الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العايل والبحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

جامعة بلحاج بوشعيب عين تموشنت

Université Belhadj Bouchaib-Ain Témouchent

Faculté des sciences et Technologie

Département de Sciences de la matière

Laboratoire de Chimie Appliquée

RESUME THESE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

BELKHODJA Abdelmajid

Intitulée

Préparation des composites. Application à la rétention des polluants.

Soutenue publiquement, le **16/11/2022**

Année Universitaire : 2021/2022

Résumé

Les rejets industriels contiennent généralement des polluants, tels que les colorants textiles et les métaux lourds, présentant un risque potentiel pour la santé de toutes les formes de vie. L'augmentation de la population mondiale, l'industrialisation non préméditée, l'urbanisation, les événements agricoles et l'utilisation excessive de produits chimiques ont considérablement accru la pollution environnementale en introduisant ces contaminants toxiques. La plupart d'entre eux sont reconnus comme étant des substances dangereuses ou cancérigènes, et sont des contaminants courants dans les eaux. Par conséquent, l'élimination de ces polluants est devenue un problème environnemental majeur pour protéger les ressources naturelles et la santé humaine.

L'adsorption est donc la technique la plus utilisée pour l'élimination des polluants en raison de ses performances comme une technique efficace, rentable et respectueuse de l'environnement et de sa facilité d'utilisation. La plupart des études sur l'adsorption se sont concentrées sur l'utilisation des composants sous forme de poudre. Cette dernière présente des problèmes pratiques, tels qu'une faible résistance mécanique, une petite taille de particule, une difficulté à se séparer du flux liquide après l'adsorption, et une perte de masse lors de la séparation solide-liquide. Ces problèmes peuvent être résolus par l'immobilisation des adsorbants sur des polymères naturels ou synthétiques, qui offrent des avantages supplémentaires par rapport aux substances en suspension. L'immobilisation améliore la résistance mécanique des adsorbants, leurs rigidités, leurs caractéristiques de porosité et leurs résistances aux contraintes environnementales. Ainsi, les polymères glucidiques naturels, tels que l'alginate, la chitine, le chitosane et les dérivés de la cellulose, sont les plus utilisés comme matrices d'immobilisation.

Dans le cadre de cette thèse, deux composites ont été préparés sous forme de billes en immobilisant la bentonite de Maghnia et le polyaniline synthétisé par la méthode in situ sur l'alginate de sodium. Les deux matériaux ont été caractérisés par FTIR, DRX AFM et MEB. La performance de ces derniers vis-à-vis de l'adsorption de polluants tels que le colorant textile bleu telon et le chrome (VI) a été étudiée. Différents facteurs influençant la capacité d'adsorption ont été évalués. Le résultat de l'adsorption du bleu telon par les billes Alg-Bt3 et par les billes Alg@PANI a révélé que ces dernières ont une capacité d'adsorption supérieure à celle du premier adsorbant. La modélisation de Langmuir a dévoilé un q_{max} égal à 104.6 mg/g pour les billes Alg@PANI et 60.386 mg/g pour les billes Alg-Bt3. En conséquence, un plan

d'expérience a été développé en utilisant le plan composite central (CCD) pour l'optimisation des meilleures conditions expérimentales pour l'adsorption du bleu telon par les billes Alg-Bt3. La capacité d'adsorption optimisée est d'environ 83,1 mg/g avec les conditions opératoires suivantes : pH = 2,4, temps de contact =120 min, concentration en polluant = 100 mg/L et la dose d'adsorbant = 0,57 g/L. D'autre part, les conditions opératoires pour l'adsorption du Cr (VI) par les billes Alg@PANI ont été également optimisées par un plan CCD résultant en une adsorption totale de ce polluant à pH = 2, T=38 °C, temps de contact =30 minutes et une dose = 1,08 g/L.

Mots clés : Alginate ; Bentonite ; PANI ; Plan d’expérience ; Adsorption ; Polluants.

Abstract

Industrial discharges generally contain pollutants, such as textile dyes and heavy metals, that pose a potential health risk to all life forms. The increase in the world's population, unplanned industrialization, urbanization, agricultural events and excessive use of chemicals have greatly increased environmental pollution by introducing these toxic contaminants. Most of them are recognized as hazardous or carcinogenic substances, and are common contaminants in waters. Therefore, the elimination of these pollutants has become a major environmental issue to protect natural resources and human health.

Therefore, adsorption is the most widely used technique for pollutant removal due to its performance as an efficient, cost-effective and environmentally friendly technique and its ease of use. Most studies on adsorption have focused on the use of powdered components. The latter presents practical problems, such as low mechanical strength, small particle size, difficulty in separating from the liquid stream after adsorption, and mass loss during solid-liquid separation. These problems can be overcome by immobilizing the adsorbents on natural or synthetic polymers, which offer additional advantages over suspended substances. Immobilization improves the adsorbents' mechanical strength, stiffness, porosity characteristics, and resistance to environmental stress. Thus, natural carbohydrate polymers, such as alginate, chitin, chitosan and cellulose derivatives, are the most widely used immobilization matrices.

In this thesis, two biocomposites were prepared as beads by immobilizing Maghnia bentonite and polyaniline synthesized by the in situ method on sodium alginate. Both materials were characterized by FTIR, XRD and AFM. The performance of the latter towards the adsorption of pollutants such as the textile dye telon blue and chromium (VI) was studied. Different factors influencing the adsorption capacity were evaluated. The result of the adsorption of the blue telon by Alg-Bt3 beads, containing three grams of bentonite, and by Alg@PANI beads revealed that the latter have a higher adsorption capacity than the former adsorbent. Langmuir modeling revealed a qmax equal to 104.6 mg/g for Alg@PANI beads and 60.386 mg/g for Alg-Bt3 beads. Consequently, an experimental design was developed using the central composite design (CCD) for the optimization of the best experimental conditions for the adsorption of Telon Blue by Alg-Bt3 beads. The optimized adsorption capacity is about 83.1 mg/g with the following operating conditions: pH = 2.4, contact time =120 min, pollutant concentration = 100 mg/L and adsorbent dose = 0.57 g/L. On the other hand, the operating conditions for the adsorption of Cr

(VI) by Alg@PANI beads were also optimized by a CCD plan resulting in a total adsorption of this pollutant: pH = 2, T=38 °C, contact time =30 minutes and a dose = 1.08 g/L.

Key words : Alginate ; Bentonite ; PANI ; Design of experiment ; Adsorption ; Pollutants.

ملخص

تحتوي الإطلاقات الصناعية بشكل عام على ملوثات، مثل أصباغ النسيج والمعادن الثقيلة، والتي تشكل ،خطرًا صحيًا محتملاً على جميع أشكال الحياة. وقد أدى تزايد عدد سكان العالم، والتصنيع غير المتكرر والتحضر، والأحداث الزراعية، والاستخدام المفرط للمواد الكيميائية، إلى زيادة التلوث البيئي زيادة كبيرة بإدخال هذه الملوثات السامة. من المعروف أن معظمها مواد خطرة أو مسرطنة، وهي ملوثات شائعة في المياه. ونتيجة لذلك، أصبحت إزالة هذه الملوثات مشكلة بيئية رئيسية لحماية الموارد الطبيعية وصحة .الإنسان

وبالتالي، فإن الامتزاز هو الأسلوب الأكثر استخدامًا للقضاء على الملوثات بسبب أدائه كتقنية فعالة وفعالة من حيث التكلفة وصديقة للبيئة وسهولة استخدامه. ركزت معظم دراسات الامتزاز على استخدام المكونات ،في شكل مسحوق. هذا الأخير يطرح مشاكل عملية، مثل انخفاض القوة الميكانيكية، وصغر حجم الجسيمات وصعوبة الانفصال عن التيار السائل بعد الامتزاز، وفقدان الكتلة أثناء فصل السائل الصلب. يمكن حل هذه المشكلات عن طريق شل حركة الامتزازات على البوليمرات الطبيعية أو الاصطناعية، والتي توفر مزايا إضافية على المواد المعلقة. يحسن الشلل القوة الميكانيكية للممتزات، وصلابتها، وخصائص المسامية ومقاومتها للضغوط البيئية. وبالتالي، فإن بوليمرات الكربوهيدرات الطبيعية، مثل الألجينات والكيتين .والكيتوزان ومشتقات السليلوز، تستخدم بشكل شائع كمصفوفات شل الحركة

كجزء من هذه الأطروحة، تم إعداد البيوكومبوسات عن طريق شل البنتونيت مغنيةوالبولي أنيلين بواسطة الطريقة الموضعية على alginate الصوديوم. وقد تمت دراسة أداء هذا الأخير فيما يتصل بامتصاص الملوثات مثل صبغة النسيج الأزرق والكروم. وجرى تقييم عوامل مختلفة تؤثر على القدرة على الامتزاز. وكشفت نتيجة امتصاص أزرق التيلون من قبل الخرز Alg-Bt3 ، الذي يحتوي على ثلاثة غرامات من البنتونيت ، وخرز Alg@PANI أن هذه الأخيرة لديها قدرة امتصاص أعلى من الامتزاز الأول. وكشفت نمذجة لانغمويز عن كمية تعادل 104,6 ملغ/غرام لخرز Alg@PANI و 60,386 ملغ/غرام للخرز Alg-Bt3. ونتيجة لهذا، تم تطوير تصميم تجريبي باستخدام التصميم المركزي المركب

(CCD) للوصول إلى أفضل الظروف التجريبية لامتصاص أزرق التيلون بواسطة الخرز Alg-Bt3. تبلغ طاقة الامتصاص المثلى حوالي 83,1 مغ/غرام مع ظروف التشغيل التالية: الأس الهيدروجيني = 2,4 ، زمن التلامس = 120 د ، تركيز الملوثات = 100 مغ/لتر وجرعة الامتصاص = 0,57 غم/لتر. ومن ناحية أخرى ، تم أيضاً تحسين ظروف التشغيل لامتصاص Cr (VI) بواسطة خرز Alg@PANI إلى الحد الأمثل من خلال تصميم CCD الذي أدى إلى امتصاص كامل لهذا الملوث. وأخيرا، تتيح منهجية التصاميم التجريبية طريقة فعالة من حيث التكلفة للحصول على معلومات محددة في فترة زمنية قصيرة مع انخفاض عدد التجارب.

الكلمات الرئيسية :ألجينات ؛ وبنتونيت ؛ تصميم التجربة ؛ الإمتياز ؛ الملوثات