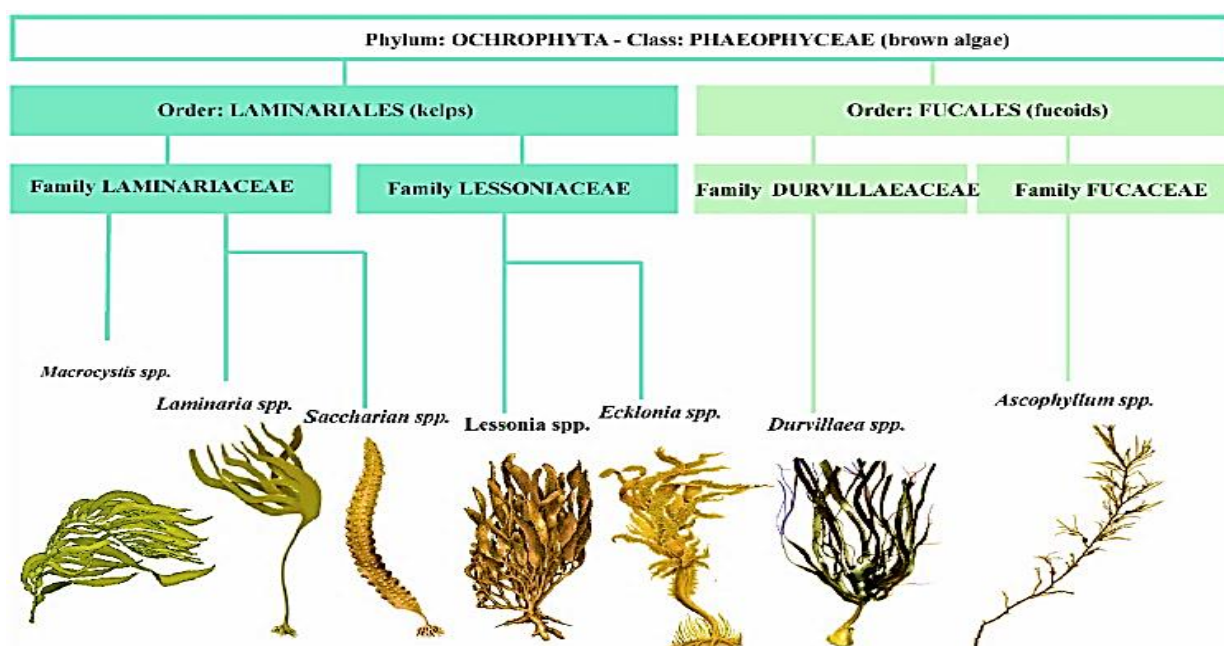


Figure II. 3 : Les différentes classes des algues [3].

I. 4. 1. Variabilité saisonnière et facteurs influents :

La teneur en alginate chez les algues brunes varie significativement en fonction des saisons, en lien avec des paramètres environnementaux tels que la température, la lumière et la disponibilité en nutriments, qui affectent directement leur croissance. Les concentrations les plus élevées sont souvent observées en été, notamment dans les régions tempérées des pays suivants : le Chili, le Pérou, l'Irlande, l'Afrique du Sud, la Nouvelle-Zélande, l'Australie, la Californie (États-Unis), la Norvège, la France et le Royaume-Uni. Outre les fluctuations saisonnières, la qualité et la composition de l'alginate dépendent également de l'âge de l'algue, de la partie prélevée (tige ou lame), ainsi que des conditions écologiques du site de récolte. Par exemple, les tiges de *Lessonia trabeculata* et *Laminaria hyperborea* sont reconnues pour leur richesse en acide guluronique, un composant recherché pour ses propriétés mécaniques dans les applications biomédicales. La maîtrise de ces paramètres est essentielle pour optimiser la récolte et obtenir des alginates à haute valeur ajoutée [8].

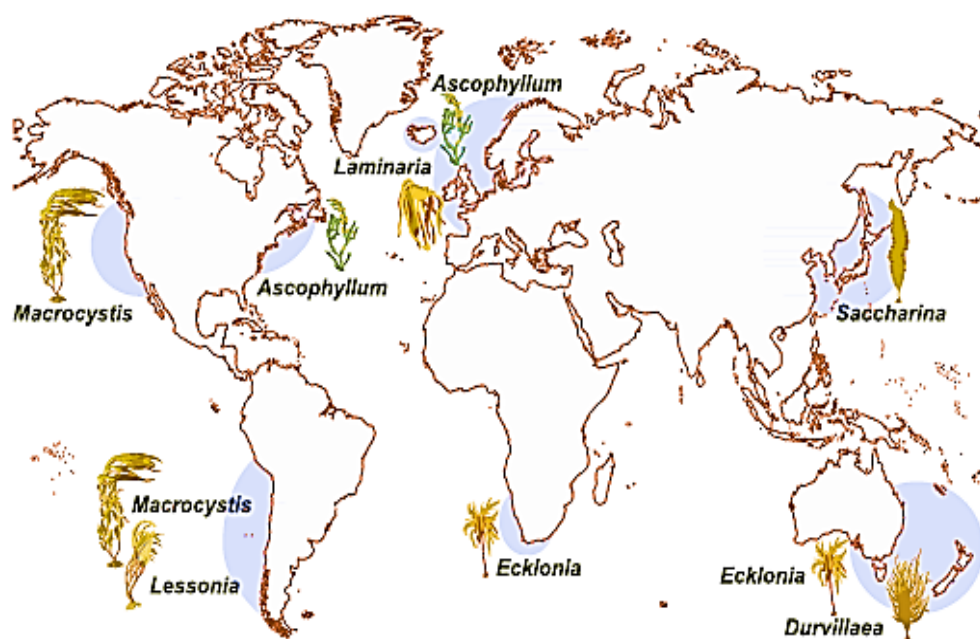


Figure II. 4 : La distribution mondiale des algues [8].

I. 5. Extraction d'alginate à partir des algues brunes :

L'alginate est naturellement présent dans les parois cellulaires des algues sous forme de sels insolubles de calcium, magnésium, sodium ou potassium. Son extraction consiste à transformer ces sels en formes solubles, généralement en alginate de sodium, à travers trois étapes principales : prétraitement, extraction alcaline, puis précipitation/purification [3].

□ Prétraitement acide :

Les algues séchées sont d'abord lavées, broyées, puis traitées avec une solution acide (souvent HCl ou CaCl_2 , 0,1–0,2 M) pour éliminer les ions métalliques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ ...) par échange d'ions. Ce traitement permet également de retirer les impuretés (fucoïdane, protéines, polyphénols, pigments), augmentant ainsi la pureté de l'alginate [3].

□ Extraction alcaline :

La biomasse acide est ensuite soumise à une solution alcaline (Na_2CO_3 ou NaOH) pour solubiliser l'acide alginique en alginate de sodium à un pH de 9–10. Cette étape est réalisée à une température de 60–80°C avec agitation continue. Après filtration et centrifugation, on obtient une solution aqueuse d'alginate purifié [3].

□ Précipitation et purification :

Enfin, l'alginate est précipité par différentes méthodes :

- **Méthode à l'éthanol** : précipitation directe du sodium alginate.
- **Méthode au calcium (CaCl_2)** : formation de calcium-alginate, suivi d'un traitement acide (HCl) pour produire l'acide alginique.
- **Méthode à l'acide (HCl)** : précipitation directe de l'acide alginique.

L'acide alginique obtenu peut être reconverti en divers sels d'alginate (Na, K, Ca, Mg, NH_4 ...) par neutralisation alcaline avec les carbonates ou propylène oxyde. Enfin, les produits sont séchés, broyés et conditionnés sous forme de poudre [3].

I. 6. Domaines d'applications :

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques remarquables, notamment leur biocompatibilité, leur capacité de gélification et leur caractère biodégradable, les fibres d'alginate ont suscité un intérêt croissant dans divers secteurs. Elles trouvent aujourd'hui des applications dans plusieurs domaines, allant de la biomédecine à l'environnement, en passant par l'industrie alimentaire et textile (**Figure II. 5**).

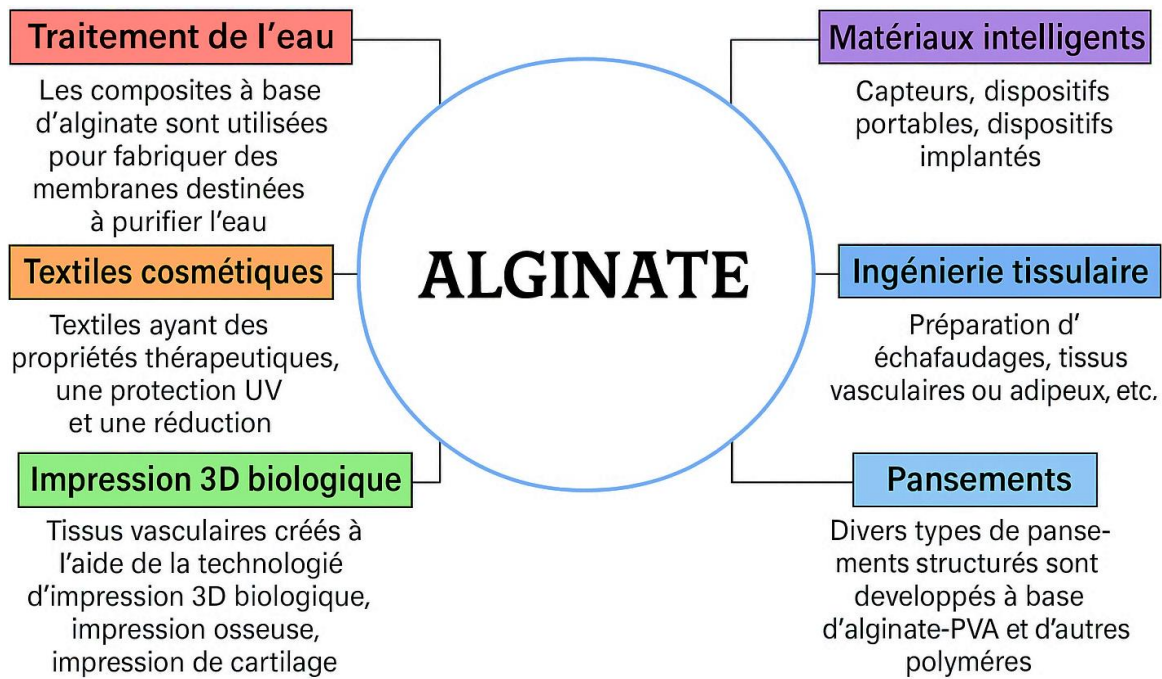


Figure II. 5 : Les domaines d'applications d'alginate [3].

II. L'oxyde de cuivre (II) et de bismuth (III) (CuBi_2O_4) :

II. 1. Généralités :

Le CuBi_2O_4 , ou oxyde de cuivre-bismuth, est un oxyde mixte de type spinelle constitué d'ions Cu^{2+} , Bi^{3+} et O^{2-} . Ce matériau semi-conducteur de type p, présente un gap énergétique de 1,8 eV, ce qui en fait un excellent candidat pour les applications photoélectrochimiques (PEC), notamment en tant que photocathode pour la dissociation de l'eau sous irradiation solaire [9].

Grâce à sa bonne capacité d'absorption de la lumière visible, le CuBi_2O_4 est également étudié pour des applications environnementales, telles que la dégradation des polluants organiques. Toutefois, son utilisation est freinée par certaines limitations intrinsèques :

- Une recombinaison rapide des paires (électron-trou).
- Une faible mobilité des porteurs de charges.
- Une diffusion courte des porteurs.
- Une stabilité photochimique parfois excessive.

Pour pallier ces limitations, différentes stratégies d'amélioration sont explorées, telles que la formation d'hétérojonctions, le dopage ou l'élaboration de composites [10].

La synthèse du CuBi_2O_4 et de ses hétérostructures peut être réalisée par plusieurs méthodes, notamment :

- Le sol-gel.
- La synthèse hydrothermale ou solvothermale.
- La co-précipitation.
- L'électrodéposition et d'autres approches combinées.

Chaque technique influence les propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques du matériau. Une bonne maîtrise de ces paramètres est donc essentielle pour optimiser les performances des matériaux à base de CuBi_2O_4 [11].

II. 2. Structure cristalline :

L'oxyde CuBi_2O_4 cristallise dans un système tétragonal caractérisé par une organisation tridimensionnelle de complexes $[\text{CuO}_4]^{6-}$ à géométrie plane carrée, empilés de manière décalée le long de l'axe cristallographique c [10]. Ces unités $[\text{CuO}_4]^{6-}$ sont isolées les unes des autres, contrairement aux structures cristallines des cuprates supraconducteurs isoélectroniques de type CuR_2O_4 (où R est un élément trivalent des terres rares), dans lesquelles ces mêmes unités forment des couches bidimensionnelles continues. Cette configuration particulière rend donc improbable l'apparition d'un comportement supraconducteur chez CuBi_2O_4 [12]. Entre les empilements de complexes cuivre-oxygène, les ions Bi^{3+} occupent des positions intermédiaires et se lient à six atomes d'oxygène par l'intermédiaire de trois distances de liaison distinctes. Cette distribution spatiale génère des canaux linéaires autour des cations bismuth, conférant à la structure une grande originalité [9]. En effet, l'hybridation entre les orbitales $6s$ du Bi , $3d$ du Cu et $2p$ de l'oxygène dans les bandes de valence et de conduction constitue un facteur déterminant dans les performances électroniques de CuBi_2O_4 [12]. La structure cristalline de cet oxyde est représentée le long de l'axe c **(a)** ainsi que sous un angle arbitraire **(b)**, où les ions Bi^{3+} , Cu^{+2} et O^{2-} apparaissent respectivement en bleu, orange et rouge (**Figure II. 6**) [10].

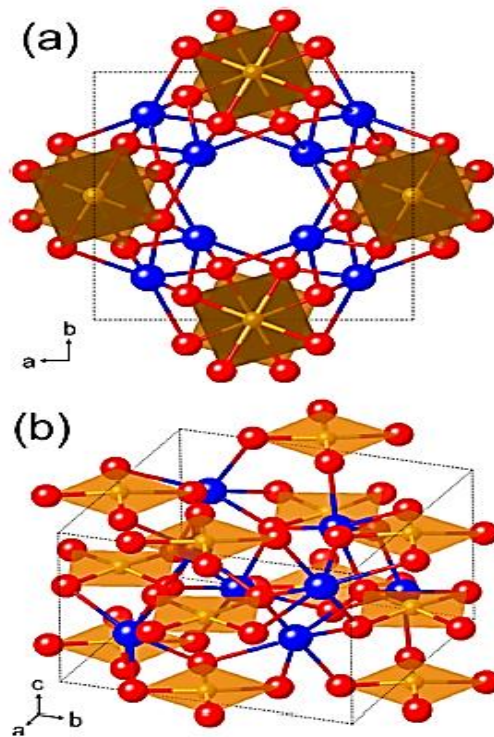


Figure II. 6 : La structure cristalline de l'oxyde CuBi_2O_4 [10].

II. 3. Propriétés :

L'oxyde mixte de cuivre-bismuth (CuBi_2O_4) est un matériau qui suscite un intérêt croissant dans de nombreux domaines, notamment la photocatalyse, l'électronique et le traitement de l'eau, en raison de ses propriétés structurales, électroniques et optiques particulières.

II. 3. 1. La solubilité :

Le CuBi_2O_4 est insoluble dans l'eau, ce qui le rend stable en milieux aqueux. En revanche, il peut se dissoudre dans des solvants acides, comme l'acide chlorhydrique (HCl), ce qui permet de le manipuler chimiquement ou de l'utiliser dans des processus de synthèse assistés par voie humide.

II. 3. 2. La nature :

Le CuBi_2O_4 est classé comme un semi-conducteur de type p, ce qui signifie que ses porteurs de charge majoritaires sont des trous (défauts d'électrons). Ce comportement résulte de la nature des orbitales du cuivre (Cu^{2+}) et du bismuth (Bi^{3+}), et influence fortement les propriétés de transport électronique. Les matériaux de type p sont particulièrement utiles pour

la création d'hétérojonctions p–n, indispensables dans les cellules solaires, les diodes, ou encore les capteurs [9, 10].

II. 3. 3. Propriétés cristallographiques :

Le CuBi_2O_4 cristallise dans un système quadratique (tétragonal) avec des paramètres de maille typiques :

$$a = b = 8.500\text{--}8.511 \text{ \AA}.$$

$$c = 5.814\text{--}5.823 \text{ \AA} [9].$$

Il appartient à un groupe spatial $P4/ncc$. Ce groupe décrit la symétrie cristalline du matériau, ce qui influence directement ses propriétés optoélectroniques, sa stabilité thermique et ses interactions avec d'autres composés lors de réactions catalytiques ou de dépôt en couches minces [13].

II. 3. 4. Propriété photocatalytique :

Le CuBi_2O_4 est hautement efficace pour la photodégradation de polluants organiques (les colorants) sous irradiation visible [10].

II. 4. Domaines d'applications :

II. 4. 1. Domaine environnementale :

□ La photocatalyse :

Le CuBi_2O_4 est un photocatalyseur prometteur grâce à sa structure spinelle tétragonale et sa large réponse spectrale. Son efficacité peut être renforcée par dopage, co-catalyse, ou formation d'hétérojonctions. Par exemple, la synthèse assistée par micro-ondes améliore la dégradation de colorants comme le vert malachite. L'ajout de H_2O_2 ou l'effet piézoélectrique permet également d'augmenter la performance, avec jusqu'à 98 % de dégradation de la rhodamine B.

En plus de la dépollution, le CuBi_2O_4 est efficace pour l'inactivation de bactéries comme *E. coli* et *S. aureus*, surtout en combinaison avec Bi_2MoO_6 . Il est aussi utilisé pour l'oxydation de composés organiques volatils (comme l'acétaldéhyde), la photoréduction du CO_2 en CH_4 (~90 %), et la réduction du chromate (98 % avec $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) [14].

II. 4. 2. Domaine électronique :

□ Les photocathodes :

Le CuBi_2O_4 est considéré comme un matériau prometteur pour la photoélectrolyse de l'eau, grâce à son potentiel de bande plate positif et sa bonne sensibilité à la lumière visible. Bien que la version de type P électrosynthétisée montre un certain potentiel pour la production d'hydrogène, ses propriétés électroniques doivent encore être optimisées, notamment par dopage ou amélioration des techniques de dépôt en couches minces. En outre, une photocathode à base de CuBi_2O_4 avec champ électrique intégré a permis d'augmenter significativement la production de H_2O_2 , en combinant les effets photoélectriques et photothermoélectriques [14].

III. Les matériaux hybrides :

III. 1. Généralités :

Les matériaux hybrides sont définis par l'IUPAC comme des combinaisons intimes composé d'au moins de deux constituant organiques et inorganiques, ou les deux mélangés à une échelle supérieure au nanomètre [15]. Leur intérêt principal est de combiner les avantages distincts des composants organiques (souplesse, légèreté, fonctionnalisation facile) et inorganiques (résistance thermique, stabilité mécanique, rigidité), afin de créer des matériaux multifonctionnels aux propriétés améliorées [2]. Cette synergie permet, par exemple, d'obtenir des matériaux à la fois légers et mécaniquement robustes, ou encore plus performants en conditions extrêmes [2, 16].

D'après la classification proposée par Nanko sur la base du modèle de Makishima, on distingue trois grandes catégories [1] :

- **Hybrides structuraux** : Où les composants sont physiquement associés sans interactions chimiques.
- **Hybrides à liaison chimique** : Il s'agit de matériaux où les constituants organiques et inorganiques sont liés par des interactions chimiques fortes, comme des liaisons covalentes dans des réseaux sol-gel (ex. silicates organiques modifiés).
- **Hybrides fonctionnels** : Ces matériaux associent des propriétés complémentaires afin de créer de nouvelles fonctions émergentes. Un exemple typique est celui d'un photocatalyseur hybride (exemple : $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) alliant activité catalytique et capacité d'adsorption [1].

III. 2. Les classes des matériaux hybrides :

Les matériaux hybrides se sont classés en deux grandes catégories selon le type de matrice modifiée [2].

III. 2. 1. Matériaux inorganiques modifiés par des composants organiques :

Cette catégorie comprend les matériaux où la phase inorganique est fonctionnalisée ou structurée à l'aide de composés organiques. Elle se divise principalement en deux sous-classes :

- **Structures inorganiques fonctionnalisées** : Phase inorganique modifiée par des molécules organiques, souvent via la méthode sol-gel. Ces matériaux présentent une résistance mécanique améliorée et une faible densité.
- **Nanoparticules inorganiques stabilisées** : les colloïdes inorganiques (comme les nanoparticules ou nanotubes) sont stabilisés par des agents organiques pour éviter leur agglomération [2].

III. 2. 2. Matériaux organiques modifiés par des composants inorganiques :

Cette seconde grande classe regroupe les matériaux dans lesquels une matrice organique, qu'elle soit d'origine chimique (polymères, monomères, hydrogels, copolymères blocs, etc.) ou biologique (lipides, polysaccharides, protéines, acides nucléiques, cellules vivantes, micro-organismes), est renforcée ou fonctionnalisée par des charges ou additifs inorganiques [2].

Ces modificateurs inorganiques peuvent être :

- Des nanoparticules métalliques ou semi-conductrices.
- Des argiles ou des minéraux lamellaires.
- Des céramiques.
- Du carbone sous différentes formes (graphène, nanotubes, etc.).

L'intégration de ces composants permet d'améliorer diverses propriétés : résistance mécanique, conductivité thermique ou électrique, fonctionnalité optique, stabilité chimique, etc [2].

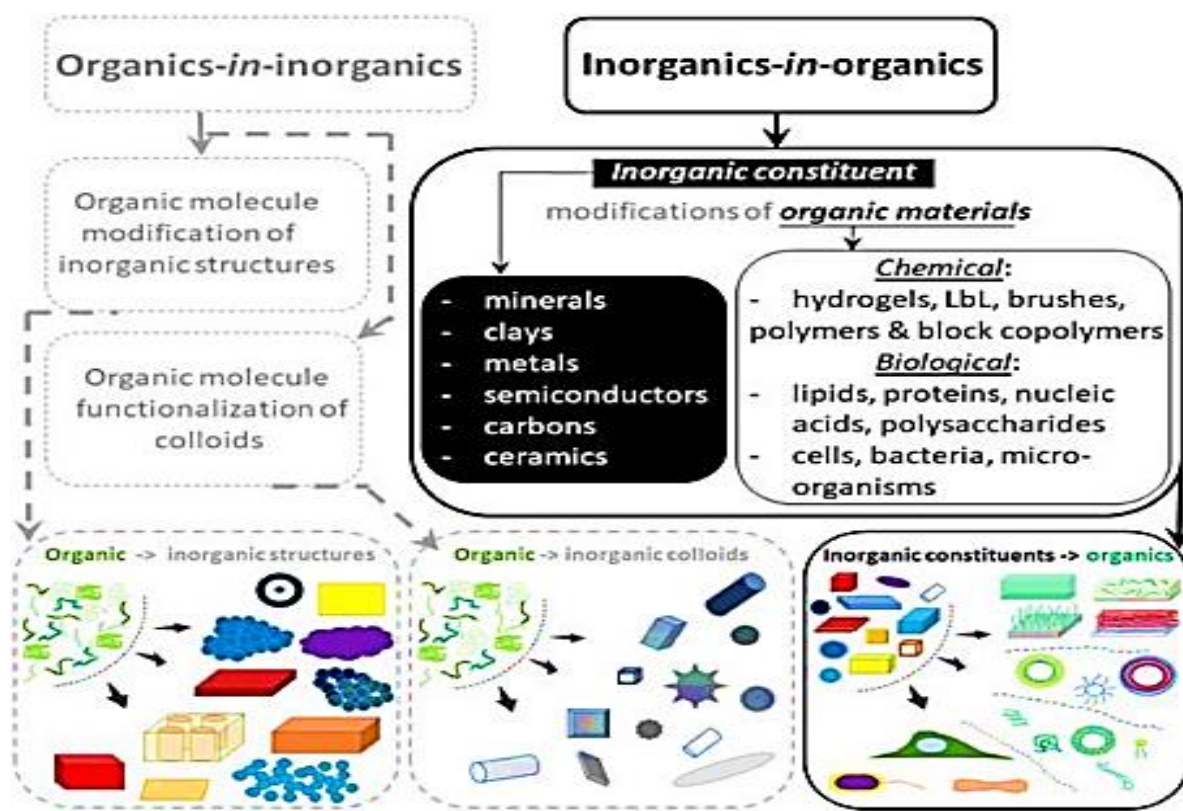


Figure II. 7 : Les classes des matériaux hybrides [2].

III. 3. La fonctionnalisation des polymères organiques par des composés inorganiques :

L'intégration de composés inorganiques dans des matrices polymériques organiques permet de concevoir des matériaux hybrides organiques-inorganiques bien dispersés. Cette homogénéité est favorisée par le renforcement des interactions à l'interface, telles que les liaisons hydrogènes ou covalentes, améliorant non seulement les propriétés fonctionnelles, mais surtout les performances mécaniques [17]. Parmi les systèmes hybrides les plus étudiés, on retrouve ceux basés sur des réseaux de silice modifiés par des molécules organiques. Ces matériaux se caractérisent par une dispersion moléculaire homogène et une forte liaison covalente entre les phases, leur conférant des propriétés mécaniques et thermiques supérieures à celles des polymères classiques [18].

D'autres exemples notables incluent les nanocomposites argile-polymère, dans lesquels des monocouches de silicate sont dispersés au sein de la matrice polymérique. Cette architecture particulière améliore significativement la résistance mécanique tout en réduisant la perméabilité aux gaz (Figure II. 8) [18].

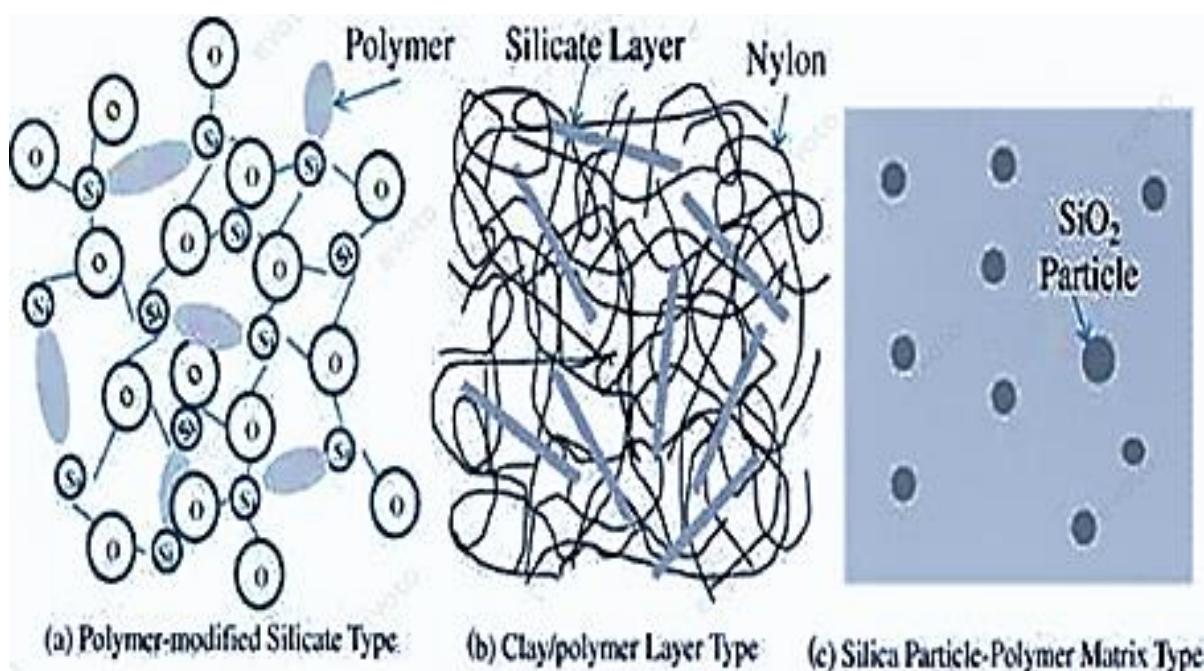


Figure II. 8 : La morphologie des matériaux hybrides organiques - inorganiques [18].

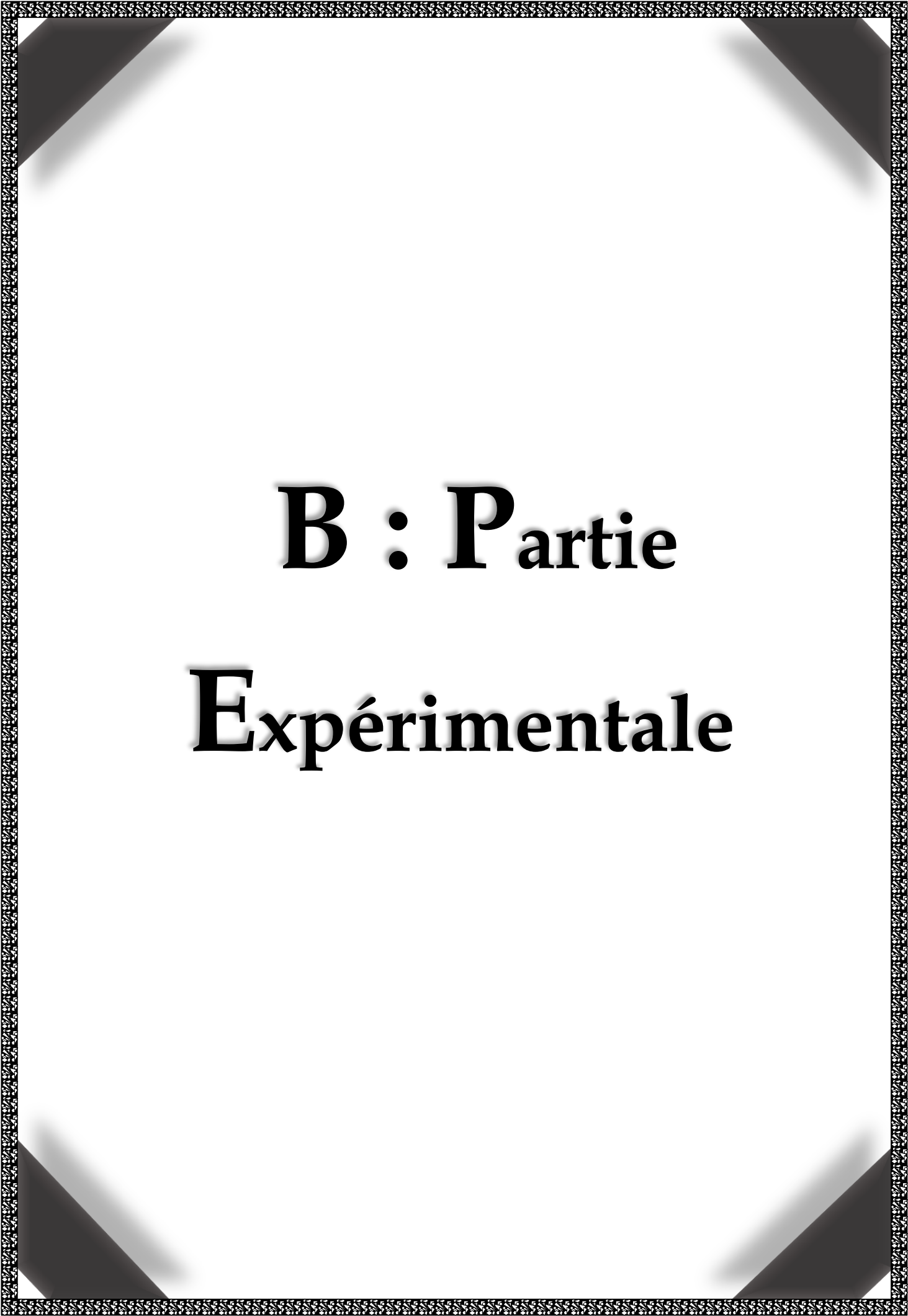
Conclusion :

À l'issue de ce chapitre, une vision globale a été développée autour des matériaux hybrides combinant des phases organiques, notamment les polymères, avec des phases inorganiques telles que les oxydes spinelles. Cette approche synergique vise à exploiter les propriétés complémentaires de chaque composant pour concevoir des matériaux aux performances avancées. L'attention a été particulièrement portée sur le système hybride formé par l'alginate de sodium, un biopolymère d'origine naturelle reconnu pour sa biocompatibilité et sa capacité de gélification, et l'oxyde de cuivre-bismuth (CuBi_2O_4), un oxyde métallique émergent aux propriétés photoélectrochimiques prometteuses. Des généralités bibliographiques ont ainsi été exposées afin de poser les fondements scientifiques nécessaires à la compréhension de leur interaction et à leur intégration dans des applications fonctionnelles à haute valeur ajoutée.

Références :

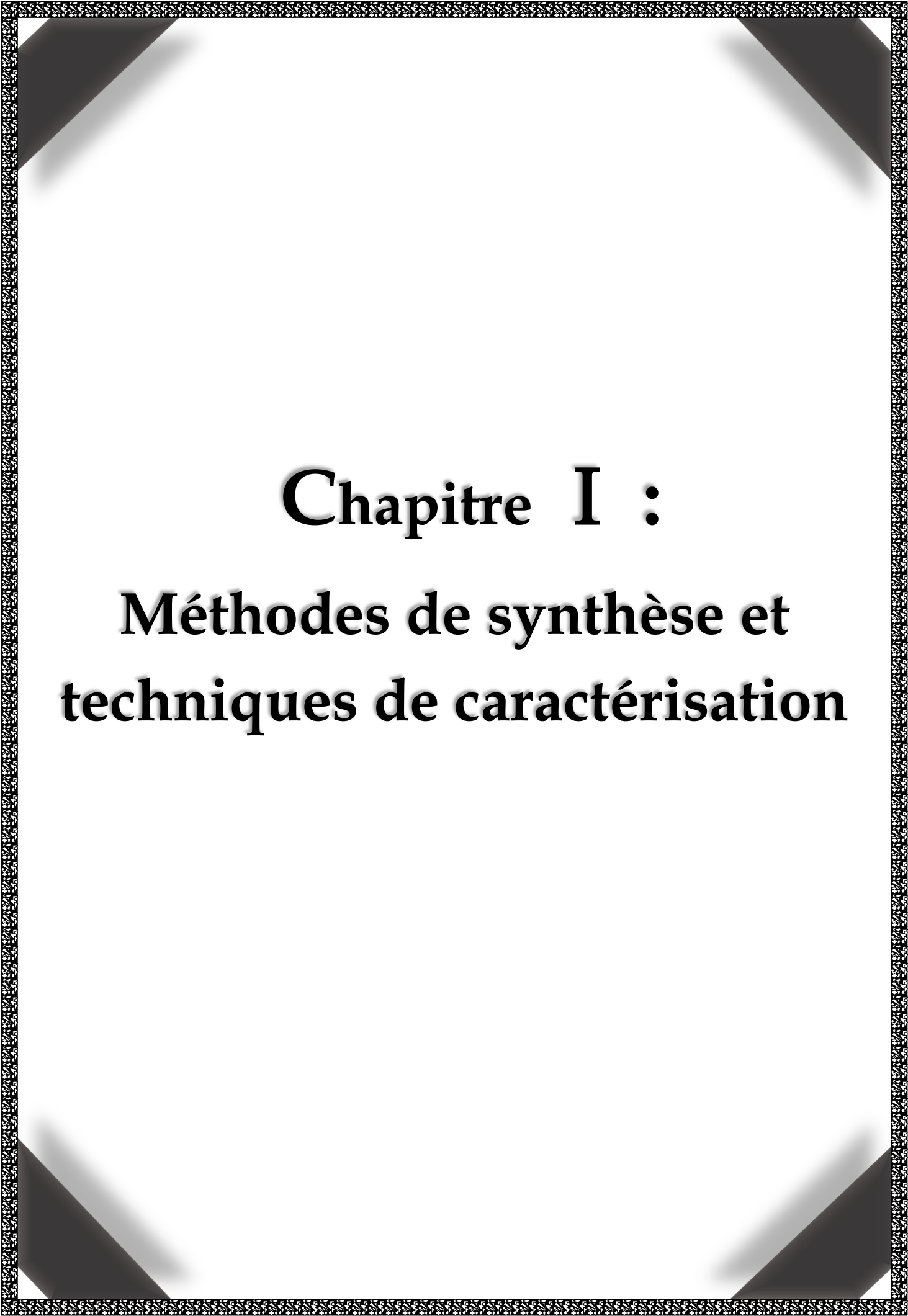
- [1] M. Rigoletto, P. Calza, E. Gaggero, and E. Laurenti, “Hybrid materials for the removal of emerging pollutants in water: classification, synthesis, and properties,” *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 10, May 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.100252.
- [2] M. S. Saveleva *et al.*, “Hierarchy of hybrid materials-the place of inorganics-in-organics in it, their composition and applications,” *Front Chem*, vol. 7, no. 179, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00179.
- [3] M. M. Rahman *et al.*, “Sources, extractions, and applications of alginate: a review,” *Discover Applied Sciences*, vol. 6, no. 8, Aug. 2024, doi: 10.1007/s42452-024-06151-2.
- [4] O. D. Frent *et al.*, “Sodium Alginate—Natural Microencapsulation Material of Polymeric Microparticles,” *Int J Mol Sci*, vol. 23, no. 20, Oct. 2022, doi: 10.3390/ijms232012108.
- [5] S. John, C. N. Nweke, and S. U. John, “Sustainable and Efficient Wastewater Treatment: A Novel Alginate Bead Membrane Solution,” *ESP International Journal of Advancements in Science & Technology*, vol. 3, no. 2 April 2025, pp. 05–19, doi: 10.56472/25839233/IJAST-V3I2P102.
- [6] A. K. Nayak, M. T. Ansari, F. Sami, H. K. B. Singh, and M. S. Hasnain, “Alginates as drug delivery excipients,” in *Alginates in Drug Delivery*, (1st ed)., Academic Press, 2020, ch. 2, pp. 19–39. doi: 10.1016/B978-0-12-817640-5.00002-9.
- [7] M. S. Hasnain, E. Jameel, B. Mohanta, A. K. Dhara, S. Alkahtani, and A. K. Nayak, “Alginates: sources, structure, and properties,” in *Alginates in Drug Delivery*, (1st ed)., Academic Press, 2020, ch. 1, pp. 1–17. doi: 10.1016/B978-0-12-817640-5.00001-7.
- [8] B. H. A. Rehm and M. Fata Moradali, “Alginates and Their Biomedical Applications,” (Ed)., vol. 11, Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2018, ch. 1–2, pp. 44–47. doi: 10.1007/978-981-10-6910-9.
- [9] S. P. Berglund, F. F. Abdi, P. Bogdanoff, A. Chemseddine, D. Friedrich, and R. Van De Krol, “Comprehensive Evaluation of CuBi₂O₄ as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting,” *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 12, pp. 4231–4242, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00830.
- [10] O. C. Olatunde, L. Sawunyama, T. L. Yusuf, and D. C. Onwudiwe, “Visible light driven CuBi₂O₄ heterostructures and their enhanced photocatalytic activity for pollutant

- degradation: A review,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 66, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.jwpe.2024.105890.
- [11] R. Dumitru *et al.*, “Cubi2o4 synthesis, characterization and application in sensitive amperometric/voltammetric detection of amoxicillin in aqueous solutions,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 3, pp. 1–16, Mar. 2021, doi: 10.3390/nano11030740.
- [12] F. E. Oropeza *et al.*, “Electronic Structure and Interface Energetics of CuBi2O4Photoelectrodes,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 41, pp. 22416–22425, Oct. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c08455.
- [13] J.-C. Boivin, J. Tréhoux, and D. Thomas, “Étude structurale de CuBi2O4,” *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, vol. 99, no. 4, pp. 193–196, 1976, doi: 10.3406/bulmi.1976.7065.
- [14] S. S. Imam, “Copper bismuth oxide (CuBi2O4): Synthesis, properties and potential applications,” *Journal of Composites and Compounds*, vol. 7, no. 22, pp. 1–12, Feb. 2025, doi: 10.61186/jcc.7.1.1.
- [15] J. M. García-Martínez and E. P. Collar, “Organic–inorganic hybrid materials,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 1, pp. 1–4, Jan. 2021, doi: 10.3390/polym13010086.
- [16] P. Gomez-Romero, A. Pokhriyal, D. Rueda-García, L. N. Bengoa, and R. M. González-Gil, “Hybrid Materials: A Metareview,” *Chemistry of Materials*, vol. 36, no. 1, pp. 8–27, Jan. 2024, doi: 10.1021/acs.chemmater.3c01878.
- [17] F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes, and C. Sanchez, “Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials,” *J Mater Chem*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3787–3811, 2005, doi: 10.1039/B507309J.
- [18] M. Nanko, “Definitions and Categories of Hybrid Materials,” *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, vol. 11, pp. 1–8, Jan. 2009, doi: 10.2240/azojomo0288.



B : Partie

Expérimentale



Chapitre I :

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

Chapitre I : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

Introduction :

Ces dernières années, les matériaux d'origine naturelle ont attiré une attention particulière dans le domaine du traitement des eaux usées, en raison de leur faible toxicité, de leur respect de l'environnement et de leur abondance fonctionnelle. Parmi eux, les polysaccharides, et plus particulièrement l'alginate de sodium, se sont distingués comme des adsorbants prometteurs grâce à leurs propriétés physico-chimiques et leur potentiel de fonctionnalisation [1].

Les recherches actuelles s'orientent vers l'optimisation des techniques de modification de l'alginate de sodium, un matériau aux multiples avantages, notamment sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et son origine renouvelable. Ces qualités en font un support attrayant pour la conception d'adsorbants innovants destinés à l'élimination des polluants présents dans les effluents industriels. Divers matériaux sont déjà utilisés pour l'adsorption de contaminants, tels que le charbon actif, le chitosane, le graphène ou encore les cendres volantes. La combinaison de ces adsorbants avec l'alginate de sodium permet d'obtenir des systèmes composites aux performances accrues destinés à l'assainissement des eaux usées [2].

La structure chimique de l'alginate de sodium, riche en groupements carboxyle et hydroxyle, facilite l'interaction avec une large gamme de polluants organiques et inorganiques. Ces fonctionnalités jouent un rôle clé dans la rétention des substances indésirables, offrant ainsi une adsorption sélective et efficace. De plus, l'amélioration de ces performances adsorbantes repose sur diverses approches de modification. Les approches physiques consistent notamment à l'associer à des nanomatériaux inorganiques, des polymères synthétiques ou des macromolécules naturelles, tandis que les approches chimiques font appel à des réactions spécifiques comme l'estérification, l'amidation, l'oxydation, la copolymérisation ou encore la greffe réticulée. Ces transformations permettent d'accroître significativement sa surface spécifique, sa porosité ainsi que son nombre de sites actifs disponibles [2].

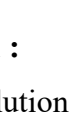
Ce chapitre a pour objectif la synthèse d'un nouveau matériau hybride à base de biopolymère de l'alginate de sodium. Il vise également la synthèse d'un oxyde spinelle de formule CuBi_2O_4 . Les deux matériaux obtenus feront l'objet d'une étude structurale et spectroscopique approfondie à l'aide de différentes techniques de caractérisation, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR),

la spectroscopie UV-Visible, le microscope électronique à balayage (MEB), ainsi que la détermination du point de charge zéro (pH_{pzc}).

I. Synthèse des matériaux :

I. 1. Matériels et méthodes :

Tableau I. 1 : La liste des réactifs utilisés.

Réactifs	Formule Chimique	PM (g/mol)	Pureté	Origines	
Alginate de sodium	$(\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6)_n$			SIGMA-ALDRICH	
Ammoniaque	NH_4OH	17,03	25%	CHEM-LAB	
Chlorure de Bismuth (III)	BiCl_3	315,34		Fluka-Garantie	
Chlorure de Cuivre (II) dihydraté	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	99%	BIOCHEM (Chemopharma)	
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	99%	SPECILAB	
Chlorure d'hydrogène	HCl	36,46	36,5-38%	Honeywell/Fluka	
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	99,5%	BIOCHEM (Chemopharma)	
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$		96%	VWR BDH Chemicals	
Le vert de méthyle	$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{BrClN}_3 \cdot \text{ZnCl}_2$	653,24		SIGMA-ALDRICH	
L'orange G	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$	452,37		BIOCHEM (Chemopharma)	

I. 2. Synthèse du matériau hybride (Alg-Na/CuBi₂O₄) par la voie de co-précipitation :

Trois solutions ont été préparées en vue de la synthèse du matériau hybride, une solution d'alginate à 10 g/L (**solution 1**), une solution de chlorure de cuivre (II) dihydraté à 1 M (**solution 2**) et une solution de chlorure de bismuth (III) à 2 M (**solution 3**).

La solution 2 a été introduite dans la solution 1 à un débit constant de 0,5 ml/min sous agitation continue pendant une heure. Ensuite, la solution 3 a été ajoutée au système selon les mêmes conditions opératoires. Une fois les ajouts terminés, une solution d'ammoniaque a été incorporée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 10, puis le mélange a été maintenu sous agitation pendant 24 heures à température ambiante.

Le produit formé a été récupéré par filtration, soigneusement lavé par l'eau distillée pour éliminer les impuretés résiduelles, puis séché à 80 °C pendant 24 heures.

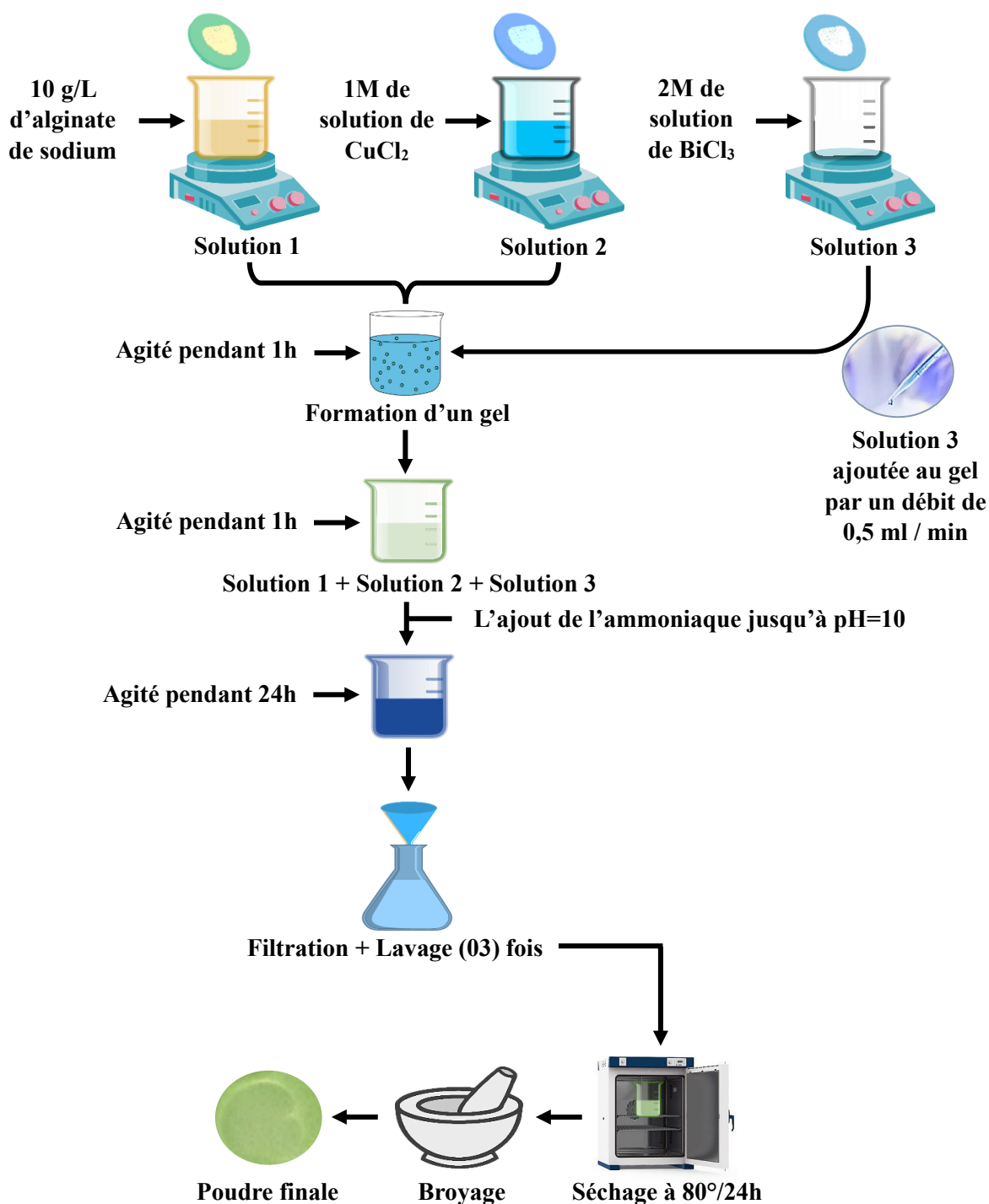


Figure I. 1 : Organigramme schématique de la synthèse du matériau hybride.

I. 3. Synthèse de l'oxyde (CuBi_2O_4) par la voie de co-précipitation :

Le même protocole expérimental que précédemment a été suivi pour la synthèse de l'oxyde CuBi_2O_4 , à l'exception de la première étape, où l'alginate a été omis.

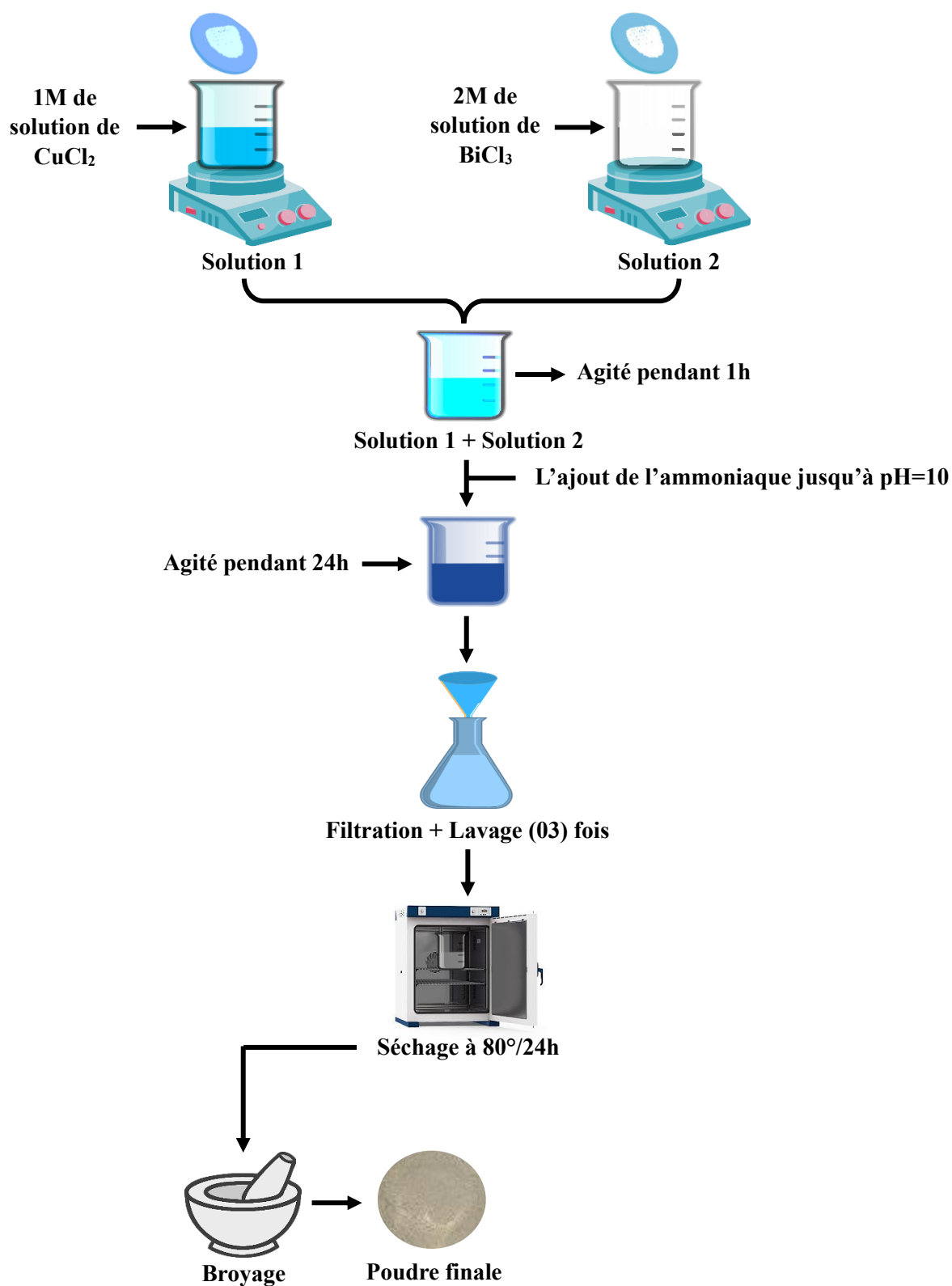


Figure I. 2 : Organigramme schématisé de la synthèse de l'oxyde CuBi_2O_4 .

II. Techniques de caractérisation :

II. 1. Spectrophotométrie UV-Visible :

II. 1. 1. Définition :

Parmi les techniques spectroscopiques disponibles, la spectroscopie UV-Visible se distingue comme un outil analytique puissant, exploitant la lumière dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Elle permet l'analyse aussi bien de composés incolores (dans l'UV, 200–400 nm) que colorés (dans le visible, 400–800 nm). Ce procédé repose sur la mesure de l'absorbance ou de la transmission d'un rayonnement par un échantillon, en comparaison avec un blanc, fournissant des informations précieuses sur la nature et la concentration des espèces présentes. Les résultats sont représentés sous forme de spectres, permettant une interprétation à la fois qualitative et quantitative [3].

Grâce à la loi de Beer-Lambert, cette technique permet de déterminer avec précision la concentration d'un analyte pour une longueur de trajet donnée. Utilisée depuis plusieurs décennies, la spectroscopie UV-Visible est devenue un instrument de référence en laboratoire, en raison de sa simplicité d'utilisation, sa polyvalence, sa rapidité d'exécution, sa précision, ainsi que son coût relativement faible [4].

II. 1. 2. Principe :

La spectroscopie UV-Visible repose sur l'interaction entre la lumière et la matière, en particulier sur l'absorption de rayonnements électromagnétiques dans la gamme de 190 à 800 nm. Lorsqu'un faisceau monochromatique traverse un échantillon, une partie du rayonnement est absorbée, le reste étant transmis, réfléchi ou diffusé. L'absorption entraîne des transitions électroniques, où les électrons sont excités d'un état fondamental vers un état excité, selon le principe des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$.

Ces transitions dépendent de la nature des orbitales impliquées : σ , π (liantes) et n (non liantes), ainsi que des orbitales anti-liantes (σ^* , π^*). Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ nécessitent une énergie élevée et se produisent généralement dans l'UV lointain (180–240 nm) [5].

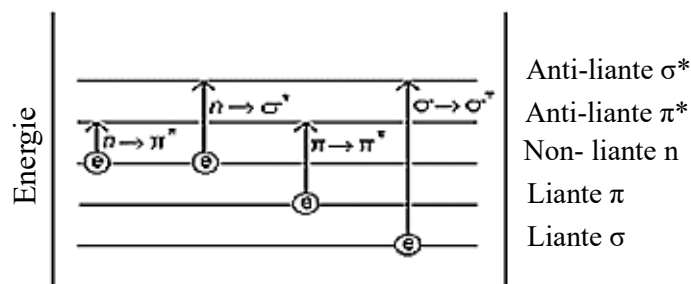


Figure I. 3 : Les différentes transitions électroniques [3].

II. 1. 3. La loi de Beer-Lambert :

La loi de Lambert-Beer constitue le fondement théorique de l'analyse quantitative des paramètres de qualité de l'eau par spectroscopie UV-Visible. Ce principe repose sur l'interaction d'un faisceau de lumière monochromatique et parallèle avec un échantillon. Lors du passage de ce faisceau à travers un milieu d'épaisseur définie, une partie de l'énergie lumineuse est absorbée, entraînant une diminution de l'intensité de la lumière transmise. Cette absorption est décrite par la loi de Lambert-Beer, qui établit une relation proportionnelle entre l'absorbance et l'épaisseur du milieu traversé, dans les conditions de linéarité du système [6]. L'expression mathématique de cette loi est donnée par [6]:

$$A = \varepsilon c l \quad (\text{Équation I. 1})$$

Où :

- A : l'absorbance.
- ε : le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- c : la concentration de l'espèce absorbante ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- l : la longueur du trajet optique (cm).

Lorsque la longueur du trajet est constante, cette relation permet de déterminer la concentration d'un absorbant dans un échantillon. Il est donc essentiel de connaître la variation de l'absorbance en fonction de la concentration, afin d'assurer une quantification précise [3].

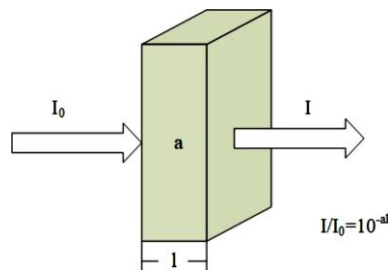


Figure I. 4 : Diagramme schématisé de la loi de Beer-Lambert [6].

II. 1. 4. Calcul du gap optique :

À partir des spectres de transmittance (T), il est possible d'estimer la valeur du gap optique (ou bande interdite) d'un semi-conducteur en appliquant la relation de Tauc, exprimée comme suit :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Équation I. 2})$$

Où :

- α : (en cm^{-1}) représente le coefficient d'absorption, déterminé par l'équation :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{Équation I. 3})$$

Avec :

- d : l'épaisseur de l'échantillon.
- T : la transmittance mesurée.

L'énergie des photons incidents ($h\nu$) s'exprime en fonction de la longueur d'onde (λ , en nm) selon la relation :

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad (\text{Équation I. 4})$$

Cette approche permet de tracer la courbe de Tauc, à partir de laquelle on peut extrapoler la valeur du gap optique E_g en identifiant l'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des énergies [7].

II. 1. 5. Appareillage :

Le spectrophotomètre UV-Visible repose sur plusieurs composants essentiels permettant l'analyse spectrale des échantillons (**Figure I. 5**) [3].

➤ **Source lumineuse :**

Deux types de sources sont utilisés selon la gamme spectrale :

- Dans l'UV (160–375 nm), les lampes à deutérium ou à hydrogène produisent un rayonnement continu. Elles nécessitent des fenêtres et cuvettes en quartz, le verre étant opaque aux courtes longueurs d'onde.
- Dans le visible (350–2500 nm), une lampe à filament de tungstène est utilisée. Sa stabilité lumineuse dépend d'une alimentation électrique régulée [3].

➤ **Monochromateur :**

Il permet d'isoler une longueur d'onde spécifique à partir d'un faisceau polychromatique. Il comprend : une fente d'entrée, des lentilles, un élément dispersif (prisme ou réseau) et une fente de sortie. Le déplacement du dispersif ou de la fente sélectionne la longueur d'onde transmise [3].

➤ **Cuvettes :**

Les cuvettes doivent être transparentes à la lumière utilisée. Le quartz est indispensable pour les mesures en UV, tandis que le verre peut être utilisé uniquement dans le domaine visible [3].

➤ **Détecteur :**

Il convertit l'intensité lumineuse transmise en un signal électrique. Ce signal doit être linéaire, stable et sensible, garantissant une détection précise [3].

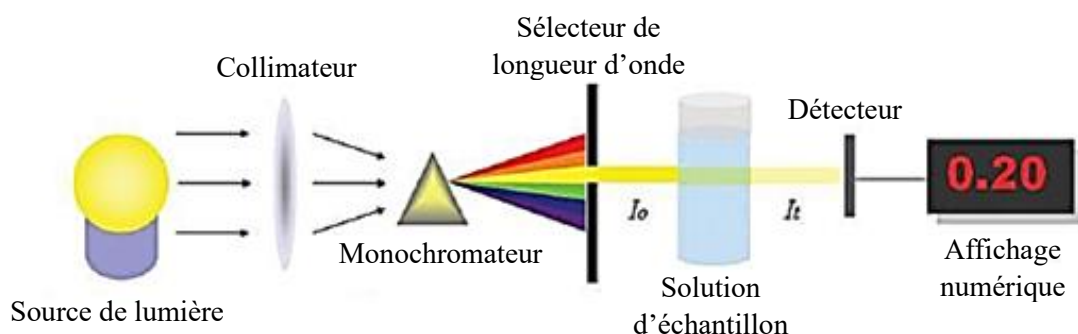


Figure I. 5 : Spectrophotomètre UV-Visible [3].

II. 2. Spectroscopie FTIR :

II. 2. 1. Définition :

La spectroscopie FTIR (Transformée de Fourier dans l'infrarouge) repose sur l'analyse de l'absorption du rayonnement infrarouge par un échantillon, qu'il soit solide, liquide ou gazeux. Cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels d'une molécule en mesurant les fréquences et les intensités des bandes d'absorption, caractéristiques de chaque liaison chimique.

Le spectre infrarouge, généralement représenté en intensité en fonction de la fréquence (cm^{-1}), offre à la fois des informations qualitatives (nature chimique) et quantitatives (concentration).

Le domaine infrarouge s'étend de 10 000 à 10 cm^{-1} , divisé en trois zones :

- Infrarouge proche (NIR) : 10 000 – 4000 cm^{-1} .
- Infrarouge moyen (MIR) : 4000 – 200 cm^{-1} .
- Infrarouge lointain (FIR) : 200 – 10 cm^{-1} .

Grâce à la spécificité des bandes IR, la FTIR s'impose comme un outil essentiel pour l'étude structurale et la caractérisation des matériaux [8].

II. 2. 2. Principe :

Lorsqu'un rayonnement infrarouge est appliqué à un échantillon, celui-ci absorbe l'énergie, provoquant des modes de vibration caractéristiques des liaisons moléculaires. L'absorption observée est directement liée à la nature des liaisons chimiques présentes. Le spectre FTIR est généralement enregistré dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} , en nombre d'ondes

(cm^{-1}), unité proportionnelle à l'énergie et à la fréquence, facilitant ainsi l'interprétation spectrale.

Avant l'analyse, un spectre de fond est acquis afin de corriger les interférences dues à l'air ou à la vapeur d'eau. Le spectre d'absorption obtenu met en évidence les différentes vibrations moléculaires, permettant l'identification des groupes fonctionnels dans la structure de l'échantillon [9].

II. 2. 3. Appareillage :

Un spectromètre FTIR se compose généralement d'une source de rayonnement infrarouge, d'un interféromètre de Michelson, d'un compartiment pour l'échantillon, d'un détecteur, d'un amplificateur et d'un ordinateur. Le rayonnement émis traverse l'interféromètre, interagit avec l'échantillon, puis atteint le détecteur. Le signal analogique ainsi obtenu est amplifié, converti en signal numérique (interférogramme), puis transformé en spectre grâce à l'algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT).

L'interféromètre, élément central du dispositif, comprend un diviseur de faisceau, un miroir fixe et un miroir mobile. Le diviseur de faisceau partage le rayonnement incident en deux parties : l'une est transmise vers le miroir fixe, l'autre réfléchi vers le miroir mobile. Les faisceaux réfléchis par ces miroirs sont ensuite recombinaisonnés au niveau du diviseur et dirigés vers l'échantillon, puis vers le détecteur.

La méthode FTIR repose ainsi sur la collecte d'un interférogramme via l'interféromètre, suivie de son traitement mathématique par transformée de Fourier pour obtenir le spectre infrarouge final [9].

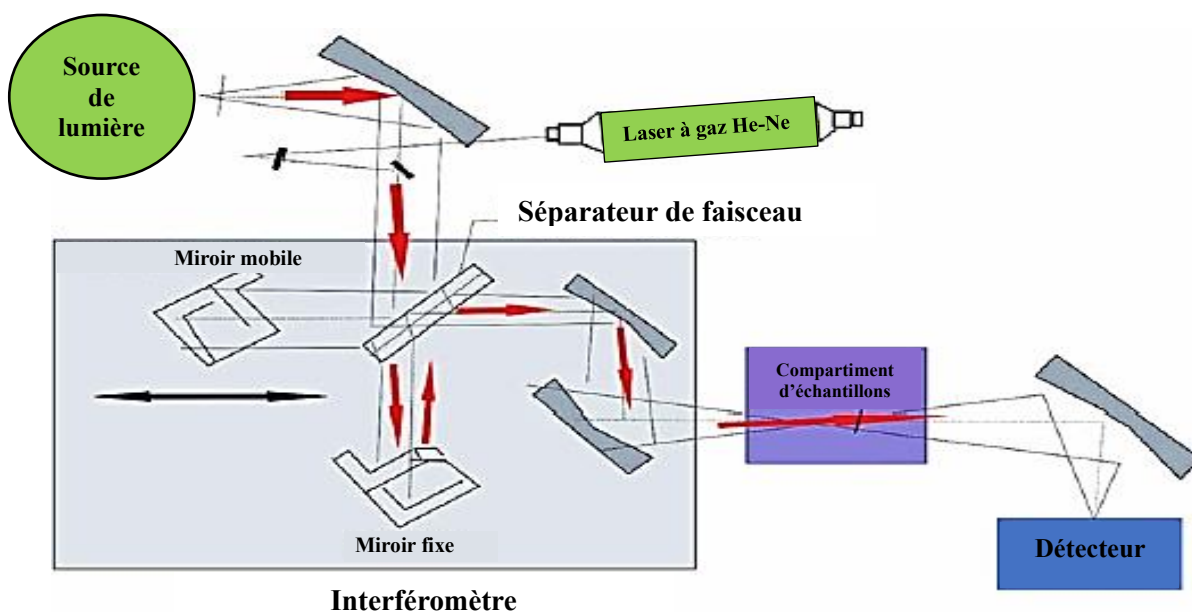


Figure I. 6 : Spectrophotomètre FTIR [9].

II. 3. Diffraction des rayons X :

II. 3. 1. Définition :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique essentielle et largement utilisée pour la caractérisation des matériaux. Bien qu'elle soit non destructive et bien établie, ses performances restent perfectibles, notamment lorsqu'il s'agit d'analyser des structures minérales complexes [10].

II. 3. 2. Principe :

Lorsque les rayons X frappent un matériau solide, ils sont diffusés par les électrons orbitant autour des noyaux atomiques. Ces ondes diffusées, émises dans différentes directions, peuvent interférer entre elles de manière constructive ou destructive. La diffraction correspond à une interférence constructive des rayons X diffusés, rendue possible par l'organisation périodique des atomes dans les structures cristallines. Ainsi, l'analyse des diffractogrammes DRX des substances cristallines devient plus aisée, car une forte corrélation existe entre la périodicité atomique et les angles de diffraction observés : plus la périodicité est faible, plus les angles de diffraction sont élevés, et inversement [10].

Dans le cas des matériaux amorphes, l'absence d'organisation périodique empêche l'apparition de pics nets : leur diffractogramme se limite généralement à un pic large et peu défini. À l'inverse, les matériaux cristallins présentent plusieurs pics distincts caractéristiques de l'arrangement régulier des atomes. La DRX est également un outil performant pour évaluer l'effet de traitements sur la cristallinité des matériaux. À titre d'exemple, une étude récente a montré que la combustion d'un échantillon améliorerait sensiblement son degré de cristallinité, grâce à l'analyse par la DRX [10].

II. 3. 3. La condition de diffraction (loi de Bragg) :

En 1913, W.H. Bragg et W.L. Bragg ont interprété la diffraction des rayons X dans un cristal comme une réflexion sur les plans atomiques du réseau cristallin. Les positions des réflexions sont déterminées à partir de la différence de chemin optique entre deux rayons réfléchis sur des plans adjacents, donnée par :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Équation I. 5}), \text{ connue sous le nom de loi de Bragg.}$$

Avec :

- d_{hkl} : distance inter-réticulaire (associée aux indices de Miller hkl).
- θ : angle de Bragg.
- λ : longueur d'onde du rayonnement incident.

- n : ordre de réflexion (généralement $n = 1$).
- 2θ : angle total entre le rayon incident et le rayon réfléchi.

Cette loi permet d'identifier les plans cristallins responsables de la diffraction à partir des angles mesurés expérimentalement [11].

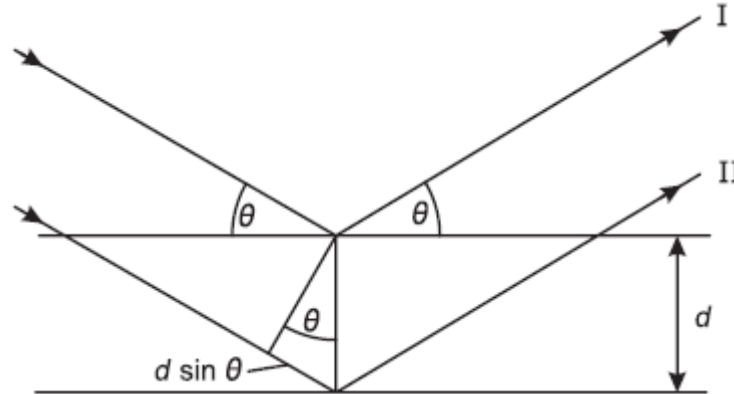


Figure I. 7 : Représentation graphique de la loi de Bragg [11].

II. 3. 4. Calcul de la taille cristalline moyenne :

La taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction à l'aide de la formule de Scherrer, bien établie dans la littérature. Cette relation s'exprime comme suit :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Équation I. 6})$$

Où :

- D : représente la taille moyenne.
- K : est une constante de forme, généralement proche de 0,9 (par exemple : 0,89 pour des cristallites sphériques, 0,94 pour des cristallites cubiques).
- λ : est la longueur d'onde du rayonnement utilisé.
- θ : est l'angle de diffraction (en radians).
- β : correspond à l'élargissement du pic dû à la taille des cristallites et est exprimé en radians.

La valeur de β est obtenue par la différence entre la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de l'échantillon réel B , et celle d'un standard b présentant des cristallites de taille relativement grande (typiquement entre 0,5 et 5 μm) [11].

II. 3. 5. Appareillage :

Un diffractomètre à rayons X est généralement composé de trois éléments principaux : un tube à rayons X, un porte-échantillon et un détecteur.

Les rayons X sont produits dans un tube cathodique, où un filament chauffé émet des électrons qui sont accélérés vers une cible métallique (souvent en cuivre) sous l'effet d'une tension élevée. Lorsque ces électrons ont suffisamment d'énergie pour éjecter des électrons de la couche interne de la cible, des rayonnements caractéristiques sont émis, principalement les raies $K\alpha$ et $K\beta$. La raie $K\alpha$ est la plus utilisée en diffraction. Une filtration ou un monochromateur permet d'isoler un rayonnement quasi monochromatique, souvent $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Le faisceau ainsi obtenu est collimaté puis dirigé sur l'échantillon. Lors de la rotation simultanée de l'échantillon et du détecteur, l'intensité des rayons X réfléchis est mesurée. Si la condition de diffraction de Bragg est remplie, une interférence constructive est observée, générant un pic d'intensité sur le diffractogramme. Le détecteur convertit ce signal en comptage numérique, affiché ou enregistré sur un dispositif informatique [12].

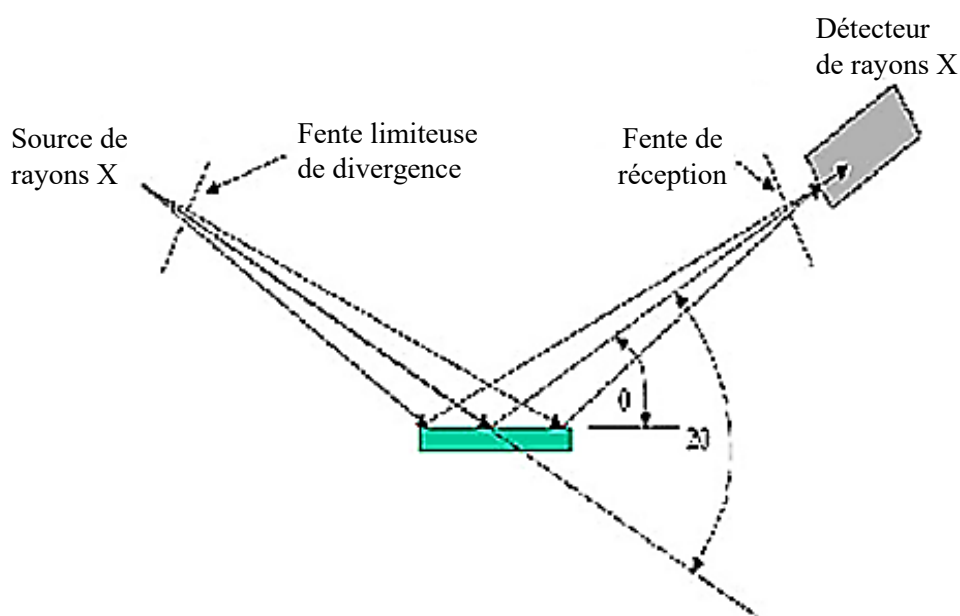


Figure I. 8 : Diffractomètre des rayons X [13].

II. 4. Le microscope électronique à balayage (MEB) :

II. 4. 1. Définition :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument d'analyse avancé permettant d'observer en détail la surface des matériaux. Il fonctionne en balayant l'échantillon avec un faisceau d'électrons à haute énergie, générant des électrons ou rayons X secondaires analysés pour obtenir diverses informations. Le MEB permet d'étudier la topographie (relief de surface), la morphologie (forme et taille), la composition chimique, ainsi que certaines données cristallographiques (organisation atomique).

Cet appareil offre une résolution spatiale pouvant atteindre 1 nm et un grossissement allant jusqu'à 300 000 fois, permettant une visualisation fine des particules en surface. Bien qu'il ne fournisse pas d'informations internes, le MEB reste un outil puissant pour analyser les modifications morphologiques après traitement de surface, ainsi que les propriétés cristallographiques, magnétiques et électriques de l'échantillon [14].

II. 4. 2. Principe :

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet l'observation détaillée de la surface des matériaux. L'échantillon est fixé sur un support à l'aide d'un ruban carbone double face, assurant une bonne conductivité et limitant les effets de charge. Pour les échantillons non conducteurs, une fine couche de métal (Au, Pt) ou de carbone est déposée afin d'éviter les artefacts d'image.

Le MEB fonctionne sous vide, à l'aide d'un faisceau d'électrons accélérés entre 1 et 40 keV, dirigé vers la surface de l'échantillon. Ce faisceau interagit avec la matière et génère plusieurs signaux : électrons secondaires (ES), électrons rétrodiffusés (ERD) et rayons X. Les ES permettent d'analyser la topographie et la morphologie, tandis que les électrons ERD mettent en évidence les contrastes de composition. Les rayons X, quant à eux, fournissent des informations élémentaires spécifiques à chaque atome.

Les interactions dépendent de la tension d'accélération, de l'angle d'incidence et du numéro atomique du matériau. Grâce à ces interactions, le MEB offre une analyse de surface précise et non destructive avec une résolution nanométrique [14].

II. 4. 3. Appareillage :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un système optoélectronique composé principalement d'un canon à électrons, d'une colonne sous vide (incluant lentilles électromagnétiques, bobines de balayage, lentille objective, stigmatiseur) et de divers détecteurs. Le faisceau d'électrons, émis par le canon et maintenu sous vide, est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de lentilles, puis balayé selon un motif en trame par des bobines de déviation contrôlées électroniquement.

Lorsque ce faisceau interagit avec le matériau, divers signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X) sont émis. Ces signaux, détectés et convertis en image, fournissent des informations précises sur la morphologie, la composition chimique et la structure cristalline du spécimen.

Le MEB offre de nombreux avantages : une grande profondeur de champ, une haute résolution et un contrôle précis du grossissement grâce à l'utilisation d'électroaimants. Ces qualités en font un outil incontournable dans les recherches en science des matériaux [14].

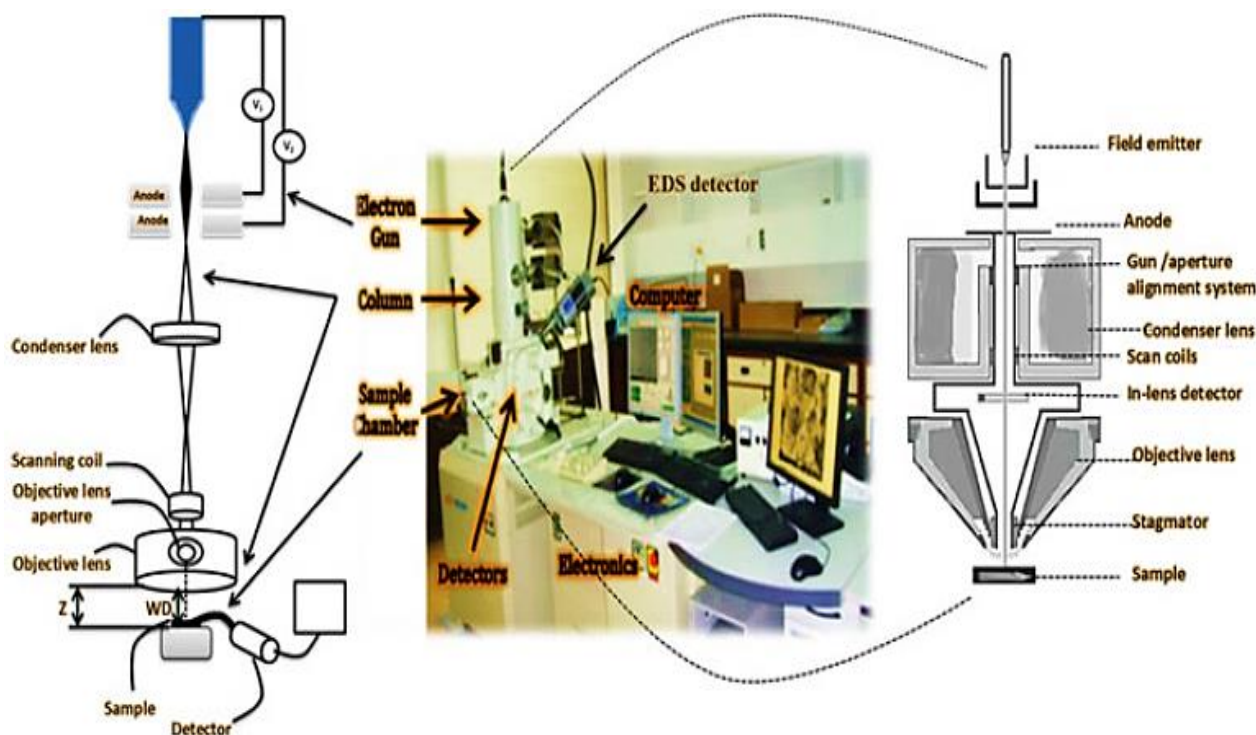


Figure I. 9 : Les principaux composants du microscope électronique à balayage [14].

II. 5. Le pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) :

Le pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) correspond à la valeur de pH pour laquelle les charges positives et négatives à la surface d'un matériau sont équilibrées, dans des conditions données de température, de pression et de composition de la solution aqueuse. Cela ne signifie pas l'absence de charges à la surface, mais plutôt une neutralité résultant de la présence égale de charges de signes opposés [15].

Diverses méthodes ont été développées pour déterminer le pH_{pzc} dans les sols et autres matériaux. Trois types de points de charge nulle peuvent être distingués :

- ✓ Le point de charge nulle (pH_{pzc}).
- ✓ Le point de charge protonique nette nulle (pH_{pzpc}).
- ✓ Le point de charge nette nulle (pH_{pznc}).

Le pH_{pzc} est également désigné comme point isoélectrique, car à ce stade, les particules ne se déplacent plus sous l'effet d'un champ électrique. La méthode la plus couramment utilisée pour mesurer ce point est celle de l'ajout de sel ou titration saline [15].

Le pH au point de charge nulle constitue un paramètre clé dans l'évaluation des matériaux adsorbants, car il influence fortement le taux d'adsorption, et varie selon la nature du matériau [15]. En science des argiles, ce point est généralement déterminé par l'adsorption des ions Na^+ et Cl^- : le pH auquel les quantités adsorbées de ces deux ions sont équivalentes est alors considéré comme le point de charge nulle [16].

III. Résultats et discussions :

III. 1. Analyse par la spectroscopie FTIR :

III. 1. 1. Analyse FTIR de l'Alg-Na pur :

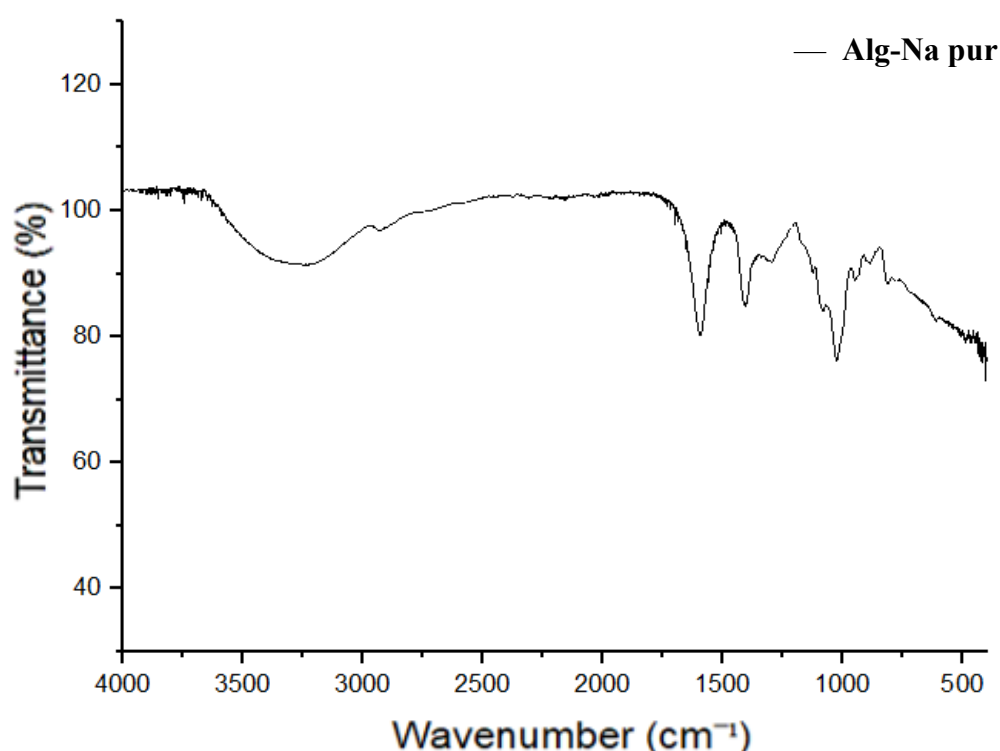


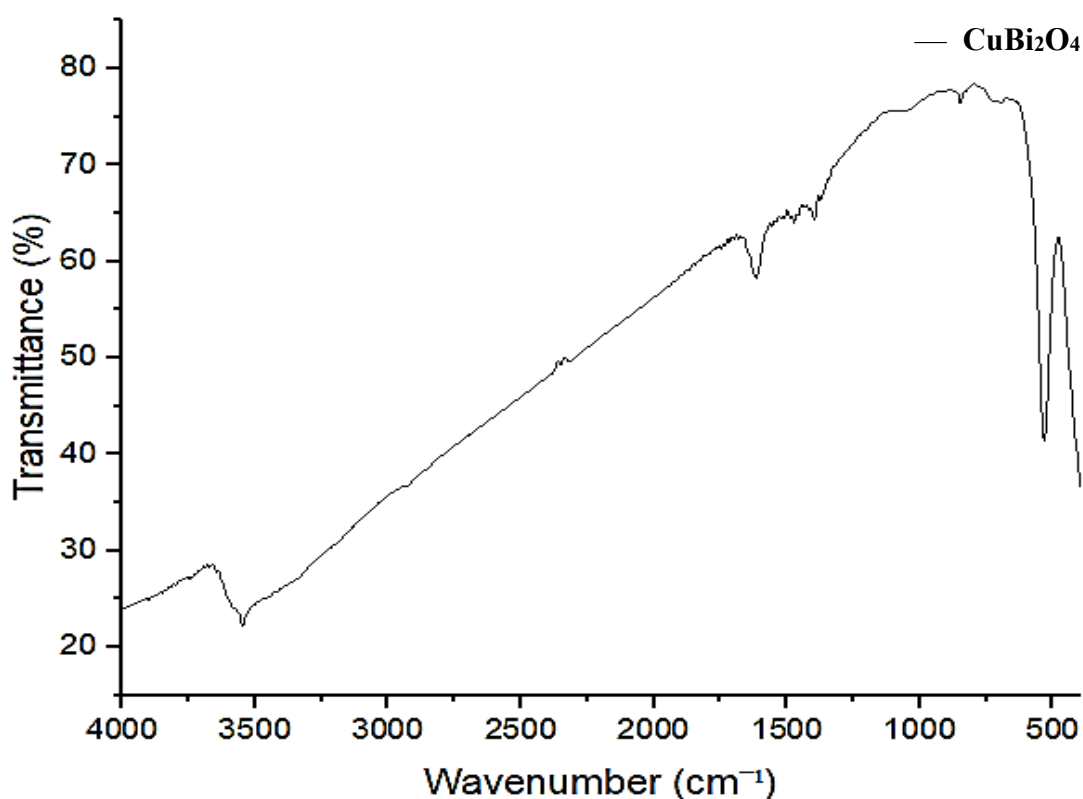
Figure I. 10 : Spectre FTIR de l'Alg-Na pur.

Le spectre FTIR de l'Alg-Na montre plusieurs bandes caractéristiques de sa structure polysaccharidique.

Une bande large est observée autour de 3200 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyle (O-H) [17].

Deux bandes distinctes apparaissent autour de 1590–1620 cm^{-1} et 1400–1420 cm^{-1} , attribuées respectivement aux vibrations asymétrique et symétrique des groupes carboxylates ($-\text{COO}^-$) [17].

Enfin, une bande dans la région de 1020 à 1100 cm^{-1} est associée aux vibrations (C–O–C) du squelette glucidique [18].

III. 1. 2. Analyse FTIR de l'oxyde CuBi_2O_4 :Figure I. 11 : Spectre FTIR de l'oxyde CuBi_2O_4 .

Le spectre de l'oxyde CuBi_2O_4 se distingue par une faible bande autour de 3400 cm^{-1} attribuée à liaison (O–H) [19].

Une bande discrète vers 1600 cm^{-1} est également observée, pouvant correspondre à la déformation de l'eau moléculaire (H_2O) [19].

Une large bande centrée autour de 534 cm^{-1} , associée aux vibrations d'élongation des liaisons (Cu–O), ainsi qu'une bande plus faible vers 1396 cm^{-1} , attribuée aux vibrations caractéristiques des liaisons (Bi–O), ce qui confirme la présence des liaisons métal–oxygène propres à la structure cristalline du CuBi_2O_4 [19].

III. 1. 3. Analyse FTIR du matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ :

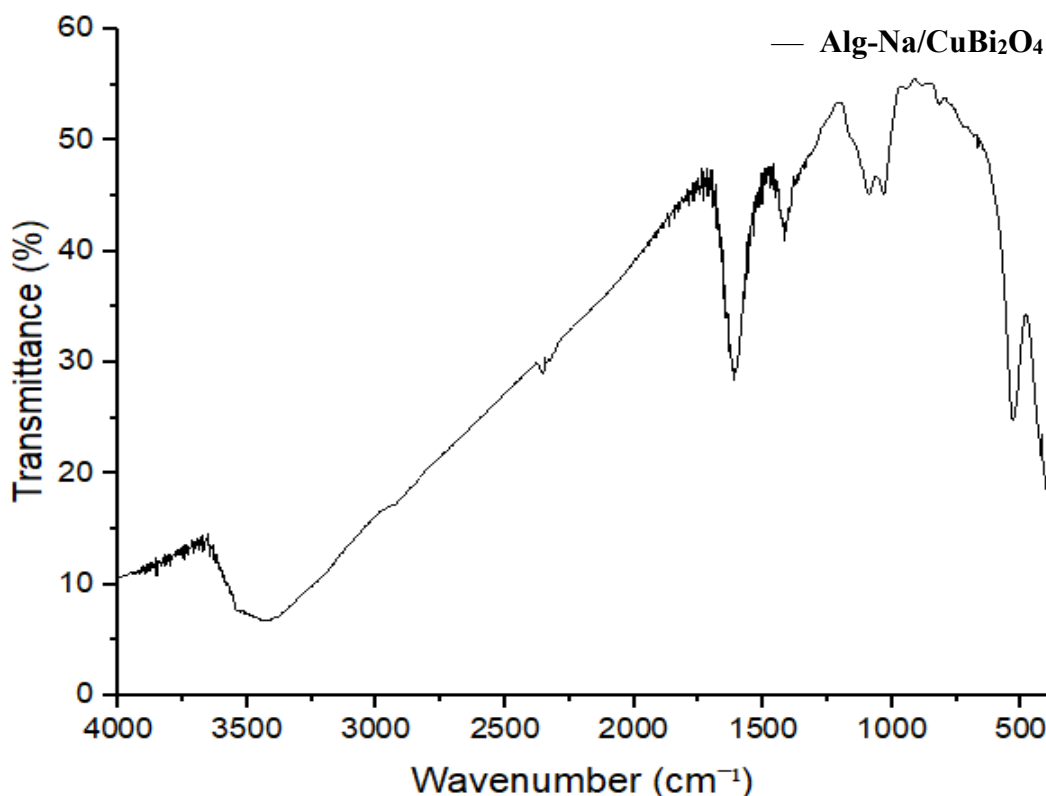


Figure I. 12 : Spectre FTIR du matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄.

Le spectre FTIR du matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ présente un ensemble de bandes traduisant la coexistence des caractéristiques organiques de l'alginate de sodium et des vibrations inorganiques du CuBi₂O₄.

Une bande large vers 3400 cm⁻¹ due aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (O-H) [17]. De plus, la bande d'absorption de 3200 cm⁻¹ dans le spectre I. 10 (vibrations d'étirement de la liaison H-O) se déplace à un nombre d'onde plus élevé (3400 cm⁻¹ dans le spectre I. 12). Le déplacement de cette bande d'absorption après l'incorporation de l'alginate dans le milieu réactionnel est probablement déterminé par deux facteurs :

- l'exclusion des molécules d'eau de la surface des CuBi₂O₄ en conséquence de l'association des macromolécules d'alginate.
- la présence de groupes hydroxyles de la structure de l'alginate.

Une bande vers 1590–1620 cm⁻¹, correspond aux vibrations asymétriques des groupes carboxylates (–COO⁻) présents dans la structure de l'alginate [17].

Des bandes observées vers 533 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹ identiques à celle observée dans l'oxyde pur, traduisant la présence des liaisons (Cu–O) et (Bi–O) du semi-conducteur [19].

Une bande vers 1020–1100 cm⁻¹, attribuée aux vibrations (C–O–C) du squelette polysaccharidique de l'alginate [18].

La persistance des bandes caractéristiques propres à chaque composant confirme la réussite de l'insertion des nanoparticules de CuBi_2O_4 au sein des chaînes polymériques.

Sur la base de ces observations, on peut constater que le nanomatériau obtenu Alg-Na/ CuBi_2O_4 présente une grande diversité de groupes fonctionnels à sa surface, ce qui lui confère un fort potentiel en tant que biosorbant efficace pour l'élimination des polluants dans les milieux aqueux.

III. 2. Analyse par la spectroscopie DRX :

III. 2. 1. Analyse DRX de l'Alg-Na pur :

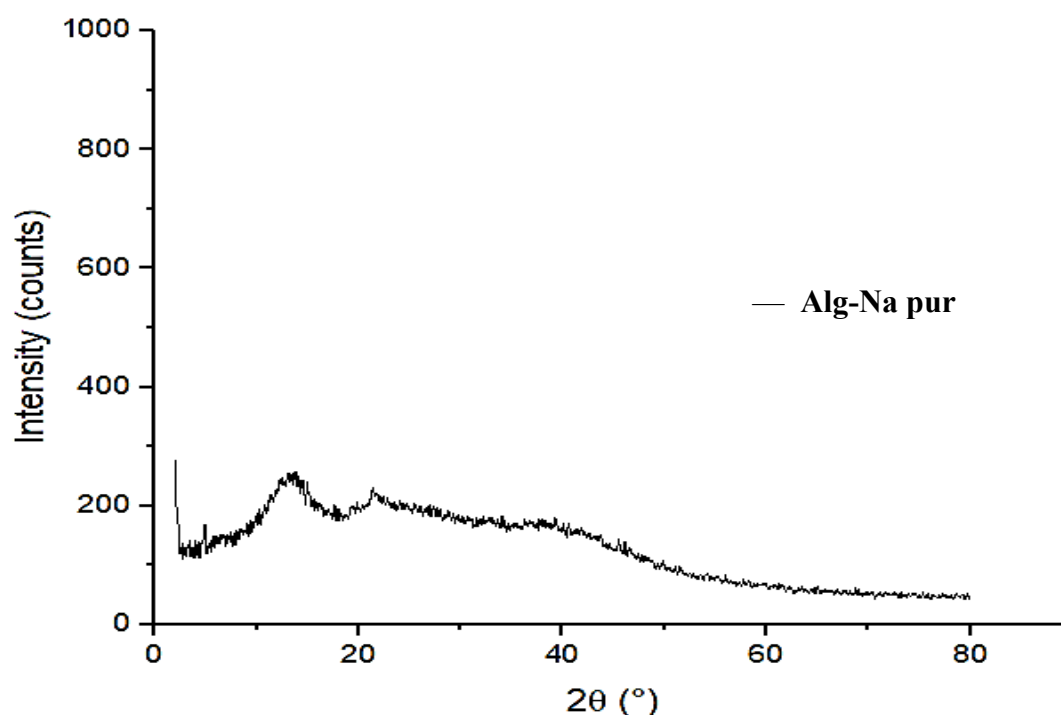


Figure I. 13 : Diffractogramme de DRX de l'Alg-Na pur.

Le diffractogramme de l'alginate de sodium (Alg-Na) met en évidence une structure majoritairement amorphe.

Trois pics de diffraction ont été observés aux positions $2\theta = 13,51^\circ$, $22,31^\circ$ et $40,01^\circ$ dans le diffractogramme de l'Alg-Na pur (voir **Figure I. 13**). Ces pics sont respectivement attribués à la réflexion du plan (110), associé à l'unité polyguluronate [18], au plan (200) provenant de la structure polymannuronate [18], et à une contribution diffuse correspondant au halo amorphe du matériau [18].

L'absence de cristallinité marquée dans l'Alg-Na pur peut représenter un avantage dans les systèmes composites, car cette structure ouverte et souple facilite l'incorporation de phases

inorganiques et permet une meilleure dispersion de ces dernières au sein de la matrice polymérique.

III. 2. 2. Analyse DRX de l'oxyde CuBi_2O_4 :

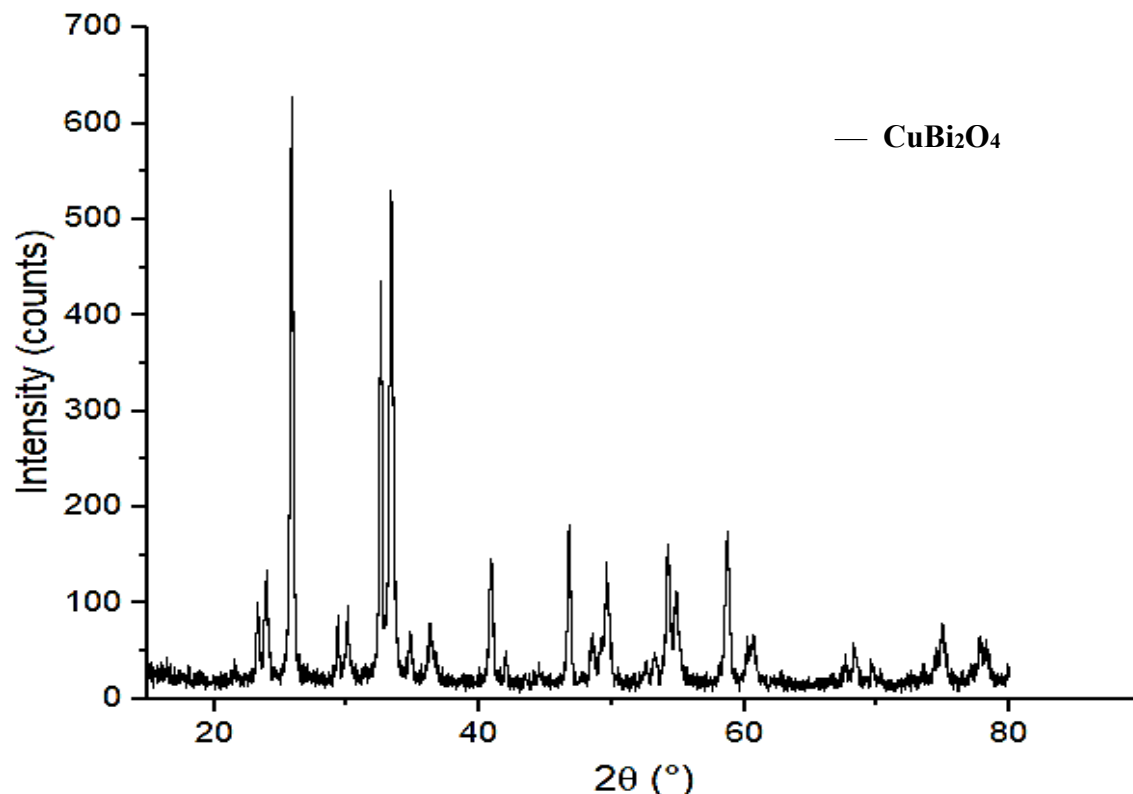


Figure I. 14 : Diffractogramme de DRX de l'oxyde CuBi_2O_4 .

Le diffractogramme de l'oxyde CuBi_2O_4 révèle une série de pics de diffraction intenses et bien définis, ce qui reflète une structure hautement cristalline. Ces réflexions apparaissent à des angles 2θ situés aux alentours de $21,49^\circ$, $25,8^\circ$, $29,3^\circ$, $30,1^\circ$, $33,4^\circ$, $34,7^\circ$, $36,3^\circ$, $46,8^\circ$, $48,01^\circ$, $54,2^\circ$, $60,2^\circ$ et $67,6^\circ$, et sont respectivement associées aux plans cristallographiques (200), (211), (220), (002), (310), (112), (202), (411), (420), (213), (521) et (413). Ces données sont en bon accord avec la fiche de référence JCPDS n° 42-0334 [20], confirmant la formation d'une phase pure CuBi_2O_4 , exempte d'impuretés détectables.

L'absence de pics secondaires ou de déformations notables suggère une synthèse maîtrisée, aboutissant à un matériau structuré de manière homogène, répondant aux critères de qualité requis pour une application dans des dispositifs fonctionnels ou catalytiques.

III. 2. 3. Analyse DRX du matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ :

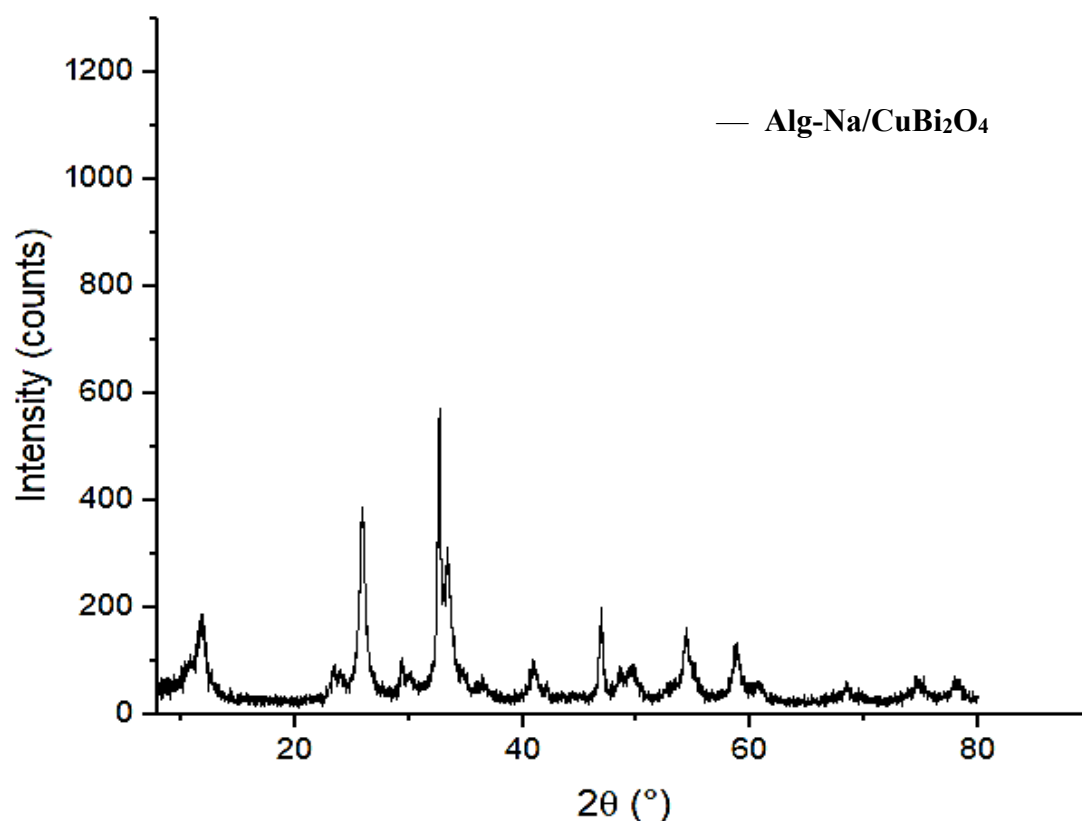


Figure I. 15 : Diffractogramme de DRX du matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄.

Le diffractogramme du matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ reflète une combinaison des caractéristiques cristallographiques intégrant à la fois une phase cristalline (CuBi₂O₄) et une phase amorphe (Alg-Na). On y observe la présence de plusieurs pics de diffraction caractéristiques du CuBi₂O₄, confirmant la persistance de la phase cristalline de l'oxyde au sein de la matrice polymérique. Ces pics apparaissent aux positions de 2θ qui correspondent globalement à celles reportées dans la carte JCPDS n° 42-0334, telles que 21,49°, 25,8°, 29,3°, 30,1°, 33,4°, 34,7°, 36,3°, 46,8°, 48,01°, 54,2°, 60,2° et 67,6°, et sont respectivement associées aux plans cristallographiques (200), (211), (220), (002), (310), (112), (202), (411), (420), (213), (521) et (413) [20].

Comparativement au diffractogramme du CuBi₂O₄ pur, ces pics conservent leur position mais présentent une intensité réduite et un léger élargissement, ce qui suggère une diminution de la taille cristalline ou un désordre cristallin accru résultant de l'intégration dans la matrice d'alginate. Ce phénomène est typique de la formation de nanocomposites, où la phase cristalline est dispersée au sein d'une matrice amorphe.

Par ailleurs, la bande diffuse centrée autour de 13–14° dans le diffractogramme de l'Alg-Na pur, était décalée vers 11,8°, ce qui confirme la contribution structurale de la phase polymérique dans le matériau final.

III. 2. 4. Détermination de la taille moyenne à partir de la formule de Scherrer :

Comme il était mentionné dans la partie théorique, la formule de Scherrer s'écrit comme suit :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Avec :

- D : la taille cristalline (en nm).
- K : 0,9.
- λ : 0,154 nm.
- β : la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) corrigée, en radians.
- θ : l'angle de Bragg (en radians), soit la moitié de l'angle 2θ .

Tableau I. 2 : La taille moyenne de différents échantillons.

Echantillons	FWHM (°)	2 θ (°)	FWHM (rad)	θ (rad)	D (nm)
Alg-Na pur	0,24	25,75	0,00418879	0,224711141	33,94165639
CuBi ₂ O ₄	0,24974	25,83	0,00435879	0,22540927	32,6231265
Alg-Na/CuBi ₂ O ₄	0,34108	32,69	0,00595297	0,28527407	24,2631038

La détermination de la taille cristalline moyenne a été effectuée en appliquant la formule de Scherrer aux données issues de la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus mettent en évidence des différences significatives entre les échantillons étudiés.

L'Alg-Na pur présente une taille cristalline moyenne estimée à environ 33,94 nm, ce qui suggère une organisation partiellement ordonnée à l'échelle nanométrique bien qu'il soit majoritairement de nature amorphe. En comparaison, le CuBi₂O₄ montre une taille légèrement réduite (32,62 nm), probablement due à une cristallisation plus fine induite par sa structure propre.

Lorsque le CuBi₂O₄ est combiné avec l'Alg-Na au sein du composite (Alg-Na/CuBi₂O₄), une diminution plus marquée de la taille cristalline est observée (24,26 nm). Cette réduction peut

être attribuée à des interactions entre la matrice polymérique et le semi-conducteur, ce qui limiterait la croissance des cristallites. Cela pourrait également indiquer la formation d'un matériau hybride homogène, dans lequel les zones cristallisées sont fragmentées et bien dispersées dans la phase amorphe de l'alginate de sodium.

Ces résultats confirment l'impact des modifications structurales sur le degré de cristallinité des matériaux et suggèrent que l'incorporation du CuBi_2O_4 influence significativement l'architecture microstructurale du système hybride formé avec l'alginate de sodium.

III. 3. Analyse par le MEB :

La morphologie et la forme de surface de CuBi_2O_4 et l'hybride sont présentées respectivement sur la figure I. 16 et la figure I. 17.

La figure I. 16-a montre l'image de l'amas comme de nanobâtonnets de CuBi_2O_4 composé de plusieurs structures fines et creuses à des grossissements plus faibles. La figure I. 16-b montre une image à plus fort grossissement d'un cluster CuBi_2O_4 qui apparaît comme une structure en forme de nanobâtonnets agglomérés.

Les nanoparticules de CuBi_2O_4 fixées à la surface de l'alginate sont facilement observables sur la figure I. 17-a, ce qui suggère que l'interaction chimique entre les particules de CuBi_2O_4 et l'alginate a été réalisée efficacement. La combinaison des deux composants a donné lieu à une morphologie de surface bien dispersée, comme le montre la figure I. 17-b. Cela implique que la présence de l'alginate entraîne une modification de la morphologie de surface du CuBi_2O_4 , sa surface agglomérée s'affaissant et se transformant en une sorte de surface encastrée avec des pores bien répartis [21, 22].

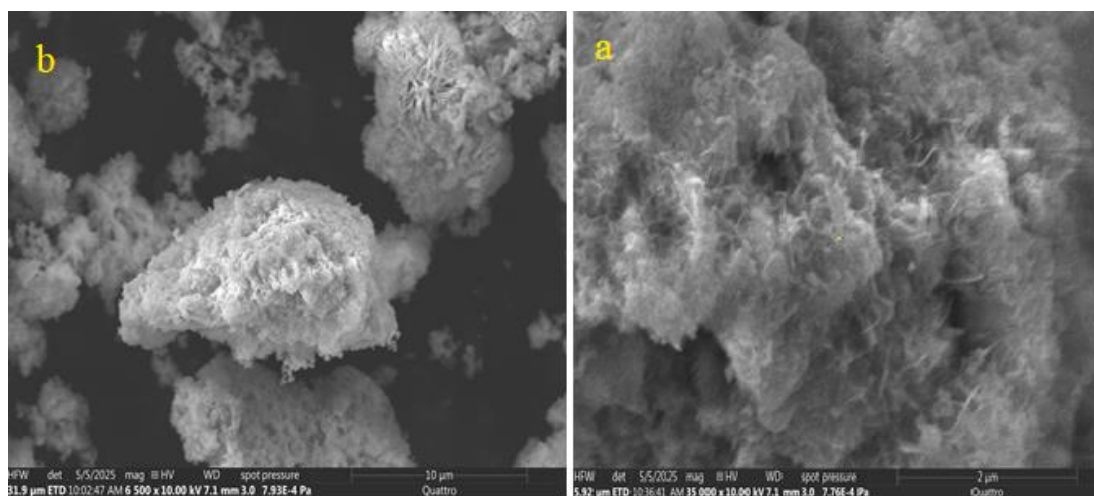


Figure I. 16 : Images MEB de l'oxyde CuBi_2O_4 .

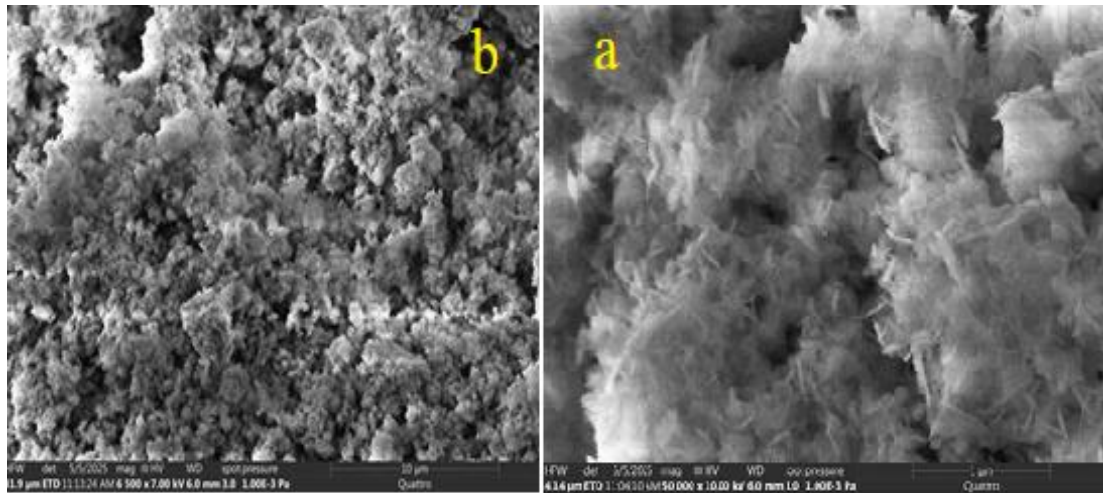


Figure I. 17 : Images MEB de l'hybride Alg-Na/CuBi₂O₄.

III. 4. Analyse du pH_{pzc} des matériaux étudiés :

Les résultats expérimentaux indiquent que le pH_{pzc} du CuBi₂O₄ est d'environ 5, tandis que celui du composite Alg-Na/CuBi₂O₄ atteint 6. Cette augmentation peut être attribuée à l'incorporation de l'alginate de sodium, un polymère anionique contenant des groupes carboxylates ($-\text{COO}^-$), susceptibles d'interagir avec les sites actifs du CuBi₂O₄, modifiant ainsi la densité de charge de surface et atténuant son acidité.

Lorsque le pH du milieu est inférieur au pH_{pzc} , la surface des matériaux est globalement positive, en raison de la protonation des groupes fonctionnels ($-\text{OH} \rightarrow -\text{OH}_2^+$), favorisant l'adsorption des anions. À l'inverse, pour un pH supérieur au pH_{pzc} , la surface devient négative suite à la déprotonation ($-\text{OH} \rightarrow -\text{O}^-$), ce qui favorise l'interaction avec les cations en solution.

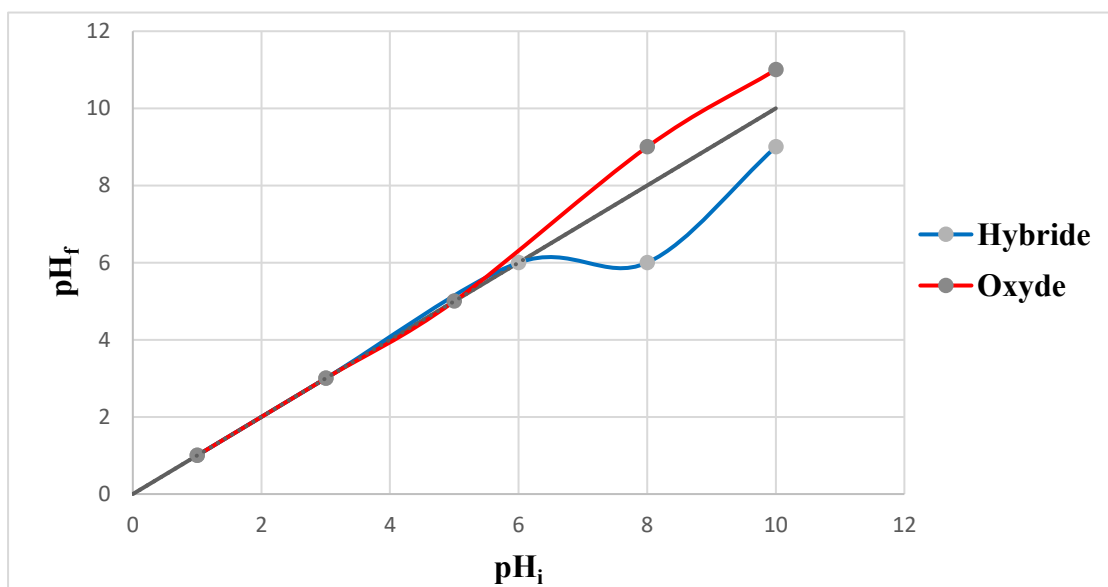


Figure I. 18 : pH au point de charge nulle du l'oxyde (CuBi₂O₄) et de l'hybride (Alg-Na/CuBi₂O₄).

III. 5. Analyse par la spectroscopie UV-Visible :

III. 5. 1. Détermination du gap optique :

Le CuBi_2O_4 est un semi-conducteur qui peut absorber la lumière visible en raison de son énergie de bande interdite relativement faible (1,5 à 2,6 eV) [23]. Cette absorption entraîne la génération de paires électron-trou, qui peuvent ensuite être utilisées pour diverses applications photoélectrochimiques. Nous avons utilisé la méthode de Tauc pour déterminer l'énergie de la bande interdite de matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 préparé à partir de leurs spectres d'absorption UV-visible. Comme le montre la figure I. 19, le matériau hybride Alg-Na / CuBi_2O_4 présente une énergie de bande interdite de 3 eV, ce qui traduit une modification significative des propriétés électroniques par rapport au CuBi_2O_4 pur. Cette élévation de la bande interdite peut élargir les applications potentielles du matériau, notamment dans des domaines nécessitant une stabilité chimique accrue ou une sélectivité optique améliorée, comme la photocatalyse sous lumière UV ou la détection optique.

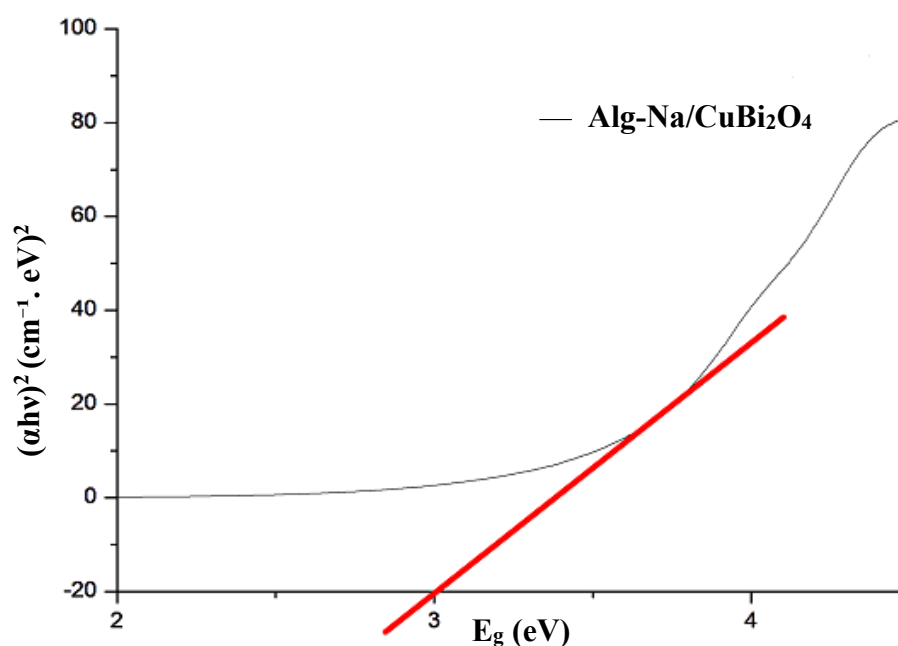


Figure I. 19 : Le gap optique du matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 .

Conclusion :

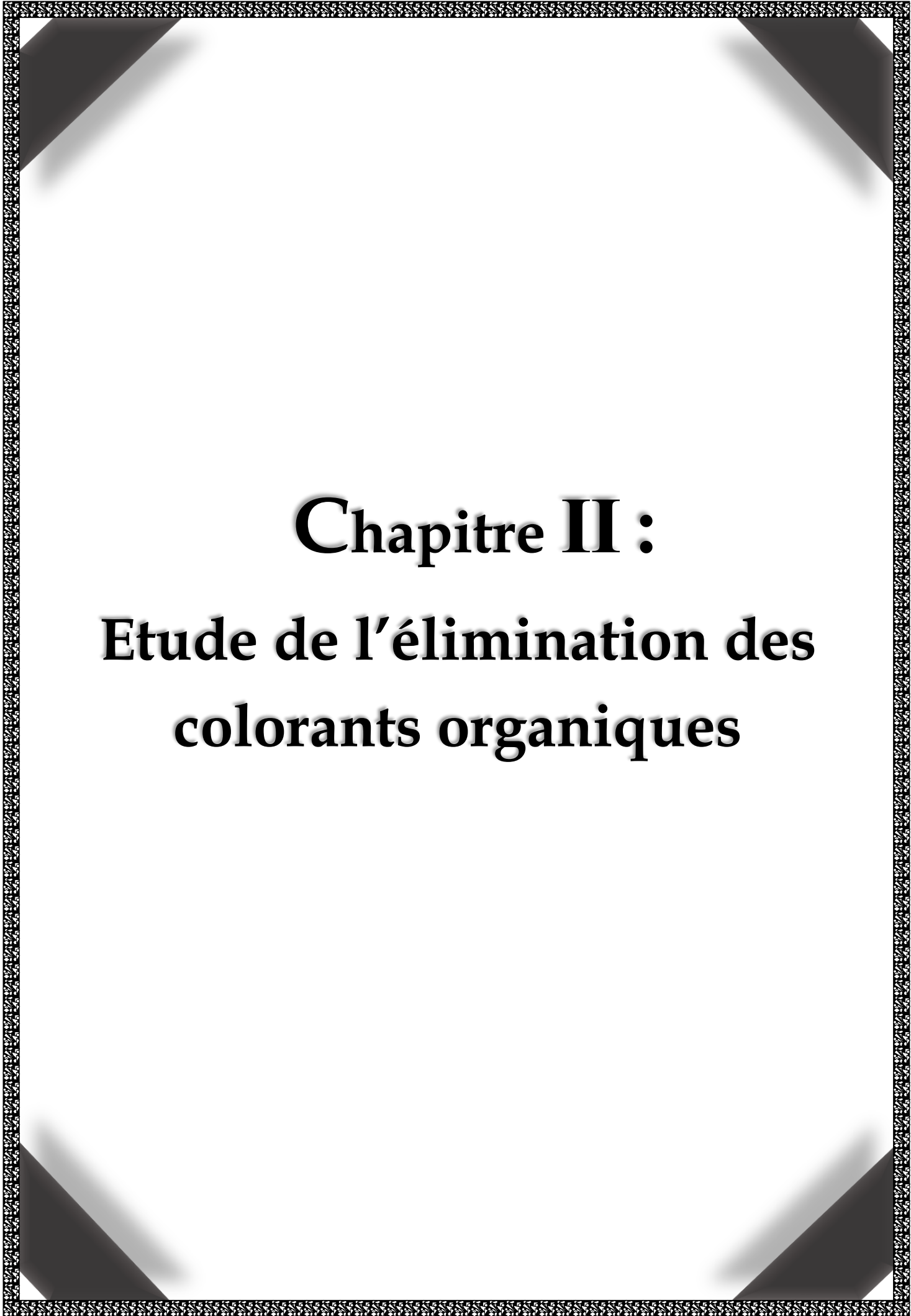
Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse du matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄, élaboré par la méthode de co-précipitation à partir d'une source polymérique organique (l'alginate de sodium) et d'un semi-conducteur inorganique (CuBi₂O₄). Cette même voie de synthèse a également été employée pour la préparation de l'oxyde CuBi₂O₄ à l'état pur. Une série de techniques de caractérisation structurale et spectroscopique a été mise en œuvre afin d'explorer la structure, la cristallinité et les propriétés de surface du matériau hybride obtenu, et d'établir une comparaison détaillée avec celles de ses constituants individuels, à savoir l'alginate pur et l'oxyde seul. Cette approche a permis de mieux comprendre l'impact de l'hybridation sur la structure et le comportement du système final.

Références :

- [1] M. Samadi Kazemi and A. Sobhani, “CuMn₂O₄/chitosan micro/nanocomposite: Green synthesis, methylene blue removal, and study of kinetic adsorption, adsorption isotherm experiments, mechanism and adsorbent capacity,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 16, no. 6, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.104754.
- [2] H. Guo, Q. Qin, J. S. Chang, and D. J. Lee, “Modified alginate materials for wastewater treatment: Application prospects,” *Bioresour Technol*, vol. 387, p. 129639, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2023.129639.
- [3] A. Mandru, J. Mane, and R. Mandapati, “A Review on UV-visible spectroscopy,” *Journal of Pharma Insights and Research*, vol. 01, no. 02, pp. 091–096, 2023, doi: 10.5281/zenodo.10232708.
- [4] G. Verma and M. Mishra, “DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF UV-VIS SPECTROSCOPY-A REVIEW,” *World J Pharm Res*, vol. 7, no. 11, pp. 1170–1180, 2018, doi: 10.20959/wjpr201811-12333.
- [5] C. K. S. S, K. B. Ilango, A. S. Maria Thomas, K. M. Devi, S. N, and S. V, “UV-VISIBLE SPECTROSCOPY: A COMPREHENSIVE REVIEW ON INSTRUMENTATION,” *World J Pharm Res*, vol. 12, no. 19, pp. 1342–1363, 2023, doi: 10.20959/wjpr202319-30171.
- [6] Y. Guo, C. Liu, R. Ye, and Q. Duan, “Advances on water quality detection by uv-vis spectroscopy,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 19, pp. 1–18, Oct. 2020, doi: 10.3390/app10196874.
- [7] K. Bedoud, R. Graine, and H. Merabet, “Propriétés Optique de TiO₂ et Application de la Méthode de Swanepoel pour la Détermination de l’Épaisseur Optique et de l’Indice de Réfraction,” *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology*, vol. 7, pp. 20–23, 2018.
- [8] C. Maria, “Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies,” in *Advanced Aspects of Spectroscopy*, Muhammad Akhyar Farrukh, Ed., InTech, 2012, ch. 2, pp. 49–84. doi: 10.5772/48331.
- [9] S. A. Khan, S. B. Khan, L. U. Khan, A. Farooq, K. Akhtar, and A. M. Asiri, “Fourier transform infrared spectroscopy: Fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization,” in *Handbook of Materials Characterization*, S. K.

- Sharma, Ed., Springer International Publishing AG, 2018, ch. 9, pp. 317–344. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_9.
- [10] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, “X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions,” *Minerals*, vol. 12, no. 2, Feb. 2022, doi: 10.3390/min12020205.
- [11] M. Ermrich and D. Opper, “X- RAY POWDER DIFFRACTION,” in *XRD fot the analyst : Getting acquainted with the principles*, (2nd ed)., Almelo, The Netherlands: PANalytical B; V., 2013, pp. 07–31. [Online]. Available: www.panalytical.com
- [12] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” *Crit Rev Anal Chem*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, Oct. 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [13] R. Sharma, D. P. Bisen, U. Shukla, and B. G. Sharma, “X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials,” *Recent Research in Science and Technology*, vol. 4, no. 8, pp. 77–79, 2012, [Online]. Available: <http://recent-science.com/>
- [14] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, and A. M. Asiri, “Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization,” in *Handbook of Materials Characterization*, S. K. Sharma, Ed., Springer International Publishing AG, 2018, ch. 4, pp. 113–145. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- [15] E. A. Al-Maliky, H. A. Gzar, and M. G. Al-Azawy, “Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1184, no. 1, p. 012004, Sep. 2021, doi: 10.1088/1757-899x/1184/1/012004.
- [16] M. Kosmulski, “The pH dependent surface charging and points of zero charge. X. Update,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 319, no. 2023, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.cis.2023.102973.
- [17] R. Pereira, A. Tojeira, D. C. Vaz, A. Mendes, and P. Bártolo, “Preparation and characterization of films based on alginate and aloe vera,” *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 16, no. 7, pp. 449–464, 2011, doi: 10.1080/1023666X.2011.599923.
- [18] P. Sundarrajan, P. Eswaran, A. Marimuthu, L. B. Subhadra, and P. Kannaiyan, “One pot synthesis and characterization of alginate stabilized semiconductor nanoparticles,” *Bull Korean Chem Soc*, vol. 33, no. 10, pp. 3218–3224, Oct. 2012, doi: 10.5012/bkcs.2012.33.10.3218.

- [19] F. Soleimani and A. Gholizadeh, “Hydrothermal synthesis, structural and catalytic studies of CuBi₂O₄ nanoparticles,” *J. Nanoanalysis*, vol. 4, no. 3, pp. 239–246, 2017, doi: 10.22034/jna.2017.542053.1019.
- [20] N. Ahmad, J. Anae, M. Z. Khan, S. Sabir, P. Campo, and F. Coulon, “A novel CuBi₂O₄/polyaniline composite as an efficient photocatalyst for ammonia degradation,” *Heliyon*, vol. 8, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e10210.
- [21] S. S. Imam, “Copper bismuth oxide (CuBi₂O₄): Synthesis, properties and potential applications,” *Journal of Composites and Compounds*, vol. 7, no. 22, pp. 1–12, Feb. 2025, doi: 10.61186/jcc.7.1.1.
- [22] M. Ashfaq, N. Talreja, D. Chauhan, C. A. Rodríguez, A. C. Mera, and M. R. Viswanathan, “A facile synthesis of CuBi₂O₄ hierarchical dumbbell-shaped nanorod cluster: a promising photocatalyst for the degradation of caffeic acid,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 35, pp. 53873–53883, 2022, doi: 10.1007/s11356-022-19592-2.
- [23] C. Jagadeesh, M. L. V. Prasanna.ch, D. Anand Kumar, C. Sudhakar, and B. B. V. Sailaja, “Synthesis and characterization of Cubi₂o₄ nanoparticles and evaluation of its antibacterial and anticancer activity,” *Int J Eng Adv Technol*, vol. 9, no. 1, pp. 2387–2393, Oct. 2019, doi: 10.35940/ijeat.F9222.109119.



Chapitre II :

Etude de l'élimination des colorants organiques

Chapitre II : Etude de l'élimination des colorants organiques

Introduction :

Plus de 10 000 colorants sont disponibles dans le commerce et sont largement utilisés dans divers secteurs industriels tels que la pâte à papier, l'impression, le textile, la confection, le traitement du cuir, ainsi que l'industrie agroalimentaire. Les colorants peuvent être classés selon différents critères, notamment leur composition chimique, leur couleur ou encore leur mode d'application [1].

Parmi eux, les colorants cationiques de type triphénylméthane occupent une place importante en raison de leur large usage dans l'industrie, mais également dans le domaine biomédical, notamment en tant qu'antigènes bactériens. Le vert de méthyle (VM), de formule brute $C_{27}H_{35}BrClN_3 \cdot ZnCl_2$, est un colorant basique de type triphénylméthane à caractère dicationique, couramment utilisé pour modifier la couleur des solutions en biologie et en médecine, ainsi que comme photochromophore dans l'excitation de films coagulés [1].

Actuellement, une attention croissante est portée à l'élimination des effluents colorés, en raison de la toxicité intrinsèque de nombreux colorants. Diverses méthodes de traitement ont été explorées pour réduire leur impact environnemental. Parmi celles-ci, on retrouve l'ozonation, la coagulation-floculation, la dégradation microbienne, la photocatalyse, la sonochimie, la filtration, la séparation membranaire, l'extraction liquide-liquide, l'oxydation humide, les procédés électrochimiques et surtout, l'adsorption [1].

Parmi toutes ces techniques, l'adsorption s'impose comme l'approche la plus performante et prometteuse pour l'élimination des colorants, en raison de sa simplicité, son efficacité et son faible coût. Les adsorbants utilisés pour le traitement des eaux peuvent être d'origine naturelle ou issus de procédés industriels de synthèse ou d'activation. Les adsorbants naturels les plus courants comprennent les zéolites naturelles, les minéraux argileux, les biopolymères et certains oxydes métalliques [1].

Cette partie du mémoire s'attache à modéliser les interactions entre le VM et le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄, à travers l'analyse des cinétiques et des équilibres d'isotherme. L'impact des conditions opératoires telles que le temps de contact, le pH, la température, la concentration initiale et la quantité de biosorbant est étudié. L'ajustement des données à différents modèles théoriques permet de mieux cerner la vitesse de fixation, la capacité maximale du matériau, ainsi que les mécanismes dominants impliqués dans le processus.

I. L'adsorption :

I. 1. Présentation des colorants étudiés :

I. 1. 1. Le vert de méthyle (VM) : Structure et propriétés

Le vert de méthyle (VM) est un colorant basique appartenant à la famille des triphénylméthanés, caractérisé par sa nature dicationique. Il est couramment utilisé dans les domaines médicaux et biologiques pour la coloration de diverses solutions. En outre, il sert de photochromophore dans la sensibilisation de films gélatineux [2].

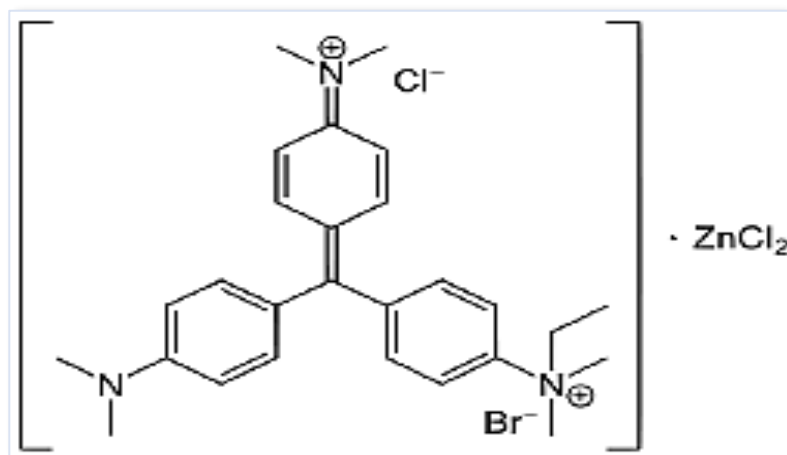


Figure II. 1 : La formule structurale du colorant vert de méthyle [3].

Tableau II. 1 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant vert de méthyle [3, 4].

Propriétés	Données du vert de méthyle
Formule linéaire	$C_{27}H_{35}ClBrN_3 \cdot ZnCl_2$
Formule moléculaire	Sel double de vert éthyle et de chlorure de zinc
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	653,24
Numéro CAS	7114-03-6
Classe	Triphénylméthane
Nature	Colorant basique dicationique
λ_{max}	629-635nm
Applications	Ce colorant est couramment utilisé pour la coloration de solutions en médecine et en biologie, ainsi que comme photochromophore pour sensibiliser les films gélatineux.

I. 1. 2. L'Orange G (OG) : Structure et propriétés

L'Orange G (OG) est un colorant azoïque de type monoazo et anionique. Il est soluble dans l'eau, stable sur une large plage de pH et existe sous deux formes tautomères en solution aqueuse, tandis que dans les solvants organiques la forme azo est thermodynamiquement favorisée [5].

Historiquement, l'Orange G a été utilisé aux États-Unis dans divers domaines, notamment comme agent colorant en cosmétique et dans certaines formulations pharmaceutiques, avant d'être progressivement abandonné pour ces usages. Actuellement, il reste largement employé dans les industries textiles et graphiques, notamment pour la teinture de fibres naturelles comme la soie et la laine, ainsi que dans la fabrication du papier et du cuir [5].

En outre, l'OG joue un rôle important en histologie, où il entre dans la composition de plusieurs mélanges de coloration, ce qui en fait un outil précieux pour les pathologistes. La couleur caractéristique de ce colorant provient du groupement azo ($-N=N-$), et ses groupes auxochromes ($-SO_3^-$, $-OH$) renforce son affinité pour les substrats. Lors de l'adsorption de l'OG, les liaisons azo peuvent interagir avec les surfaces d'adsorbants via la formation de liaisons covalentes, conférant au colorant une résistance accrue aux conditions extrêmes [5].

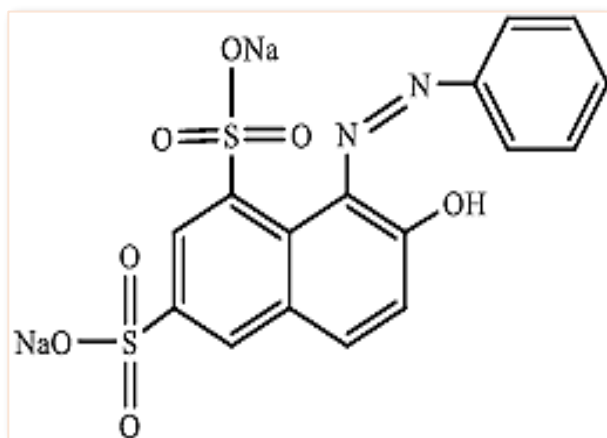


Figure II. 2 : La structure chimique du colorant Orange G [5].

Tableau II. 2 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant Orange G [5].

Propriétés	Données de l'Orange G
Formule chimique	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$
Nom chimique	Sel disodique de l'acide 7-hydroxy-8-(phénylazo) -1,3-naphtalène-disulfonique
Nom générique	Orange Acide 10
Abréviation	OA10

C. I	16230
Numéro CAS	1936-15-8
Classification	Colorant azoïque
Couleur	Orange
$\lambda_{\max}$	475nm
pKa	11,5
Taille moléculaire ($\text{\AA}^3$)	$13.08 \times 7.53 \times 4.98$
Masse moléculaire (g.mol^{-1})	452,37
Solubilité dans l'eau	5g /100ml (20°C)

I. 1. 3. Courbes d'étalonnage :

☐ Courbe d'étalonnage du vert de méthyle :

Dans le cadre de cette étude, une solution aqueuse du colorant vert de méthyle (VM) a été préparée en tenant compte de sa solubilité dans l'eau distillée. Une solution mère d'une concentration de 100 mg/L a d'abord été élaborée par dissolution directe du colorant en poudre. À partir de cette solution initiale, une série de huit (08) solutions étalons a été obtenue par dilutions successives.

Ces solutions ont ensuite été analysées par spectrophotométrie UV-visible, en mesurant leur absorbance à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du VM. Les données obtenues ont permis de tracer une courbe d'étalonnage représentant l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la concentration. Cette courbe respecte la loi de Beer-Lambert, confirmant la linéarité de la relation entre l'absorbance et la concentration dans la gamme étudiée.

La droite d'étalonnage ainsi obtenue sera utilisée pour déterminer les concentrations résiduelles de VM après traitement par adsorption. La représentation graphique de cette courbe est illustrée dans la figure II. 3.

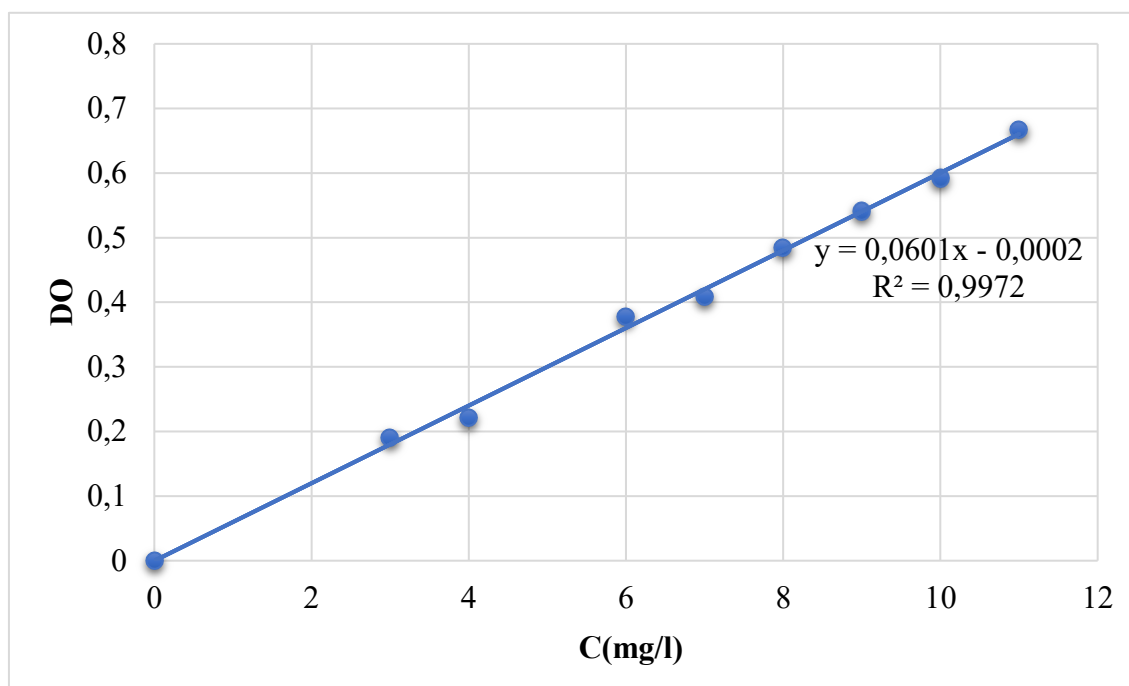


Figure II. 3 : La courbe d'étalonnage du vert de méthyle.

□ Courbe d'étalonnage de l'Orange G :

Dans cette étude, la préparation d'une solution aqueuse du colorant Orange G (OG) a été réalisée en tenant compte de sa bonne solubilité dans l'eau distillée. Une solution mère, à une concentration de 100 mg/L, a été obtenue par dissolution directe de la poudre de colorant. À partir de cette solution initiale, cinq (05) solutions étalons de concentrations inférieures ont été élaborées par une série de dilutions successives, en vue d'établir une courbe d'étalonnage fiable.

L'absorbance de chaque solution a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, à la longueur d'onde correspondant au pic d'absorption maximal du colorant OG. Les données expérimentales ont permis de tracer une courbe d'étalonnage illustrant la relation entre l'absorbance et la concentration. Cette courbe montre une évolution linéaire conforme à la loi de Beer-Lambert, validant ainsi la méthode pour la quantification des concentrations.

La droite d'étalonnage obtenue sera utilisée pour déterminer les concentrations restantes de l'OG après traitement par adsorption. La représentation graphique de cette courbe est donnée dans la figure II. 4.

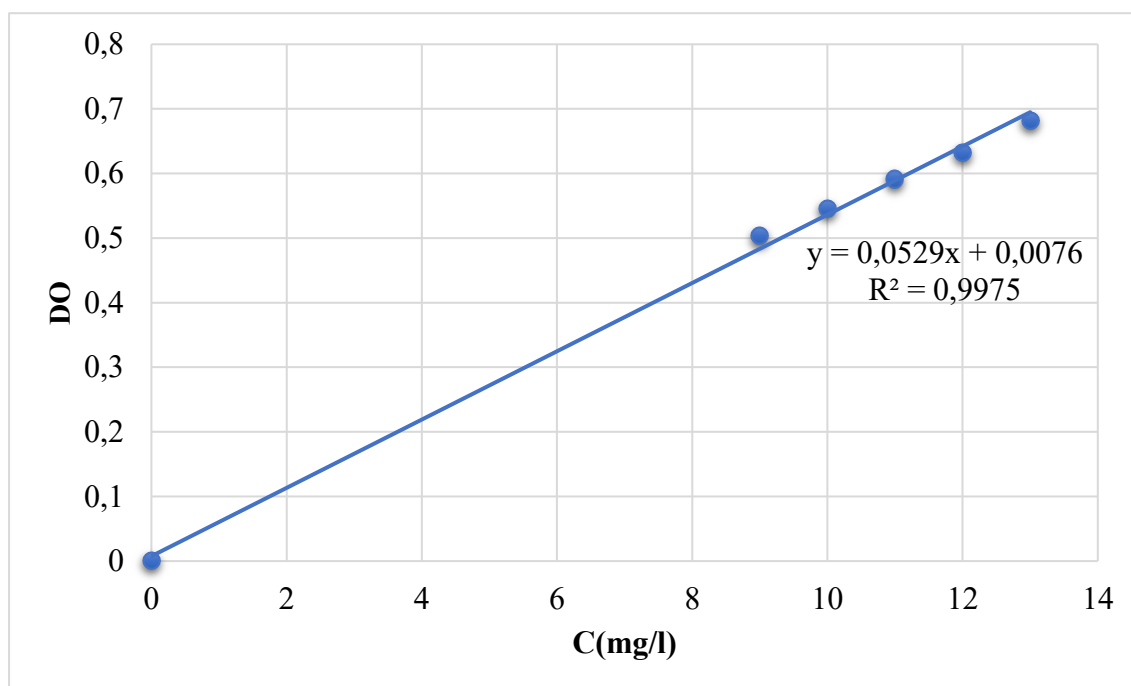


Figure II. 4 : La courbe d'étalonnage de l'Orange G.

I. 2. Etude de l'élimination du vert de méthyle par adsorption sur les matériaux préparés :

I. 2. 1. Dispositif expérimental :

L'adsorption du vert de méthyle (VM) sur les matériaux élaborés a été étudiée en suivant le protocole présenté dans la figure II. 5. Le système expérimental comprend un bécher contenant la solution à étudier, équipé d'un barreau aimanté et placé sur un agitateur magnétique, assurant ainsi une agitation homogène favorisant les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Une solution de VM de concentration connue est introduite dans le bécher, à laquelle est ajoutée une masse précise d'adsorbant. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant une durée déterminée, afin de favoriser l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers jusqu'à atteinte de l'équilibre.

Les échantillons prélevés ont été transférés dans des tubes à essai, puis centrifugés pendant 5 minutes afin de séparer la phase solide (adsorbant) de la phase liquide (solution résiduelle). La concentration résiduelle en colorant dans la phase liquide a ensuite été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

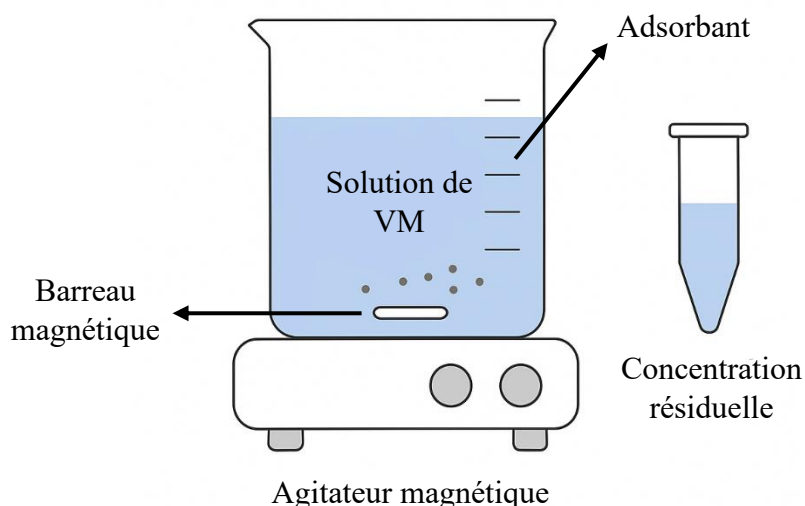


Figure II. 5 : Dispositif expérimentale de l'adsorption.

I. 2. 2. Étude cinétique de l'atteinte de l'équilibre d'adsorption :

L'étude du comportement adsorptif du vert de méthyle (VM) sur le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ nécessite au préalable la détermination du temps de contact optimal, correspondant à l'état d'équilibre d'adsorption. Ce dernier est atteint lorsque le support adsorbant est saturé en molécules du colorant, et qu'aucune variation significative de concentration n'est observée dans le temps.

La détermination du temps d'équilibre est indispensable pour l'établissement des isothermes d'adsorption, permettant à la fois de calculer la capacité maximale d'adsorption et de caractériser le type d'adsorption (monocouche ou multicouche).

Dans ce cadre, l'évolution du pourcentage d'élimination du VM en fonction du temps a été suivie à une température constante de 25 °C. Pour cela, une masse de 0,1 g du matériau hybride a été introduite dans 100 mL d'une solution aqueuse de VM à une concentration initiale de 300 mg/L. Le mélange a été soumis à une agitation constante afin d'assurer un bon contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le pourcentage d'élimination du colorant par adsorption a été calculé à l'aide de l'équation (II. 1) :

$$\%VM_{\text{éliminé}} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Équation II. 1})$$

Où C_0 et C_e désignent respectivement les concentrations du VM avant et après l'équilibre.

La courbe illustrant la variation de ce pourcentage en fonction du temps est présentée dans la figure II. 6.

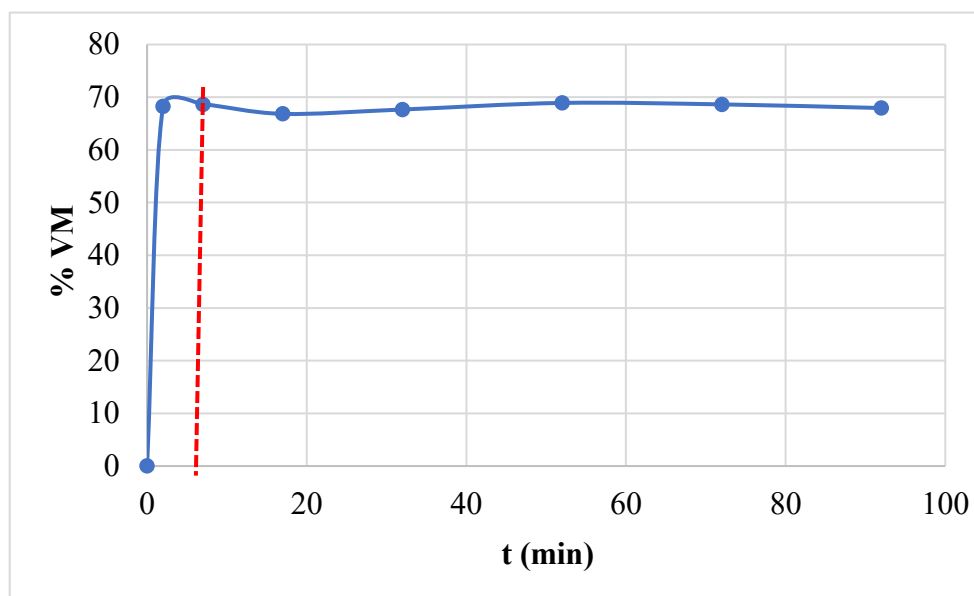


Figure II. 6 : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption.

L'évolution du pourcentage d'adsorption du vert de méthyle (VM) en fonction du temps révèle une cinétique comportant deux étapes bien distinctes. La première étape, dite phase rapide, se manifeste au début du processus par une augmentation marquée du taux d'adsorption. Ce comportement est attribué à la disponibilité élevée des sites actifs présents à la surface de l'adsorbant, permettant une fixation rapide et efficace des molécules de colorant. Cette phase est généralement contrôlée par des interactions de surface directes.

La seconde étape, qualifiée de phase lente, survient lorsque ces sites deviennent progressivement saturés. La vitesse d'adsorption diminue alors, traduisant une diffusion plus restreinte du colorant vers les pores internes du matériau adsorbant. Cette phase se prolonge jusqu'à l'atteinte de l'état d'équilibre, où le taux d'adsorption se stabilise, indiquant que la capacité maximale d'adsorption du matériau est pratiquement atteinte.

L'évolution du pourcentage d'élimination du VM en fonction du temps indique que l'équilibre d'adsorption sur le matériau est atteint au bout de sept minutes, avec un taux d'élimination d'environ 70 %. Par conséquent, un temps de contact de 20 minutes sera adopté pour la suite de notre étude.

I. 2. 3. Les paramètres affectant le processus d'adsorption du VM :

L'étude de l'adsorption du vert de méthyle (VM) sur le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ a nécessité l'évaluation de plusieurs paramètres opératoires susceptibles d'influencer le rendement du processus. Les effets de la concentration initiale du colorant, de la masse de l'adsorbant, de la température et du pH de la solution ont été analysés afin d'optimiser les conditions expérimentales et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

□ Effet de la concentration initiale du colorant :

L'influence de la concentration initiale du vert de méthyle (VM) sur sa rétention par le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ a été étudiée en faisant varier cette concentration de 50 à 300 mg/L, en présence de 0,1 g d'adsorbant introduit dans 100 mL de solution aqueuse. Chaque échantillon a été agité à une vitesse constante de 500 rpm, à une température contrôlée de 25 °C, pendant une durée correspondant au temps d'équilibre du système. Des prélèvements successifs ont été réalisés afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle du colorant en solution. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures II. 7 et II. 8, mettant en évidence l'effet de la concentration initiale sur l'efficacité de sorption du matériau étudié.

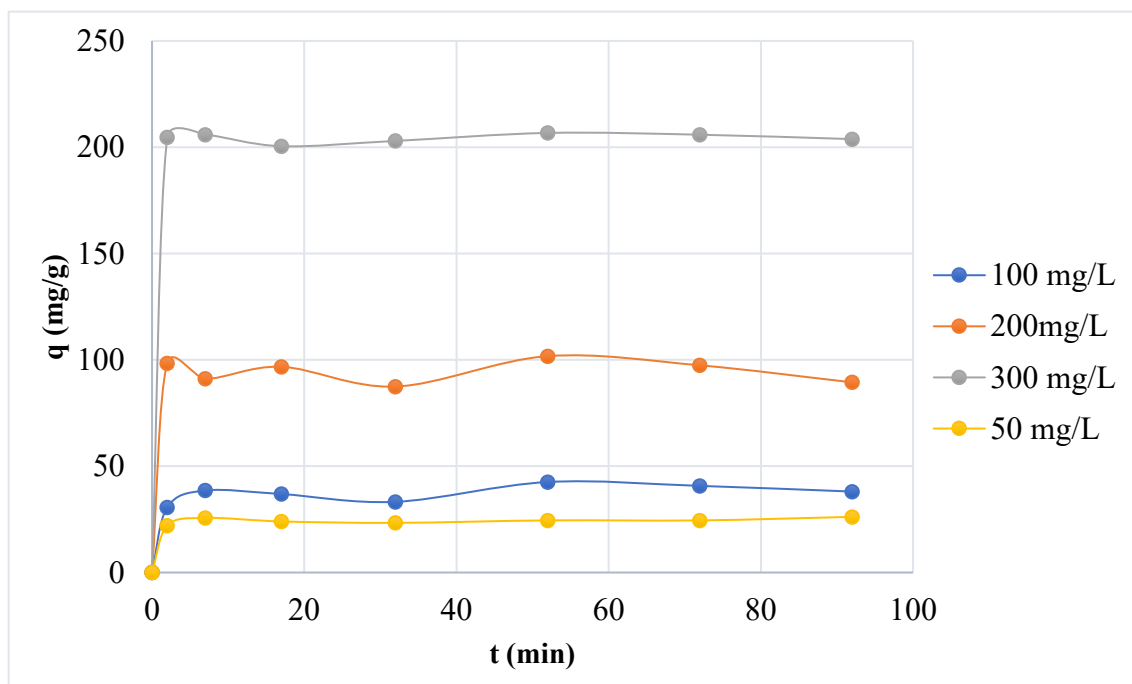


Figure II. 7 : Effet de la concentration initial du VM sur la capacité d'adsorption.

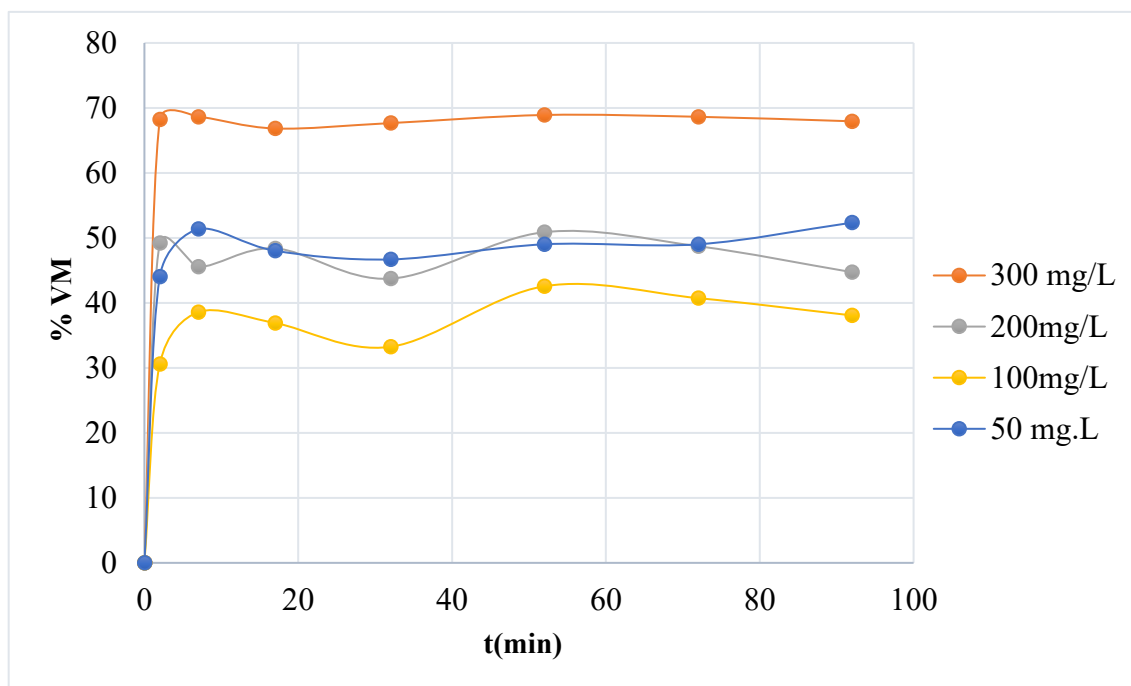


Figure II. 8 : Effet de la concentration initial du VM sur le pourcentage d'adsorption.

Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la concentration initiale en vert de méthyle (VM), de 50 à 300 mg/L, entraîne une élévation progressive de la capacité de rétention du matériau hybride, passant de 24,5 à 206 mg/g. Cette tendance s'explique par la présence accrue de molécules colorantes susceptibles d'interagir avec les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant.

En revanche, le pourcentage de rétention diminue légèrement, passant de 69 % à 49 % à plus forte concentration. Ce comportement suggère une saturation progressive des sites d'adsorption, limitant l'efficacité relative du processus.

Lorsque la concentration initiale en VM est faible, les molécules adsorbées se fixent principalement en monocouche à la surface du matériau. À des concentrations plus élevées, la quantité de molécules disponibles augmente, favorisant une diffusion plus importante vers les pores et les sites internes de l'adsorbant, ce qui accroît la capacité d'adsorption globale, malgré une baisse du rendement en pourcentage [6, 7].

□ Effet de la masse de l'adsorbant :

L'influence de la masse du biosorbant sur la fixation du vert de méthyle (VM) par le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ a été étudiée en faisant varier la quantité de solide entre 0,10 et 0,14 g, à un pH initial de 6. Le volume de la solution et la concentration initiale du colorant

ont été maintenus constants à 100 mL et 300 mg/L, respectivement. Les figures II. 9 et II. 10 illustrent l'effet de la masse du biosorbant sur la cinétique de rétention du VM.

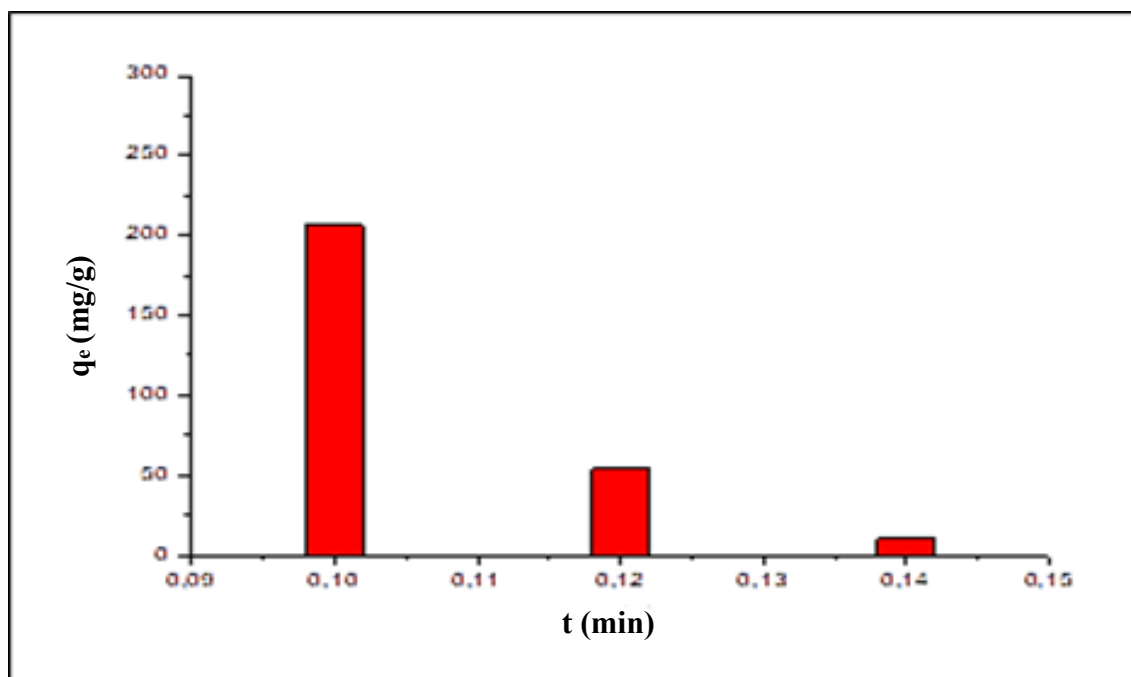


Figure II. 9 : Evolution de la capacité d'adsorption du VM en fonction des différentes masses du matériau hybride.

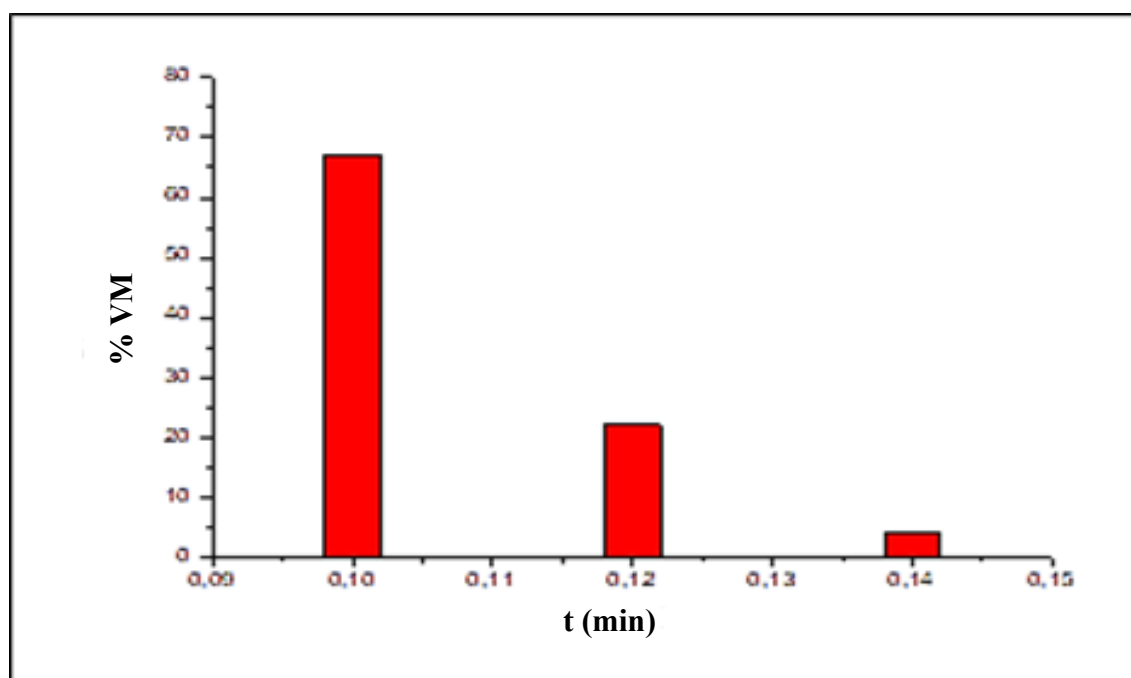


Figure II. 10 : Evolution du pourcentage d'adsorption du VM en fonction de temps pour différentes masses du matériau hybride.

Les résultats représentés sur les figures indiquent que l'augmentation de la masse du matériau hybride entraîne une réduction significative de la capacité de rétention par gramme d'adsorbant. En effet, lorsque la masse de l'hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ est augmentée de 0,10 à 0,14 g, la capacité spécifique diminue fortement, passant de 206 mg/g à 12 mg/g. Cette baisse est également accompagnée d'une diminution notable du taux d'élimination, qui chute de 67 % à seulement 5 %.

Ce phénomène, fréquemment observé dans les systèmes d'adsorption hétérogènes, peut être attribué à des effets de chevauchement des particules ou à l'agglomération du matériau hybride, limitant l'accessibilité des sites actifs.

□ Effet de la température :

La température constitue un paramètre important dans le processus d'adsorption, car elle peut influencer à la fois la cinétique et le mécanisme de rétention du colorant. Afin d'évaluer son effet, des expériences ont été menées à différentes températures (20, 40, 50 et 60 °C), en utilisant des solutions de 300 mg/L de vert de méthyle (100 mL) en présence de 0,1 g du matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄, à un pH initial de 6. Les mélanges ont été maintenus sous agitation constante à 500 rpm jusqu'à l'équilibre.

Les figures II. 11 et II. 12 illustrent l'effet de la température sur le taux d'élimination ainsi que sur la capacité de rétention du colorant par l'adsorbant.

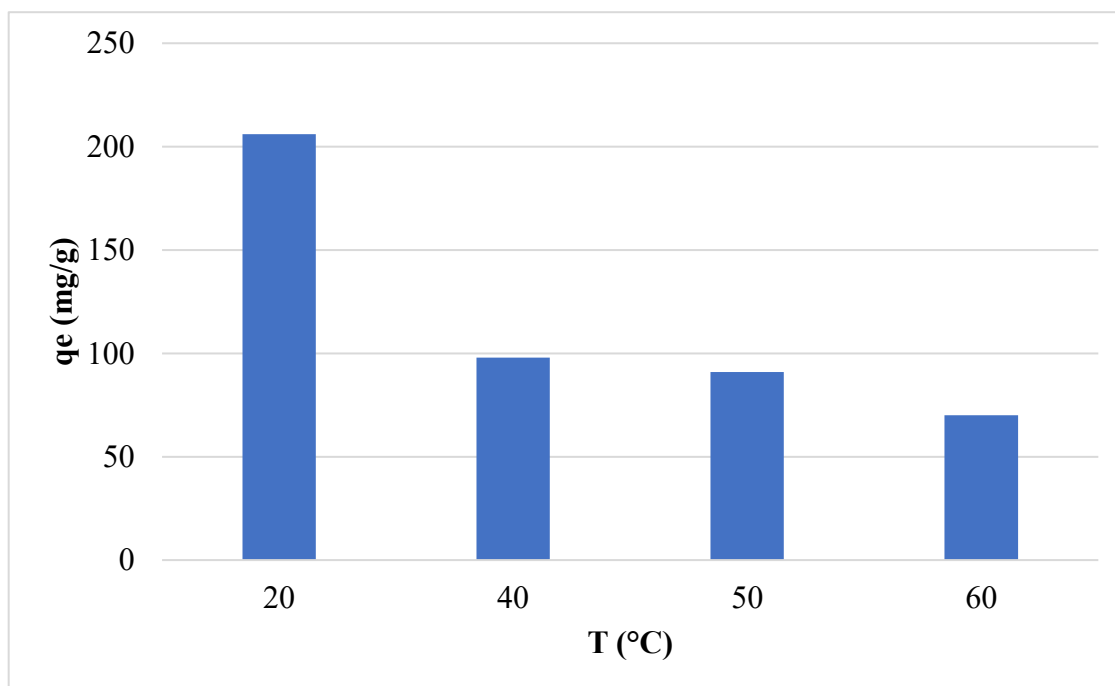


Figure II. 11 : Effet de la variation de la température sur la capacité d'adsorption du VM.

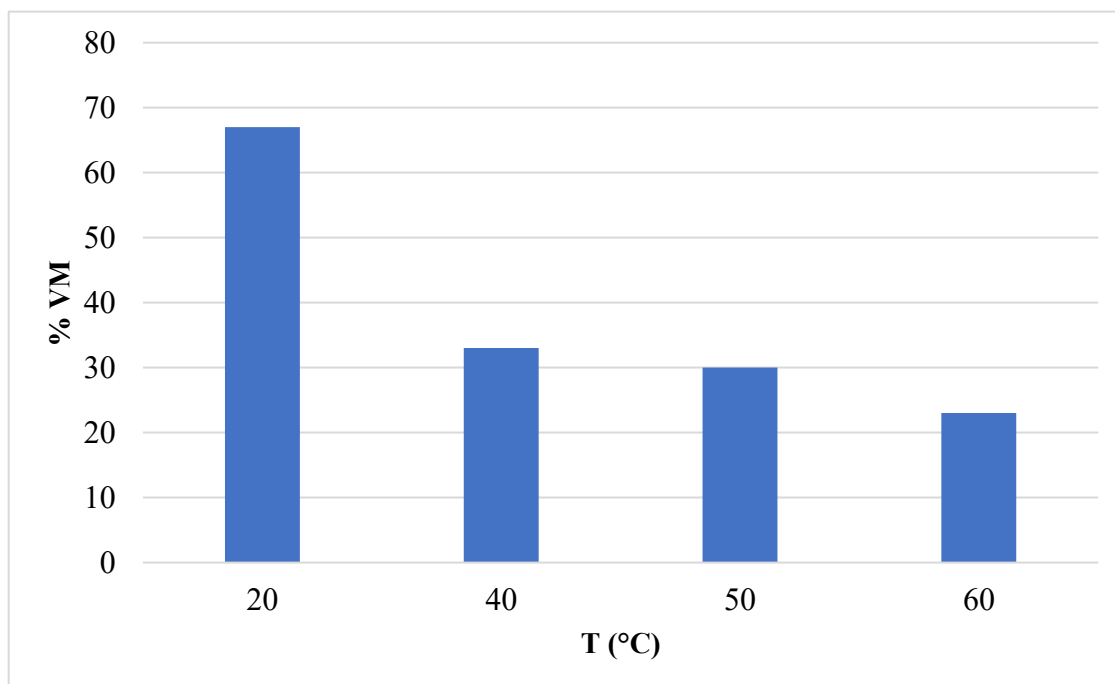


Figure II. 12 : Effet de la variation de la température sur le pourcentage d'adsorption du VM.

L'analyse des figures révèle que l'élévation de la température entraîne une baisse progressive à la fois de la capacité de rétention et du taux d'élimination du vert de méthyle par le matériau hybride. En effet, lorsque la température augmente de 20 à 60 °C, la capacité diminue de 206 à 70 mg/g, tandis que le pourcentage d'élimination chute de 67 % à 23 %.

Ce comportement est caractéristique d'un processus d'adsorption exothermique, conformément à la loi d'Arrhenius, selon laquelle une élévation de température réduit la stabilité des interactions adsorbant/adsorbat. Ainsi, les performances optimales sont obtenues à température ambiante, où les sites actifs du matériau conservent leur efficacité maximale.

□ Effet de pH :

Le pH constitue un paramètre clé dans l'étude des mécanismes d'adsorption des colorants sur des supports organiques, car il influence à la fois la charge de surface de l'adsorbant, le comportement ionique du colorant ainsi que le mode d'interaction entre les deux espèces. Ainsi, l'effet du pH sur la rétention du vert de méthyle (VM) par le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ a été spécifiquement étudié.

L'expérimentation a été réalisée avec une concentration initiale de 300 mg/L de VM, en présence de 0,1 g d'adsorbant dans 100 mL de solution, pour une plage de pH allant de 3 à 14. La température a été maintenue constante à 25 °C, sous agitation de 500 rpm. Le pH a été ajusté

par l'ajout de solutions d'HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Les analyses ont été effectuées selon la méthodologie validée précédemment.

Les figures II. 13 et II. 14 illustrent l'influence du pH sur l'évolution temporelle du taux d'élimination du VM, permettant d'apprécier les conditions optimales de rétention.

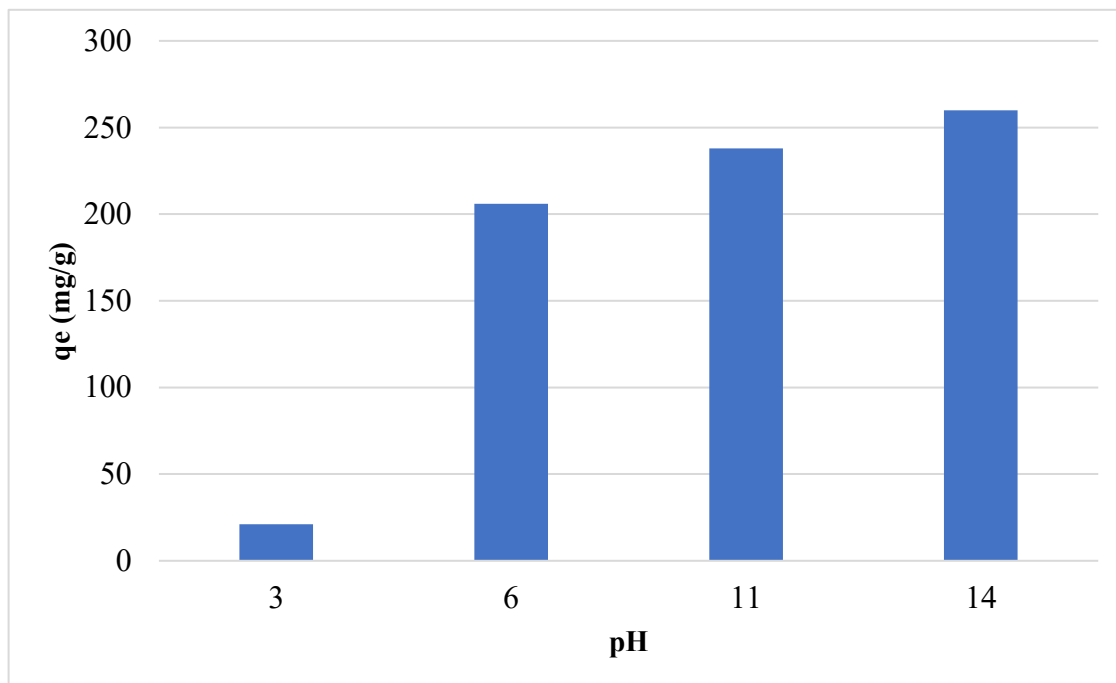


Figure II. 13 : Variation de la capacité d'adsorption du VM en fonction de pH.

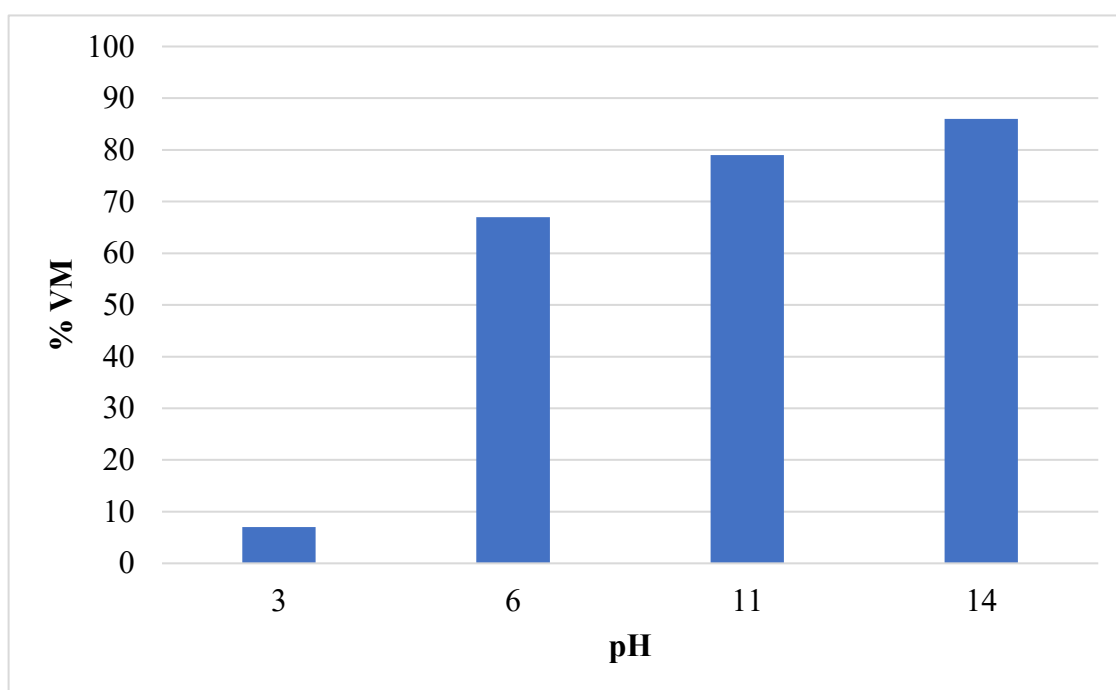


Figure II. 14 : Variation du pourcentage d'adsorption du VM en fonction de pH.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du pH de la solution de 3 à 14 entraîne une hausse significative de la capacité d'adsorption, qui passe de 21 à 260 mg/g, accompagnée d'un accroissement du taux d'élimination du colorant, de 7 % à 87 %. Plus précisément, les capacités d'adsorption à l'équilibre sont de 21 mg/g à pH 3, 206 mg/g à pH 6, 238 mg/g à pH 11, et atteignent un maximum de 260 mg/g à pH 14.

Cette évolution s'explique par la modification de la charge de surface de l'adsorbant en fonction du pH. En milieu basique, la surface du matériau hybride devient négativement chargée, ce qui favorise des interactions électrostatiques attractives avec les cations du vert de méthyle. En revanche, en milieu acide, la surface du biosorbant tend à devenir positive, induisant des répulsions électrostatiques avec les mêmes cations, ce qui limite l'efficacité du processus. Ainsi, il apparaît clairement que les conditions basiques sont plus favorables à la rétention du VM par le matériau étudié [8, 9].

I. 3. Modélisation des résultats de l'adsorption :

I. 3. 1. Modèle cinétique :

Les résultats expérimentaux ont été exploités en appliquant les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, dans le but de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du vert de méthyle (VM) sur le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄.

Les constantes de vitesse d'adsorption ont été déterminées par ajustement graphique, à partir des représentations linéaires des équations correspondant à chacun des deux modèles.

La forme linéaire du modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre est donné par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{Équation II. 2}) [10].$$

La forme linéaire du modèle de la cinétique du pseudo-second ordre est donné par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Équation II. 3}) [10].$$

Avec :

- k_1 (min⁻¹) : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre.
- q_t (mg/g) : la capacité d'adsorption à l'instant t .
- q_e (mg/g) : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

- k_2 ($\text{mg. g}^{-1}\text{min}^{-1}$) : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-second ordre.

À titre représentatif, les figures II. 15 et II. 16 exposent l'ajustement des données expérimentales aux modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, permettant d'évaluer la dynamique du processus d'adsorption. Par ailleurs, les tableaux II. 3 et II. 4 regroupent de manière comparative l'ensemble des paramètres extraits des deux modèles : constantes de vitesse (k_1 et k_2), quantités adsorbées calculées et expérimentales (q_e calculé et q_e expérimentale), ainsi que les coefficients de corrélation R^2 , permettant d'évaluer la qualité de l'ajustement de chaque modèle aux données expérimentales.

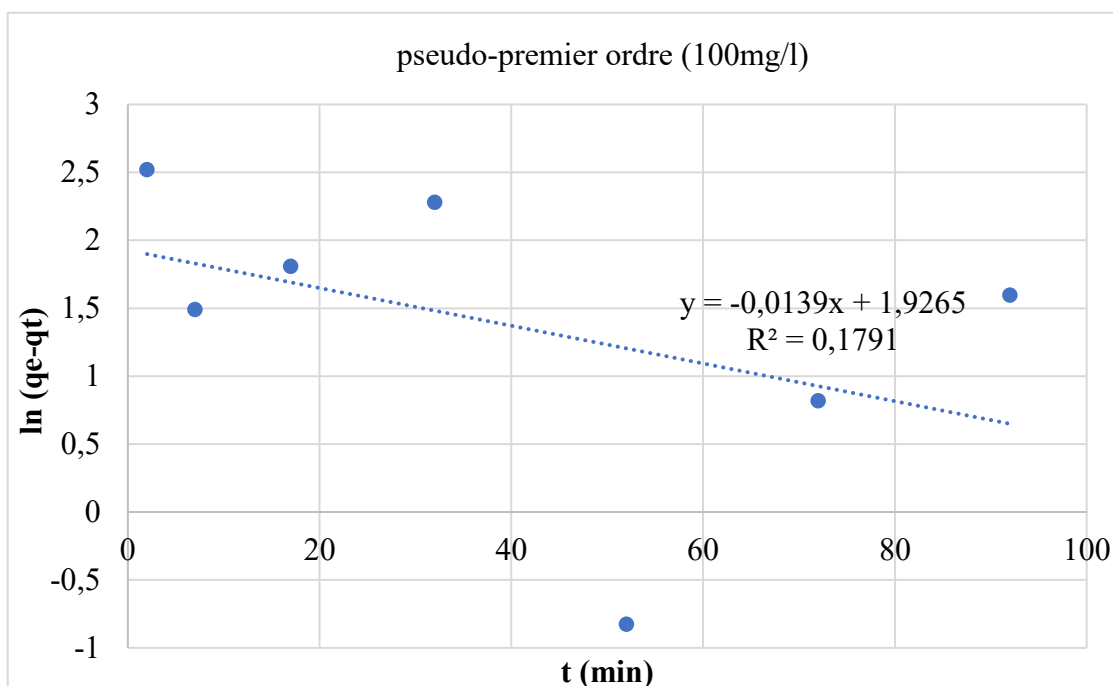


Figure II. 15 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM selon le modèle du pseudo-premier ordre.

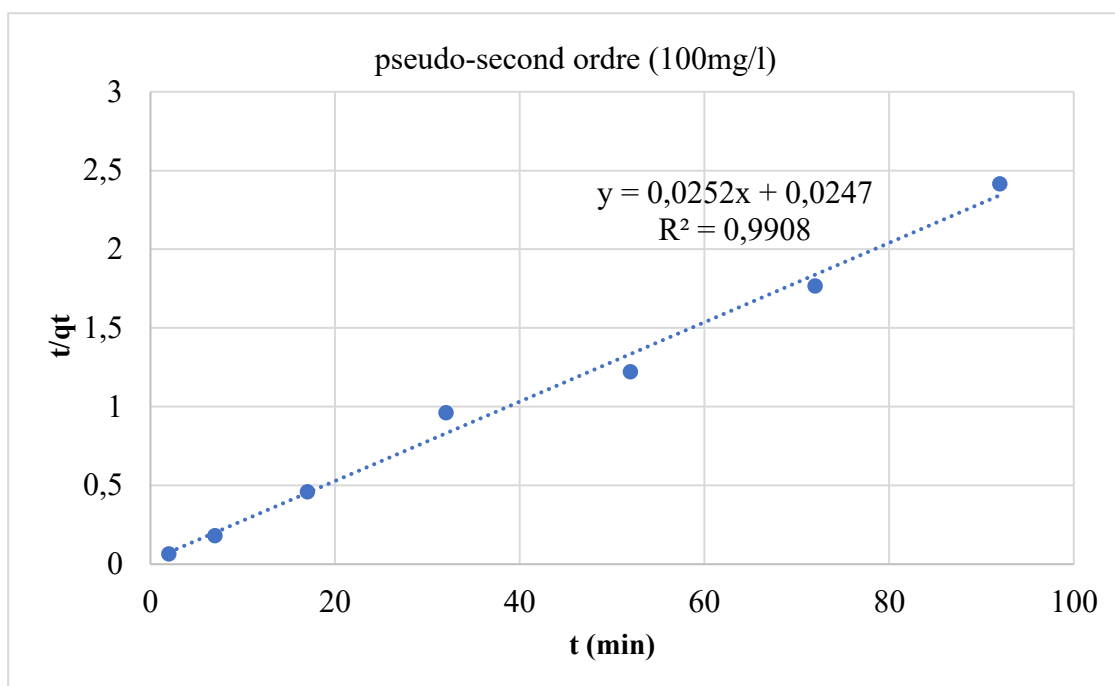


Figure II. 16 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM selon le modèle du pseudo-second ordre.

Tableau II. 3 : Résultats du modèle cinétique du pseudo-premier ordre appliqué à l'adsorption du VM.

[VM] mg/L	K_1 (min ⁻¹)	q_e^{cal} (mg/g)	q_e^{exp} (mg/g)	R^2
50	0,0109	1,57	25	0,3406
100	0,0139	6,87	43	0,1791
200	0,0021	4,93	102	0,0026
300	0,0056	2,24	207	0,0317

Tableau II. 4 : Résultats du modèle cinétique du pseudo-second ordre appliqué à l'adsorption du VM.

[VM] mg/L	K_2 (mg. g ¹ min ⁻¹)	q_e^{cal} (mg/g)	q_e^{exp} (mg/g)	R^2
50	0,0288	26	25	0,9969
100	0,0253	40	43	0,9908
200	0,0128	99	102	0,9953
300	0,0801	204	207	0,9999

Afin de déterminer le mécanisme cinétique régissant l'adsorption du VM sur le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄, les données expérimentales ont été ajustées aux modèles cinétiques du pseudo-premier ordre (**Tableau II. 3**) et du pseudo-second ordre (**Tableau II. 4**).

Une comparaison des constantes cinétiques, des capacités adsorbées (calculées et expérimentales) et des coefficients de corrélation R^2 permet d'évaluer la pertinence de chaque modèle.

Les résultats du modèle du pseudo-premier ordre montrent des écarts significatifs entre les quantités adsorbées calculées et expérimentales (q_e calculé et q_e expérimentale), pour toutes les concentrations testées. Par exemple, pour une concentration initiale de 100 mg/L, la quantité calculée est de seulement 6,87 mg/g, alors que la quantité expérimentale atteint 43 mg/g. De plus, les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont relativement faibles, allant de 0,0026 à 0,3406, indiquant un très mauvais ajustement du modèle aux données expérimentales.

À l'inverse, l'ajustement des données au modèle du pseudo-second ordre révèle une excellente concordance entre les valeurs calculées et expérimentales de q_e , pour toutes les concentrations. Par exemple, pour une concentration de 100 mg/L, la quantité calculée obtenue est de 40 mg/g, tandis que la quantité expérimentale atteint 43 mg/g. Les valeurs de R^2 sont très élevées, comprises entre 0,9908 et 0,9999, traduisant un ajustement presque parfait aux données expérimentales.

La comparaison des deux modèles met en évidence que le modèle du pseudo-second ordre décrit beaucoup plus fidèlement le comportement cinétique de l'adsorption du VM sur le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄. Ce modèle permet ainsi de mieux prédire la dynamique du processus et d'orienter les optimisations futures.

I. 4. Isothermes d'adsorption :

I. 4. 1. Détermination de type d'isotherme :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle fondamental dans la compréhension du mécanisme d'interaction entre un adsorbat et un matériau adsorbant. Elles permettent de modéliser la répartition du colorant entre la phase liquide et la surface solide à température constante. L'analyse des isothermes permet non seulement de déterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau, mais aussi de déduire la nature de l'adsorption : physique ou chimique, en monocouche ou en multicouche.

Le type d'isotherme d'adsorption du vert de méthyle (VM) sur l'adsorbant étudié a été établie en représentant la variation de q_e (mg/g) en fonction de la concentration résiduelle C_e (mg/L),

pour des concentrations initiales de VM comprises entre 50 et 300 mg/L. L'ensemble des résultats obtenus est illustré dans la figure II. 17.

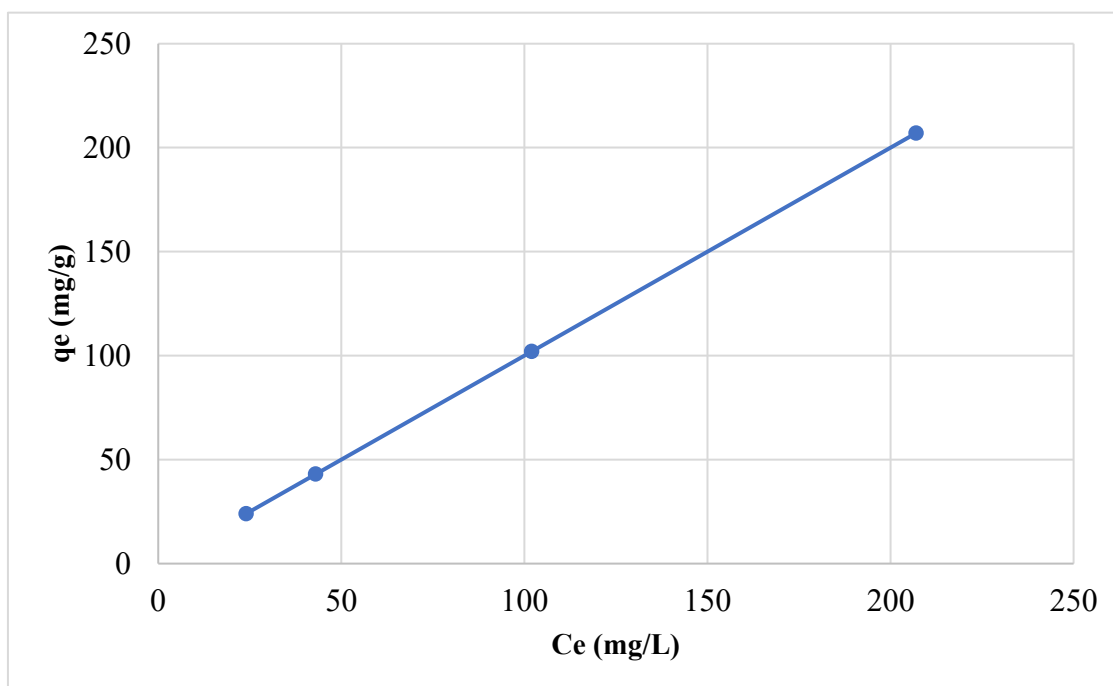


Figure II. 17 : Isotherme d'adsorption du VM sur le matériau hybride à des concentrations variables en VM.

Selon la classification de Giles [11], l'isotherme obtenue est de type C, indiquant une adsorption progressive sans saturation apparente. Ce profil traduit une affinité modérée mais constante entre le colorant et le matériau hybride, suggérant un mécanisme d'adsorption physique, probablement contrôlé par diffusion, et pouvant impliquer une adsorption en multicouches. Ce comportement est caractéristique d'un système dans lequel les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles, mais stables sur toute la gamme de concentrations.

I. 5. Modélisation des isothermes :

L'isotherme d'adsorption du vert de méthyle (VM) sur le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ a été étudiée en confrontant les données expérimentales (Ce et qe) aux modèles théoriques bien établis de Langmuir et Freundlich, à l'aide de leurs formulations linéaires respectives.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_l q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{(Équation II. 4) [12].}$$

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n_f} \ln(C_e) \quad (\text{Équation II. 5}) [12].$$

Avec :

- q_e (mg/g) : représente la capacité d'adsorption à l'équilibre.
- C_e (mg/L) : désigne la concentration résiduelle en solution à l'équilibre.
- q_m (mg/g) : correspond à la capacité maximale d'adsorption du matériau.
- K_L (L/mg) : est la constante d'équilibre du modèle de Langmuir.
- K_f (mg/g) : est la constante d'équilibre du modèle de Freundlich.
- $1/n$: reflète l'intensité ou la favorabilité de l'adsorption (dans le modèle de Freundlich).

L'étude de l'isotherme d'adsorption a été réalisée en mettant en contact 0,1 g d'adsorbant avec des solutions de vert de méthyle (VM) de concentrations initiales variant de 50 à 300 mg/L. Le mélange adsorbant/adsorbat a été agité à 500 rpm pendant la durée optimale précédemment déterminée lors de l'étude du temps de contact.

Après traitement des échantillons et analyse des concentrations résiduelles, les données expérimentales ont été exploitées selon deux modèles classiques :

- Le modèle de Langmuir, à travers la représentation de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ et le modèle de Freundlich, via la représentation de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$.

Les résultats graphiques issus de ces ajustements sont présentés dans les figures II. 18 et II. 19.

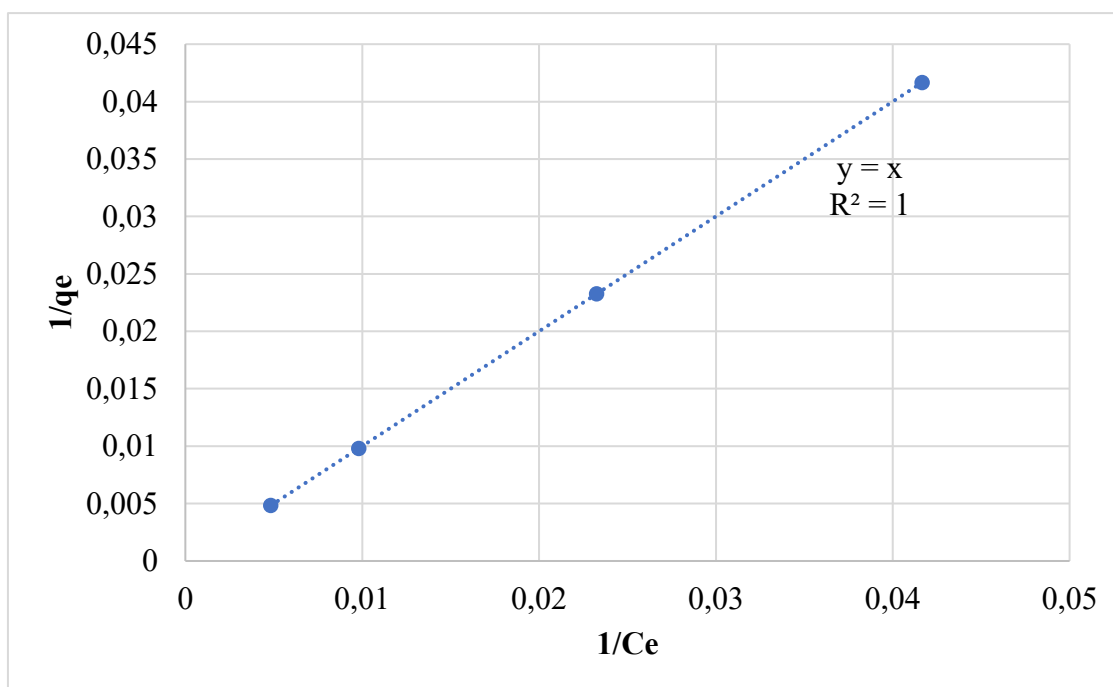


Figure II. 18 : Modèle de Langmuir à différentes concentrations du VM.

La figure II. 18 représente l'ajustement des données expérimentales selon le modèle de Langmuir, à travers la représentation linéaire de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$. La tendance des points expérimentaux montre un écart significatif par rapport à une droite idéale, ce qui suggère un mauvais ajustement au modèle de Langmuir.

Cela indique que l'adsorption du VM sur le matériau hybride ne suit pas un processus en monocouche sur une surface homogène, comme le suppose le modèle de Langmuir. La mauvaise linéarité observée témoigne d'une distribution non uniforme des sites actifs, ou d'une possible interaction entre molécules adsorbées, contredisant les hypothèses fondamentales de ce modèle.

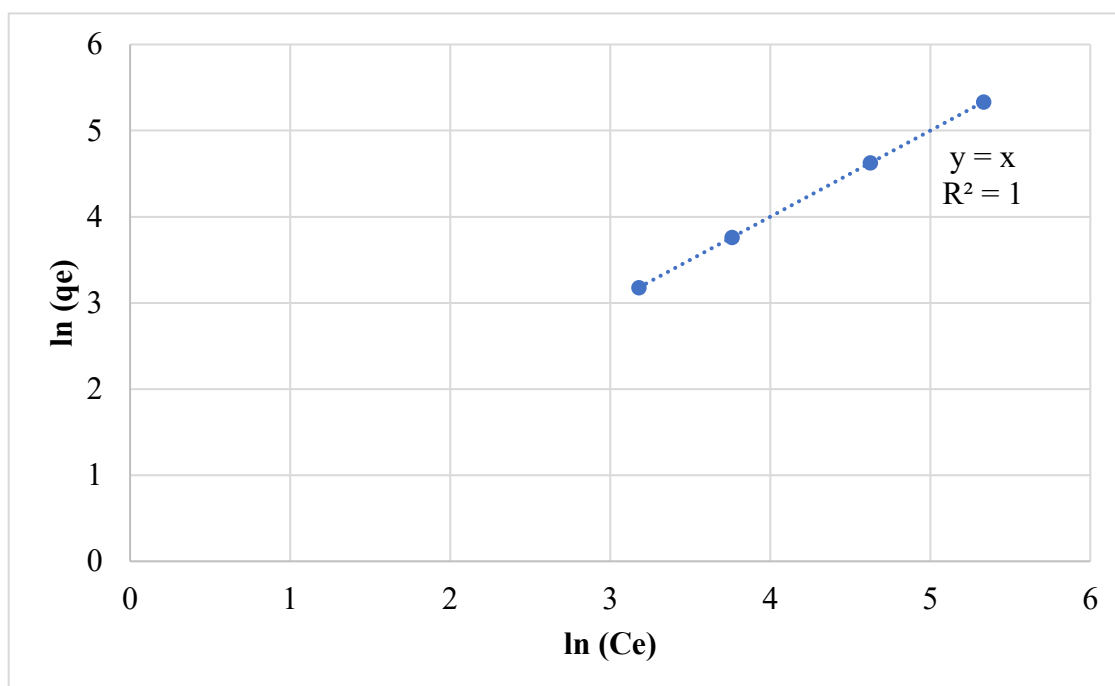


Figure II. 19 : Modèle de Freundlich à différentes concentrations du VM.

La figure II. 19 illustre l'application du modèle de Freundlich, basé sur la représentation de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$. Contrairement au modèle précédent, la courbe montre une bonne linéarité, ce qui reflète un ajustement satisfaisant aux données expérimentales. Cette corrélation valide l'hypothèse selon laquelle l'adsorption du VM s'effectue sur une surface hétérogène, impliquant des énergies d'adsorption variables et une adsorption en multicouches. Ce résultat est en accord avec la forme de l'isotherme observée précédemment (type C) et confirme que le modèle de Freundlich est le plus approprié pour décrire le comportement du système étudié.

Tableau II. 5 : Paramètres d'équilibre d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

	n_f	K_f	R
[VM]	1	1	1

D'après les résultats mentionnés dans le tableau II. 5, on constate que le paramètre $1/n$ fournit une indication précieuse sur la favorable ou non de l'adsorption. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 traduit une adsorption favorable, tandis qu'une valeur proche ou supérieure à 1 reflète une adsorption difficile ou défavorable. Dans le tableau fourni, la valeur de $1/n = 1$ (ou $n = 1$) indique un comportement intermédiaire, situé à la limite entre une adsorption favorable et linéaire. Cela signifie que la surface du matériau offre une adsorption modérée, probablement influencée par des interactions physiques non spécifiques. Cette valeur suggère également un processus sans saturation nette, en accord avec le type C de l'isotherme observé.

Le coefficient de détermination R^2 permet d'évaluer la qualité de l'ajustement du modèle aux données expérimentales. Une valeur proche de 1 indique une excellente corrélation entre les données expérimentales et le modèle théorique. Dans le tableau, $R^2 = 1$ signifie un ajustement parfait, renforçant la validité du modèle de Freundlich pour décrire le comportement d'adsorption du VM sur le matériau étudié. Cela confirme que l'adsorption suit un mécanisme non saturant, probablement influencé par la structure poreuse et la distribution hétérogène des sites actifs.

I. 6. Etude comparative de l'adsorption du VM et de l'OG sur l'oxyde CuBi_2O_4 et le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 :

Dans cette section, une étude comparative a été menée entre le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 et l'oxyde CuBi_2O_4 pur, afin d'évaluer leurs performances respectives en adsorption du VM et d'OG. Les deux échantillons ont été soumis aux différentes conditions opératoires, ce qui a permis de comparer de manière fiable leur efficacité.

I. 6. 1. Evaluation comparative de l'adsorption du VM sur l'oxyde CuBi_2O_4 et le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 :

Une étude comparative de l'adsorption du vert de méthyle (VM) a été menée sur les deux échantillons étudiés. Pour chaque adsorbant, 0,1 g de poudre a été mis en contact avec 100 mL de solution aqueuse de VM, à une concentration initiale de 100 mg/L, sous des

conditions contrôlées de pH neutre et de température ambiante. Le système adsorbant/adsorbat a été soumis à une agitation constante de 500 rpm pendant une durée déterminée.

Des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers jusqu'à l'atteinte de l'équilibre, puis transférés dans des tubes à essai et centrifugés pendant 5 minutes afin de séparer la phase solide (adsorbant) de la phase liquide (solution résiduelle). La concentration résiduelle en colorant a été quantifiée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du vert de méthyle.

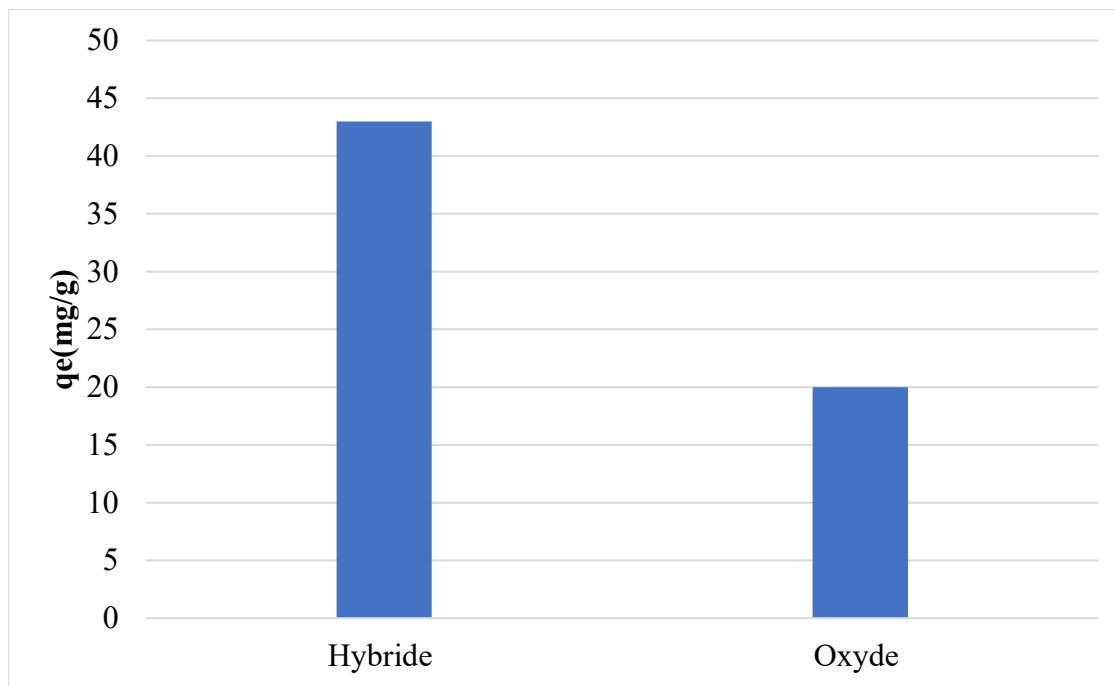


Figure II. 20 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption du VM entre l'oxyde CuBi_2O_4 et le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 .

La figure II. 20 montre une comparaison directe entre l'adsorption du VM sur l'oxyde CuBi_2O_4 pur et sur le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 , à pH neutre et température ambiante. Les résultats mettent en évidence une nette amélioration de la capacité d'adsorption dans le cas du matériau hybride, atteignant 43 mg/g, contre seulement 20 mg/g pour l'oxyde seul.

Cette amélioration est attribuée à la présence de l'alginate de sodium, qui confère au matériau une meilleure dispersion, une surface spécifique accrue, ainsi qu'une densité plus élevée de groupes fonctionnels polaires capables de fixer les molécules de ce colorant cationique. Le comportement synergique entre la matrice organique et l'oxyde métallique améliore donc notablement l'efficacité du système d'adsorption.

I. 6. 2. Evaluation comparative de l'adsorption du VM et de l'OG sur l'oxyde CuBi_2O_4 :

Une étude comparative de la cinétique d'adsorption a été réalisée pour les deux colorants, le vert de méthyle (VM) et l'Orange G (OG), sur l'oxyde CuBi_2O_4 . Pour chaque colorant, une masse de 0,1 g d'adsorbant a été mise en contact avec une solution aqueuse de 100 mL à une concentration initiale de 100 mg/L, sous des conditions expérimentales contrôlées de pH neutre et de température ambiante. Le système adsorbant/adsorbat a été soumis à une agitation constante de 500 rpm durant une période définie jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Des échantillons ont été prélevés à intervalles de temps réguliers, puis centrifugés pendant 5 minutes. La concentration résiduelle de chaque colorant a ensuite été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde maximale d'absorption propre au VM et à l'OG, respectivement.

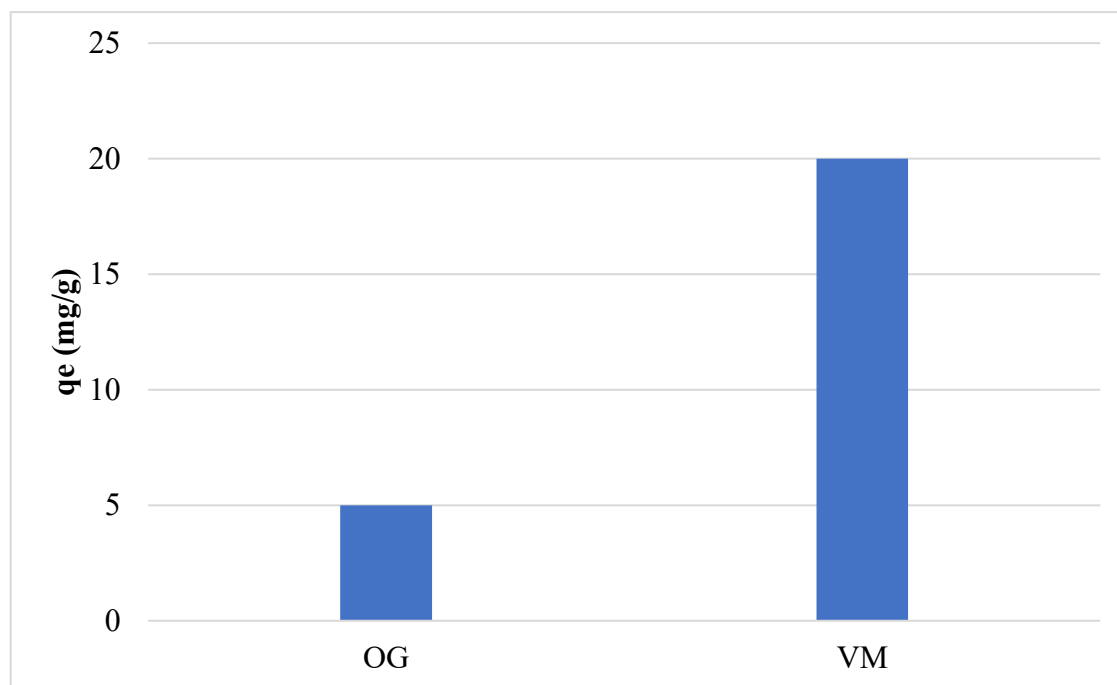


Figure II. 21 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption du VM et de l'OG sur l'oxyde CuBi_2O_4 .

La figure II. 21 compare l'efficacité d'adsorption des deux colorants (VM et OG) sur l'oxyde CuBi_2O_4 seul, dans des conditions neutres. Les résultats révèlent une meilleure rétention du VM, avec une capacité d'adsorption atteignant 20 mg/g, contre seulement 5 mg/g dans le cas de l'OG.

Cette différence peut s'expliquer par la structure moléculaire distincte des deux colorants. Le VM, en tant que colorant basique, présente une meilleure interaction avec les groupes

hydroxyles de surface du CuBi_2O_4 , tandis que l'OG, colorant azoïque anionique, pourrait être partiellement repoussé en raison de charges de surface similaires dans un environnement neutre.

I. 6. 3. Evaluation comparative de l'adsorption du VM et de l'OG sur le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 :

Une étude comparative de la cinétique d'adsorption a été réalisée pour les deux colorants, le vert de méthyle (VM) et l'Orange G (OG), sur le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 . Pour chaque colorant, une masse de 0,1 g d'adsorbant a été mise en contact avec une solution aqueuse de 100 mL à une concentration initiale de 100 mg/L, sous des conditions expérimentales contrôlées de pH neutre et de température ambiante. Le système adsorbant/adsorbat a été soumis à une agitation constante de 500 rpm durant une période définie jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

Des échantillons ont été prélevés à intervalles de temps réguliers, puis centrifugés pendant 5 minutes. La concentration résiduelle de chaque colorant a ensuite été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde maximale d'absorption propre au VM et à l'OG, respectivement.

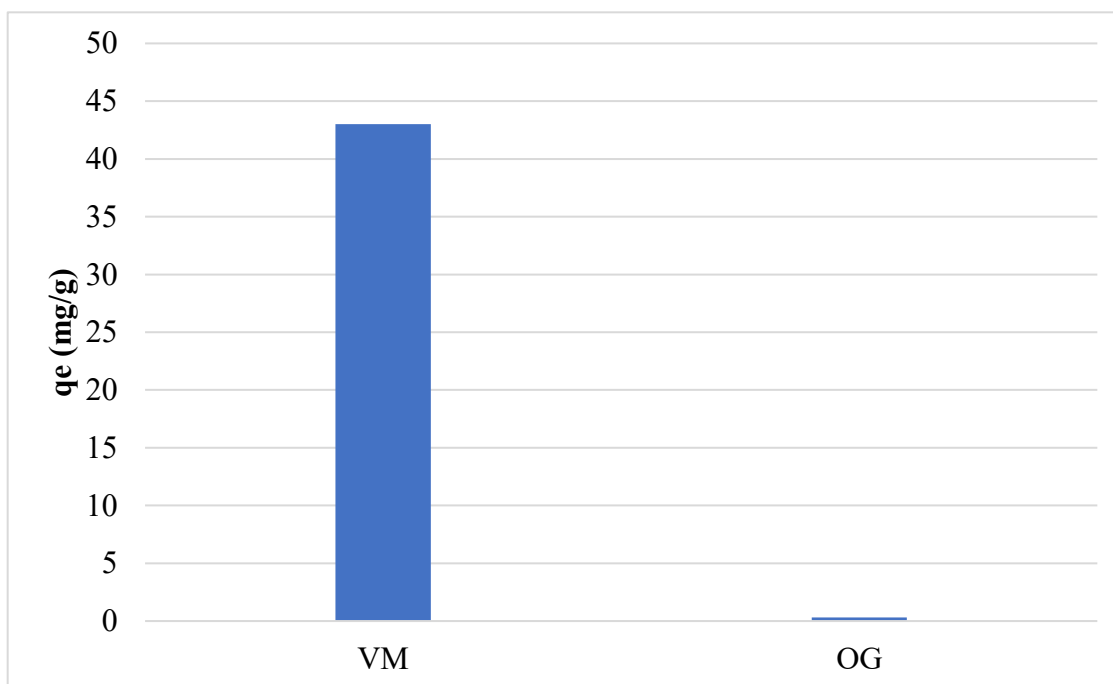


Figure II. 22 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption du VM et de l'OG sur le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 .

La figure II. 22 présente une comparaison des capacités d'adsorption du vert de méthyle (VM) et de l'Orange G (OG) sur le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 , à pH neutre et

température ambiante. Contrairement à ce qui est observé pour le CuBi_2O_4 pur, l'amélioration apportée par le matériau hybride n'est significative que pour le vert de méthyle.

La capacité d'adsorption du VM est nettement augmentée en présence de l'alginate, ce qui peut être attribué à une meilleure accessibilité des sites actifs, à une plus grande affinité électrostatique, ainsi qu'à une meilleure dispersion du colorant dans la matrice hybride. L'alginate de sodium, en tant que biopolymère contenant de nombreux groupes carboxylates et hydroxyles, facilite la fixation du VM via des liaisons électrostatiques et hydrogène, surtout à pH neutre où le VM est sous forme cationique.

En revanche, la capacité d'adsorption de l'OG est presque nulle, voire légèrement inférieure à celle observée avec CuBi_2O_4 seul. Ce comportement peut s'expliquer par une répulsion électrostatique persistante, l'OG étant un colorant anionique et la surface du matériau étant peu favorable à son interaction dans ces conditions de pH. De plus, l'introduction de l'alginate pourrait ne pas offrir d'avantage particulier pour les colorants anioniques si la structure de ce matériau limite l'accessibilité des pores à ces espèces.

I. 6. 4. Evaluation comparative de l'adsorption de l'OG sur l'oxyde CuBi_2O_4 et le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 à un pH acide :

Une étude comparative de la rétention de l'Orange G (OG) a été réalisée sur les deux échantillons analysés. Pour chaque matériau adsorbant, 0,1 g de poudre a été mise en contact avec 100 mL de solution aqueuse d'OG, à une concentration initiale de 100 mg/L, sous des conditions expérimentales contrôlées : pH acide (1,5) et température ambiante. Le système a été soumis à une agitation constante de 500 rpm pendant une durée déterminée.

Des aliquotes ont été prélevées à des intervalles de temps réguliers jusqu'à l'établissement de l'équilibre, puis transférées dans des tubes à essai et centrifugées pendant 5 minutes afin de séparer la phase solide de la phase liquide. La concentration finale du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible, en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de l'OG.

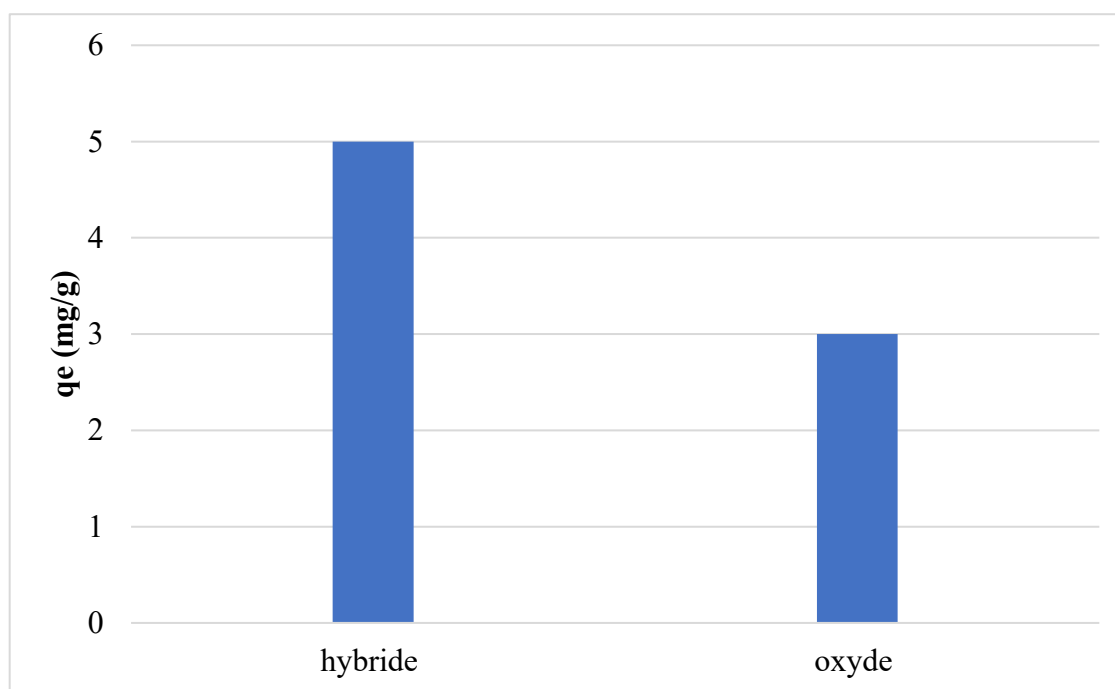


Figure II. 23 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption de l'OG sur l'oxyde CuBi_2O_4 et le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 à pH acide.

La figure II. 23 illustre la comparaison de la capacité d'adsorption de l'Orange G (OG) sur l'oxyde CuBi_2O_4 et sur le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 , dans des conditions acides. Les résultats montrent que les deux matériaux présentent une adsorption significative du colorant, avec une efficacité plus élevée pour le matériau hybride.

Cette amélioration générale s'explique par le rôle du pH acide sur la charge de surface des matériaux. En milieu acide, la majorité des groupes de surface du CuBi_2O_4 et de l'hybride sont protonés, ce qui confère à ces surfaces une charge positive. Cette charge favorise l'interaction électrostatique avec les molécules d'Orange G, qui sont de nature anionique en solution. Ainsi, la force d'attraction électrostatique entre la surface des adsorbants et les ions des colorants est maximisée, ce qui améliore considérablement l'adsorption de ces colorants anioniques dans des milieux acides.

I. 7. Test photocatalytique :

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation avancée et repose sur l'utilisation de photons pour la dégradation des polluants dans l'air ou dans l'eau. Elle met en œuvre un photocatalyseur semi-conducteur capable d'absorber des photons d'énergie supérieure ou égale à sa bande interdite (E_g), générant ainsi des paires électron-trou (e^-/h^+). Ces porteurs de charge peuvent ensuite initier des réactions redox à la surface du catalyseur.

Les électrons sont transférés à des accepteurs tels que l'oxygène moléculaire (O_2), produisant des espèces réactives comme le superoxyde $O_2^{\bullet-}$, l'hydroperoxyde $HO_2^{\bullet}$, ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). De leur côté, les trous (h^+) peuvent oxyder des molécules d'eau ou des ions OH^- adsorbés, générant des radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$, particulièrement réactifs et peu sélectifs. Ces espèces conduisent à la dégradation progressive des composés organiques, pouvant aller jusqu'à leur minéralisation en CO_2 et H_2O , objectif ultime des procédés de dépollution photocatalytique [13].

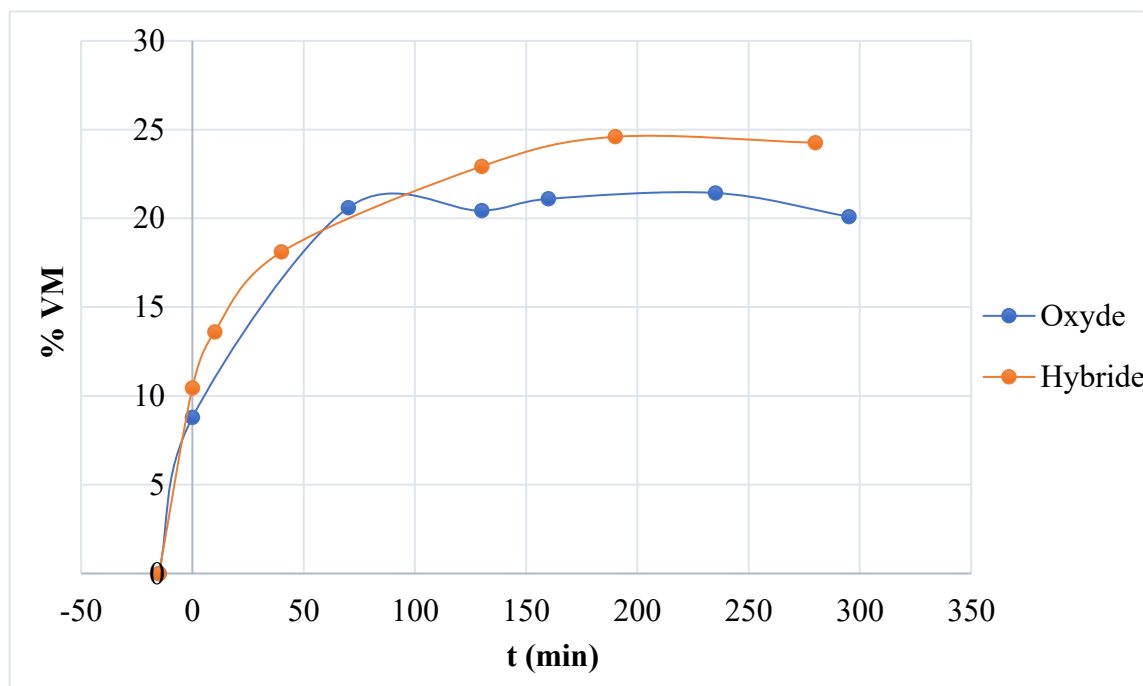


Figure II. 24 : Test photocatalytique de la dégradation du VM par le matériau hybride Alg-Na/CuBi₂O₄ et l'oxyde CuBi₂O₄.

La figure II. 24 illustre les performances photocatalytiques des deux matériaux pour la dégradation du vert de méthyle, toujours à pH neutre. Les résultats montrent une activité photocatalytique plus élevée pour le matériau hybride, qui atteint à peu près 25%. Cette efficacité accrue peut être attribuée à une meilleure séparation des charges électroniques (e^-/h^+) grâce à la présence de l'alginate, qui limite la recombinaison rapide des porteurs de charge. De plus, la surface fonctionnalisée et la plus grande dispersion des particules de $CuBi_2O_4$ dans la matrice organique améliorent la capture de la lumière et donc l'efficacité globale de la photocatalyse.

Conclusion :

À l'issue de cette étude expérimentale, menée afin d'évaluer l'efficacité du matériau élaboré en laboratoire pour la dépollution des eaux usées, il a été démontré que le mécanisme d'élimination des espèces polluantes repose essentiellement sur le procédé d'adsorption. L'efficacité de ce dernier dépend largement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

Les résultats obtenus révèlent que la surface du matériau présente des fonctions actives capables d'adsorber efficacement des polluants cationiques tels que le vert de méthyle (VM). L'étude cinétique a mis en évidence un taux d'adsorption élevé, traduisant un équilibre d'adsorption significatif entre le VM et le matériau hybride.

L'influence de plusieurs paramètres opératoires — notamment la concentration initiale du colorant, la quantité d'adsorbant, le pH et la température — a été examinée. Il ressort de ces investigations que la capacité d'adsorption du VM augmente avec la concentration du polluant et un pH plus élevé, tandis qu'elle diminue avec l'augmentation de la masse de ce nouvel adsorbant et de la température.

L'analyse de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale du VM a montré que le modèle du pseudo-second ordre est le mieux adapté pour décrire le comportement du système. Par ailleurs, les données expérimentales des isothermes d'adsorption sont en bon accord avec le modèle de Freundlich, indiquant une adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes, contrairement au modèle de Langmuir.

L'évaluation des performances du matériau a été approfondie à travers les tests d'adsorption du colorant anionique Orange G, ainsi que par les essais photocatalytiques. Ces investigations ont révélé une amélioration notable de la capacité d'adsorption, mettant en évidence l'efficacité et la pertinence de la stratégie hybride mise en œuvre.

Références :

- [1] S. M. Alardhi, J. M. Alrubaye, and T. M. Albayati, "Adsorption of methyl green dye onto MCM-41: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies," *Desalination Water Treat*, vol. 179, pp. 323–331, Mar. 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.25000.
- [2] A. Nezamzadeh-Ejhieh and Z. Shams-Ghahfarokhi, "Photodegradation of methyl green by nickel-dimethylglyoxime/ZSM-5 zeolite as a heterogeneous catalyst," *J Chem*, vol. 2013, pp. 1–11, 2013, doi: 10.1155/2013/104093.
- [3] Y. M. Vargas-Rodríguez *et al.*, "Adsorption Studies of Aqueous Solutions of Methyl Green for Halloysite Nanotubes: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Parameters," *American Journal of Nanomaterials*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, Mar. 2021, doi: 10.12691/ajn-9-1-1.
- [4] Z. A. Hussein, S. K. Abbas, and L. M. Ahmed, "UV-A activated ZrO₂ via photodecolorization of methyl green dye," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Dec. 2018. doi: 10.1088/1757-899X/454/1/012132.
- [5] S. S. Imam, A. I. Muhammad, H. F. Babamale, and Z. U. Zango, "Removal of Orange G Dye from Aqueous Solution by Adsorption: A Short Review," *Journal of Environmental Treatment Techniques*, vol. 9, no. 1, pp. 318–327, Nov. 2020, doi: 10.47277/jett/9(1)327.
- [6] V. K. Garg, R. Gupta, A. Yadav, and R. Hooda, "Dye Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Treated Saw Dust," *Bioresour Technol*, vol. 89, pp. 121–124, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0960-8524(03)00058-0.
- [7] K. Kadirvelu, C. Karthika, N. Vennilamani, and S. Pattabhi, "Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies," *Chemosphere*, vol. 60, pp. 1009–1017, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.047.
- [8] M. C. Ncibi, B. Mahjoub, and M. Seffen, "Kinetic and Equilibrium Studies of Methylene Blue Biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) Fibres," *J Hazard Mater*, vol. 139, pp. 280–285, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.029.
- [9] B. H. Hameed, "Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent," *J Hazard Mater*, vol. 162, no. 1, pp. 344–350, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.05.045.

- [10] M. Alaqarbeh, "Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review," *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, vol. 13, pp. 43–51, 2021.
- [11] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, "786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 3973–3993, 1960, doi: 10.1039/jr9600003973.
- [12] E. Hidayat *et al.*, "Performance of hydrogel beads composites derived from sodium alginate-cetyltrimethylammonium bromide toward congo red dye adsorption from aqueous solution," *Desalination Water Treat*, vol. 318, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100313.
- [13] S. Lacombe *et al.*, "La photocatalyse pour l'élimination des polluants," *Actualité chimique*, vol. 308, p. 79, 2007.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Le traitement des eaux usées représente un défi environnemental majeur du fait de la présence croissante de polluants organiques et inorganiques dans les effluents industriels. Dans ce contexte, les efforts de recherche visant à développer des matériaux innovants pour l'épuration des eaux sont d'une importance stratégique, tant pour la préservation des ressources naturelles que pour la mise en œuvre de solutions durables.

C'est dans cette optique que nous avons élaboré un nouveau matériau hybride à base d'alginate de sodium, conçu pour agir en tant qu'agent adsorbant des colorants industriels présents dans les rejets aqueux. Ce matériau, obtenu par immobilisation de nanoparticules de CuBi_2O_4 sur une matrice d'alginate de sodium, a été minutieusement caractérisé au moyen de diverses techniques analytiques, incluant la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-Visible. Ces analyses ont permis de confirmer la bonne intégration des nanoparticules dans la matrice polymère, ainsi que la modification structurale et morphologique induite par cette hybridation.

L'efficacité du matériau en tant qu'adsorbant a été évaluée à travers l'étude de l'adsorption du vert de méthyle, un colorant organique cationique couramment utilisé. L'impact de plusieurs paramètres expérimentaux – tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la masse d'adsorbant et la température – a été systématiquement étudié. Il a été observé que la quantité adsorbée augmentait proportionnellement à la concentration initiale du colorant, indiquant un effet de gradient de concentration favorable à l'adsorption. Par ailleurs, un pH plus élevé favorise l'interaction entre le colorant et le matériau, tandis qu'une élévation de la température ou de la masse d'adsorbant tend à réduire l'efficacité du processus, probablement en raison de la compétition entre les sites actifs ou de modifications des équilibres thermodynamiques.

Dans des conditions optimisées, le matériau hybride a démontré une capacité d'adsorption maximale remarquable, atteignant 260 mg/g. L'analyse des données cinétiques a révélé une excellente concordance avec le modèle du pseudo-second ordre, suggérant que l'adsorption est principalement gouvernée par des interactions chimiques spécifiques. Parallèlement, le modèle d'isotherme de Freundlich a permis de décrire avec précision le comportement d'adsorption observé, traduisant une surface hétérogène et une adsorption multicouche.

Une étude complémentaire portant sur l'adsorption du colorant anionique Orange G a également été menée, compléter l'évaluation de la performance du matériau. Une comparaison entre les matériaux de base et le composite synthétisé a mis en évidence une nette amélioration

de la capacité d'adsorption du vert de méthyle, passant de 20 mg/g pour le CuBi_2O_4 seul à 43 mg/g pour le composite Alg-Na/ CuBi_2O_4 . Cette amélioration atteste de l'existence d'un effet synergique entre la matrice polymérique et les nanoparticules métalliques, et valide l'intérêt de la fonctionnalisation chimique de l'alginate.

Enfin, des essais photocatalytiques ont été réalisés afin d'évaluer la capacité du matériau à dégrader le vert de méthyle sous irradiation. Les résultats se sont révélés prometteurs, ouvrant des perspectives intéressantes pour une double fonctionnalité adsorbante et photocatalytique du matériau développé.

Ces résultats préliminaires encouragent la poursuite des travaux selon plusieurs axes de recherche :

- L'évaluation des performances du matériau en présence de mélanges complexes de colorants, représentatifs des effluents réels ;
- L'étude de l'adsorption de métaux lourds et de polluants organiques variés, en vue d'étendre le spectre d'action du matériau ;
- L'optimisation de la structure du composite par des modifications chimiques ou thermiques supplémentaires, pour renforcer sa capacité d'adsorption ;
- La validation de l'efficacité du matériau en conditions réelles de traitement, à l'échelle pilote ou industrielle.

Ainsi, ce travail constitue une contribution significative à l'avancement des technologies de traitement des eaux contaminées, en proposant un matériau à la fois performant, accessible et potentiellement polyvalent.

Résumé

/

Abstract

/

ملخص

Résumé

La pollution des eaux résultant des rejets industriels constitue un problème environnemental majeur dans de nombreux pays. Ces polluants peuvent avoir des effets nocifs significatifs sur les écosystèmes. Afin de limiter leur impact, divers procédés de traitement des eaux usées sont mis en œuvre, notamment les méthodes physico-chimiques, parmi lesquelles l'adsorption se distingue par son efficacité.

La présente étude a pour objectif le développement et l'application d'un nouvel adsorbant hybride à base d'alginate de sodium et d'oxyde de CuBi_2O_4 dans un procédé d'adsorption physico-chimique, en vue du traitement de rejets industriels colorés. Le matériau élaboré a été caractérisé sur les plans structural et morphologique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie UV-Visible.

L'effet de divers paramètres — tels que la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant, la température et le pH du milieu — sur l'élimination du vert de méthyle (VM) a été étudié. Les résultats ont mis en évidence les performances prometteuses du matériau hybride en tant qu'adsorbant, avec une capacité d'adsorption dépassant 260 mg/g dans des conditions optimales. L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre, tandis que l'analyse des isothermes a révélé un bon ajustement au modèle de Freundlich, indiquant un mécanisme de physisorption. Un essai complémentaire a également été réalisé sur l'adsorption du colorant anionique Orange G. Par ailleurs, une étude comparative a montré une amélioration notable de la capacité d'adsorption du vert de méthyle, passant de 20 mg/g avec le CuBi_2O_4 seul à 43 mg/g avec le matériau hybride Alg-Na/ CuBi_2O_4 , soulignant ainsi la pertinence et l'efficacité de la modification de l'alginate effectuée dans ce travail.

Cette étude a été terminée par un test photocatalytique pour évaluer la dégradation du vert de méthyle.

Mots clés : pollution des eaux, adsorption physico-chimique, matériau hybride, alginate de sodium, CuBi_2O_4 , vert de méthyle, Orange G.

Abstract

Water pollution resulting from industrial discharges is a major environmental problem in many countries. These pollutants can have significant adverse effects on ecosystems. In order to limit their impact, various wastewater treatment processes are implemented, notably physico-chemical methods, among which adsorption is distinguished by its efficiency.

The present study aims at the development and application of a new hybrid adsorbent based on sodium alginate and CuBi_2O_4 in a physico-chemical adsorption process, for the treatment of colored industrial waste. The elaborated material has been characterized structurally and morphologically by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Visible spectroscopy.

The effect of various parameters — such as initial dye concentration, adsorbent mass, temperature and pH of the medium—on methyl green (MG) removal was studied. The results highlighted the promising performance of the hybrid material as an adsorbent, with an adsorption capacity exceeding 260 mg/g under optimal conditions. The kinetic study showed that the adsorption process follows the pseudo-second order model, while the isotherm analysis revealed a good fit to the Freundlich model, indicating a physisorption mechanism. A complementary test was also carried out on the adsorption of the anionic dye Orange G. Furthermore, a comparative study showed a notable improvement in the adsorption capacity of methyl green, passing from 20 mg/g with CuBi_2O_4 alone to 43 mg/g with the hybrid material Alg-Na/ CuBi_2O_4 , thus highlighting the relevance and effectiveness of the modification of the alginate carried out in this work.

This study was completed by a photocatalytic test to evaluate the degradation of methyl green.

Keywords : water pollution, physico-chemical adsorption, hybrid material, sodium alginate, CuBi_2O_4 , methyl green, Orange G.

ملخص

يعد تلوث المياه الناتج عن المخلفات الصناعية مشكلة بيئية كبرى في العديد من البلدان. يمكن أن يكون لهذه الملوثات آثار سلبية كبيرة على النظم البيئية. ومن أجل الحد من تأثيرها، يتم تنفيذ عمليات مختلفة لمعالجة مياه الصرف الصحي، ولا سيما الطرق الفيزيائية والكيميائية، والتي يتميز الامتزاز من بينها بكفاءته.

تهدف الدراسة الحالية إلى تطوير وتطبيق مادة ماصة هجينة جديدة تعتمد على ألجينات الصوديوم و CuBi_2O_4 في عملية امتزاز فيزيائية وكيميائية لمعالجة النفايات الصناعية الملونة. تم تشخيص المادة المصنعة هيكلياً وشكلياً بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، وحيود الأشعة السينية (XRD)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية.

تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة —مثل تركيز الصبغة الأولى وكتلة المادة المازة ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة للوسط— على إزالة الميثيل الأخضر (VM) وأبرزت النتائج الأداء الواعد للمادة الهجينة كمادة ماصة، مع قدرة امتصاص تتجاوز 260 ملغ/غرام في ظل الظروف المثالية. وأظهرت الدراسة الحركية أن عملية الامتزاز تتبع نموذج شبه الدرجة الثانية، في حين كشف تحليل درجة الحرارة المتساوية عن ملائمة جيدة لنموذج القرن التاسع عشر، مما يشير إلى آلية الامتزاز الفيزيائي. كما تم إجراء اختبار تكميلي على امتصاص الصبغة الأنثرونية البرتقالي (OG) وعلاوة على ذلك، أظهرت دراسة مقارنة تحسناً ملحوظاً في قدرة امتصاص الأخضر الميثيل، حيث انتقلت من 20 ملغ/غرام مع CuBi_2O_4 وحده إلى 43 ملغ/غرام مع المادة الهجينة $\text{Alg-Na/CuBi}_2\text{O}_4$ ، وبالتالي تسليط الضوء على أهمية وفعالية تعديل الجينات الذي تم إجراؤه في هذا العمل.

تم الانتهاء من هذه الدراسة عن طريق اختبار التحفيز الضوئي لتقييم تدهور الميثيل الأخضر.

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه، الامتزاز الفيزيائي الكيميائي، المواد الهجينة، ألجينات الصوديوم، CuBi_2O_4 ، الميثيل الأخضر، البرتقالي G.