

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

**Mémoire de fin d'études**

En vue d'obtention du diplôme de **Master**

**Filière:** Génie des Procédés

**Spécialité:** Génie Chimique

**Thème:**

**Étude de L'adsorption des Colorants  
Organiques: le Bleu de méthylène et le Rouge  
Congo sur un Hydrogel Sensible au pH.**

Réalisé par: **M<sup>lle</sup>: DERRADJ Lyna**

**M<sup>lle</sup> : FARAH Yasmine**

Soutenu le **23 Juin 2022** devant le jury composé de:

M <sup>r</sup> AKSAS Hamouche	Maître de conférences (A)	UMBB	Président
M <sup>me</sup> GHEMATI Djamila	Professeur	UMBB	Promotrice
M <sup>lle</sup> BOUDIEB Naima	Maître de conférences (B)	UMBB	Examinatrice
M <sup>lle</sup> HOCINE Salima	Doctorante	UMBB	Co-Promotrice

2021/2022

## REMERCIEMENTS

*Avant toute chose nous tenons à remercier Dieu le tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de traitement et mise en forme des polymères à L'Université M'Hamed Bougara, Boumerdès.*

*Nous remercions tout d'abord le directeur de laboratoire LTMFP, Monsieur **Aliouche Djamel**; ainsi que Madame **Ghemmit Naima** de nous avoir accueilli au sein de ce laboratoire.*

*Nous tenons surtout à adresser nos plus vifs remerciements à notre promotrice Madame **Ghemati Djamila** pour nous avoir fait confiance et nous avoir guidé et dirigé tout au long de ce travail.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements à tous les membres du jury qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail.*

*Nous aimerons vivement remercier Madame **Hocine Salima** notre Co-promotrice pour l'excellent encadrement délivré au cours de notre projet de fin d'études et qui a rendu ce mémoire une expérience motivante et enrichissante. Nous ne saurons jamais oublier ses recommandations continues pour nous, sa disponibilité et surtout la bonne humeur qu'elle communique avec le monde.*

*Comme nous tenons à saisir cette occasion et adresser nos profonds remerciements et nos profondes reconnaissances aux membres de laboratoire LTMFP notamment aux doctorants: A.Didaoui, Y.Gherbi, F.Bounecheche, N.Aissi, N.Bouguetaya pour leur encouragement.*

*Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail:*

*A la mémoire de mon cher grand père Si Mohamed Sghir.*

*A l'ensemble de ma famille et plus particulièrement à mes **parents** sans eux je ne serai qui je suis. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployé pour mon éducation et ma formation. Je vous aime et j'implore le tout-puissant pour qu'il vous accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.*

*A mes très chères sœurs: Besma, Faiza, Samira, Asmaa  
pour leur amour, leur confiance, leurs conseils ainsi  
que leur soutien inconditionnel qui m'a permis de réaliser ce travail.*

*A mes chers frères: Hani, Adem, Rafik, Lounes*

*A mon chère binôme: Yasmine*

*A mes chères amies: Fatiha, Lydia, Hanane, Amina, Imane, Sihem, Sirine.*

*A mes chères voisines et tous mes proches que je n'ai pas cité mais  
qui sont dans mon cœur.*

*LYNA.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail:*

*À l'ensemble de ma famille et plus particulièrement à mes **parents** sans eux, je ne serai qui je suis. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployé pour mon éducation et ma formation. Je vous aime et j'implore le tout-puissant pour qu'il vous accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.*

*À ma chère sœur: Wafaa, qui m'a apporté son amour, ses conseils et son soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.*

*À mes chers frères: Omar, Mohamed, Saïd.*

*À ma chère: Radia*

*À mes chers neveu et nièce: Ayhem, Rahaf.*

*À mon chère binôme: Lyna.*

*À mes chères amies: Imane, Lydia, Sirine, Bouchra, Meriem, Amina, Hanane.*

*YASMINE.*

## الملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة امتزاز الأصباغ العضوية : الميثيلين الأزرق وأحمر الكونغو على الهلاميات المائية الحساسة للأس الهيدروجيني (PVA (polyAA-AMPS), حيث تم إجراء اختبارات الامتزاز باستخدام التحليل الطيفي المرئي وتمت دراسة تأثير العوامل المختلفة (الأس الهيدروجيني والوقت ودرجة الحرارة وكتلة المادة الماصة والصيغة) على الامتزاز. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة ، وكذلك كتلة الهيدروجيل لهما تأثير كبير على عملية الامتزاز. عملية الامتزاز تلقائية ومن نوع مادي ؛ تم تأكيد ذلك من خلال القيم السلبية لطاقة جيبس الحرة ، مما يعطي إمكانية تجديد هذا النوع من الممتزات المائية.

يصف نموذج Langmuir بشكل أفضل القيم التجريبية لتساوي حرارة الامتزاز للصبغتين. أخيراً الهلاميات المستخدمة فعالة في إزالة الأصباغ العضوية ويمكن أن تكون مادة بديلة مثيرة للاهتمام. **الكلمات المفتاحية:** امتزاز ، أصباغ ، أحمر كونغ أزرق ميثيلين (PVA (polyAA-AMPS) هيدروجيل ،

### Abstract:

The main objective of this work is the study of the adsorption of organic dyes: methylene blue (BM) and Congo red (RC) on pH-sensitive hydrogels based on PVA (polyAA-AMPS), for this, adsorption tests were performed using UV-Vis spectroscopy, and the effect of different parameters (pH, time, temperature, mass of adsorbent and dye) on adsorption was studied. The results obtained show that the pH and the temperature, as well as the mass of the hydrogel have a significant effect on the adsorption process. The adsorption process is spontaneous and is a physical type; this was confirmed by the negative values of the Gibbs free energy, which gives the possibility of regeneration of this type of adsorbent. The Langmuir model better describes the experimental values of the adsorption isotherms of the two dyes. Finally, the hydrogels used are effective in removing organic dyes and can be an interesting alternative material.

**Key words:** hydrogel, PVA (polyAA-AMPS), adsorption, dyes, methylene blue, Congo red.

### Résumé:

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'adsorption des colorants organiques: le bleu de méthylène (BM) et le rouge Congo (RC) sur des hydrogels sensibles au pH à base de PVA (polyAA-AMPS), pour cela des tests d'adsorption ont été réalisés en utilisant la spectroscopie UV-Visible, et l'effet des différents paramètres (pH, le temps, la température, la masse de l'adsorbant et de colorant) sur l'adsorption a été étudié. Les résultats obtenus montrent que le pH et la température, ainsi que la masse de l'hydrogel ont un effet important sur le processus d'adsorption. Le processus d'adsorption est spontané et de type physique; cela a été confirmé par les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs, ce qui donne la possibilité de régénération de ce type d'adsorbant. Le modèle de Langmuir décrit mieux les valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption des deux colorants. Enfin, les hydrogels utilisés s'avèrent efficace dans l'élimination des colorants organiques et peuvent être un matériau alternatif intéressant.

**Mots clés:** hydrogel, PVA (polyAA-AMPS), adsorption, colorants, bleu de méthylène, rouge Congo.

# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	
DEDICACES	
RESUME	
LISTE D'ABREVIATION	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
INTRODUCTION GENERALE :.....	1

## Chapitre I: Généralités sur les hydrogels

I.1. Définition: .....	3
I.2. Classification des hydrogels:.....	4
I.3. Méthodes de synthèse des hydrogels: .....	5
I.3.1. Synthèse des hydrogels par réticulation chimique: .....	5
I.3.1.1. Réticulation chimique par polymérisation radicalaire:.....	5
I.3.1.2. Réticulation chimique par des réactions enzymatiques:.....	8
I.3.1.3. Réticulation chimique par réaction des groupements fonctionnels: .....	9
I.3.2. Synthèse des hydrogels par réticulation physique:.....	9
I.4. Propriétés des hydrogels:.....	10
I.4.1. Capacité d'adsorption / incorporation de fluide: .....	10
I.4.2. La dégradabilité: .....	10
I.4.3. La biocompatibilité:.....	10
I.4.4. La porosité: .....	11
I.4.5. Hydrogels « intelligents »:.....	11
I.5. Application des hydrogels:.....	11
I.5.1. Libération contrôlée de substances bioactives ou médicaments: .....	12
I.5.2. Immobilisation cellulaire:.....	13
I.5.3. Ingénierie tissulaire: .....	13
I.5.4. Cosmétique: .....	14
I.6. L'alcool polyvinylique (PVA): .....	14
I.6.1. Définition: .....	14
I.6.2. Propriétés et applications:.....	15
I.7. Monomère acrylique:.....	15

## Chapitre II: Adsorption des colorants

II.1. Généralités sur les colorants:.....	16
II.2.Utilisation et application des colorants:.....	17
II.3. Classification des colorants: .....	17
II.3.1.Classification chimique: .....	17
II.3.1.1.Les colorants azoïques: .....	18
II.3.1.2.Les colorants triphénylméthanes:.....	18
II.3.1.3.Les colorants anthraquinoniques: .....	18
II.3.1.4.Les colorants xanthènes: .....	19
II.3.1.5.Les colorants indigoïdes:.....	19
II.3.1.6.Les phtalocyanines: .....	19
II.3.1.7.Les colorants nitrés et nitrosés: .....	20
II.3.2.Classification tinctoriale: .....	20
II.3.2.1.Colorants acides ou anioniques:.....	21
II.3.2.2.Colorants basiques ou cationiques:.....	21
II.3.2.3.Colorants réactifs:.....	21
II.3.2.4.Les colorants de cuve: .....	22
II.3.2.5.Les colorants directs: .....	22
II.3.2.6.Les colorants dispersés:.....	22
II.3.2.7.Les colorants à mordants:.....	23
II.3.2.8.Les colorants développés ou azoïques insolubles: .....	23
II.4.Impacts environnementaux:.....	23
II.5.Traitement des effluents colorés:.....	23
II.6.Présentation des colorants étudiés: .....	24
II.6.1.Le bleu de méthylène:.....	24
II.6.1.1.Utilisation de BM: .....	24
II.6.1.2.Toxicité du bleu de méthylène: .....	24
II.6.2.Le rouge Congo:.....	25
II.6.2.1.Utilisation de RC: .....	25
II.6.2.2. Toxicité de rouge Congo: .....	25
II.7.L'adsorption: .....	25
II.7.1.Définition de l'adsorption:.....	25

II.7.2. Formule d'adsorption:.....	26
II.7.3. Les isothermes d'adsorption:.....	27
II.7.3.1. Isotherme de Langmuir: .....	27
II.7.3.2. Isotherme de Freundlich:.....	29
II.7.3.3. Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER):.....	29
II.7.3.4 Isotherme de Temkin:.....	30
II.7.4. Les paramètres thermodynamiques:.....	31

### **Chapitre III: Partie Expérimentale**

III.1. Introduction:.....	32
III.2. Matériels et méthodes: .....	32
III.2.1. Matériels et produits utilisés: .....	32
III.2.1.1. Produits:.....	32
III.2.1.2. Matériels: .....	33
III.2.1.3. Appareillages: .....	33
III.2.2. Méthodes d'analyse:.....	35
III.2.2.1. pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ):.....	35
III.2.2.2. La spectrophotométrie UV-Visible: .....	36
III.3. Résultats et discussion: .....	36
III.3.1. Détermination de point zéro charge d'hydrogels:.....	36
III.3.2. Détermination de la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}}$ des colorants étudiés:.....	37
III.3.3. Courbes d'étalonnage des colorants: .....	38
III.3.4. Etude d'adsorption des colorants en fonction des paramètres pH et température, masse de l'adsorbant, concentration de colorant:.....	39
III.3.4.1. Effet de pH:.....	39
III.3.4.2. Effet de concentration: .....	42
III.3.4.3. Effet de la masse de l'adsorbant (hydrogel):.....	43
III.3.4.4. Effet des rapports molaires: .....	44
III.3.4.5. Effet du temps:.....	45
III.3.4.6. L'effet de température sur l'adsorption: .....	46
III.3.4.7. Les isothermes d'adsorption: .....	46
III.3.4.8. Les paramètres thermodynamiques .....	49
<b>CONCLUSION GENERALE:</b> .....	50
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:</b> .....	52
<b>ANNEXES :</b> .....	55

## Liste d'abréviations

**BM:** Bleu de Méthylène

**RC:** Rouge Congo

**PVA:** Poly (vinyl alcool)

**AA:** Acide acrylique

**pH-sensible:** sensible aux variations de pH.

**NaOH :** Hydroxyde de sodium

**HCl :** Acide chlorhydrique

**UV:** Ultra-violet.

**FTIR :** Infrarouge à transformé du Fourier

**pH pzc:** Point de détermination de zéro charge.

**$\lambda$ :** La longueur d'onde (nm)

**$\lambda_{\max}$ :** La longueur d'onde maximale (nm)

**nm :** Nanomètre

**C:** Concentration

**V:** Volume

**R:** Rendement (%)

**T:** Température

**t :** Temps

**$q_e$  :** Quantité d'adsorption adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

**M :** Masse molaire

**m :** Masse d'adsorbant

**r.p.m :** Rotation par minute

## Liste des tableaux

### Chapitre II. Adsorption des colorants

<b>Tableau II.1</b>	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	17
<b>Tableau II.2</b>	Méthodes de traitement des colorants.....	23

### Chapitre III. Partie expérimentale

<b>Tableau III.1</b>	La capacité d'adsorption en fonction de la température.....	46
<b>Tableau III.2</b>	Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de bleu de méthylène et le rouge Congo.....	48
<b>Tableau III .3</b>	Paramètres thermodynamiques.....	49

## Liste des figures

### Chapitre I. Généralités sur les hydrogels

<b>Figure I.1</b> : Nature des hydrogels a) hydrogel chimique b) hydrogel physique.....	3
<b>Figure I.2</b> : Classification des hydrogels.....	4
<b>Figure I.3</b> : Synthèse d'hydrogels par des réactants multifonctionnels. ....	5
<b>Figure I.4</b> : Synthèse d'hydrogels en réseaux interpénétrant.....	6
<b>Figure I.5</b> : Synthèse d'hydrogel de polymère protéique réticulé par voie enzymatique.....	7
<b>Figure I.6</b> : Méthode de synthèse d'hydrogels par réaction de polycondensation.....	7
<b>Figure I.7</b> : Structure de l'acide acrylique.....	15

### Chapitre II. Adsorption des colorants

<b>Figure II.1</b> : Structure de colorants azoïques.....	18
<b>Figure II.2</b> : Structure de colorants triphénylméthanés.....	18
<b>Figure II.3</b> : Structure de colorants anthraquinoniques.....	18
<b>Figure II.4</b> : Structure de colorant xanthines.....	19
<b>Figure II.5</b> : Structure de colorant indigo.....	19
<b>Figure II.6</b> : Structure de phtalocyanines.....	20
<b>Figure II.7</b> : Structure de colorant nitré.....	20
<b>Figure II.8</b> : Squelette de Rouge Congo.....	21
<b>Figure II.9</b> : Squelette de Bleu de Méthylène.....	21
<b>Figure II.10</b> : Structure chimique des colorants de cuve.....	22
<b>Figure II.11</b> : Modèle d'une monocouche.....	27
<b>Figure II.12</b> : Les différents types d'isothermes de Langmuir.....	28
<b>Figure II.13</b> : Modèle des multicouches.....	29

### Chapitre III. Partie expérimentale

<b>Figure III.1:</b> Les produits utilisés.....	32
<b>Figure III.2:</b> Photos des appareils utilisés.....	33
<b>Figure III.3:</b> Hydrogel à $pH_f$ .....	35
<b>Figure III.4:</b> $pH$ de point de charge nulle d'hydrogel.....	37
<b>Figure III.5:</b> Les spectres de longueurs d'onde $\lambda_{max}$ des colorants: Rouge Congo (a) Bleu de Méthylène (b).....	38
<b>Figure III.6:</b> Courbe d'étalonnage des colorants: Rouge Congo (a) Bleu de Méthylène (b).....	39
<b>Figure III.7:</b> Hydrogels à différents pH: Rouge Congo (a) Bleu de méthylène (b).....	40
<b>Figure III.8:</b> Effet de pH sur l'adsorption des colorants.....	41
<b>Figure III.9:</b> Hydrogel à meilleure concentration: Rouge Congo (a) Bleu de méthylène (b).....	42
<b>Figure III.10:</b> Effet de concentration de colorant sur la capacité d'adsorption.....	43
<b>Figure III.11:</b> Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des Colorants.....	44
<b>Figure III.12:</b> Effet des rapports molaires de la composition de l'hydrogel sur l'adsorption.....	45
<b>Figure III.13:</b> Effet de temps de contact sur l'adsorption.....	45
<b>Figure III.14:</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et de rouge Congo sur les hydrogels selon le modèle de Langmuir.....	48
<b>Figure III.15:</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et le rouge Congo sur les hydrogels selon le modèle de Freundlich.....	49

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Les problèmes de pollution de l'environnement ont suscité une inquiétude croissante de l'homme à la suite de l'augmentation du développement industriel et urbain. Parmi les nombreux produits industriels susceptibles de jouer le rôle d'agents polluants, les colorants industriels constituent un problème majeur de pollution. Le traitement des rejets industriels contenant ces colorants s'avère d'un grand intérêt. Pour cela, plusieurs procédés sont employés pour ce traitement.

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et éliminer les colorants des effluents pollués tels que: la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange ioniques, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... La technique la plus employée est la technique de l'adsorption, cette technique est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature, le coût et la disponibilité de l'adsorbant.

Dans la technique d'adsorption, différents types d'adsorbants sont utilisés tels que: les charbons actifs, les argiles. Parmi ces adsorbants une attention toute particulière a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux matériaux adsorbants à base de polymères hydrophiles réticulés, qui sont une classe particulière des composés macromoléculaires. La propriété spécifique de ces polymères est leur grande affinité de ces polymères pour l'eau, leur dispersion est limitée par la présence de la réticulation qui empêche leur dissolution et par conséquent le polymère gonfle et forme ce qu'on appelle « un hydrogel ».

Les hydrogels sont des réseaux de chaînes polymères hydrophiles réticulées entre-elles via des interactions physiques et/ou chimiques. Certains hydrogels peuvent réagir à des stimuli extérieurs et subir des modifications relativement importantes de leur structure et de leurs propriétés telles que le gonflement, la perméabilité ou encore la résistance mécanique. Ces hydrogels sont appelés hydrogels "intelligents". Parmi ces types on trouve les hydrogels sensibles au pH.

L'objectif principal de ce travail de mémoire de fin d'études est l'étude de l'adsorption des colorants synthétiques: le bleu de méthylène (BM) et le rouge Congo (RC) sur des hydrogels sensibles au pH à base de PVA copolymérisé avec les acryliques, afin de montrer l'intérêt de ces hydrogels sur l'élimination des colorants des eaux, pour cela les tests d'adsorption ont été réalisés dans des solutions aqueuses, et l'étude d'adsorption a

été faite en fonction de pH, de temps, de la température, de la masse de l'adsorbant, et de la concentration de colorant. Enfin, l'étude de la modélisation des isothermes d'adsorption et la détermination des paramètres thermodynamiques ont été réalisés. Les hydrogels utilisés ont été déjà élaborés et caractérisés.

Ce mémoire se compose de trois chapitres et une conclusion générale.

- Le premier chapitre concerne une recherche bibliographique, des généralités sur les hydrogels: définition, classification, méthodes de synthèse, propriétés, applications.
  - Le deuxième chapitre comporte une étude descriptive sur l'adsorption des colorants, définition, classification, l'adsorption et les isothermes.
  - Le troisième chapitre est consacré à une étude expérimentale comportant: le matériel et les méthodes utilisées, ainsi que les résultats et discussion.
- Et enfin une conclusion générale.

# *Partie Bibliographique*

***Chapitre 1 :***  
***Généralités sur les***  
***hydrogels***

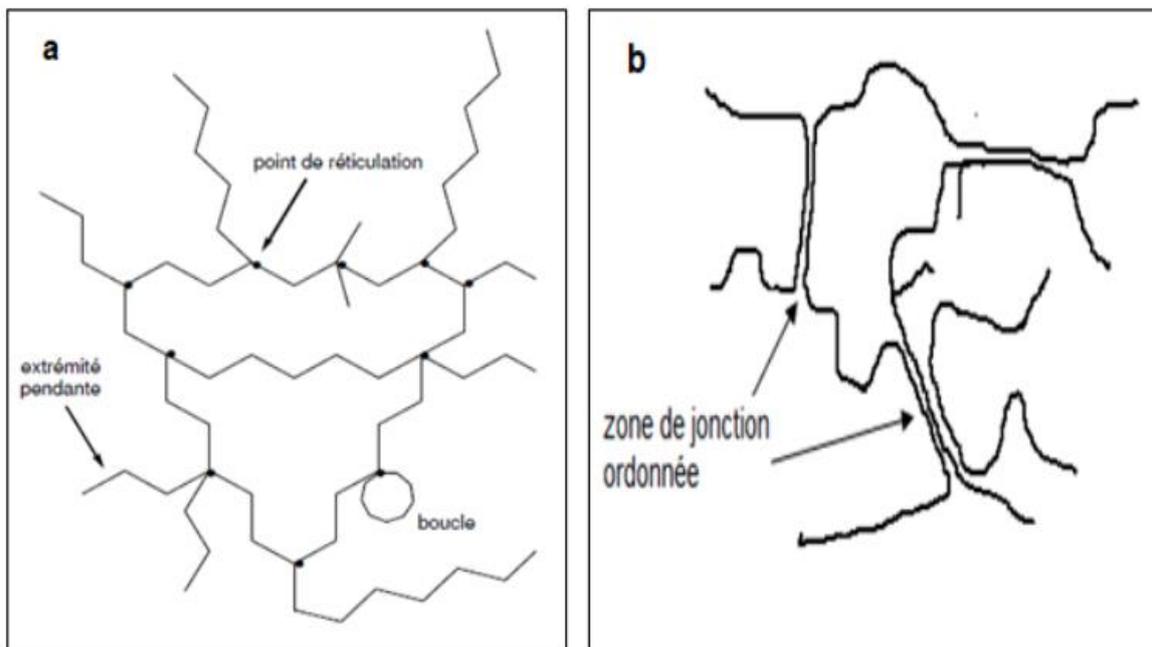
## Chapitre I: Généralités sur les hydrogels

### I.1. Définition:

Les hydrogels sont définis comme des réseaux macromoléculaires tridimensionnels composés de polymères hydrophiles qui absorbent et retiennent de grandes quantités d'eau ou de fluides biologiques sans se dissoudre ni perdre leur structure. Ces biomatériaux sont capables de se gonfler et de se dégonfler rapidement, et de retenir de grandes quantités d'eau (jusqu'à 99 % de masse d'eau) dans leur structure gonflée [1].

Un hydrogel super-absorbant est défini comme un matériau qui subit un gonflement qui affecte plus de 95% de sa structure. La capacité d'un hydrogel gonfler dans l'eau dépend en premier du type de polymère et du degré de réticulation [2].

La connexion entre chaînes de polymères peut être de deux sortes: permanente (liaisons covalentes) ou réversible (liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, enchevêtrements...); ce qui permet de différencier deux grands types d'hydrogel: les hydrogels chimiques et les hydrogels physiques [3].

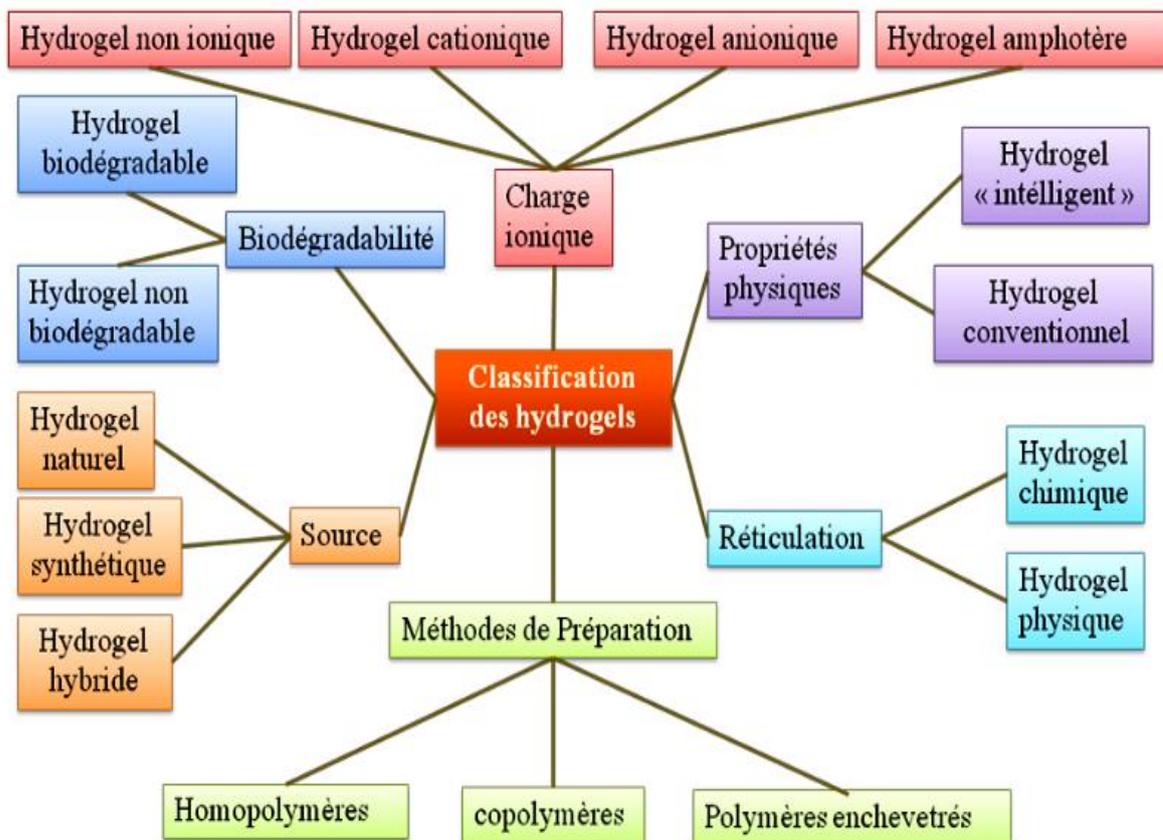


**Figure I.1:** Nature des hydrogels a) hydrogel chimique b) hydrogel physique [ 3]

## I.2. Classification des hydrogels:

Patel et Mequanint ont pu classer les hydrogels selon plusieurs points de vue en fonction de:

- La source du polymère: hydrogel naturel, synthétique ou hybride.
- La nature de la réticulation: hydrogel chimique ou physique.
- La morphologie des réseaux.
- La nature du réseau polymérique: réseau homopolymérique ou copolymérique, réseau de polymères enchevêtrés, réseaux de polymères interpénétrés (interpenetrating network (IPN) hydrogels).
- La charge de l'hydrogel: hydrogel de polyelectrolyte anionique, cationique, ampholytique.
- L'évolution dans l'organisme: hydrogel biodégradable ou non-biodégradable.
- Les propriétés physiques: hydrogel conventionnel ou "intelligent" [4].



**Figure I.2:** Classification des hydrogels [4].

### I.3. Méthodes de synthèse des hydrogels:

Différentes méthodes de préparation des hydrogels ont été développées en utilisant des systèmes de réticulation chimiques ou physiques.

#### I.3.1. Synthèse des hydrogels par réticulation chimique:

Les hydrogels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...).

Les liaisons covalentes entre les macromolécules dans les gels chimiques peuvent être créées par différentes voies de synthèse dont quelques-unes sont décrites ci-dessous.

##### I.3.1.1. Réticulation chimique par polymérisation radicalaire:

La plupart des hydrogels chimiquement formés sont obtenus par polymérisation radicalaire des monomères vinyliques ou d'un macromonomère en présence d'un agent réticulant bifonctionnel ou multifonctionnel, ou des réactants multifonctionnels (figure I.3) ou d'un réseau pour former un hydrogel IPN (figure I.4 ).

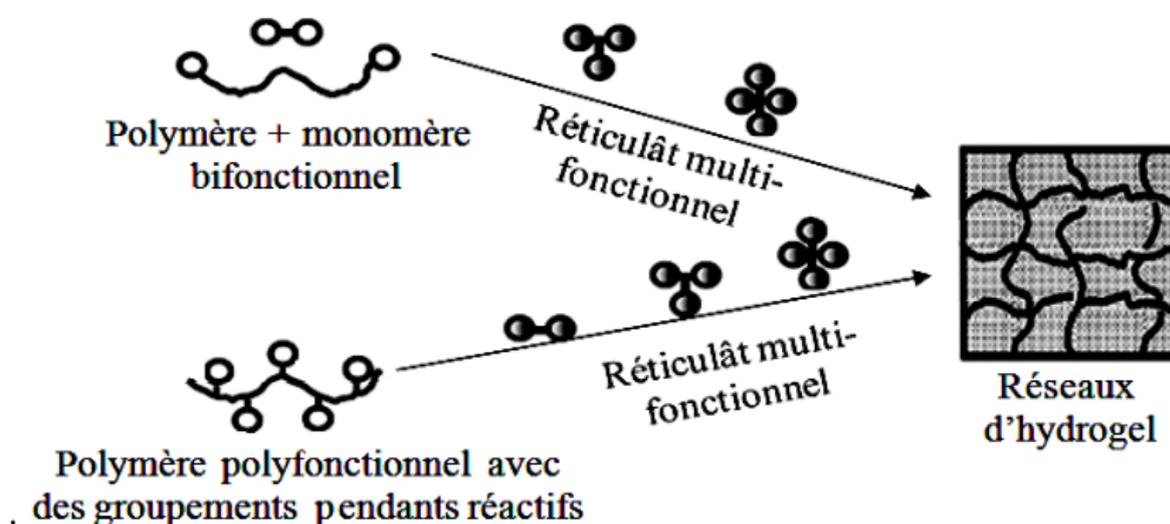
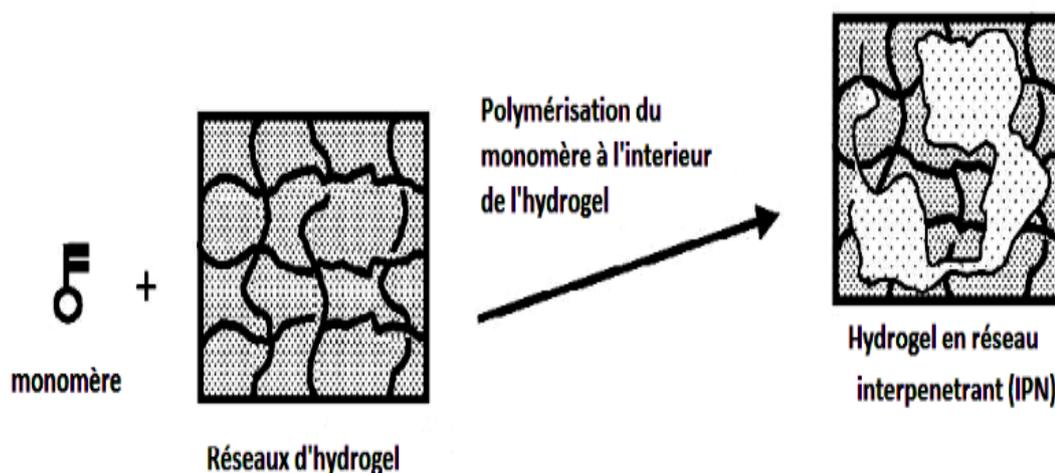


Figure I.3: Synthèse d'hydrogels par des réactants multifonctionnels [5]



**Figure I.4:** Synthèse d'hydrogels en réseaux interpenetrant [5].

La réticulation par polymérisation radicalaire est réalisée selon plusieurs types d'amorçage:

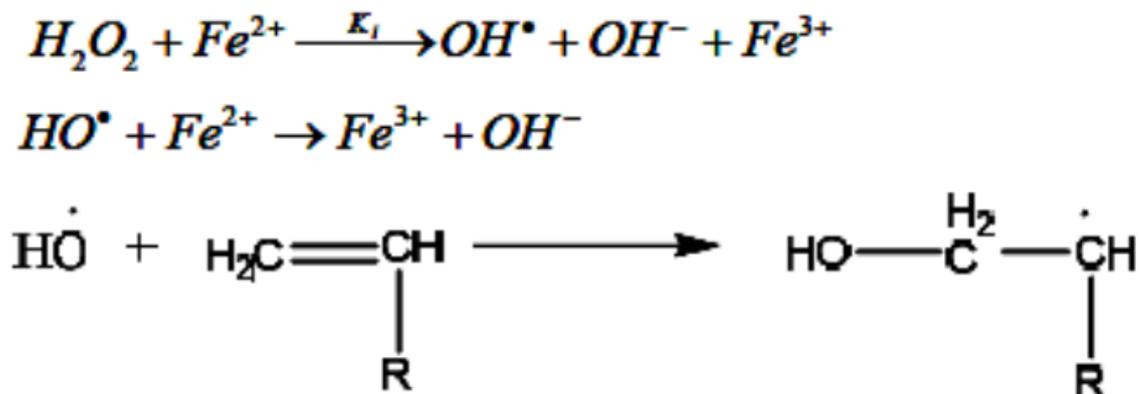
**a. Amorçage par décomposition thermique d'un amorceur:**

Dans ce cas d'amorçage, l'amorceur est décomposé en radicaux libres dans le milieu réactionnel sous l'effet de la température. L'efficacité de cette réaction est due à la vitesse de décomposition de l'amorceur en radicaux ainsi il réagit avec le monomère et l'agent réticulant.

Les amorceurs les plus utilisés sont: l'azobisisobutyronitrile et le peroxyde de benzoyle.

**b. Amorçage par un système Redox:**

Plusieurs réactions d'oxydoréduction sont souvent utilisées comme source de radicaux. C'est le cas de la décomposition des peroxydes (eau oxygénée) par les ions ferreux (sel ferreux) dont le comportement est décrit par les réactions suivantes:



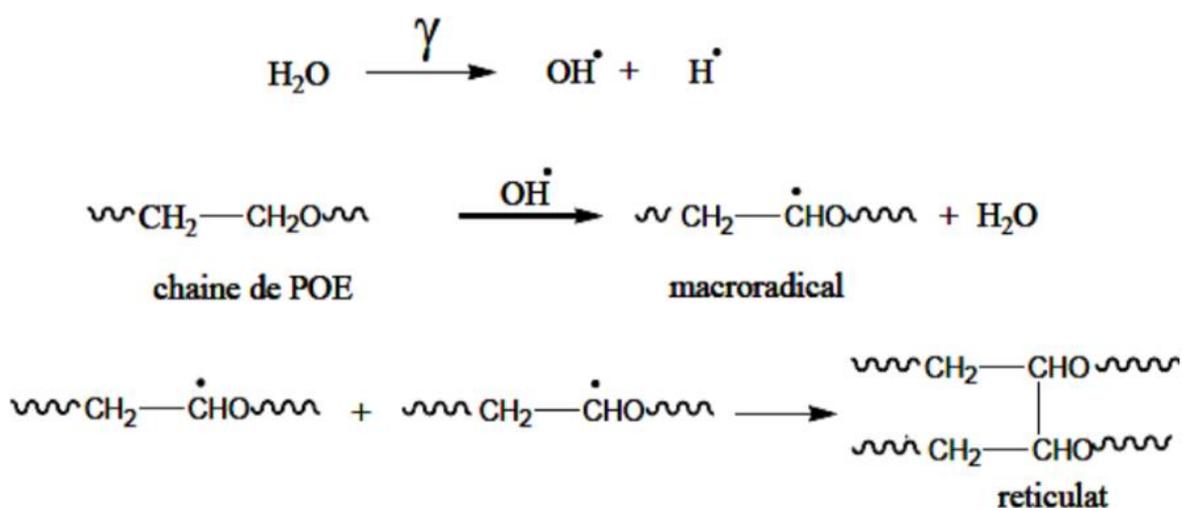
**Figure I.5:** Amorçage par la décomposition des peroxydes (eau oxygénée) [5]

**c. Amorçage photochimique:**

L'amorçage photochimique est un phénomène, dont les radicaux libres sont produits par décomposition photochimique de l'amorceur [5].

**d. Amorçage par irradiation gamma:**

Parmi les sources radioactives utilisées, nous citons les rayonnements par irradiation  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Des hydrogels de POE ont été synthétisés en solution aqueuse [4].



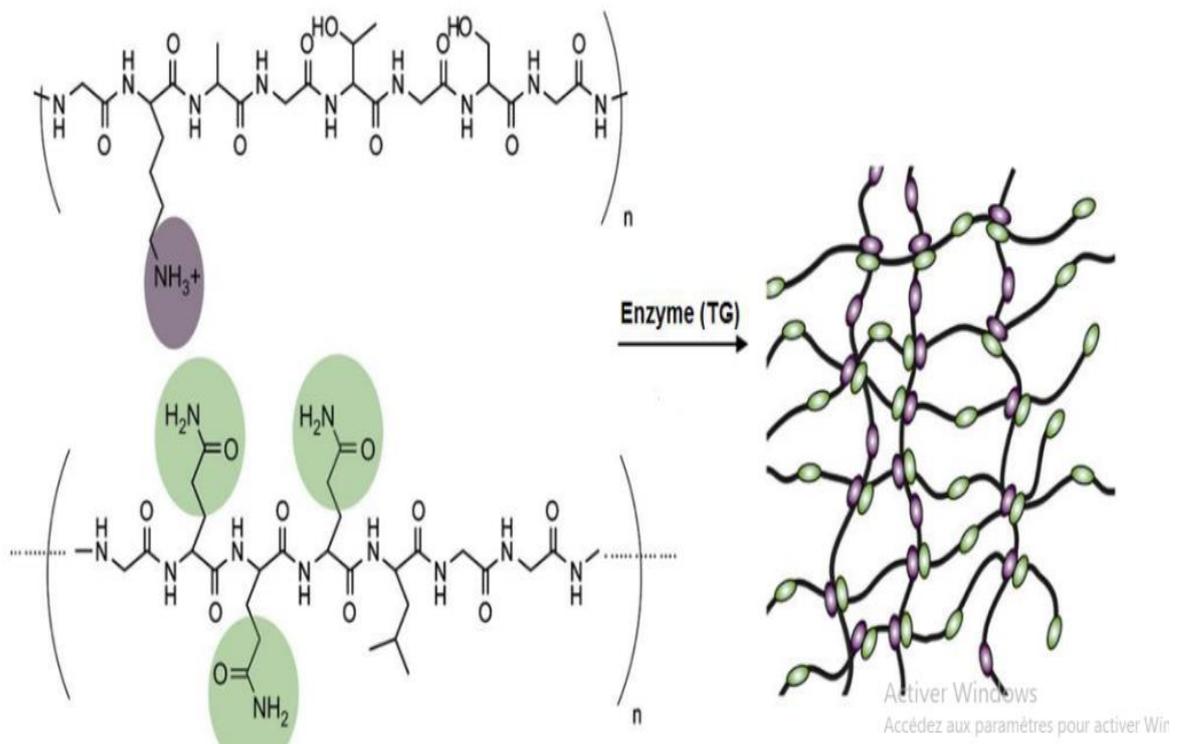
**Figure I.6:** Amorçage par irradiation gamma [4].

### I.3.1.2. Réticulation chimique par des réactions enzymatiques:

Les enzymes sont aussi utilisés comme des agents de réticulation pour la formation des hydrogels chimiques.

L'une des caractéristiques majeures des enzymes est le degré élevé de spécificité pour leur substrat qui limite les réactions secondaires. Il est possible de contrôler et de prédire la cinétique de formation de l'hydrogel et d'accroître la densité de réticulation du réseau en modifiant la concentration enzymatique.

Davis et al. 2010 ont utilisé ce concept pour synthétiser un hydrogel de polymère protéique en utilisant l'enzyme de transglutaminase (TG) comme agent de réticulation. Le schéma de la réaction est illustré sur la figure I.7 [5].

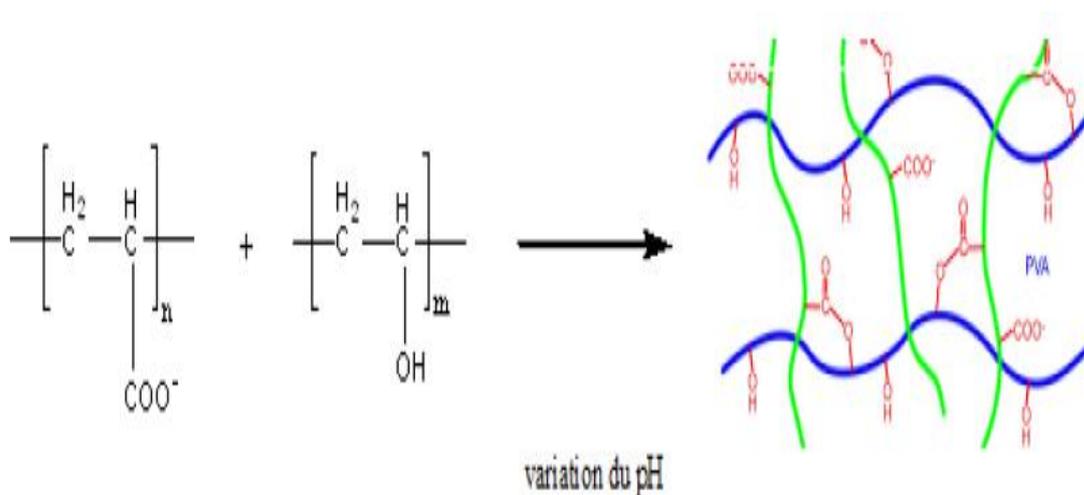


**Figure I.7:** Synthèse d'hydrogel de polymère protéique réticulé par voie enzymatique [5].

### I.3.1.3. Réticulation chimique par réaction des groupements fonctionnels:

#### a- Réticulation chimique par réaction de polycondensation:

Lu et Coll. 2009 ont montré que la réticulation chimique peut aussi avoir lieu par poly condensation en faisant varier le pH ou la force ionique. Ainsi, en faisant réagir le poly (alcool vinylique) avec le poly (acide acrylique), et par variation du pH ils ont réussi à préparer un réseau tridimensionnel (figure I.8) [6].



**Figure I.8:** Méthode de synthèse d'hydrogels par réaction de polycondensation [6]

#### b- Réticulation chimique par les aldéhydes:

La synthèse d'hydrogels par réticulation chimique est fréquemment réalisée en faisant réagir un aldéhyde sur les fonctions amine pour former une base de Schiff [5].

### I.3.2. Synthèse des hydrogels par réticulation physique:

Les hydrogels physiques résultent de l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires en solution, formant des zones de jonctions réversibles. Généralement, il s'agit d'hydrogels dans lesquels les chaînes macromoléculaires sont réticulées entre elles par l'intermédiaire d'interactions ionique, de liaisons hydrogène. Les hydrogels physiques peuvent se former par interaction ionique d'acide méthacrylique entre elles; à bas pH il se forme un complexe inter polymère due aux liaisons hydrogène et à pH élevé, le groupement carboxyle.

Les hydrogels physiques résultent également par d'interactions hydrophobiques, par exemple pour former des hydrogels à partir de polysaccharides, on peut avoir recours à

une modification chimique, en greffant sur la chaîne polysaccharides des groupements hydrophobes [2].

#### **I.4. Propriétés des hydrogels:**

Les hydrogels utilisés comme biomatériaux dans les biotechnologies nécessitent certaines propriétés physico-chimiques que l'on doit caractériser et contrôler, ainsi que deux caractéristiques importantes sont la biocompatibilité et les propriétés mécaniques. La perméabilité dans les hydrogels est également un paramètre nécessaire à étudier aux vues des applications potentielles d'encapsulation. Par ailleurs, ce matériau ne peut être utilisé comme support pour les applications biomédicales que s'il est biocompatible, non toxique in situ, et pour certaines applications doit être biodégradable.

##### **I.4.1. Capacité d'adsorption / incorporation de fluide:**

Les hydrogels sont généralement caractérisés par leurs propriétés de gonflement dans l'eau ou dans d'autres solvants. Grâce à leurs propriétés de gonflement, ces réseaux peuvent donner lieu à de nombreuses applications dans divers domaines [7].

##### **I.4.2. La dégradabilité:**

Le contrôle de la dégradation d'un biomatériau est souvent un facteur clé dans les applications biomédicales. En se dégradant, le matériau laisse de l'espace pour la croissance d'un nouveau tissu, ou laisse diffuser les molécules bioactives. La dégradation du gel peut être contrôlée par des méthodes physiques et/ou chimiques: il est possible de jouer sur la masse molaire des polymères ou leur composition pour contrôler la cinétique de dégradation in vivo. Par exemple, en irradiant un alginate de haute masse molaire, on peut couper sélectivement certains types de liaisons, et ainsi former un gel qui se dégrade plus rapidement. L'utilisation d'enzymes est un exemple de méthode biologique permettant la dégradation des hydrogels [8].

##### **I.4.3. La biocompatibilité:**

La biocompatibilité est la troisième propriété caractéristique importante requise par l'hydrogel pour application médicale. La biocompatibilité nécessite non seulement la compatibilité de l'hydrogel avec le système immunitaire mais aussi avec ses produits de dégradation, qui ne doivent évidemment pas être toxiques. Idéalement, ils devraient être métabolisés en produits inoffensifs ou être excrétés par filtration rénale. Généralement, les hydrogels possèdent une bonne biatibilité car leur surface hydrophile présente une faible

énergie interfaciale lorsqu'elle est en contact avec des fluides corporels, ce qui entraîne une faible tendance à ce que les protéines et les cellules adhèrent à ces surfaces. En outre, la nature douce et caoutchouteuse des hydrogels minimise l'irritation des tissus environnants [9].

#### **I.4.4. La porosité:**

La porosité des hydrogels, comme le paramètre de maille ou encore la perméabilité, est une propriété structurale qui estime la masse entre nœuds d'un hydrogel. La dimension des pores peut être affectée par plusieurs facteurs tels que: le degré de réticulation du gel, la structure chimique du polymère et l'environnement extérieur (pH, température et force ionique) . La connaissance de la porosité du gel, la taille des pores, la distribution des tailles, la forme des pores, sont des caractéristiques à prendre en compte car elles influent sur leur utilisation . C'est le cas du relargage de molécules actives qui sera différent selon que la molécule active a une dimension inférieure ou supérieure à celle des pores. C'est aussi le cas des scaffolds pour l'ingénierie tissulaire où la présence de pores ouverts et interconnectés facilite la croissance cellulaire.

#### **I.4.5. Hydrogels « intelligents:**

Certains hydrogels peuvent réagir à des stimuli extérieurs et subir des modifications relativement importantes de leur structure et de leurs propriétés telles que le gonflement, la perméabilité ou encore la résistance mécanique. Ces hydrogels sont appelés hydrogels "intelligents" , deux exemples de types d'hydrogels "intelligents" sont présentés ici:

- Les hydrogels sensibles au pH: ils sont constitués d'un squelette polymérique comprenant des groupes pendants ioniques qui peuvent accepter/donner des protons en réponse à un changement du pH.
- Les hydrogels sensibles à la température: ils sont des systèmes répondant à une diminution ou à une augmentation de la température [8].

### **I.5. Application des hydrogels:**

L'objectif de cette partie n'est pas de détailler de manière exhaustive toutes les applications des hydrogels, mais plutôt de donner un aperçu des principales utilisations possibles de ces matériaux en lien avec leurs caractéristiques physico-chimiques, illustrées par quelques exemples dans le domaine biomédical et la cosmétique.

### **I.5.1. Libération contrôlée de substances bioactives ou médicaments:**

Une des applications importantes des hydrogels est leur utilisation dans l'industrie pharmaceutique pour la libération contrôlée de molécules bioactives. Parmi les biomatériaux disponibles, les hydrogels possèdent un ensemble de caractéristiques qui les rend très adaptés à cette application car la diffusion des molécules actives peut être contrôlée.

La biocompatibilité est bien évidemment un facteur essentiel pour l'utilisation du matériau dans le corps humain. Dans la plupart des applications médicales, les hydrogels biodégradables sont favorisés puisqu'ils se dégradent assez rapidement dans des conditions relativement douces, et évitent ainsi une intervention chirurgicale supplémentaire de retrait d'un implant d'hydrogel non dégradable. La prédiction du temps de dégradation des hydrogels est cruciale pour garantir le succès du relargage du médicament et maximiser les effets thérapeutiques. Les systèmes de distribution contrôlée de médicaments à base d'hydrogels peuvent être utilisés pour une application orale, oculaire, sous-cutanée ou épidermique.

Les propriétés d'adhésion spécifique des hydrogels permettent d'augmenter la concentration locale en médicament et augmentent son absorption dans le corps. Plusieurs types d'hydrogels bio adhésifs ont été développés depuis les années 80 et certains sont sur le marché.

Les capacités de "sondes" des hydrogels "intelligents" sont très attractives pour les applications biomédicales de relargage contrôlé de médicaments. De plus, la substance active est protégée par l'hydrogel d'un environnement éventuellement hostile avant sa libération. C'est le cas avec les hydrogels sensibles au pH: le pH acide de l'estomac ( $\text{pH} < 3$ ) est différent du pH neutre de la bouche. Cette différence induit un changement de comportement de l'hydrogel polycationique [10].

En résumé, les hydrogels jouent un rôle majeur dans les applications de relargage contrôlé de substances médicamenteuses. En jouant sur leurs caractéristiques physicochimiques, il est possible d'ajuster la diffusion des substances actives. De plus, l'utilisation des hydrogels "intelligents" permet de créer des systèmes de libération autorégulés.

### **I.5.2. Immobilisation cellulaire:**

L'immobilisation cellulaire consiste à faire croître des cellules immobilisées dans une matrice d'hydrogel, il est donc nécessaire que cet hydrogel soit biocompatible et assure la viabilité des cellules. Il existe différentes méthodes pour immobiliser des cellules dans un hydrogel: l'adsorption, la capture ou la micro encapsulation.

- L'adhésion est généralement utilisée pour stabiliser les cultures cellulaires et effectuer des analyses, ou pour fournir une matrice structurale qui dirige la croissance et/ou la différenciation des cellules utilisés pour l'adhésion et qui doivent posséder de bonnes propriétés bioadhésives. L'affinité des cellules peut être affectée par la structure moléculaire des monomères de l'hydrogel, et ses propriétés de surface.
- L'immobilisation cellulaire par capture diffère de l'adhésion dans le type de maintien de cellules dans l'hydrogel: ici, contrairement à l'adhésion, les cellules sont prises au piège dans la matrice par des contraintes physiques. Le réseau poreux tridimensionnel des hydrogels permet de maintenir les cellules en place tout en permettant le transport des nutriments.
- La microencapsulation consiste à enfermer des cellules ou des amas cellulaires par une membrane poreuse et semi-perméable. Ces systèmes d'encapsulation permettent par exemple la transplantation de cellules spécifiques dans le patient.

### **I.5.3. Ingénierie tissulaire:**

Afin de traiter des patients ayant besoin de nouveaux tissus ou organes, une nouvelle stratégie de conception de tissus ou organes artificiels a été développée. Elle consiste à combiner les cellules du patient avec une matrice polymérique à trois dimensions qui agit comme la matrice extra-cellulaire naturelle. Cette matrice permet de délivrer les cellules à l'endroit désiré dans le corps et fournit un nouvel espace pour la croissance du tissu. Elle permet également de contrôler la structure et la fonction de ce dernier.

Ainsi, l'ingénierie tissulaire est apparue comme une technologie prometteuse dans la fabrication de substituts de tissu vivant ayant des propriétés similaires aux tissus naturels. Le polymère utilisé pour la matrice artificielle est un élément déterminant, puisqu'il doit être capable de mimer tous les rôles des matrices extracellulaires naturelles.

Les hydrogels sont de plus en plus utilisés comme matrices pour l'ingénierie tissulaire; car ils possèdent une structure ressemblant aux tissus naturels. Leur grande teneur en eau et leur porosité permettent le transport des nutriments nécessaires aux

cellules et la diffusion de leurs déchets et reproduisent ainsi un environnement aqueux semblable à celui des cellules dans le corps humain. La biocompatibilité permet au gel d'exister dans le corps humain sans être nuisible aux cellules adjacentes. Les hydrogels naturels sont souvent biocompatibles, à la différence des hydrogels synthétiques qui engendrent souvent une réaction négative du corps..

#### **I.5.4. Cosmétique:**

Les hydrogels sont également très utilisés dans le secteur de la cosmétique. Ils permettent de piéger des ingrédients actifs cosmétiques et de les libérer de manière contrôlée. De plus, les actifs piégés dans l'hydrogel sont protégés de l'environnement extérieur qui pouvant éventuellement les dégrader.

Les propriétés mécaniques des hydrogels confèrent aux formulations une stabilité et une résistance utiles pour le stockage pendant plusieurs mois, voire plusieurs années, dans un flacon soumis éventuellement à des contraintes et des chocs. De plus, il est possible de jouer sur la rhéologie des hydrogels et de leur donner des formes et des textures variées et adaptées à l'usage que l'on souhaite en faire.

Les principes actifs cosmétiques sont la plupart du temps des molécules instables dans l'air, sensibles à l'oxygène, aux rayons lumineux, à la chaleur et aux ions métalliques. Ainsi, des efforts considérables ont été faits dans la recherche de moyen d'encapsulation et de protection de ces molécules actives. Durant la conservation du cosmétique dans le flacon, le pH est maintenu en dessous du pKa de l'hydrogel. Les principes actifs sont donc piégés dans le réseau. Par contre, lorsque la formulation cosmétique est appliquée sur la peau dont le pH est autour de 6, le gonflement des microparticules d'hydrogel libère les actifs qui s'absorbent dans la peau [8].

### **I.6. L'alcool polyvinylique (PVA):**

#### **I.6.1. Définition:**

Le poly (alcool vinylique) de structure  $-(CH_2-CHOH)_n-$ , et désigné par la suite par PVOH, est un polymère hydrosoluble très courant obtenu au stade industriel par hydrolyse directe du poly (acétate de vinyle) (PVAc). L'alcool vinylique monomère est en effet trop instable pour pouvoir être polymérisé ou copolymérisé. Il est à mentionner que des PVOH, notamment ceux de tacticité élevée, peuvent être préparés au stade laboratoire par hydrolyse des poly (éthers de vinyle) correspondants [11]

### I.6.2. Propriétés et applications:

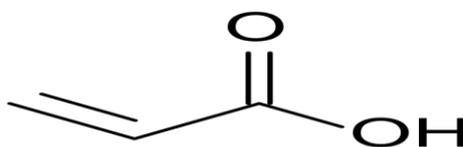
Les propriétés du PVA varient en fonction de la méthode de préparation du polyvinyle acétate (PVAC) par polymérisation en masse, en solution ou bien en émulsion/suspension. Le type de monomère utilisé influe aussi sur les propriétés du PVA. Le mélange divinyle, éthers et esters du vinyle ont été utilisés dans la synthèse du PVA.

L'application du polymère est en rapport avec sa structure. Le PVA est un polymère de poly hydroxyle (avec une structure 1,3 glycol) capable de faire des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires. Son caractère hydrophile fait du polyvinyle alcool, une bonne barrière aux huiles, aux graisses et aux solvants organiques. Ils possèdent également d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes. Le polyvinyle alcool est caractérisé principalement par sa masse molaire et par son degré d'hydrolyse qui influent sur ses propriétés. Grâce à ses propriétés diverses, le polyvinyle alcool trouve de larges applications dans l'emballage, dans le domaine biomédical, en tant que membrane, comme des films et dans la séparation de polyuréthane. Cependant, à cause de son hydrophobicité élevée, le PVA nécessite une modification pour améliorer ses performances et étendre ainsi son application dans le domaine des composites [12].

### I.7. Monomère acrylique:

Une variété de monomères, principalement des acryliques, est employée pour préparer des hydrogels. L'acide acrylique (AA) et ses sels de sodium ou de potassium sont le plus souvent utilisés dans la production industrielle d'hydrogels.

L'acide acrylique est un liquide incolore à odeur de vinaigre, a toutefois la capacité de se transformer en son dimère (DAA). À cet égard, le niveau de DAA doit être minimisé pour éviter les déficiences du produit final, par exemple, la réduction du rendement, la perte de la fraction soluble, les monomères résiduels, etc [13].



**Figure I.9:** Structure de l'acide acrylique [14]

***Chapitre II:***  
***Adsorption des colorants***

## Chapitre II: Adsorption des colorants

### II.1. Généralités sur les colorants:

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau II.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition.

Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps. Il est souvent un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille.

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries: textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages environnementaux à cause de leur grande toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de leur élimination réside dans le fait que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués [15].

**Tableau II.1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [15].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro ( -NO <sub>2</sub> ou =NO-OH )	Alkoxy (-OR)
Sulphure ( >C=S)	Groupes donneurs d'électrons

## II.2. Utilisation et application des colorants:

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- ✓ Textiles: 60%.
- ✓ Papier: 10%.
- ✓ Matières plastiques et élastomères: 10%
- ✓ Cuirs et fourrures: 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie [16].

## II.3. Classification des colorants:

Généralement, il existe deux modes de classification des colorants: une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir....) [17].

### II.3.1. Classification chimique:

Le classement des colorants selon la structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore comme suit:

### II.3.1.1. Les colorants azoïques:

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzoïques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus 50% de la production mondiale de matières colorantes [18].

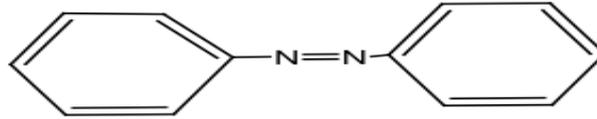


Figure II.1: Structure de colorants azoïques [18]

### II.3.1.2. Les colorants triphénylméthanés:

Le triphénylméthane (figure II.2) est un dérivé du méthane. Il est composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans de nombreux colorants [17].

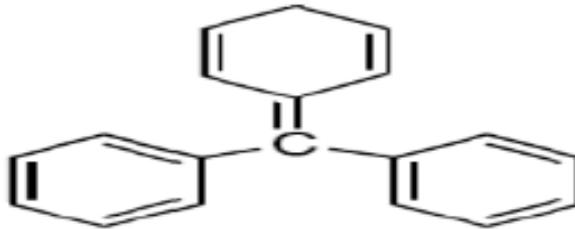


Figure II.2: Structure des colorants triphénylméthanés [17]

### II.3.1.3. Les colorants anthraquinoniques:

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [18].

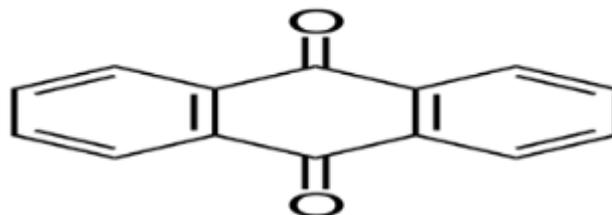


Figure II.3: Structure de colorants anthraquinoniques [18]

#### II.3.1.4. Les colorants xanthènes:

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [19].

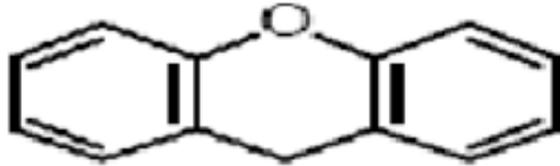


Figure II.4: Structure de colorant xanthènes [19]

#### II.3.1.5. Les colorants indigoïdes:

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [20].

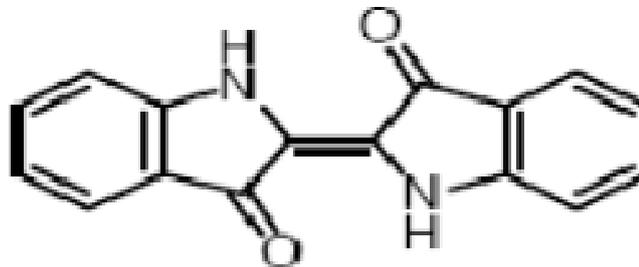
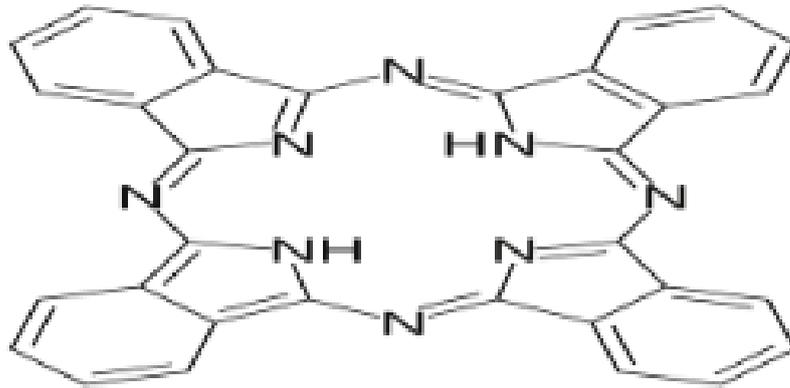


Figure II.5: Structure de colorant indigo [20]

#### II.3.1.6. Les phtalocyanines:

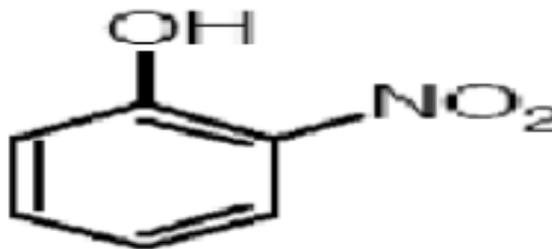
Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.....) [18].



**Figure II.6:** Structure de phthalocyanines [18]

### II.3.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés:

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [21].



**Figure II.7:** Structure de colorant nitré [21]

### II.3.2. Classification tinctoriale:

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles [17].

### II.3.2.1. Colorants acides ou anioniques:

Ce sont des colorants solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [15].

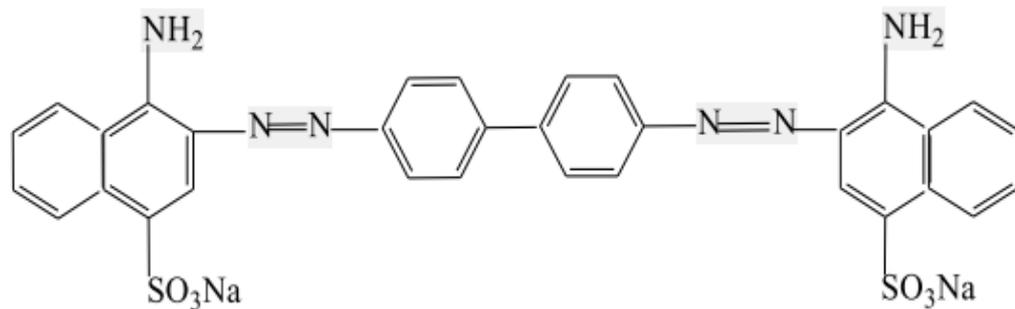


Figure II.8: Squelette de Rouge Congo[15]

### II.3.2.2. Colorants basiques ou cationiques:

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du cationiques, mais présentent des structures différentes [15].

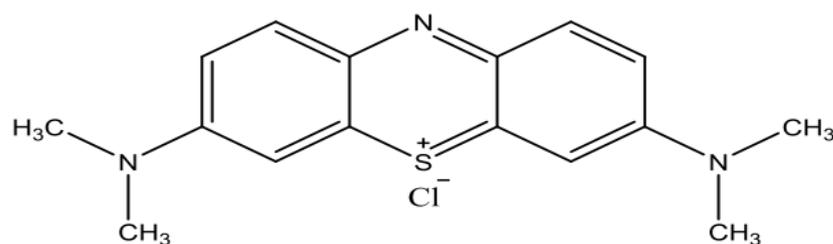


Figure II.9: Squelette de Bleu de Méthylène [15].

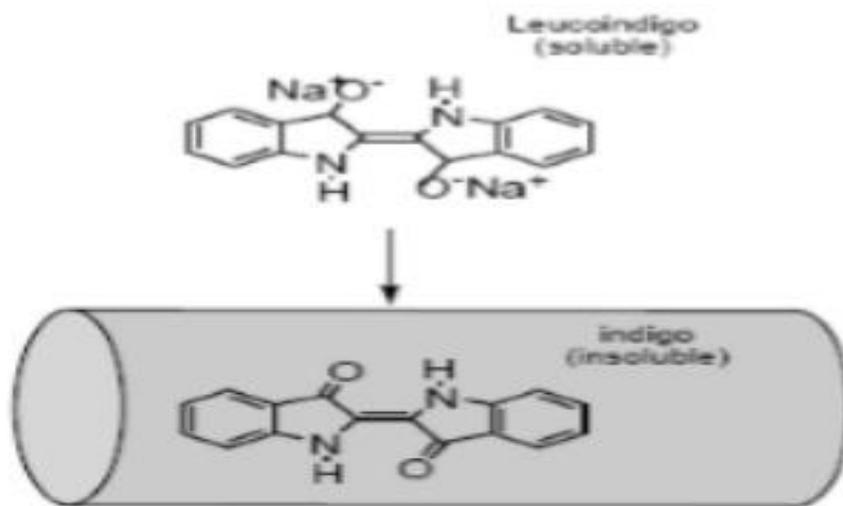
### II.3.2.3. Colorants réactifs:

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Leur appellation provient de leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de types triaziniques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Ils entrent de

plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [16].

#### II.3.2.4. Les colorants de cuve:

Ils sont insolubles dans l'eau et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par le réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Ils sont réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [22].



**Figure II.10:** Structure chimique des colorants de cuve [22].

#### II.3.2.5. Les colorants directs:

Ce sont des colorants à caractères anioniques ( $R-SO_3Na$ ); ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [23].

#### II.3.2.6. Les colorants dispersés:

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

### II.3.2.7. Les colorants à mordants:

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [19].

### II.3.2.8. Les colorants développés ou azoïques insolubles:

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [21].

## II.4. Impacts environnementaux:

Plusieurs colorants sont visibles dans l'eau même à des très faibles concentrations. Cependant, une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [16].

## II.5. Traitement des effluents colorés:

Les rejets organiques obtenus au cours des différentes étapes de teinture sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Les différentes méthodes de traitement peuvent être classées en méthodes physiques, chimiques et biologiques (tableau II.2) [24].

**Tableau II.2:** Méthodes de traitement des colorants [22]

<b>Chimique</b>	<b>Physique</b>	<b>Biologique</b>
-Oxydation	-Précipitation	- Traitement aérobie
-Réduction	-Adsorption	- Traitement anaérobie
-Méthode complexométrique	- Osmose inverse, - Filtration	
-Résine échangeuse d'ions	-Incinération	

## II.6. Présentation des colorants étudiés:

Le choix des colorants étudiés Rouge congo et Bleu de Méthylène répond aux critères suivants: leur solubilité élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible, leur structure différente; le BM cationique et le RC diazoïque neutre [21].

### II.6.1. Le bleu de méthylène:

Le BM est un composé organique appartenant à la famille des Xanthines. L'annexe I représente les principales propriétés physico-chimiques du colorant.

#### II.6.1.1. Utilisation de BM:

Le bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé.

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Accélère la réduction des méthémoglobines.
- Antiseptique, un antirhumatismal.
- Coloration du coton, bois, soie et papier.
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [18].

#### II.6.1.2. Toxicité du bleu de méthylène:

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg.

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aigue à ce produit causera:

- Par contact direct: une irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation: respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par l'ingestion: irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [25].

### **II.6.2. Le rouge Congo:**

Le RC est un colorant appartenant à la famille des colorants directs. L'annexe II représente les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant.

#### **II.6.2.1. Utilisation de RC:**

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides... En mycologie, c'est un colorant universel convenant spécialement pour les parois.

#### **II.6.2.2. Toxicité de rouge Congo:**

En cas d'ingestion, les métabolites s'accumulent dans l'organisme et peuvent avoir des effets mutagènes et cancérogènes. La prise en charge immédiate du problème est prioritaire, mais doit prendre en compte le risque systémique qui conditionne le pronostic:

- Traitement évacuateur par aspiration naos-gastrique.
- Traitement spécifique avec le N-acétylcystéine qui neutralise les métabolites réactifs.

La dose létale orale LD50 du Rouge Congo, pour les rats est de 15200 mg.kg<sup>-1</sup> de poids corporel, est de 4000 mg.kg<sup>-1</sup> pour l'ensemble des lapins et pour l'être humain est de 143 mg.kg<sup>-1</sup> de poids corporel [26].

## **II.7. L'adsorption:**

### **II.7.1. Définition de l'adsorption:**

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Elle a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides

ou solides). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Il y aura donc adsorption si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante [27].

Il existe deux types d'adsorption définissant la nature des forces qui fixent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant (solide). Selon les énergies de liaisons mises en jeu et la nature des interactions adsorbat-adsorbant deux types d'adsorption peuvent être distingués:

- **Adsorption physique:** aussi appelée physisorption, l'adsorption résultant de l'influence des forces de van der Waals est essentiellement de nature physique. Comme les forces ne sont pas fortes, l'adsorption peut être facilement inversée.
- **Adsorption chimique:** est également appelée la chimisorption lorsque des forces supplémentaires covalentes lient les molécules adsorbées à la surface solide. La chimisorption est limitée à une seule couche de molécules à la surface, bien qu'elle puisse être suivie de couches supplémentaires de molécules physiquement adsorbées [28].

### II.7.2. Formule d'adsorption:

L'étude de l'influence des différents paramètres sur le phénomène d'adsorption, se réalisée en régime statique. L'évolution de la concentration des filtrats à différents temps de contact, se suit par analyse spectrophotométrique dans le domaine du visible à l'aide de spectrophotomètre UV/visible. Le calcul de la capacité d'adsorption de l'adsorbant s'effectue par les équations (II.1) et (II.2) [29]:

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \left( \frac{mg}{g} \right) \quad (II.1)$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (II.2)$$

Avec:

$c_0$  : La concentration initiale,

$c_e$  : La concentration à l'équilibre,

$m$ : La masse du support,

$V$ : Le volume de soluté.

### II.7.3. Les isothermes d'adsorption:

D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution. De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante [30].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique, selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique, comme suit: l'équation de Langmuir, Freundlich et BET. Par la suite d'autres équations ont été développées.

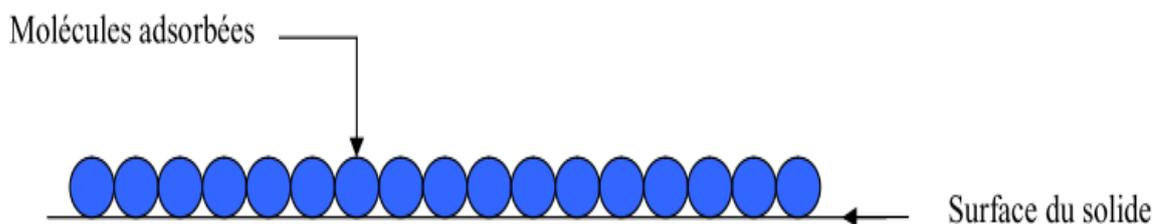
#### II.7.3.1. Isotherme de Langmuir:

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918. C'est un modèle simple et largement utilisé.

L'équation de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes:

- On admet que une seule couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.
- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche des molécules adsorbées (figure.II.11).



**Figure II.11:** Modèle d'une monocouche [31]

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante:

$$\frac{x}{m} \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{b \left( \frac{x}{m} \right) o \times Ce}{1 + bCe} \quad (\text{II.3})$$

Avec:  $C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l),  
 $(x/m)$  : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),  
 $(x/m)_0$  : Quantité adsorbée maximale, en (mg/g),  
 $b$  : Paramètre de Langmuir.

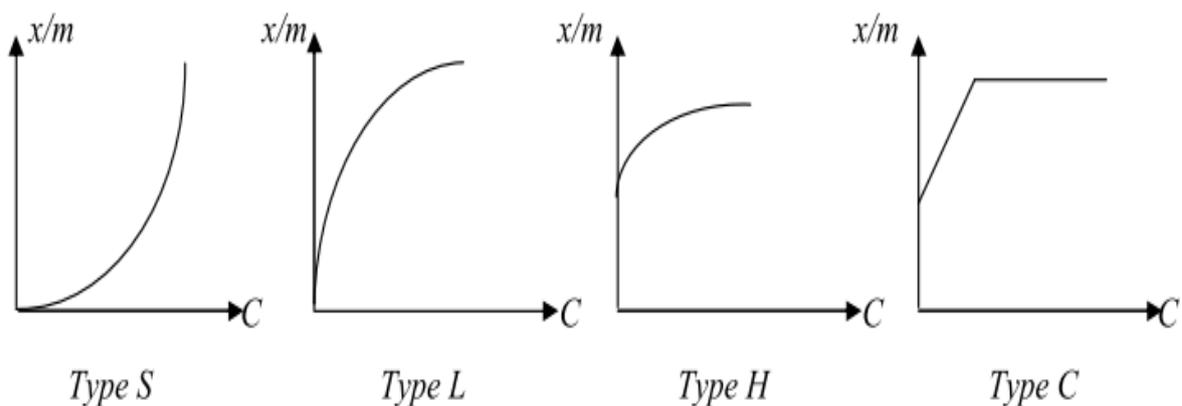
L'équation est linéarisable de la manière suivante:

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{b(x/m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0} \quad (\text{II.4})$$

L'équation obtenue est une droite de pente  $1/(x/m)_0$  et d'ordonnée à l'origine  $1/b(x/m)_0$  ; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation:  $(x/m)_0$  et  $b$ .

Ce modèle peut présenter quatre types d'isothermes reliés aux divers modes de fixation du soluté sur le solide, ces modèles sont:

- ✚ **Type S**: indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- ✚ **Type L**: indique une adsorption à plat de molécule bifonctionnelle.
- ✚ **Type H**: ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- ✚ **Type C**: ligne droite croissante, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant); concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.



**Figure II.12:** Les différents types d'isothermes de Langmuir [31]

### II.7.3.2. Isotherme de Freundlich:

En 1926, FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. Elle repose sur l'équation empirique suivante:

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.5})$$

Où :

$x$ : Nombre de grammes de substances adsorbées;

$m$  : Nombre de grammes de la substance adsorbante;

$(x/m)$  : Quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

$C_e$  : Concentration à l'équilibre en mg/l;

$K_F$  et  $n$  : Paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

Cette équation peut être décrite dans sa forme logarithmique:

$$\text{Ln} \left( \frac{x}{m} \right) = \text{Ln} K_F + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (\text{II.6})$$

En traçant  $\text{Ln} (x/m) = f(\text{Ln} C_e)$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\text{Ln} K_F$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $n$ .

### II.7.3.3. Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER):

L'isotherme de BET, proposée en 1938, repose sur les hypothèses suivantes:

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant;
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant;
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les molécules successives suivantes.

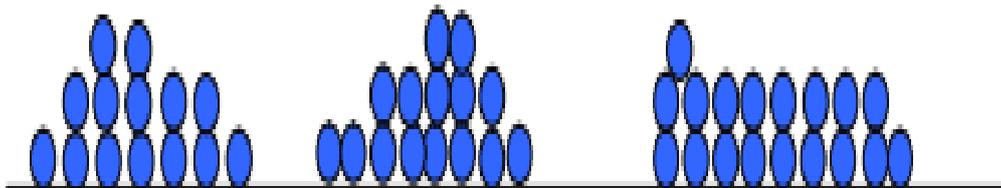


Figure II.13: Modèle des multicouches [31]

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET s'écrit:

$$\frac{C}{(C_s - C)(x/m)} = \frac{1}{A(x/m)_0} + \frac{A-1}{A(x/m)_0} \frac{C}{C_s} \quad (\text{II.7})$$

Où:

$C_s$  : Concentration de saturation en (mg/l).

$(x/m)$  : Quantité adsorbée en (mg/g).

$(x/m)_0$ : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

$A$  : Constante déterminée empiriquement.

#### II.7.3.4. Isotherme de Temkin:

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou aux interactions latérales entre molécules adsorbées [31].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante:

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln } K_0 \cdot C_e \quad (\text{II.8})$$

$\theta$ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\theta = \frac{x/m}{(x/m)_0} \quad (\text{II.9})$$

Où:

$C_e$ : Concentration à l'équilibre en (mg/l);

$K_0$ : Constante d'équilibre;

$\Delta Q$ : Variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole);

$(x/m)$ : Quantité adsorbée en (mg/g);

$(x/m)_0$  : Capacité maximale d'adsorption en (mg/g).

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante:

$$\left[ \frac{x}{m} \right] = \left[ \frac{x}{m} \right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln } K_0 + \left[ \frac{x}{m} \right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln } C_e \quad (\text{II.10})$$

Si on trace  $(x/m) = f(\text{Ln } C_e)$ , on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de  $K_0$  et  $\Delta Q$ .

#### II.7.4. Les paramètres thermodynamique:

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques tels que les variations de l'entropie ( $\Delta S$ ), l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ). Celles-ci nous renseignent respectivement sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et elles permettent de préciser la spontanéité ou non du phénomène.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution  $K_d$  qui est défini par la relation suivante:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{II.11})$$

En remplaçant  $q_e$  par son expression donnée dans l'équation (II.1), on obtiendra:

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{II.12})$$

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est définie par l'équation suivante:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.13})$$

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution  $K_d$ :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K_d \quad (\text{II.14})$$

A l'équilibre  $\Delta G = 0$ , par conséquent:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \quad (\text{II.15})$$

D'autre part:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{II.16})$$

Alors:

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{II.17})$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff. La droite obtenue en portant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  nous permet de déterminer la valeur de  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et celle de  $\Delta G^\circ$ , qui sont respectivement les variations standard de l'entropie, l'enthalpie et de l'énergie libre [32].

***Chapitre III:***  
***Partie expérimentale***

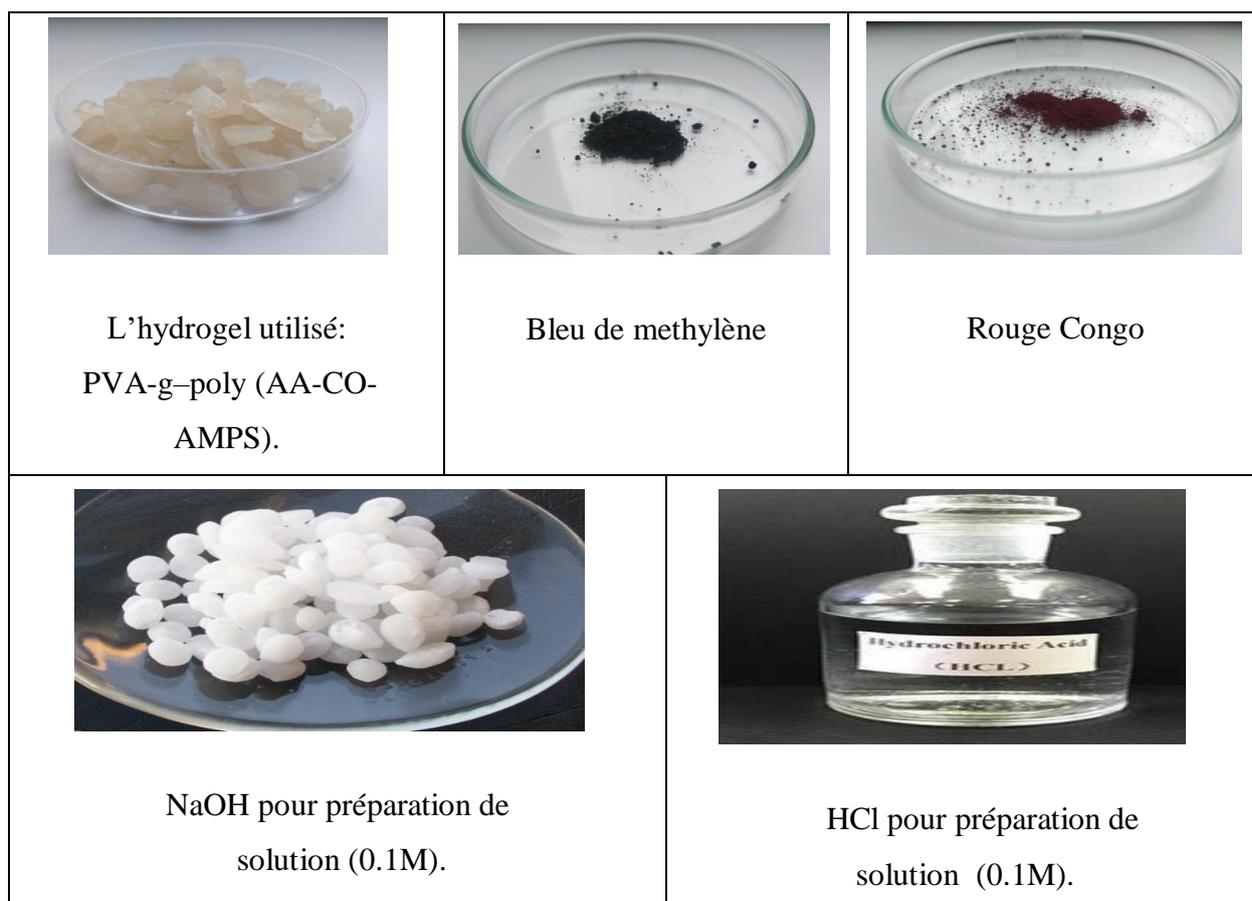
### III.1. Introduction:

Ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire traitement et mise en forme des polymères, Université M'Hamed Bougara Boumerdes-UMBB, L'objectif principal de ce travail est l'étude d'adsorption des colorants organiques (Bleu de Méthylène et le Rouge Congo) sur des hydrogels à base de polyvinyle alcool copolymérisé avec des monomères acryliques PVA-g-poly (AA-CO-AMPS). Ces hydrogels ont été déjà synthétisés et caractérisés. Nous avons d'abord déterminé le point zéro charge (pzc) d'adsorption, puis étudié l'effet de pH et de température, rapport des composants d'hydrogel, la masse d'adsorbant et la concentration de colorant sur la capacité d'adsorption. Enfin nous avons étudié les isothermes d'adsorption et les paramètres thermodynamiques.

### III.2. Matériels et méthodes:

#### III.2.1. Matériels et produits utilisés:

**III.2.1.1. Produits:** les produits utilisés sont représentés dans la figure III.1:



**Figure III.1:** Les produits utilisés

**III.2.1.2. Matériels:**

- ✚ Fioles jaugées.
- ✚ Entonnoirs.
- ✚ Les erlenmeyers.
- ✚ Béchers.
- ✚ Pipettes.
- ✚ Tubes à essai.
- ✚ Eprouvettes.
- ✚ Flacons.
- ✚ Cuve pour le spectrophotometer.
- ✚ Chronomètre.

**III.2.1.3. Appareillages:**

pH-mètre



Agitateur magnétique



**Figure III.2:** Photos des appareils utilisés.

### III.2.2. Méthodes d'analyse:

#### III.2.2.1. pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ):

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions  $OH^-$  et  $H^+$  dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants [33].

#### Le protocole expérimental:

Pour la détermination de  $pH_{pzc}$ , on débutera la préparation des solutions  $pH$  initiaux allant de (2 à 12), par l'addition de NaOH (0.1M) ou HCl (0.1M).

Une fois les solutions  $pH$  sont bien préparées, ces dernières ont été versées dans des flacons de 100 ml et 50mg d'échantillon à caractériser (hydrogel) a été ajouté à chaque flacon. Les solutions contenant l'hydrogel sont mises en agitation pendant 24h à une vitesse de 100 rpm sous une température ambiante (25 °C), puis le  $pH_f$  des solutions à été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La figure ci-dessous nous montre les hydrogels après 24h.



**Figure III.3:** Hydrogel à  $pH_f$

Ensuite, on trace les courbes:

$$\Delta pH = pH_i - pH_f = f(pH_i) \quad (III.1)$$

### III.2.2.2. La spectrophotométrie UV-Visible:

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm, pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [34].

Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe représentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximums (s) d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique. Le spectre est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou Visible [35].

L'absorption de la lumière est décrite par la loi de Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{III.2})$$

Avec:

$A$  : Absorbance

$l$  : Longueur du trajet d'absorption (cm) ;

$C$  : Concentration molaire (mol/L);

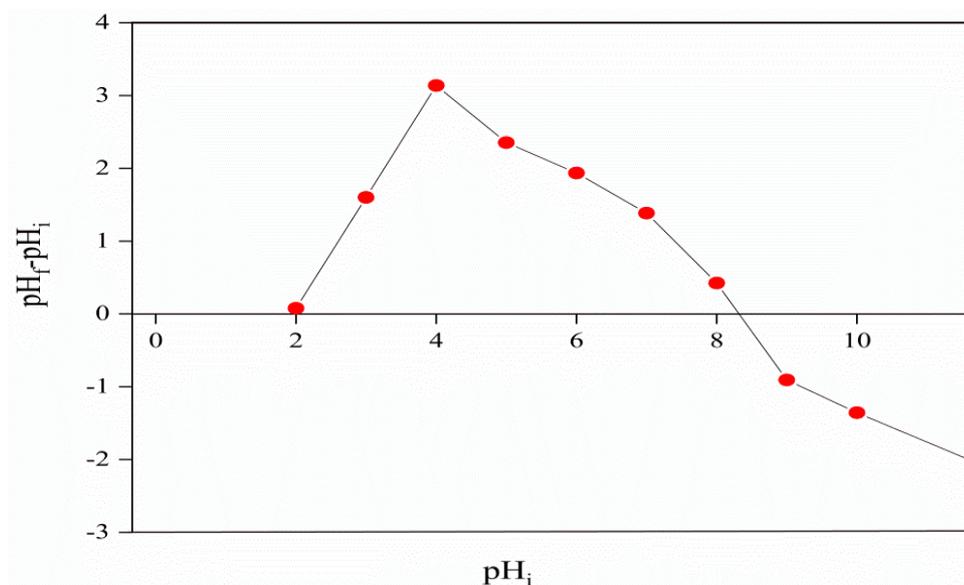
$\varepsilon$ : Coefficient d'extinction molaire : (mol/L.cm<sup>-1</sup>)

## III.3. Résultats et discussion:

### III.3.1. Détermination de point zéro charge d'hydrogels:

Les résultats de  $\text{pH}_{(\text{pzc})}$  obtenus sont représentés dans la Figure (III.4)

Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  d'hydrogel de PVA-g-poly (AA-CO-AMPS) a été trouvé à 8.3. A tout pH en dessous de ce point, la surface de l'adsorbant devient chargée positivement, ce qui augmente la sorption des anions colorants chargés négativement via les forces d'attraction électrostatiques. Au-dessus de ce point, la surface de l'adsorbant devient chargée négativement, ce qui augmente la sorption des cations colorants chargés positivement.



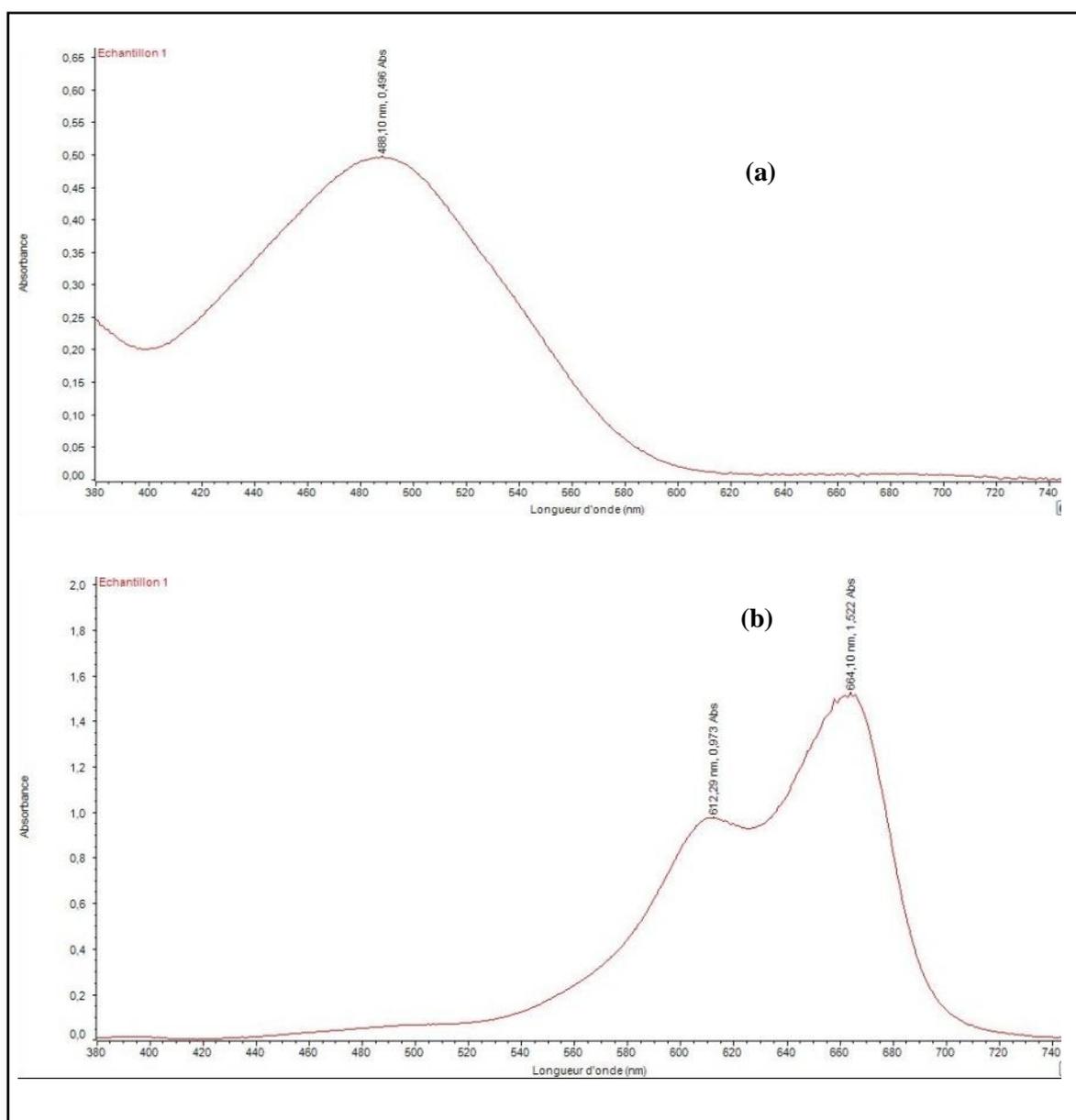
**Figure III.4:** pH de point de charge nulle d'hydrogel

### III.3.2. Détermination de la longueur d'onde $\lambda_{\max}$ des colorants étudiés:

Afin d'obtenir une courbe d'étalonnage, il faut d'abord déterminer la longueur d'onde ou l'absorbance maximale ( $\lambda_{\max}$ ).

La longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  a été déterminée par balayage des longueurs d'onde entre 375-800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, en utilisant une solution fille de 10 ppm de chaque colorant, préparée par dilution de solution mère 50 ppm.

Les spectres obtenus (figure III.5) indiquent une longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max} = 665\text{nm}$  pour le bleu de méthylène et  $\lambda_{\max} = 488\text{nm}$  pour le rouge Congo.



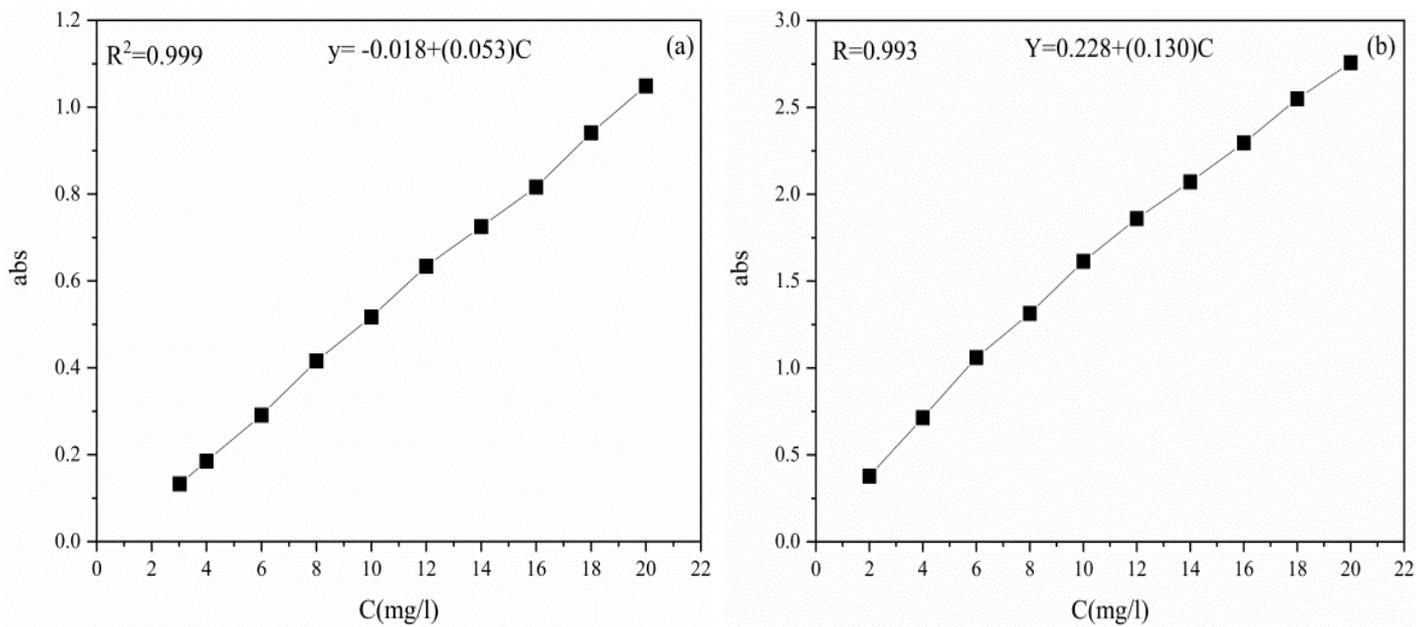
**Figure III.5:** Les spectres de longueurs d'onde  $\lambda_{\max}$  des colorants:

Rouge Congo (a) Bleu de Méthylène (b)

### III.3.3. Courbes d'étalonnage des colorants:

Après obtention de la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  de chaque colorant, on procède à la préparation des solutions diluées à différentes concentrations successives (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20) en ppm. Ensuite on mesure l'absorbance de chaque solution diluée à l'aide d'un spectrophotomètre, enfin on trace la courbe d'étalonnage ( $A = f(C_0)$ )

correspondante de chaque colorant BM et RC. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.6.



**Figure III.6:** Courbe d'étalonnage des colorants:  
Rouge Congo (a) Bleu de Méthylène (b)

### III.3.4. Etude d'adsorption des colorants en fonction des paramètres pH et température, masse de l'adsorbant, concentration de colorant:

L'adsorption a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres comme, le pH, la concentration initiale du colorant, la masse initiale de l'adsorbant (dose), le temps, la température, et les rapports molaires des composants de l'hydrogel.

#### III.3.4.1. Effet de pH:

Dans des série des erlenmeyers on introduit un échantillon du masse (50mg) d'hydrogel, ensuite on ajoute 50 ml de solution coloré de chaque colorant de même concentration 50 ppm et de pH différent (2, 4, 6, 7, 8, 10, 12). Les erlenmeyers fermés sont mise en agitation pendant 24h à température ambiante 25 °C. La figure III.7 nous montre les hydrogels de chaque colorant après 24h.

Par la suite, l'absorbance de chaque solution est mesurée par spectroscopie UV-Visible. Puis on utilise la courbe d'étalonnage pour trouver  $C_e$ .

La capacité d'adsorption des adsorbants est calculée en utilisant la formule suivante:

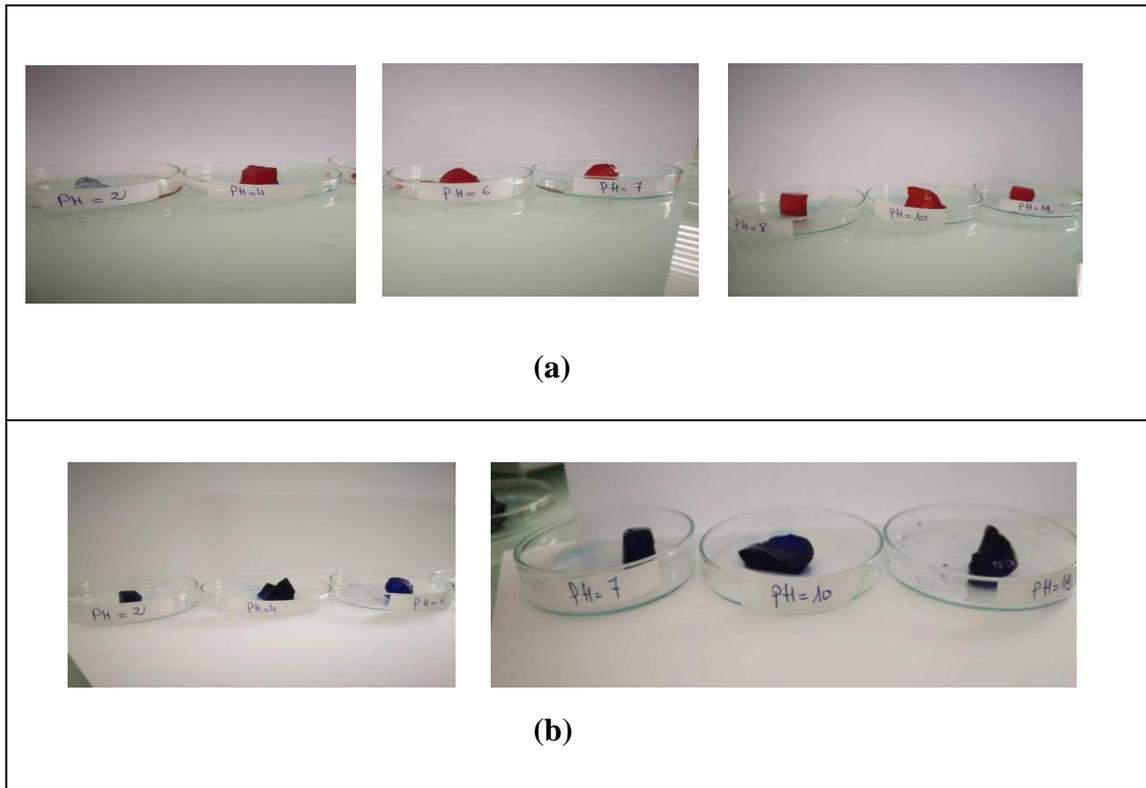
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{III.3})$$

$C_0$ : Concentration initiale;

$C_e$ : Concentration à l'équilibre;

$m$  : La masse du support;

$V$  : Le volume du soluté.



**Figure III.7:** Hydrogels à différents pH:

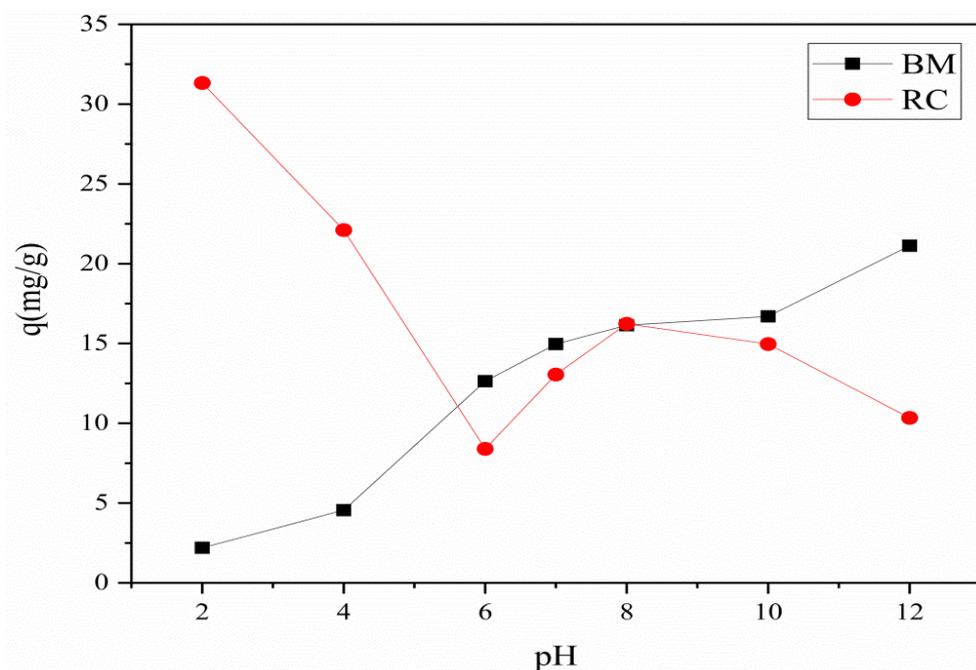
Rouge Congo (a) Bleu de méthylène (b)

La valeur initiale du pH de la solution aqueuse a une influence importante sur le comportement d'adsorption des hydrogels, qui n'a pas seulement affecté la forme ionique des colorants en solution aqueuse, mais aussi le degré de protonation des adsorbants [36].

La figure III.8 montre l'effet de la valeur du pH sur l'adsorption des colorants RC et MB. La courbe d'adsorption de RC indique que la capacité d'adsorption  $q_e$  dans un

environnement fortement acide (pH=4) et fortement alcalin (pH=12) était significativement plus haute que celui en environnement neutre.

Pour MB, les résultats indiquent que l'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) augmente avec le pH. L'adsorption plus faible du MB à un pH acide est probablement due à la présence d'ions  $H^+$  en excès qui entrent en compétition avec les groupes cationiques du colorant pour les sites d'adsorption. A un pH plus élevé, la surface des particules d'hydrogel peut être chargée négativement, ce qui renforce les cations du colorant chargés positivement par des forces d'attraction [37] ; ceci peut être expliqué comme suit : À un pH plus élevé, les groupes carboxyliques COOH présents dans l'hydrogel se dissocient pour former des  $COO^-$  augmentant ainsi le nombre de groupes ionisés fixes. Cela génère des forces de répulsion électrostatiques entre les groupes ionisés adjacents des réseaux de polymères, induisant une expansion des chaînes de polymères dans la structure de l'hydrogel. Dans cette logique, la formation d'un complexe ionique entre les molécules de MB et les réseaux d'hydrogel est assurée, en augmentant l'élimination du colorant de la solution. Ces interactions se produisent plus précisément entre les groupes imines du colorant et les groupes chargés négativement des réseaux polymères.

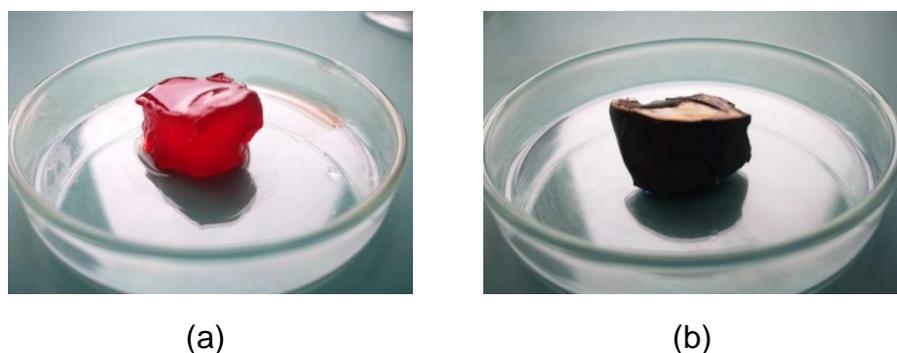


**Figure III.8:** Effet de pH sur l'adsorption des colorants.

### III.3.4.2. Effet de concentration:

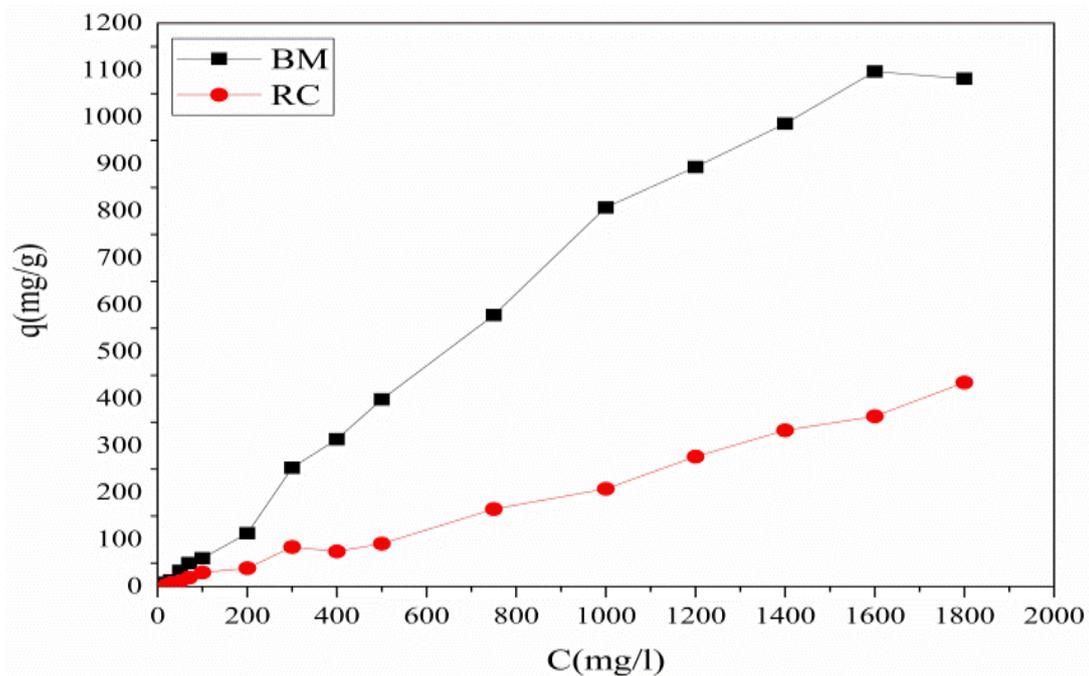
Pour le choix d'une meilleure concentration du colorant, on plonge  $m = 50$  mg d'hydrogel dans les différents erlenmeyers qui contiennent des solutions de 50ml du BM et du RC de concentration initiale varie de  $C_0$  30 mg/L à 1.8g/L. Le pH de ces solutions a été ajusté (pH = 12 pour BM. Et de pH = 8 pour RC). La série des erlenmeyers fermés est donc mise en agitation pour une durée de 24h sous une température du 25°C. Ensuite les échantillons sont prélevés, et séparés par centrifugation (pour éviter les impuretés d'hydrogel). Enfin leur concentration finale est déterminée par spectrophotomètre UV.

La figure III.9 montre l'hydrogel dans la meilleure concentration pour chaque colorant.



**Figure III.9:** Hydrogel à meilleure concentration:  
Rouge Congo (a) Bleu de méthylène (b)

L'effet des concentrations initiales des colorants sur l'adsorption par les hydrogels préparés est représenté dans la figure III.10. On observe que la capacité d'adsorption  $q_e$  des colorants adsorbés augmente lorsque la concentration initiale passe de 30mg/L à 1800mg/L, puis elle devient stable; ces résultats suggèrent que la concentration initiale de colorant est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus d'adsorption. La plus faible quantité de colorant adsorbée à une concentration initiale de colorant plus faible peut être expliquée par une adsorption non saturée due à la présence de sites d'adsorption libres restants. La capacité d'adsorption maximale est obtenue à une concentration de 1600mg/L pour les deux colorants.



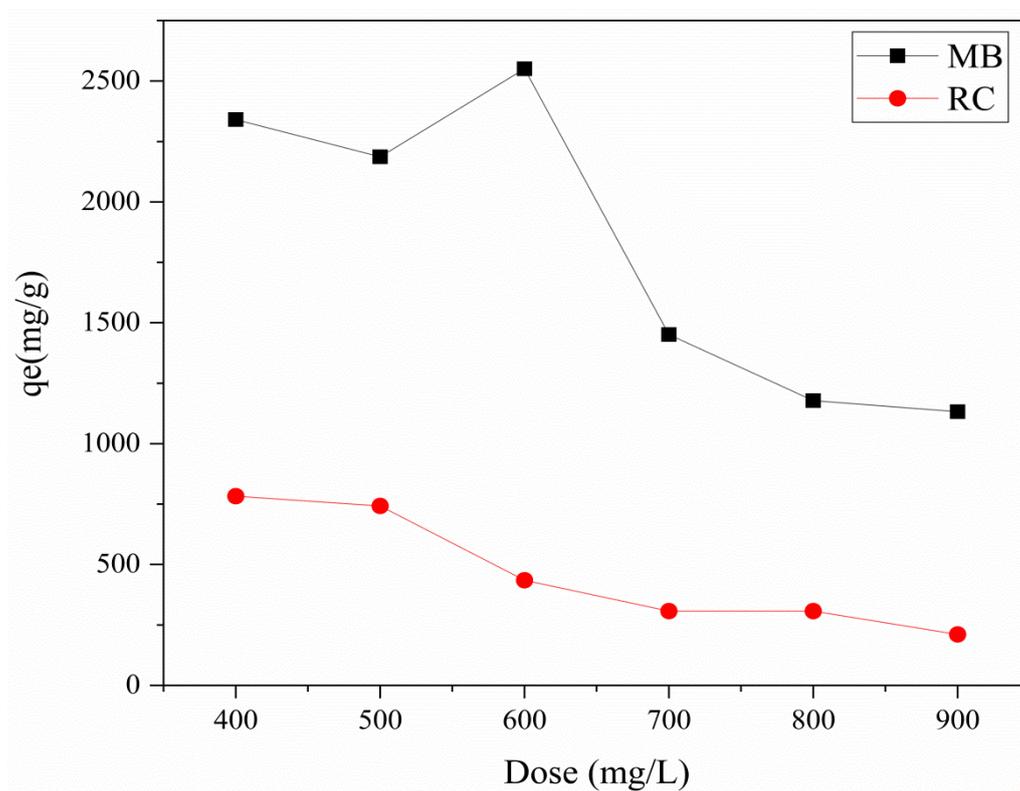
**Figure III.10:** Effet de concentration de colorant sur la capacité d'adsorption

#### III.3.4.3. Effet de la masse de l'adsorbant (hydrogel):

Pour cet effet, on fait varier des différentes doses (masses d'hydrogel)

De 200 mg/L à 1g/L. On introduit les échantillons d'hydrogel dans des erlenmeyers contenant 50ml de solution colorée avec les conditions suivantes: pour BM  $[C]= 1.6 \text{ g/L}$  et  $pH=12$  et pour RC  $[C] =1.4\text{g/L}$  et  $pH=8$ , les erlenmeyers fermés et disposés dans l'incubateur sous une agitation de 24h à température de 25 °C.

L'étude de l'effet de la quantité d'hydrogel utilisée sur la capacité d'adsorption de colorant est représentée dans la figure III.11. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption  $q_e$  augmente rapidement avec l'augmentation de la masse d'hydrogel; cela est dû principalement à l'augmentation de la surface et les sites actifs de l'hydrogel. La capacité d'adsorption atteint des valeurs maximales de 2550.88 mg/g à 600mg/L et 783 mg/g à 400mg/L pour BM et RC respectivement. Lorsque la masse de l'hydrogel dépasse les deux valeurs citées précédemment le phénomène de saturation est apparu, ce qui provoque ensuite la diminution de la capacité d'adsorption  $q_e$  avec l'augmentation continue de la quantité d'hydrogel.

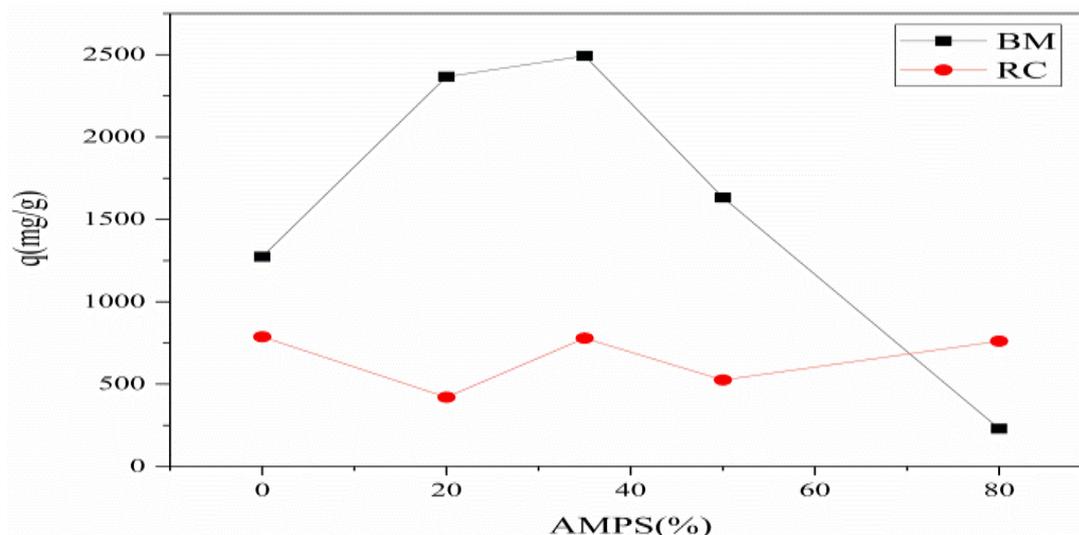


**Figure III.11:** Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des colorants.

#### III.3.4.4. Effet des rapports molaires:

Selon les résultats des paramètres déjà sélectionnés. Nous avons étudié l'effet de composition d'hydrogel, donc les rapports molaires AA/AMPS prises sont comme suites: (20, 35, 50, 80).

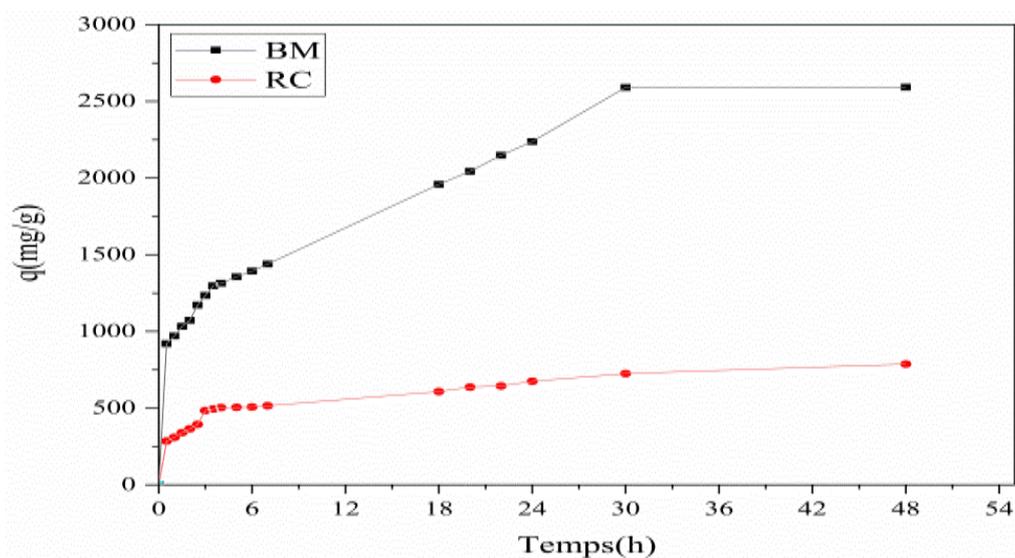
D'après la figure III.12, on observe que l'ajoute d'AMPS a une influence sur la capacité adsorption de deux colorants. Le rapport 35% donne un meilleur résultat qui atteint le 2493.56 mg/g pour le MB et 778.75 mg/g pour le RC.



**Figure III.12:** Effet des rapports molaires de la composition de l'hydrogel sur l'adsorption.

#### III.3.4.5. Effet du temps:

On a étudié l'évolution de la capacité d'adsorption des colorants utilisés en fonction du temps, en fixant les paramètres des conditions convenables pour chaque colorant, ( $pH$ , concentration de colorant, masse de l'adsorbant), pour cela on a fait varier le temps du contact jusqu'à 72h en suivant la même procédure de prélèvement et de mesure par spectroscopie UV-visible à une température ambiante de 25°C. Après avoir fait tous les prélèvements et mesures on obtient les résultats représentés dans la figure suivante:



**Figure III.13:** Effet de temps de contact sur l'adsorption.

Les résultats montrent que l'adsorption augmente avec le temps de contact et une adsorption rapide des colorants a été observée pendant les 24 heures premières. La capacité d'adsorption de MB a augmenté lentement dans la phase initiale et ensuite augmente plus rapidement sur des périodes prolongées, se rapprochant progressivement de l'équilibre d'adsorption; ceci est dû à la disponibilité de sites de liaison actifs sur l'adsorbant. Avec l'occupation progressive des sites de liaison, la sorption devient plus lente dans la phase ultérieure. Un temps de contact de 30 heures est suffisant pour atteindre l'équilibre.

#### III.3.4.6. L'effet de température sur l'adsorption:

L'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption est réalisée en utilisant un bain thermostat, qui nous a permis de varier la température (25°C, 35°C, 45°C, 55°C) pour chaque colorant. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.1. Ces résultats indiquent que la température a une influence sur l'adsorption des deux colorants. Pour le MB la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de température et atteint une valeur maximale de 2641.153 mg/g à 45°C. Pour le RC le maximum d'adsorption est obtenu à la température optimale 25°C avec une valeur de 778.75 mg/g.

**Tableau III.1:** La capacité d'adsorption en fonction de la température

T (°C)	$q_e$ (mg/g)	
	BM	RC
25	2591.81	778.75
35	2632.20	749.00
45	2638.55	494.50
55	2541.15	477.00

#### III.3.4.7. Les isothermes d'adsorption:

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour décrire comment les molécules d'adsorbat se répartissent entre la phase liquide et la phase solide lorsque le processus d'adsorption atteint un état d'équilibre.

Les données expérimentales concernant l'effet des concentrations initiales de MB sur l'adsorption par les hydrogels préparés (Figure III.10) ont été ajustées aux

modèles de Langmuir et de Freundlich, dont les équations des transformées linéaires sont représentées ci-dessous:

$$\text{Langmuir} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{maxKL}} + \frac{a_L}{KL} C_e \quad (\text{III.4})$$

$$\text{Freundlich} \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (\text{III.5})$$

Où:  $C_e$  (mg/l) et  $q_e$  (mg/g) représentent respectivement la concentration de la phase liquide à l'équilibre et la concentration de la phase solide de l'adsorbant à l'équilibre;  $K_L$  et  $a_L$  sont les constantes de l'isotherme de Langmuir.

Des valeurs plus élevées de  $K_L$  sont indicatives d'un processus d'adsorption favorable.

La capacité maximum d'adsorption (capacité de monocouche) de l'adsorbant ( $q_{max}$ ) est numériquement égale à  $K_L/a_L$ .

$K_F$  est la constante de Freundlich (g/l) et  $1/n_F$  est le facteur d'hétérogénéité de la surface.

Si  $n_F > 1$ , l'adsorption est favorable.

En traçant respectivement  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  et  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ . Tous les paramètres des modèles des isothermes sont représentés dans le tableau III. 2.

Les résultats indiquent que les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) des isothermes de Langmuir sont de 0.97612 et 0.95011, alors que les valeurs  $R^2$  des isothermes de Freundlich sont inférieures. Ces résultats indiquent que l'adsorption de MB et RC sur l'hydrogel préparé a suivi le modèle de Langmuir.

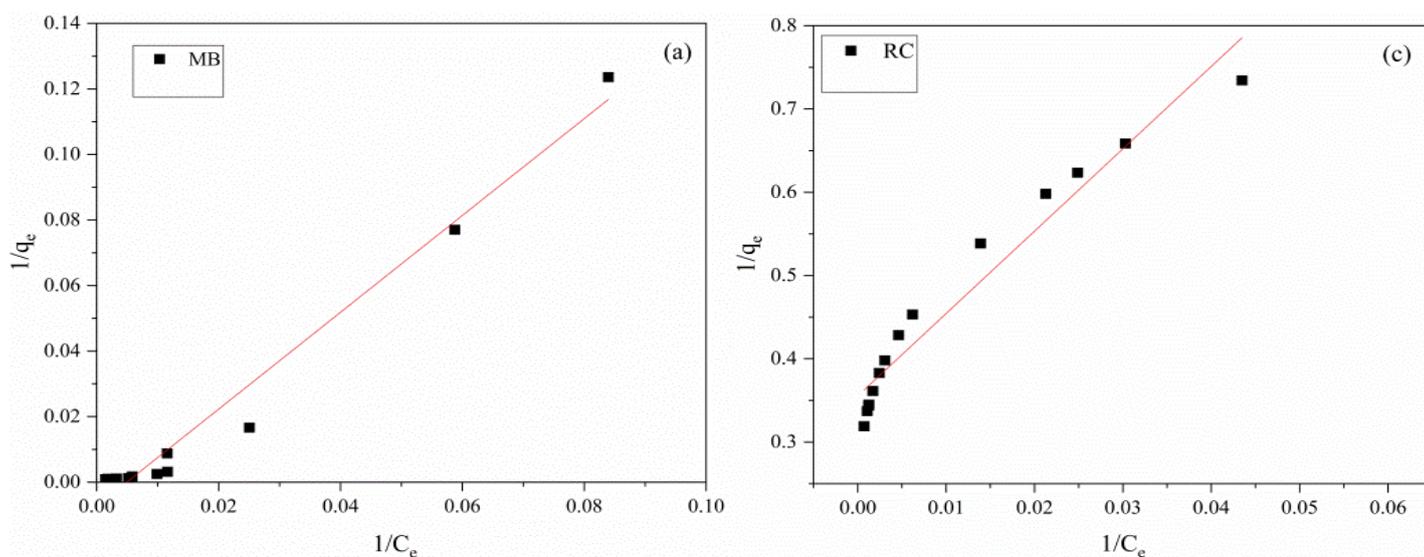
La capacité d'adsorption maximale de MB est plus grande que celle de RC; cela est dû à la grande affinité de MB vers l'adsorbant par rapport au RC; ce phénomène peut être expliqué par la différence de structure des colorants.

Le bon ajustement de l'isotherme d'adsorption avec le modèle de Langmuir signifie que la surface de l'hydrogel est principalement constituée de sites de sorption homogènes et de quelques sites de sorption hétérogènes.

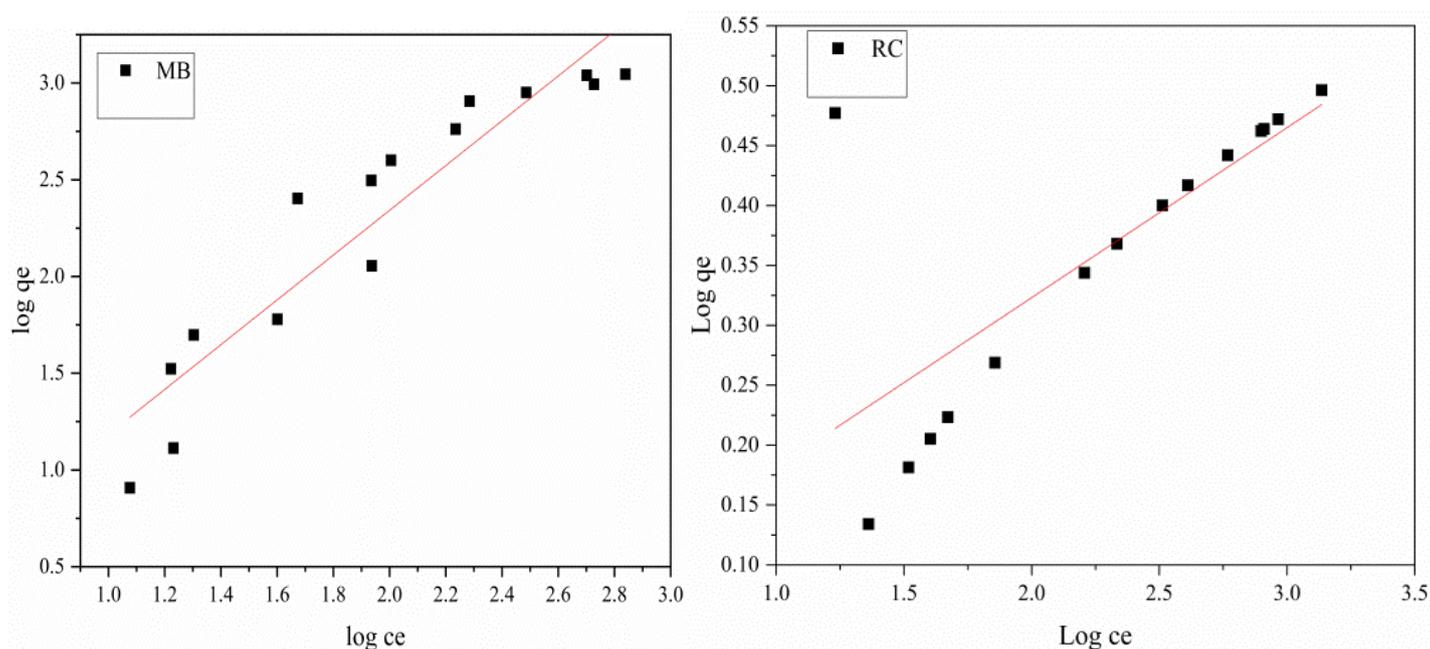
**Tableau III.2:** Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de bleu de méthylène et le rouge Congo.

Colorant	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$	$R_L$	$R^2$	n	Ln k	$R^2$
<b>MB</b>	137.741047	0.004913	10.175688	0.97612	1.15749	0.02746	0.88521
<b>RC</b>	2.813097	0.035947	0.581747	0.95011	0.14195	0.03919	0.56096

Les figures III.14 et III.15 représentent la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et de rouge Congo sur les hydrogels selon le modèle de Langmuir et Freundlich respectivement.



**Figure III.14.** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et de rouge Congo sur les hydrogels selon le modèle de Langmuir.



**Figure III.15:** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et le rouge Congo sur les hydrogels selon le modèle de Freundlich.

### III.3.4.8. Les paramètre thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés à température ambiante où les concentrations initiales de MB et RC ont été variées. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta DG^\circ$  (tableau III.3) indiquent que le processus d'adsorption est spontané et l'adsorption est physique. De plus, une valeur positive du changement d'entropie confirme la spontanéité, un niveau élevé de désordre (aqueux) se produisant dans le processus d'adsorption. Une valeur positive du changement d'enthalpie suggère que le processus d'adsorption est endothermique par nature et conduit par une forte entropie.

**Tableau III .3:** Paramètres thermodynamiques.

Paramètres thermodynamiques			
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta DS^\circ$ (J/mol/K)	$\Delta DG^\circ$ (kJ/mol)
<b>MB</b>	7.344255	4.31887	1294.36858
<b>RC</b>	12.478981	-12.47900	-3718.73647

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

La pollution des eaux est aujourd'hui un problème sérieux en termes d'environnement. La volonté de résoudre ce problème général est marquée à la fois par une notion de temps et de type de polluants rejetés (métaux lourds, hydrocarbure, colorant ...). L'activité humaine est responsable de l'introduction de divers polluants dans l'environnement et plus particulièrement dans le milieu aquatique. Certains polluants peuvent être biodégradables et disparaissent avec le temps alors que d'autres ne le sont pas et peuvent persister, s'accumuler et devenir toxiques, pour cela plusieurs techniques sont utilisées pour le traitement des effluents industriels tel que l'adsorption.

Ce travail a pour objectif l'adsorption des colorants organiques: le bleu de méthylène et le rouge Congo sur des hydrogels à base de (PVA-poly AA-AMPS) sous différents paramètres le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration de colorant, la température et le temps de contact.

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avons obtenus les conclusions suivantes:

- ✓ La capacité d'adsorption de bleu de méthylène est plus grande que celle de rouge congo; ce qui prouve que le MB a une plus grande affinité vers l'hydrogel utilisé (PVA-polyAA-AMPS), cela peut être dû à leur structure différente.
- ✓ La valeur initiale du pH de la solution aqueuse a une influence importante sur le comportement d'adsorption des hydrogels, qui n'a pas seulement affecté la forme ionique des colorants en solution aqueuse, mais aussi le degré de protonation des adsorbants.
- ✓ Le processus d'adsorption dépend du pH de la solution: la large augmentation de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène dans les conditions fortement basiques; est due à l'attraction électrostatique entre la charge négative de l'hydrogel COO<sup>-</sup> et la molécule déprotonée de colorant cationique.
- ✓ L'étude de l'adsorption en fonction du temps indique que la quantité adsorbée augmente en fonction de temps de contact, et la saturation est obtenue après un temps de contact de 30 heures pour le colorant BM et 24 h pour le colorant RC.

- ✓ La capacité d'adsorption maximale est obtenue à une concentration de 1600mg/L pour les deux colorants.
- ✓ La masse idéale d'hydrogel pour une meilleure adsorption est:  $m = 30$  mg (une dose de 600mg/L) pour BM, et  $m = 20$  mg (une dose de 400mg/L) pour RC.
- ✓ La température a une influence sur l'adsorption des deux colorants, pour le MB la quantité adsorbée atteint une valeur maximale à 45°C. Pour le RC le maximum d'adsorption est obtenu à la température optimale 25°C.
- ✓ Le processus d'adsorption est spontané et l'adsorption est physique; cela a été confirmé par les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta DG^\circ$ , ce qui donne la possibilité de régénération de l'adsorbant.
- ✓ Les résultats de modélisation des isothermes ont montré que le modèle de Langmuir décrit mieux les valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption des deux colorants: le bleu de méthylène et le rouge Congo sur l'hydrogel étudié avec un meilleur coefficient de corrélation  $R^2 > 95$ .

A partir des résultats de cette étude, quelques recommandations et perspectives peuvent être suggérés:

- Il serait intéressant d'effectuer des tests d'adsorption sur d'autres polluants (organiques et inorganiques).
- Effectuer des essais d'adsorption supplémentaires sur des effluents résiduaux industriels.

D'un point de vue général, les différents résultats obtenus sont prometteurs et encourageant pour envisager une étude plus complète dans l'objectif de montrer que l'adsorbant choisi pour cette étude est efficace et pourrait être utilisé comme un agent de sorption économique pour les effluents industriels.

*Références  
bibliographiques*

## Références bibliographiques:

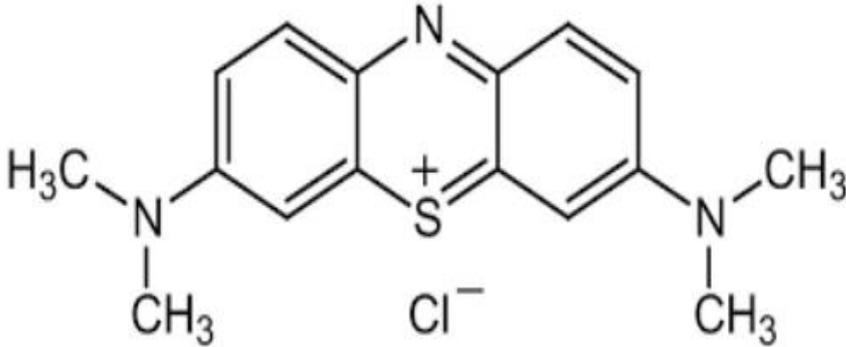
- [1] S. Mhiri, Elaboration et caractérisation d'hydrogels à base de monomères biosourcés par la réaction de Diels-Alder. Thèse de Doctorat, Université de Lyon; Sfax. Faculté des sciences, p.270, (2018).
- [2] H. Sebti, Synthèse et caractérisation d'hydrogels à base de biocide à ammonium quaternaire. Thèse de Doctorat, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, p.84, (2012).
- [3] N. Khedim, Synthèse de dérivés Bi-fonctionnels photo-activables du glycérol. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, p. 45, (2016).
- [4] M. Bradai, Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux polyélectrolytes. Thèse de Doctorat, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, p.178, (2018).
- [5] B. Bounaceur et al, Synthèse et caractérisation des polymères multifonctionnels: Elaboration de matériaux adsorbants pour l'élimination des métaux lourds des effluents industriels. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, p. 168, (2019).
- [6] S. Houari, Synthèse et caractérisation d'hydrogels à base d'ammonium quaternaire de bromure d'ammonium de N-diméthyl dodécyl acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique. Application à la sorption de colorants organiques: le rouge de Bémacide, l'orange de méthyle et le bleu de méthyle. Thèse de Doctorat en Science Médicale, Université Ahmed Ben Bella - Oran 1, p.147, (2016).
- [7] K. J. Defrance, T. Hoare, E. D. Cranston, Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose. Chem. Mater, vol. 29, n° 11, p. 4609-4631, (2017).
- [8] U. Bousalem, Elaboration des polymères naturels à base de polysaccharides pour application à la libération contrôlée. Thèse de Doctorat, Diss Normandie, p.183, (2017).
- [9] K. Smetanajr, Cell biology of hydrogels, Biomaterials, vol. 14, n° 14, p. 1046-1050, (1993).
- [10] C.-C. Lin, A. T. Metters, Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling, Advanced drug delivery reviews, vol. 58, n° 12-13, p. 1379-1408, (2006).
- [11] L.-I. Atanase, Contribution à l'étude des complexes poly (vinyle alcool - vinyle acétate) / tensioactifs anioniques: caractéristiques colloïdales des nanogels et extension aux copolymères à blocs. Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace-Mulhouse, p. 24, (2010).
- [12] Dj. Abdennebi, Silylation d'alcool polyvinylique -Application en pervaporation. Mémoire de Master, Université Blida 1, Faculté de technologie, p.59, (2014).

- [13] M. J. Zohuriaan-Mehr, K.Kabiri, Superabsorbent polymer materials: A review, Iranian polymer journal, p. 451-447, (2008).
- [14] J. Yu, W. Ha, Y. Shi, Intelligent hydrogel-based dual drug delivery system, Progress. in Chemistry, vol.27, n°11, pp 1640-1648, (2015).
- [15] M. Rechache, Synthèses et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polymères. Thèse de Doctorat, Université de Sétif, p. 145, (2019).
- [16] I. Feddal, Contribution à l'élimination d'un polluant organique en milieu hydrique: Bleu de methylene (Bm), sur des matériaux Argileux Modifiés. Mémoire de Master, Université de Boumerdes, p.70, (2016).
- [17] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Mrakech, Sophia, p. 269, (2016).
- [18] B. Necib, Élimination d'un colorant basique en solution aqueuse par une bentonite purifiée. Mémoire de Master, Université d'Annaba, p.31, (2019).
- [19] N. Lamri, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, p.19, (2010).
- [20] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat, Université Tunis El Manar, Tunisie, p.89, (2008).
- [21] N. Merzoug, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Thèse de Doctorat, University de Souk Ahras, p. 104, (2014).
- [22] A. Dahou, N.Hala, L. Ouazine, Modélisation par la méthode du plan d'expériences de la capacité d'adsorption des colorants par des microsphères préparées par la méthode de pulvérisation séchage. Thèse de Doctorat, Université Ahmed Draia-Adrar, p..51, (2021).
- [23] R. Maalem, Décoloration des eaux par électrocoagulation. Thèse de Doctorat, Université Laarbi Tebessi, Tebessa, p.24, (2017).
- [24] N. Lefki, Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuilles d'olivier. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Maameri, Tizi-ouzou, p.65, (2017).
- [25] A.Madkhal, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif. Mémoire de Master, Université d'Eloued, p. 88, (2018).
- [26]U. Ahmed, Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption. Mémoire de Master, Université Ahmed Draia-Adrar, p. 66, (2020).

- [27]N. Abidi, Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers: influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants (2015). Thèse de Doctorat. Université de Strasbourg, Université de Carthage, Tunisie, p.247, (2015).
- [28] A. Seifia, A. Derfalou, Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte. Mémoire de Master, Université Mohamed el saddik ben Yahya-Jjijel, pp. 19–20, (2018)
- [29] M. Laabd, A. El Jaouhari, H. Chafaia, N. Aarab, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline, Journal material and environnement science, vol. 6, n° 4, pp. 1049-1059, (2015).
- [30]M. Fizir, K. Aicha, M. Karima, Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysites. Mémoire de Master, Université Djilali Bounaâma de khmis Miliana, p. 65, (2019).
- [31]A. Otmani, M. Soltane, Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal les noyaux d'olives utilisation dans le traitement des eaux. Mémoire de Master, Université 20 Août 1955 – Skikda, p. 97, (2008).
- [32] A. S. Sid, A. Yasmina, Élimination d'un colorant cationique par des rejets de phosphate naturel de Djebel Onk (Tébessa-Algérie). Mémoire de Master, Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimy de Bordj Bou Arréridj, p. 62, (2016).
- [33] A. Zennaki, Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants. Mémoire de Master, Université de Tlemcen, p.14, (2016).
- [34] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammerim- Tizi Ouzou, p.31, (2012).
- [35] A. Skoog, F. Holler, A. Nieman, Principes d'analyse instrumentale. France, De Boeck, Paris, (2003).
- [36] H.Gao, J. Jiang, Y. Huang, H. Wang, J. Sun, Z. Jin, Synthesis of hydrogels for adsorption of anionic and cationic dyes in water: ionic liquid as a crosslinking agent. SN Applied Sciences, vol. 4, no 4, p. 1-14, (2022).
- [37] Kh. Sehailia, F. Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier. Mémoire de master, Université Kasdi Merbah-Ouergla, p.77, (2019).

## Annexes

**Annexe 1:** Fiche technique bleu de méthylène (BM)

<b>Nom</b>	<b>Bleu de méthylène</b>
<b>Famille</b>	Colorants basiques
<b>Appellation chimique (IUPAC)</b>	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium Ou chlorure de méthylthioninium
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<b>Dimensions (Å°)</b>	15 (diamètre)
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	319.852 660
<b>pH</b>	5.9
<b>pka</b>	3.8
<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>	662-665
<b>Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C</b>	40
<b>Point de fusion (°C)</b>	180
<b>Index de couleur: C.I</b>	52015
<b>Structure</b>	

## Annexe 2: Fiche technique de Rouge Congo (RC)

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Appellation chimique	Sel de sodium benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4- sulfonic acid
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Point de fusion (°C)	>360 °C
Index de couleur: C.I	22120
pKA	Environ 4
pH	$3 < \text{pH} < 5.2$
Pression	760 mmHg
Solubilité	25 g/l dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool.
Masse molaire (g/mol)	696.66
Dimensions (Å°)	17.5×5.0×2.8
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	488-500
Structure	