

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE BLIDA 1**



**FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**  
**MEMOIRE DE MASTER 2**  
**EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**  
Option : Génie de l'Environnement

**THEME**

**Adsorption Compétitive de Micropolluants Hydrosolubles sur  
de Nouvelles Billes Gélifiées Composites**

**Encadré par**

**M. BOURAS Omar**

**Réalisé par**

**Melle DJELTI Fatima Zahra**

**Melle AIDER Rania**

**Promotion : 2019- 2020**

## **REMERCIEMENTS**

*Avant tout, nous remercions ALLAH le Tout Puissant, de nous avoir donné la volonté et nous aider à réaliser ce modeste travail.*

*Nous remercions aussi :*

- *Notre Promoteur Pr. BOURAS OMAR, pour sa gentillesse, sa patiente, sa disponibilité, et sa contribution totale à l'élaboration de ce travail,*
- *Mme KHALIDA BOUTEMAK, Chef Département de Génie des procédés- Université Blida1*
- *Le responsable du master Pr. BADIS ABDELMALEK*
- *Tous les enseignants du Département de Génie des procédés de l'université BLIDA 1 sans exception.*
- *Les membres de jury qui ont accepté d'examiner notre travail.*

*Nos sincères remerciements vont à tous ceux qui ont participé de près ou de loin lors à la réalisation de ce travail.*

*A tous celles et ceux qui nous ont encouragés et aider à la conception de notre travail*

***Un grand merci***

## **DEDICACES**

*Je dédie ce modeste travail à :*

*MES CHERS PARENTS*

- *Ma mère **DJAMILA**, la lumière de la vie et mon père **ABD EL KADER**, la douceur et la sagesse, qui ont toujours veillé sur ma réussite. Je les remercie pour leur soutien et leur sacrifice. Je prie Allah pour les garder pour moi.*
- *Mmes très chères sœurs **RACHIDA** et **WISSEM** pour leurs encouragements et leurs Amours.*
- *Mes très chères frères **HABIB**, **NADJIB**, **YASSIN**, **FAYCAL**, **HANI** qui ont consacré tous leurs efforts pour m'aider à compléter ce travail.*
- *Toute famille paternelle et maternelle.*
- *Ma chère binôme **RANIA**, que je respecte ainsi qu'à sa famille.*
- *Toutes mes amies que mon crayon l'a oublié mais qui sont toujours présents dans mon cœur.*

**DJELTI FATIMA ZAHRA**

## **DEDICACES**

*Du profond de mon cœur, je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite. A ma chère mère **FATIHA***

*A mon père **AISSA** ; mon idole et l'école de mon enfance qui à été mon ombre durant les années des études et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger*

*A mes très chères sœurs **MANEL** et **MARAM** pour leurs encouragements et leurs amours.*

*A mes très chers frères **FAWZI**, **MOUNIR**, **IMAD** qui ont consacré tous leurs efforts pour m'aider à finaliser ce travail.*

*A ma chère amie **FATIMA ZAHRA**. Je ne trouve pas les mots justes et sincères pour lui exprimer mon affection et mes pensées. Pour moi, tu es ma sœur et meilleure amie sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je te dédie ce travail et je te souhaite une vie pleine de santé, bonheur et amour.*

**AIDER RANIA**

## الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو التخلص من الميثيلين، الرصاص والأخضر في محلول مائي عن طريق الامتزاز التنافسي على حبيبات جديدة مغناطسية مبللة تعتمد على خليط منمونتوريلونيت موصلا بالألمنيوم، الجينات الصوديوم و// أو فيروفلويد لم يبدا العمل التطبيقي المخطط له، لذلك تم عمل توليف ببليوغرافي بهذا الموضوع على مدى السنوات القليلة الماضية. في بعض الاعمال، تمت دراسة أداء امتصاص الطين والجينات، وأظهرت النتائج ان التخلص من الميثيلين الأزرق، وأوضحت النتائج ان التخلص من البروميد الميثيل يزيد من 94.98 إلى 96.26% عندما يكون الرقم الهيدروجيني من 2 إلى 12. يستخدم نفس المادة الممتازة مع إضافة الكربون المنشط لامتصاص نفس الصبغة، يوضح أن كفاءة الإزالة تزداد من 82.2 إلى 92.8% عندما يكون الرقم الهيدروجيني من 3 إلى 12. مع العلم باستخدام المزيد من التكسير العضوي / غير العضوي عن طريق الفحص العوامل المختلفة التي من المحتمل أن تؤثر على القضاء علي الملوثات .

**Mots clés :** الملوثات , فيروفلويد , الطين الموصل , الجينات ,حبيبات مغناطسية .

## RESUME

L'objectif de cette étude est d'éliminer le vert de méthylène ,plomb et le cadium en solution aqueuse par adsorption compétitive sur de nouvelles billes magnétiques gélifiées à base de mélange d'une montmorillonite pontée à aluminium, d'alginate de sodium et/ou de Ferrofluide.

Le travail pratique prévu n'a pas été entamé, donc il est effectué une synthèse bibliographique sur les différentes recherches liées à cette thématique sur les dernières années. Dans certains travaux ont étudiées les performances d'adsorption argile et alginate pour élimination des bleu de méthyle, les résultats montre que l'élimination de MB augmente de 94,98 à 96,26 % lorsque le pH 2 à 12. Dans d'autre ont utilisées le même adsorbant additionné du charbon actif pour adsorber le même colorant, montre que l'efficacité d'éliminations augmente de 82,2 à 92,8% lorsque le pH 3 à 12. Sachant que l'élimination par adsorption de plusieurs polluants organique /inorganique ont été effectué en examinant les différentes paramètres susceptibles d'influencer leur élimination.

**Mots clés :** Billes gélifiées, argile pontée, alginate de sodium, ferrofluide, polluants .

## **ABSTRACT**

Objective of this study is to eliminate methylene, lead and cadmium green in aqueous solution by competitive adsorption on new gelled magnetic beads based on a mixture of a montmorillonite bridged with aluminum, sodium alginate / or ferrofluid.

The planned practical work has not been started, so a bibliographical summary has been made on the various research related to this theme over the past few years. In some works studied the clay and alginate adsorption performance for the elimination of methyl blue, the results show that the MB increases from 94.98 to 96.26% when the pH 2 to 12. Used the same adsorbent with the addition of activated carbon to adsorb the same dye, shows that the removal efficiency increases from 82.2 to 92.8% when the pH 3 to 12. Knowing that the adsorption use of more organic / inorganic have been carried out by examining the various parameters likely to influence their elimination.

**Mots clés:** Gelled beads, pillared clay, sodium alginate, ferrofluid, pollutants

# TABLE DES MATIERE

|   |    |
|---|----|
| REMERCIEMENTS   |    |
| DEDICACES :   |    |
| RESUME  |    |
| LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES   | 6  |
| INTRODUCTION .....  | 1  |
| <b>PREMIERE PARTIE :MATERIAUX DE BASE</b>                             |    |
| Chapitre I Les Ferrofluides   | 4  |
| I.1 Généralités .....   | 4  |
| I.2 Composition chimique .....  | 5  |
| Chapitre II Les argiles .....   | 6  |
| II.1 Généralités et définition .....                                  | 6  |
| II.2 Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites) .....           | 6  |
| II.3 Domaines d'études des argiles .....                              | 7  |
| II.4 Les argiles intercalées .....                                    | 8  |
| II.5 Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement ..... | 10 |
| Chapitre III : L'alginat de sodium .....                              | 11 |
| III.1 Définition .....  | 11 |
| III.2 La gélification .....   | 11 |
| III.3 Application de l'alginat de sodium .....                        | 14 |
| Chapitre IV. Les colorants .....                                      | 14 |
| IV.1 Toxicité des colorants .....                                     | 16 |
| IV.2 Utilisation des colorants .....                                  | 16 |
| <b>DEUXIEME PARTIE :SYHNTHSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>                      |    |
| Conclusion .....  | 28 |
| Références bibliographiques .....                                     | 30 |
| Annexe .....  | 41 |

## LISTE DES FIGURES

|   |    |
|---|----|
| <i>Figure 1.1 : Domaine d'études des argiles</i> .....  | 7  |
| <i>Figure 1.2: Les étape de technique de pontage des argiles</i> .....                                | 9  |
| <i>Figure 1.3:Macrocystis pyrifera (a) ; Laminaria hyperborea (b) et Laminaria digitata (c)</i> ..... | 11 |
| <i>Figure 1.4: Mécanisme de gélification des alginates : la formation de « egg-boxs »</i> .....       | 12 |

## LISTE DES TABLEAUX

|  |    |
|--|----|
| <i>Tableau 1.A: Répartition de la production mondiale des alginates (en tonnage) entre les différents secteurs industriels et exemples d'applications</i> .....                        | 14 |
| <i>Tableau 2.A : Utilisation des ferrofluides dans l'adsorption</i> .....  | 21 |
| <i>Tableau 2.B : Utilisation des argiles pontée dans l'adsorption</i> .....  | 22 |
| <i>Tableau 2.C: Traitement du vert de méthyl par adsorption</i> .....  | 24 |
| <i>Tableau 2.D: Travaux récents relatifs à l'adsorption de polluants organiques et/ou inorganiques sur plusieurs types de billes gélifiées composites de natures différentes</i> ..... | 25 |



# **INTRODUCTION**

# ***INTRODUCTION***

---

## **Introduction**

L'eau en tant que patrimoine universel a toujours figurée au premier plan des ressources naturelles primordiales dans la vie de l'Homme. Elle peut être considérée comme produit commercial et doit donc être protégée, défendue et traitée comme telle. C'est une ressource vitale pour l'Homme, sa survie, sa santé et son alimentation ainsi que pour ses activités agricoles, économiques et la qualité de son environnement en dépend étroitement. Cependant, elle est le réceptacle universel de tout type de pollution, en particulier les ressources en eau du fait de son utilisation intensive des polluants organiques et/ou minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle.

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans la santé humaine. Ces colorants qui représentent une classe hautement visuelle de polluants sont intensivement utilisés dans les industries du papier, des tapis, de l'impression, du cuir, de l'alimentation et de textile. Très souvent, ils sont rejetés directement dans le milieu récepteur sans traitement préalable.

Comme ils sont dotés de structures aromatiques complexes, ils résistent aux conditions environnementales et sont donc difficilement biodégradables. La plupart des colorants synthétiques sont toxiques pour les organismes aquatiques, carcinogènes, mutagènes et susceptibles de nuire gravement à la santé humaine en endommageant des organes vitaux.

Durant les dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption, la coagulation-floculation, les traitements biologiques, la séparation membranaire, la dégradation et l'oxydation chimique. L'adsorption, entre autre, est une technique couramment employée.

Aujourd'hui, il est recommandé d'utiliser des adsorbants moins coûteux et qui soient capables d'éliminer simultanément des polluants organiques et inorganiques. Le principe de l'adsorption repose sur les propriétés qu'ont les solides adsorbants comme les argiles modifiées à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les colorants.

# ***INTRODUCTION***

---

De par leurs propriétés (élasticité, isolation, adsorption, catalyse, gonflement et abondance...), les argiles sont utilisées dans différents domaines comme ceux de l'agriculture, de la pétrochimie, traitement des eaux, clarification d'huiles végétales, cosmétique.

Les argiles phyllo-silicatées sont composées de minéraux dont la principale composante est la montmorillonite. Elles sont utilisées soit en tant que matériaux brut soit modifiées par l'insertion des espèces organiques et/ou inorganiques entre leurs feuilles appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers (AP). En effet, la modification par pontage leur confère des propriétés très intéressantes notamment l'agrandissement de l'espace interfoliaire et la grande stabilité thermique et chimique.

Néanmoins, ces nouveaux matériaux restent toujours confrontés à la séparation solide/liquide après les essais de d'adsorption. Toutefois, l'encapsulation de leurs particules au sein des billes de biopolymères permet de pallier ce problème. L'alginate est l'un des polymères les plus utilisés dans la mise en forme des solides par encapsulation. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation et la réalisation de matériaux pouvant être mis en œuvre dans des procédés du traitement des eaux.

L'étude proposée porte sur la préparation d'une nouvelle génération de billes magnétiques par encapsulation dans un gel d'alginate d'une argile pontée à l'aluminium et des Ferrofluides.

Le second volet est destiné à une évaluation des propriétés adsorbantes de ce matériau encapsulé en étudiant son efficacité dans l'adsorption du vert de méthyl choisi comme colorant modèle hydrosoluble.) .

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude bibliographique traitant :

- Les principales propriétés des matériaux de base (argile/alginate)
- Généralités sur les Ferrofluides et leurs utilisations dans le domaine d'adsorption
- Généralités sur les colorants (Classification ; utilisation. toxicité)
- Généralités sur l'adsorption

La deuxième partie est consacrée à une synthèse bibliographique liée à la thématique traitée. Enfin, nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des synthèses des résultats obtenus dans ce travail.

**PREMIERE PARTIE :**

**MATERIAUX DE BASE**

## **Chapitre I Les Ferrofluides**

### **I.1 Généralités**

Le matériau magnétique utilisé dans ce travail est une solution colloïdale de nanoparticules magnétiques dispersées dans un liquide porteur, appelée « ferrofluide ».

La réponse magnétique d'un ferrofluide est due à l'interaction des particules magnétiques avec les molécules de solvant qui les entourent. Ces interactions sont suffisamment importantes pour transmettre le comportement magnétique des nanoparticules à l'ensemble de la dispersion.

Ce matériau est donc capable de se déplacer sans séparation de phase sous l'action d'un champ magnétique. Cette propriété permet de le classer dans la catégorie des matériaux intelligents [1].

L'utilisation des ferrofluides est conditionnée surtout par leur stabilité qui est assurée par des répulsions interparticulaires qui contrebalancent les attractions entre les particules telles que les forces de Van der Waals ou les interactions dipolaires magnétiques.

Selon la nature du solvant, les ferrofluides sont classés en deux catégories [2]:

- Ferrofluide surfacté :

Dans ce cas, le solvant est non polaire (solvants organiques ou huiles). La stabilité du ferrofluide provient des répulsions stériques entre les particules qui sont dues aux molécules (de tensioactif ou de polymères) adsorbées à leur surface et compatibles avec le solvant.

- Ferrofluide ionique :

Dans ce cas, le solvant est polaire (eau). La surface des nanoparticules est chargée et la stabilité de ce ferrofluide est assurée par des répulsions électrostatiques. La charge superficielle des nanoparticules magnétiques provient de l'ionisation des groupements hydroxyles de surface au contact de l'eau ou de l'adsorption à la surface des particules de molécules organiques ionisables.

### **I.2 Composition chimique [3]**

Deux constituants entrent dans la composition d'un ferrofluide : des particules magnétiques solides et un liquide porteur dans lequel elles baignent.

#### **I.2.1 Particules solides**

Les oxydes magnétiques, principalement des particules de ferrite, constituent une grande proportion de particules utilisées dans les ferrofluides. Pour les obtenir, on procède soit à un broyage, soit à une alcalinisation d'un mélange aqueux.

Les particules peuvent être aussi de type métallique, par exemple le nickel, le cobalt, le fer, ...etc. L'avantage de ces particules est leur forte aimantation. Par contre, leur rapide oxydation entraîne la diminution ou la perte de cette aimantation.

#### **I.2.2 Liquide porteur**

On distingue deux types :

- Les solvants organiques : essentiellement utilisés dans les applications commerciales.

Ils doivent avoir une grande stabilité à la température. Comme exemple, on peut citer :

Hydrocarbure aliphatique, diester carboxylique, huile de silicone, polyphenyl éther.

- Les solvants polaires : principalement employés dans les applications médicales.

L'eau et les alcools sont les exemples essentiels.

L'Utilisation des ferrofluides dans le domaine d'adsorption est présentée dans la partie synthèse bibliographique

## **Chapitre II Les argiles**

### **II.1 Généralités et définition**

Le terme argile vient du mot grec « argilos », dont la racine argos signifie blanc [4]. Ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets. Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Ce mot englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie [5].

Selon Zahaf [5], Eslinger et Peaver définissent les argiles comme un minéral qui domine la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines souvent hydratés et de forme lamellaire ou fibreuse (argiles sableuses, argiles calcaires ou marnes et argiles bitumeuses)

### **II.2 Argiles montmorillonitiques (les Bentonites)**

#### **II.2.1 Origine de la bentonite**

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites.

Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France). En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [6].

#### **II.2.2 Composition de la bentonite**

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initial) [6]. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite. La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau.

# PREMIER PARTIE: MATERIAUX DE BASE

## II.3 Domaines d'études des argiles

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut faire ainsi des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau.

L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...).

Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs en génie civile s'intéressent aux propriétés d'argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants (Figure 1.1) [5].

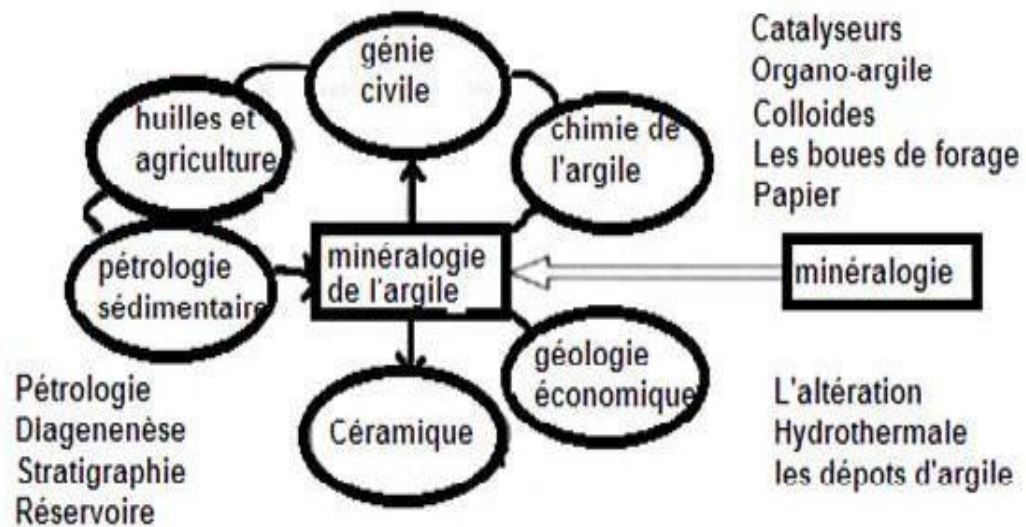


Figure 1.1 : Domaine d'études des argiles [5].



# ***PREMIER PARTIE: MATERIAUX DE BASE***

---

## **II.4 Les argiles intercalées**

### **II.4.1 Intercalation**

L'intercalation est une insertion d'espèces chimiques entre les feuillets des argiles, qui voit le plus souvent leurs espaces interfoliaires espacés. Ceci se traduit alors par le déplacement des distances  $d(001)$  observées par la diffraction des rayons X (DRX).

### **II.4.2 Les argiles pontées ou à piliers**

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais).

Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner, par la suite (étape 2) à une température élevée (300–500°C), pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques (Figure 1.2).

La distance basale interlamellaire  $d_{001}$  de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques ( $d_2$ ) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ ( $d_1$ ).

Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques ( $d_3$ ) suite à la déshydroxylation et la déshydratation mise en jeu au cours de la calcination.

Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture des espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux.

Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes.

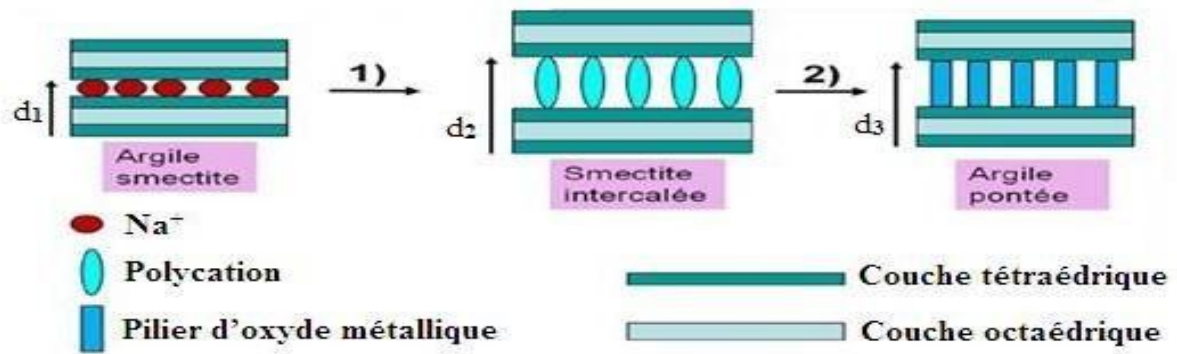


Figure 1.2: Les étapes de technique de pontage des argiles [7].

$d1 < d3 < d2$  ; **Etape 1** : intercalation de l'oligomère cationique du métal, **Etape 2** : calcination

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux :

### 🚦 Famille des complexes organo-argileux :

C'est le cas des bentonites modifiées (intercalées) par des ions organiques, tels que les ions tétraalkylammonium, alkylimidazolium et tétraalkylphosphonium issus de liquides ioniques qui sont des sels organiques dont les températures de fusion sont inférieures à  $100^\circ\text{C}$ . Les complexes organo-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophile et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les pesticides, les colorants, les phénols [8,9].

### 🚦 Famille des complexes inorgano-argileux :

Les complexes inorgano-argileux sont des argiles à piliers d'oxydes métalliques qui possèdent des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Sempels en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre les feuillets, des polycations (complexe de Keggin noté  $\text{Al}_{13}$  ou  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ).

## ***PREMIER PARTIE: MATERIAUX DE BASE***

---

Par la suite, d'autres traitements par les cations  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$  ont été les plus étudiés[10].

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans la modification des argiles, et le traitement est obtenu généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi.

Après calcination, à différentes températures, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, conférant à ces solides une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée

Grâce à l'analyse par DRX, on a pu confirmer l'intercalation des polycations d'aluminium avec des espacements basaux de l'ordre de 18 Å à température ambiante et qui se transforment en oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  après calcination à 500°C.

### **Famille des complexes inorgano-organo-argileux**

Ce sont des argiles pontées mixtes. C'est le cas de la montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée encore par co-adsorption d'un métalkyl ammonium ou un autre tensioactif cationique [8,9].

### **II.5 Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement [11]**

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci, on cite :

- Rôle dans le transport des isotopes radioactifs dans les sols contaminés (Rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl).
- Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

L'utilisation des argiles pontées dans le domaine de l'adsorption est présentée dans la partie relative à la synthèse bibliographique

## **Chapitre III : Alginate de sodium**

### **III.1 Définition**

L'alginate de sodium est un polysaccharide de structure linéaire, biopolymère anionique. Il est extrait des algues brunes et peut être produit par voie bactérienne au niveau industriel. Il est essentiellement issu de certaines espèces d'algues brunes (Figure 1.3) : *Macrocystis pyrifera* récoltée aux Etats-Unis, *Laminaria digitata*, *Laminaria hyperborea* ou encore *Ascophyllum nodosum* récoltée en Europe [12,13].

L'alginate qui est le polysaccharide le plus abondant de ces organismes constitue plus de 40% de leur poids sec. Il est couramment utilisé dans des applications biologiques notamment dans le domaine de l'encapsulation cellulaire et de la délivrance contrôlée de molécules à effet thérapeutique. Ce succès est dû notamment à son mode de gélification et à sa biocompatibilité largement démontrée dans la littérature.



*Figure 1.3: Macrocystis pyrifera (a) ; Laminaria hyperborea (b) et Laminaria digitata (c)*

### **III.2 Gélification**

#### **III.2.1 Phénomène de gélification**

Le phénomène de gélification d'un polymère est la conséquence de l'association intermoléculaire des chaînes de polymères. Dans le cas de l'alginate, la gélification conduit à des textures très variées selon le nombre de jonctions entre les macromolécules. Toutefois,

## ***PREMIER PARTIE: MATERIAUX DE BASE***

elle ne peut pas se faire sans l'intervention de réactifs susceptibles de neutraliser les charges répulsives des fonctions carboxylate [1].

### **III.2.2 Mécanisme de la gélification [14]**

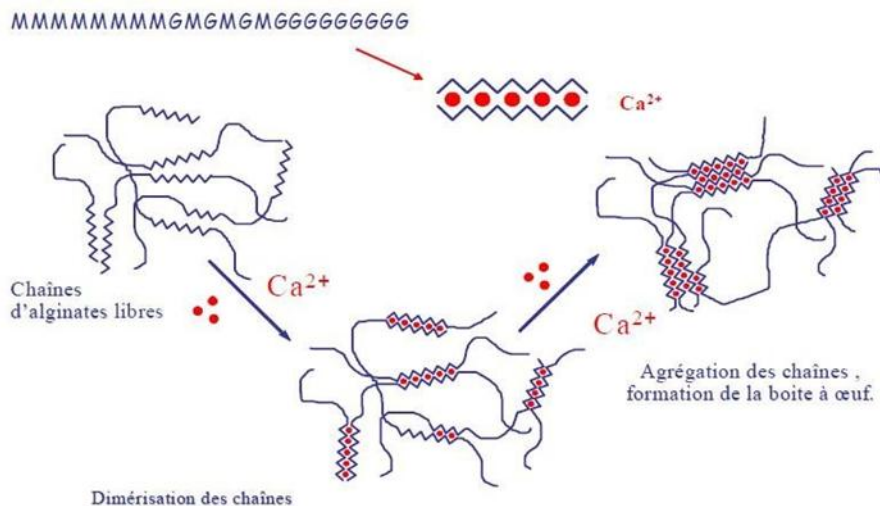
Les alginates sont majoritairement utilisés sous forme de gel. Ils peuvent former des hydrogels au contact de cations divalents ou trivalents. Cette réaction de gélification est réalisée par des interactions entre les cations et les fonctions carboxylates portées par les monomères mannuronates (M) ou guluronates (G) des chaînes d'alginate.

Plusieurs cations peuvent être utilisés pour la gélification, tel que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ... dont le plus souvent employé est le cation  $\text{Ca}^{2+}$ .

Plusieurs études approfondies ont été consacrées à la nature des interactions entre les ions calcium et les chaînes d'alginate. Les analyses par diffraction des rayons X et de dichroïsme circulaire ont indiqué que les ions calcium réagissent préférentiellement plutôt avec les blocs guluroniques que ceux mannuroniques.

Afin d'observer la conformation des chaînes de polysaccharides en présence ou en absence de cations calcium, l'interaction calcium/alginate a été simulée par des modèles de dynamique moléculaire.

Le mécanisme de gélification des alginates est décrit sur la Figure (1.4).



**Figure 1.4: Mécanisme de gélification des alginates : la formation de « egg-box ».**

## ***PREMIER PARTIE: MATERIAUX DE BASE***

---

A partir de ce mécanisme, il peut se former un empilement régulier de blocs guluroniques encageant ainsi les ions calcium. Cette structure est appelée boîte à œufs ou « egg-boxs ». Dans cette conformation, les blocs M-G ne servent que de liens entre les différents éléments et ils ne participent pas directement au phénomène de gélification.

### **III.2.3 Techniques de gélification**

- **Gélification externe ou par diffusion**

C'est la technique la plus simple qui est mise en œuvre à température ambiante. Le principe consiste à verser goutte à goutte une solution d'alginate dans une solution contenant des ions de calcium libres.

La gélification de l'alginate est immédiate à la périphérie de la goutte. Des échanges peuvent ensuite se produire entre l'intérieur et l'extérieur de la gouttelette.

Cette technique est utilisée lorsque l'alginate joue le rôle de matrice immobilisante notamment dans la fabrication de billes, films et fibres.

Ce principe est mis à profit pour encapsuler des enzymes ou bactéries. L'inconvénient de cette méthode est la non uniformité du produit obtenu : la concentration en alginate décroît de la surface au centre du gel [15].

- **Gélification interne**

Dans cette technique, le calcium est présent dans la masse du produit et réagit avec l'alginate suivant une cinétique contrôlée. Elle a lieu, tout comme pour la méthode précédente, à température ambiante.

Pour obtenir un gel d'alginate homogène, il convient de piéger le calcium du milieu. Une fois le calcium piégé, l'alginate peut se dissoudre. Ensuite, un sel de calcium à dissolution lente libère progressivement le calcium qui peut réagir avec l'alginate pour donner un gel.

- **Gélification par refroidissement**

Tous les constituants nécessaires à la gélification (alginate, source de calcium, séquestrant) sont mélangés à chaud. L'organisation du gel se met en place au refroidissement.

Le gel n'est pas thermoréversible mais il est moins sujet à la synérèse que les gels mis en œuvre à froid.

## ***PREMIER PARTIE: MATERIAUX DE BASE***

### **III.3 Application de l'alginate de sodium**

L'alginate produit à grande échelle trouve des applications principalement dans les domaines de l'agroalimentaire et textile, pour lesquels environ 80% de la production y est transformée. Comme l'indique le Tableau (1.A), ses propriétés colloïdales uniques font de lui un bon choix pour y être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant..., etc. [16].

**Tableau 1.A: Répartition de la production mondiale des alginates (en tonnage) entre les différents secteurs industriels et exemples d'applications.**

| <b>Application</b>                                       | <b>Rôle de l'alginate</b>  |
|--|--|
| <b>Industrie textile (50%)</b>                           | <ul style="list-style-type: none"><li>• Epaississant pour les pâtes d'impression</li><li>• Epaississant et stabilisateur des teintures,</li><li>• Agent d'imperméabilisation,</li><li>• Agent plastifiant et filmogène</li></ul>   |
| <b>Industrie agroalimentaire (30%) codes E401 à E405</b> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Epaississant, texturant, conservateur, dans de nombreux produits : confitures, jus de fruits, sauces (moutarde, mayonnaise), potages, produits laitiers, stabilisateur dans les crèmes glacées (empêche la formation de cristaux).</li></ul>                         |
| <b>Industrie du papier (5%)</b>                          | <ul style="list-style-type: none"><li>• Agglomérant pour les fibres, apprêt de surface,</li><li>• Epaississant et stabilisant dans les colles, Maintien des pigments en suspension.</li></ul>  |
| <b>Industrie pharmaceutique (5%)</b>                     | <ul style="list-style-type: none"><li>• Stabilisateur d'émulsions, agglomérant dans les comprimés, épaississant et hémostatique dans les pommades, pansements, mèches nasales,</li><li>• Gélifiant dans les pâtes à empreinte dentaire.</li></ul>  |
| <b>Divers (10%)</b>                                      | <ul style="list-style-type: none"><li>• Epaississant dans les produits de beauté et pâtes à dentifrice, stabilisateur pour les peintures et vernis, Flocculant en traitement des eaux,</li><li>• Agglomérant pour les électrodes de soudure,</li><li>• Agent absorbant dans les couches pour bébé.</li></ul> |

Les différentes applications de l'alginate de sodium dans le domaine de traitement des eaux sont présentées dans la partie synthèse bibliographique **Chapitre IV Les colorants**

## ***PREMIER PARTIE: MATERIAUX DE BASE***

---

### **IV.1 Toxicité des colorants**

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules.

### **IV.2 Utilisation des colorants**

Pour voir l'importance de matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants :

Textiles 60% ; Papiers 10% ; Matières plastiques et élastomères 10% ; Cuirs et fourrures 3%.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [17]

Les différents traitements du vert de méthyl par adsorption sont présentés dans la partie synthèse bibliographique.



**SYNTHESE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## ***DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

---

Dans ce chapitre, nous avons résumé différentes études et les résultats de recherche liée au phénomène d'adsorption au moyen d'argiles simple ou intercaler et alginate comme un adsorbant pour éliminer les polluant (colorants, métaux) sur différentes années.

**Mouloud Lezehari et al. en 2010 [18]** se sont intéressés à synthétiser des billes gélifiées sphériques en encapsulant l'argile pontée à l'aluminium (Al-Mont-PILC) ou l'argile pontée mixtement avec en plus la coadsorption d'un tensioactif (CTAB-Al-Mont-PILC) dans un gel d'alginate de sodium. Celles-ci ont été appliquée pour éliminer le biocide pentachlorophénol et le colorant cationique safranine. L'étude des effets des paramètres (pH, taille des microbilles) sur la capacité d'adsorption a montré de fortes rétentions pour des microbilles de faibles tailles (1.5-3mm) et selon le pH (pentachlorophénol 5.3 et safranine 6.9).

**Shwaky Hosame en 2010 [19]** ont préparé une série de billes composites à base d'alginate de sodium et d'argiles montmorillonitiques en utilisant du  $\text{CaCl}_2$  comme réticulant dans l'élimination du plomb qu'ils ont caractérisé au microscope électrique à balayage (SEM). Les effets du pH, de la concentration initiale de Pb, de la température et du rapport massique argile /alginate ont été étudiés. Il a été montré que la capacité d'adsorption augmente avec augmentation de la concentration initiale des ions Pb et atteint saturation à 243.5 mg/g de billes.

**Bouras et al. 2010, [20]** ont étudié l'effet des acides humiques HA sur l'adsorption du pentachlorophénol (PCP) par des montmorillonites à piller d'aluminium et co-adsorbées par du cetyl trimethyl ammonium de bromure. Les résultats correspondants ont montré que l'adsorption du PCP est influencée par les HA selon le rapport molaire PCP/HA [1/4 à 4/1 et selon le pH (3 et 6).

Pour leur part, **Yung Zhang et al. en 2014[21]** ont étudié l'élimination du mercure Hg d'une solution aqueuse à partir des billes de gel de matrice alcool polyvinlique PVA -alginate piégeant les microgouttelettes du liquide ionique de 2 méthylthio benzoate de tricapyrylyl méthyl ammonium [(A336) (MTBA)] en tant que nouveaux agent d'extraction en phase solide PVA/IL. Dans cette étude, les effets du pH et de la concentration initiale de mercure, sur la capacité d'adsorption de mercure ont été examinés. Les résultats montre que la capacité d'adsorption des ions Hg obtenus était 49.89 mg/g à pH 5.8 avec une élimination par adsorption d'environ 99.98%.

## ***DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

---

De leur côté, **Wang et al. en 2014 [22]** ont utilisé des ressources naturelles de nanotubes d'halloyite (NTH) encapsulés dans le gel d'alginate pour préparer un nouveau matériau adsorbant poreux sous forme de billes hybrides organo -inorganiques pour éliminer les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . L'adsorption de cuivre en mode dynamique sur colonne à lit fixe à base de ces billes gélifiées hybrides à été réalisée en examinant le rapport massique NTH/alginate de sodium, la hauteur de lit, la concentration de l'influent et le débit d'alimentation. Les billes hybrides HNT-alginate préparées se sont avérées d'excellents sorbants et ont été proposées dans le domaine du traitement des eaux usées.

A la même période, **Salvatora Berreca et al. en 2014 [23]** ont préparé des billes gélifiées à base d'alginate et de montmorillonite qu'ils ont utilisé comme sorbants dans l'élimination des polychlorobiphényles (PCB) à partir de solutions aqueuses. L'étude a été réalisée à température ambiante  $25^{\circ}\text{C}$  et en examinant les effets du pH et de concentration de l'adsorbant.

Une année plus tard, **Germanos G et al. (2015) [24]** ont préparé des billes gélifiées magnétiques à base de nanoparticules magnétiques et d'alginate qu'ils ont utilisé dans l'adsorption des cations de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$ . Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité de rétention des ions cuivre atteint son maximum à  $90\text{mg/g}$  pour faible quantité d'alginate et à un pH d'environ 5.

**Leila Chabane et al. 2016 [25]** se sont intéressés à la préparation de billes poreuses hybrides renforcés RHPB à base Montmorillonite à piliers d'aluminium (entre 2 à 3g), d'alginate de sodium SA, d'alcool polyvinylique PVA et carbonate de calcium CC ou  $\text{CaCO}_3$  qu'ils ont utilisé dont l'adsorption du vert de malachite en solution aqueuse. Cette nouvelle génération de sorbants solides et poreux s'est avérée très efficace dans la décoloration des eaux.

Dans un autre laboratoire, **Belhouchat N. et al. en 2017 [26]** ont effectué des tests d'adsorption du bleu de méthyl BM et de l'orange méthylène OM par un composite gélifié à base d'une bentonite organophyle et d'Alginate de sodium. Il a été montré que l'adsorption de MO augmente avec l'augmentation de proportion bentonite organophyle dans les billes gélifiées composites tandis que l'adsorption de MB augmente avec la diminution de cette fraction d'argile modifiée.

**Shappur Vahidhabanu et al. en 2017 [27]** ont étudié l'élimination du colorant anionique Rouge de Congo(RC) d'une solution aqueuse à aide des billes hydrogel d'alginate et d'argile sépiolitique modifiée à l'oxyde de zinc dans des systèmes de colonne discontinus et garnies. Les

## ***DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

---

effets de la concentration de rouge Congo (100,200 et 300 mg/L) et de la hauteur de colonne (10cm et 150cm) sur la capacité d'adsorption du colorant RC ont été examinés.

Pour leur part, **Felycia Edi-Soetaredjo et al. en 2017 [28]** se sont intéressés à étudier les performances d'adsorption des nanocomposites « bentonite-alginate » à travers des tests d'élimination du colorant cristal violet. Il a été prouvé que la méthode d'irradiation aide efficacement à la formation de pores de sorbant qui facilitent la perméation de la solution de colorant et que l'adsorption est favorisée à haute température 70 °C.

A la même année, **Ying Yu et al. 2017 [29]** se sont intéressés à l'élimination de l'uranium en solution aqueuses par des billes gélifiées d'alginate et ont montré que l'adsorption d'uranium dépend des conditions environnementales en termes de température, pH et concentration initiale de l'uranium.

**Assma Oussalah et al. 2018 [30]** ont préparé un nouveau composite hybride à faible coût à partir d'argile algérienne naturelle non modifiée et d'alginate naturel pour étudier les propriétés d'adsorption de deux colorants (bleu de méthylène et rouge Congo). Plusieurs paramètres tels que le pH, la concentration initiale et rapport massique sur la capacité d'adsorption ont été examinés.

Un peu plus tard, **Yongcun Song et al. en 2019 [31]** ont étudié la structure des microsphères préparées à base d'alginate de sodium SA et d'argile Mt/AL. Dans cette préparation, le glutaraldéhyde a été utilisé comme agent de réticulation pour greffer les microsphères et l'éthylène diamine ED dans un nouveau type de structure de microsphère et a été utilisée pour éliminer l'arsenic V ( $As^V$ )

Très récemment, **Georges Germanos et al. en 2020 [32]** se sont intéressés à adsorber des ions de cuivre sur des billes magnétiques à base d'alginate de calcium et des nanoparticules de magnétite incorporées ( $Fe_3O_4$  NP). Les expériences d'adsorption d'ions cuivre sur ces nouvelles billes magnétiques ont révélé une efficacité d'adsorption de 54,9 mg/g est enregistrée.

## ***DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

A la même période, **Aichour Amina et al. 2020 [33]** ont préparé un adsorbant composite à base de Bentonite, d'alginate de sodium et de charbon actif qu'ils ont utilisé dans l'adsorption du bleu de méthyle MB. Plusieurs paramètres tels que le pH [3 à 12] et la concentration [25 à 500 mg/L] sur la capacité d'adsorption ont été examinés.

Le Tableau 2.A présente les différents ferrofluides utilisés dans le domaine de l'adsorption.

**Tableau 2.A : Utilisation des ferrofluides dans l'adsorption**

| Polluant   | Biocomposite   | CA (mg/g)  | Référence |
|--|--|--|-----------|
| Nickel Ni <sup>2+</sup>  | Ferrofluide aqueux classique constitué de nanoparticules d'oxydes de fer recouvertes par une double couche de surfactant d'acide oléique | 80   | [17]      |
| Bleu de méthylène  | Nanoparticules magnétiques fonctionnés par des ions citraté  | 150  | [1]       |
| Chlorure de cétylpyriolium   | Billes magnétiques d'alginate  | 609  | [1]       |
| Cu <sup>2+</sup><br>Pb <sup>2+</sup><br>Zn <sup>2+</sup>                     | Particules magnétiques poly (divinylbenzene)   | Q (Cu <sup>2+</sup> )=59<br>Q (Pb <sup>2+</sup> )=91<br>Q(Zn <sup>2+</sup> ) =71                             | [5]       |
| Méthyl orange  | Ferrofluide séché.<br>Billes magnétiques de chitosane  | 76<br>753  | [1]       |
| Cu <sup>2+</sup><br>Pb <sup>2+</sup><br>Zn <sup>2+</sup><br>Cr <sup>2+</sup> | Particules magnétiques poly (divinylbenzene) fonctionné par amidodextrane  | Q (Cu <sup>2+</sup> )=56<br>Q (Pb <sup>2+</sup> )=91<br>Q (Zn <sup>2+</sup> )=67<br>Q(Cr <sup>2+</sup> )=111 | [34]      |
| Praseodymium<br>Cd <sup>2+</sup>   | Bentonite magnétique   | Q(Pr)=40<br>Q (Cd <sup>2+</sup> )=9  | [3]       |
| Pb <sup>2+</sup><br>Cd <sup>2+</sup>   | Charbon actif magnétique   | Q (Pb <sup>2+</sup> )=59<br>Q (Cd <sup>2+</sup> )=16   | [3]       |
| Néodyme (III),<br>Thorium (IV),<br>Samarium (III)                            | Charbon actif magnétique   | Q(Nd)=57<br>Q(Th)= 17<br>Q(Sm)=118   | [35]      |

## ***DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

|              |  |      |      |
|--------------|--|------|------|
| Samarium III | Bentonite magnétique                           | 109  | [35] |
| Césium       | Gel magnétique multicarboxylique               | 458  | [36] |
| Césium       | Sépiolite / magnétite /bleu de prusse          | 44,1 | [36] |
| Césium       | Alginate/Sépiolite / magnétite /bleu de prusse | 131  | [36] |

### **CA : Capacité d'adsorption (mg/g ).**

Le Tableau 2.B montre les différentes utilisations des argiles pontées dans le domaine d'adsorption.

***Tableau 2.B : Utilisation des argiles pontée dans l'adsorption.***

| Composite  | Polluant          | CA (mg/g)            | Température (°C) | Référence |
|--|-------------------|----------------------|------------------|-----------|
| Dodecyltriméthylammonium bromide modified bentonite (DTMA-bentonite) | Acide Blue 193    | 741                  | 20               | [37]      |
| Na- bentonite  | Acide Blue 193    | 67                   | 20               | [37]      |
| Bentonite  | Vert de malachite | 8<br>6<br>7          | 25<br>35<br>45   | [38]      |
| Bentonite  | Bleu de méthyl    | 151<br>172<br>173    | 10<br>20<br>30   | [39]      |
| Ca-bentonite   | Rouge Congo       | 23à 85               | 20à50            | [40]      |
| Bentonite immobilisée à la 8 hydroxy quinoléine sur le bentonite     | Plomb(II)         | 143                  | 50               | [41]      |
| Bentonite modifiées par le bromure de cétyltriméthylammonium         | Direct Red 2      | 190 à 154            | 20 à 60          | [42]      |
| Montmorillonite  | Bleu de méthyle   | 290<br>300<br>294    | 25<br>45<br>60   | [43]      |
| Montmorillonite sodique  | Cadium<br>Plomb   | Q(Cd)=20<br>Q(Pb)=18 | 25               | [10]      |

## ***DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

|   |                      |  |                |      |
|---|----------------------|--|----------------|------|
|   |                      | Q(Cd)=15<br>Q(Pb)=19<br>Q(Cd)=26<br>Q(Pb)= 27  | 35<br>45       |      |
| Montmorillonite intercalée à l'aluminium (Mt-Al13)                | Cadium<br>Plomb      | Q(Cd)=25.34<br>Q(Pb)=22.22<br>Q(Cd)=22.22<br>Q(Pb)=26.92<br>Q(Cd)=21.05<br>Q(Pb)=21.34 | 25<br>35<br>45 | [10] |
| Montmorillonite   | Diclofenac<br>sodium | 680.272  | 37             | [44] |
| [Bromure de 11ferrocénylundécyl triméthylammonium–montmorillonite | Phénol               | 17.60 à 19.30  | 25 à 35        | [45] |

**CA : Capacité d'adsorption (mg/g).**

Le Tableau 2.C présente les différentes utilisations du vert de méthyl dans le domaine de l'adsorption

***Tableau 2.C : Traitement du vert de méthyl par adsorption.***

| Adsorbant   | CA (mg/g)   | Température (°C) | Référence |
|---|---|------------------|-----------|
| Argile bauxite  | 6<br>7<br>8   | 25<br>35<br>45   | [46]      |
| Nanoparticules d'oxyde de fer danacyclusvalentinus, de Rosmarinus, de juniperus et d'Artemisial | Q (danacyclusvalentinus,)=65<br>Q(Rosmarinus, )=45<br>Q(,juniperus)=24<br>Q (Artemisial)=67 | 25               | [47]      |
| Argile naturelle de type Sejnane non traité (AB) et purifiées (AP)                              | Q (AB)= 120<br>Q (Ap)= 150  | 20               | [48]      |

## **DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

|   |                    |                 |      |
|---|--------------------|-----------------|------|
| Nanotubes de carbone à paroi multiple CNTs                      | 146<br>187<br>190  | 25<br>40<br>190 | [49] |
| Oxyde de zinc   | 28                 | 22              | [12] |
| Charbon actif   | 31                 | 22              | [50] |
| Nanoparticules de sulfure d'étain charbon actif chargé          | 14                 | 27              | [51] |
| Nanotubes de carbone multi paroi décoré de NiF2O4 [ NiF2O4-CNT) | 89<br>99<br>113.43 | 25<br>40<br>50  | [49] |

Le Tableau 2.D présente les différents travaux publiés en 2019 et relatifs à l'adsorption de polluants organiques et/ou inorganiques sur plusieurs types de billes gélifiées composites de natures différentes.

**Tableau 2.D : Travaux récents relatifs à l'adsorption de polluants organiques et/ou inorganiques sur plusieurs types de billes gélifiées composites de natures différentes.**

| Adsorbat                      | Adsorbant   | CA (mg/g)   | Référence |
|-------------------------------|---|---|-----------|
| <b>BM (bleu de méthylène)</b> | Pelure de citron activé par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 209   | [52]      |
| <b>BM</b>                     | Pelure de citron activé par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /alginate de calcium (1/1)   | 795   | [52]      |
| <b>BM</b>                     | Polyacrylamide (PAM)/alginate de sodium (AS)  | Microsphère PAM/SA : 75<br>Isotherme de Langmuir : 1071 | [53]      |
| <b>BM</b>                     | Alginate /nanoparticule de maghémite stabilisées par les ions de citrate /nanotubes de carbone multi feuillets fonctionnalisés par acide carboxylique | 906   | [36]      |
| <b>BM</b>                     | Billes d'alginate/sépiolite/nanoparticules de magnétite/nanoparticules de bleu de Prusse  | 131   | [36]      |
| <b>BM</b>                     | Biochar broyé à bille (BMB) encapsulé dans les billes d'alginate de calcium (CA). (CA-BMB)  | Q( CA)=1282<br>Q( BMB)=184<br>Q(CA-BMB)=1211            | [54]      |



## DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

|                           |  |      |      |
|---------------------------|--|------|------|
| <b>BM</b>                 | Alginate de sodium/gélatine/ oxyde de graphène (SGGE)  | 323  | [55] |
| <b>Cu</b>                 | Bille d'hydrogel composite à base de bentonite magnétique/Carboxyméthylchitosane / alginate de sodium (Mag-ben/CCS/Alg)                        | 57   | [56] |
|                           | Alginate de sodium amélioré avec l'agent pyrogène  | 230  | [57] |
| <b>Pb</b>                 | Microparticule de ZID-8/ alginate de calcium   | 1321 | [58] |
|                           | Alginate de sodium /hydroxypropylcellulose   | 48   | [59] |
|                           | Bille d'alginate de sodium contenant de zéolite naturelle mésoporeuse  | 88   | [60] |
|                           | Hydrogel composite de nitrure de carbone graphitique modifié par l'alginate  | 383  | [61] |
|                           | Hydrogel fibroïde d'alginate de sodium   | 465  | [62] |
| <b>Rouge Congo</b>        | Alginate de sodium /gélatine /oxyde de graphène  | 197  | [55] |
| <b>Diclofénac sodique</b> | nanocristaux de cellulose (CNC), d'alcool polyvinylique (PVA) et d'alginate de sodium (SA), qui ont été modifiées avec de la polyéthylèneimine | 418  | [63] |
| <b>Cadmium</b>            | Alginate de sodium de base de chitosane schiff réticulé  | 262  | [64] |

### 2.1 Applications de l'alginate de sodium dans le domaine de traitement des eaux

Depuis quelques années, plusieurs types d'adsorbants de natures différentes ont été préparés sous forme de billes à base d'alginate. L'objectif principal étant de les utiliser dans le domaine la dépollution des eaux.

Dans ce qui suit, nous présentons une brève revue bibliographique des différents travaux effectués dans ce domaine.

**Y. Jodra** et **F Mijaangosen** 2002 [65] ont préparé un adsorbant à base de charbon actif et gels d'alginate (sodium et calcium) qu'ils ont utilisés dans l'adsorption du phénol les résultats correspondants ont montré que la cinétique d'adsorption du phénol sur les gels mixtes est contrôlée par la diffusion du phénol dans la phase de gels.

## ***DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

---

Pour leur part, **Abdellahi Ely** et al. en 2010 [66] se sont intéressés à la préparation des billes d'alginate encapsulant différents matériaux (montmorillonite, charbon actif, argile naturelle) pour l'élimination de cuivre et de 4-nitrophénol. Les résultats de l'étude montrent que les billes composites à base de gel d'alginate, d'argile ou de charbon actif se caractérisent par de fortes capacités d'adsorption envers le 4-nitrophénol et les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

D'autre part, **Sanitavarjani** et al. [67] ont étudié l'élimination de chrome hexavalent de l'effluent à partir de biomasse d'*Aspergillus carbonarius* immobilisée dans le gel d'alginate de sodium. Les résultats obtenus montrent une élimination maximale de 92,43% de chrome hexavalent obtenue à  $\text{pH} = 2$  pendant 12h à  $37^\circ\text{C}$  avec une dose d'adsorbant de 20g/25ml.

De leur côté, **Fatima Zahra Hocine** et al. [68] ont étudié l'adsorption dynamique du pentachlorophénol sur lit fixe à base de capsules gélifiées d'argiles à piliers d'aluminium et d'alginate de sodium. Les effets des différents paramètres opératoires tels que la hauteur de lit fixe, le débit d'alimentation, la concentration initiale sur la courbe percée et la capacité d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que le temps de percée diminue avec l'augmentation du débit d'alimentation et la concentration initiale ainsi qu'avec la diminution de la hauteur de lit fixe.

**Vincent Rocher** et al. [2] ont effectué des tests d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl orange sur des billes d'alginate encapsulant des nanoparticules magnétiques et de charbon actif. Différentes formulations ont été testées en modifiant les quantités de matériaux précurseurs ainsi que le mode de réticulation de l'alginate. Les résultats obtenus ont montré que les billes préparées se sont avérées efficaces dans l'adsorption de ces colorants notamment le bleu de méthylène.

Lin et al. (2005) [2] ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène, d'acide gallique et de p-chlorophénol sur plusieurs adsorbants (charbon actif non encapsulé, billes gélifiées d'alginate non magnétiques encapsulant du charbon actif), ont montré que le charbon actif non encapsulé adsorbait les différentes molécules sans aucune sélectivité alors que les billes d'alginate encapsulant le charbon actif adsorbaient davantage le bleu de méthylène chargé positivement que de p-chlorophénol neutre et d'acide gallique (chargé négativement au pH de l'étude).

## ***DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

---

# **CONCLUSION**

# ***CONCLUSION***

---

## **Conclusion**

L'objectif principal et initial de cette étude est de préparer une nouvelle classe de billes gélifiées magnétiques à base d'une montmorillonite modifiée et/ou de ferrofluide avec d'alginate sodium et de les utiliser dans l'adsorption de vert du méthyl, plomb et le cadmium en milieux aqueux.

Le travail pratique prévu n'a pas été entamé pour des raisons bien connues celles de l'épidémie covid-19. Nous nous sommes donc limitées à effectuer une synthèse bibliographique sur les différentes recherches liées à cette thématique ces dernières années.

Sur la base de toutes ces recherches, nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- Plusieurs classes de billes magnétiques et non magnétiques, poreuses et non poreuses, rigides et non rigides ont été élaborés à base de plusieurs matériaux adsorbants et de plusieurs agents de formulations.
- Des caractérisations plus poussées de ces matrices ont été effectuées en utilisant des analyses diffractométriques, spectroscopiques, microscopiques, texturales, ...etc
- Des tests d'élimination par adsorption de plusieurs polluants organiques et/ou inorganiques ont été effectués en examinant les différents paramètres susceptibles d'influencer leur élimination

En guise de recommandations, il est souhaitable d'effectuer les travaux suivants :

- Préparation et caractérisation de nouvelles classes de billes magnétiques poreuses et rigides
- Tests d'adsorption de polluants organiques et métaux lourds en mode batch puis en mode continu en colonne sur lit fixe
- Tests de régénération de ces supports après saturations.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

### **Références bibliographiques**

- [1] Ghannoum O., « Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2014.
- [2] Vincent R., « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique Matériaux », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI-France, 2008.
- [3] Belyouci O., « Le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique dans la rétention du Praseodymium et du cadmium. Optimisation des procédés », Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen-Algérie, 2017.
- [4] Hernot F., « l'argile, son utilisation à l'officine », Thèse de doctorat, Université de Angers- France, 2016.
- [5] Zahaf F., « Etude Structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants », Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara-Algérie, 2016.
- [6] ZEN S., « Etude des propriétés physico-chimique des argiles de l'Est algérien : Application à l'adsorption des colorants de Tannerie », Thèse de Doctorat, Université 8 Mai de Guelma-Algérie, 2016.
- [7] L'Ahcen B., « fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par  $TiO_2$  en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux », Thèse de doctorat, Université de Toulouse- France, 2012.
- [8] Bouras O., « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation », Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2003.
- [9] Belbachir I., « Modification de la bentonite Maghnia et l'application dans l'adsorption de colorants textiles et métaux lourds », Thèse de doctorat, Université Abou Beker Belkaid, Tlemcen -Algérie, 2018.
- [10] Tobbi O., « Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'ouest Algérien sodique et intercalée », Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba-Algérie, 2014.

## ***Références bibliographiques***

---

- [11] Meroufel B., «Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropisprocera et Noyaux de dattes», Thèse de doctorat. Université de Lorraine, France, 2015.
- [12] Mokrani N., «Préparation et étude du comportement de membranes bio polymères alginate de sodium /chitosane », Thèse de magister, M'hamed Bougara, Boumerdes-Algérie, 2013.
- [13] Dumount M., « Élaboration et caractérisation de fibres mixtes Alginate / Chitosane. Matériaux», Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2016
- [14] Zhao L., « Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate », Thèse de doctorat, Université de Limoges- France, 2016.
- [15] Goujon I., «Les Alginates : excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie pharmaceutique : Application à la synthèse d'un gel chimique » Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré - Nancy I- France, 2004.
- [16] Peggy V., « Optimisation de procédés innovants pour l'obtention de phycocoloïdes», Thèse de doctorat, Université de Nantes, France, 2007.
- [17] Magnet C., « Mécanismes de capture de nanoparticules magnétiques : application à la purification de l'eau », Thèse de doctorat, Université Nice Sophia Antipolis, France, 2013.
- [18] Lezehari M., Basly J., Baudu M., Bouras O., «Alginate encapsulated pillared clay: removal of a neutral /anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions », Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 366, 88-94, 2010.
- [19] Shawky H., « Improvement of water quality using alginate/montmorillonite composite beads », Water Treatment and Desalination Unit, 119(4).2010.
- [20] Bouras O., Baudu M., Cheknane B., Basly J., « Adsorption des colorants basiques dans des systèmes simples et mélangé sur des argiles granulaires inorganique –organique à piliers », Journal Technologie de l'environnement ,31(7) ,815-822,2010.



## ***Références bibliographiques***

---

- [21] Zhang Y., Kogelging D, Morgenbesser C., Stojanovic A., Jirsa F., Keachler R., Li Y. Kappler B., « Preparation and Characterization of immobilized (A336) (MTBA) in PVA-alginate gel beads as novel solid-phase extractants for an efficient recovery of Hg from aqueous solutions. », *Journal of Hazardous Materials*, 196,201-209, 2011.
- [22] Wang Y., Zhang X., « Continuous fixed bed adsorption of Cu by halloysite nanotube – alginate hybrid beads: an experimental and modelling study », *Water Science and Technology*, 70 (2), 192-199, 2014.
- [23] Barreca S., Orecchio S., Pace A., « L'effet de l'argile montmorillonite dans les billes de gel d'alginate pour l'adsorption de polychlorobiphényle, étude isothermique et cinétique. », *Applied Clay Science*, 99,220-228.2014.
- [24] Germanos G., Lescop B., Farah W., Youssef S., « Utilisation de billes d'alginate incluant des nanoparticules magnétiques pour la captation d'ions métalliques. », *Journal de l'Environnement*, 2015.
- [25] Chabane L, Bouras O, Baudu M, Zermane F., « Synthèse et caractérisation de billes poreuses hybrides renforcées : Application à l'adsorption de vert de malachite en solution aqueuse », *Recherche et Conception En Génie Ingénierie* [http ;/dx.doi.org/10.2016/j.cherd.2016.12.014](http://dx.doi.org/10.2016/j.cherd.2016.12.014)
- [26] Belhouchate N., Zaghauane H., « Removal of anionic and cationic dye from aqueous solution with activated organo-bentonite /sodium alginate encapsulated beads », *Applied Clay Science* .135.9-15.2017.
- [27] Vahidhabanu S., Karuppasamy D., Ramesh Badu B., « Impregnation of zinc oxide modified clay over alginate beads material for the effective removal of Congo red from wastewater. », *RSC Adv.*, 7, 5669-5678, 2017.
- [28] Soetaredjo F., Valence C., Fabryanty R., NyooPutro J., « Removal of Crystal Violet Dye by Adsorption Using Bentonite –Alginate Composite », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 2017.
- [29] Ying Yu., Jiang Y., « Élimination de l'uranium de la solution aqueuse par des billes d'alginate », *Génie et Technologie Nucléaire*, 49(3) ,534-540,2017.

## ***Références bibliographiques***

---

- [30] Oussalah A., Boukerrol A., Aichour A., «Élimination des Colorants Cationiques et Anioniques par des Billes Composites d'alginate hybride /Bentonite naturelle à faible cout », Journal international des macromolécules biologiques, 124,2018.
- [31] Song Y., Wang S., Wang L., Yu D., Wang Y., Ouyang X., «Facile Fabrication of Core-shell/bead –like thylenediamine –Functionalized Al –Pillared Montmorillonite /Calcium Alginate for AS ion adsorption », International Journal of Biological Macromolecules 131,971-979,2019
- [32] Germanos G., Lescop B., Farah W ., Youssef S., « Impact des Nanoparticules de Magnétite sur les propriétés Physico-Chimique et d'adsorption des Billes d'Alginates Magnétiques. », Journal de environnement, 8(5) ,2020.
- [33] Aichour A. Zaghoun H.,«Synthèse and characterization of hybrid active bentonite /alginate composite to improve its effective elimination of dyestuff from wastewater », Chemical Engineering, 10,146.2020.
- [34] Marzougui Z., « Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption. », Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2016.
- [35] Miraoui A., «Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm (III)) par des extractants magnétiques», Thèse de doctorat, Université Abou – Bekr Belkaid–Tlemcen, Algérie ,2015.
- [36] Boukhalfa N., «étude de l'élimination des polluants émergent par des matériaux composite », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif -1, Algérie, Algérie, 2019.
- [37] A Safa Özcan, Erdem C., « adsorption of the blue observation 194 of aqueous solution on Na-bentonite et DTMA-bentonite», Journal of Colloids and Interfaces Science, 280(1), 44-54, 2004.
- [38] Tahir S., Nassef R., « élimination d'un colorant cationique des solutions aqueuses par adsorption sur de l'argile bentonite », Chemosphère, 63(11), .1842 -1848,2006.
- [39] Hong S., Jing H., Gan F., « Adsorption thermodynamics of méthylene blue onto bentonite » Journal of Hazardous Materials, 167(1-3), 630-633, 2009.

## *Références bibliographiques*

---

- [40] Liping G., « Adsorption du rouge Congo des solutions aqueuses sur Ca-Bentonite » *Journal des Matériaux Dangereux*, 161, 126-131, 2008.
- [41] Özcan A, Gok O « Adsorption of lead (II) ions on bentonite immobilized on 8 hydroxyquioline » *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 499-509, 2009.
- [42] Bouberka Zohra, Khenifi A., « Adsorption de direct Red 2 sur bentonite modifiée par le bromure de cétyltriméthylammonium », *Journal de Génie Chimique*, 136(2-3), 295-305, 2008.
- [43] Yang C., Dang Z, «Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite », *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 824-830, 2009.
- [44] Datta M., Kauf M., « Diclofenac Sodium Adsorption onto Montmorillonite: Adsorption Equilibrium Studies and Drug Release Kinetics », *Adsorption Science Technology*, 32(5), 365-387, 2014.
- [45] Yingjie L., Xiaojun H., «Adsorption behavior of phenol by reversible surfactant-modified montmorillonite: Mechanism, thermodynamics, and regeneration », *Chemical Engineering Journal*, 334, 1214-1221, 2018.
- [46] Abbas M., Himdan A., «Kinetic Study of Methyl Green Dye Adsorption from Aqueous Solution by Bauxite Clay at Different Temperatures », *Nature Environment and Pollution Technology*, 18(3), 863-869, 2019.
- [47] Ammani S., Messioughi A., «adsorption préférentielle et améliorée de différents colorants ; rouge de crésol, bleu d'Evans, méthyle d'orange et vert de méthyle sur différents nanoparticules d'oxyde de fer dans un milieu aqueux : une étude comparative », *Mémoire de Master, Université EchahidHamma Lakhdar-El oued, Algérie*, 2018.
- [48] Satlaoui Y., Trifi M., Fkih D., Charef A., Azouzi R., «Removal Properties, Mechanisms and Performance of MethylGreen from Aqueous Solution Using Raw and Purified Sejnane Clay Type », *Journal of Chemistry*, 2019 (4), 15, 2019.
- [49] Farghali A., BahgatM., ElRouby W., Khder M., Mohassab M., MohassabY «Adsorption of methyl green dye onto multi-walled carbon nanotubes decorated with Ni nanoferrite », *Applied Nanoscience*, 3(3), 251-261, 2013.

## ***Références bibliographiques***

---

- [50] Baghriche O., Djebbar K.,Sehili T « Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (Vert de méthyl) sur du charbon actif en milieu aqueux», Science et Technologie, (27), 57-62, 2008.
- [51] Marahel F., «Adsorption of Hazardous Methylene Green Dye from Aqueous Solution onto Tin Sulfide Nanoparticles Loaded Activated Carbon: Isotherm and Kinetics Study», Journal of chemistry, 38, 129-142, 2019.
- [52] Aichour A., «Synthèse et propriétés de biosorbants encapsulés dans l'alginate : Application à l'élimination des colorants du milieu aqueux», Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif-1, Algérie, 2019.
- [53]Zhang H .,Zou X .,Chen T., Li H.,Meng C., Xia Y.,Guo J., «Preparation and characterization of polyacrylamide /Sodium alginate microspheres and its adsorption of MB dye », Colloid and surface A: Physicochemical and Engineering, 567 184-192, 2019.
- [54] Wang B., Gao B., Wan Y., «Eude comparative de l'alginate de calcium, du biochar broyé à boulets et de leurs composite sur adsorption aqueuse de bleu de méthylène », Science de l'environnement et recherche sur la pollution, 26(26), 11535-11541, 2019.
- [55] Jiao C., Li T., Wang J.,« Efficient Removal of Dyes from Aqueous Solution by a Porous Sodium Alginate/gelatin/graphene Oxide Triple-network Composite Aerogel», Journal of Polymers and the Environment , 1-11, 2020.
- [56] Benkhadra N., Benhedjaz A., «Etude comparative de pouvoir adsorbant des deux argiles : le DD3 et la bentonite», Université Larbi ben M'hidi Oum El Bouaghi , Algérie , 2019.
- [57] Hu X., Long L., « Microsphère à base d'alginate améliorée avec l'agent porogène pour une élimination efficace du Cu », Chemosphère, 240, 2020.
- [58] Song H., Wang N., Yang L., Wang Y., Yu D., Ouyang X « fabrication facile de microparticules de ZID-8/alginate de calcium pur une adsorption hautement efficace du Pb à partir de solution aqueuse », Recherche en Chimie Industrielle et en Génie », 58(16), 6394-6401, 2019.
- [59] Guerrero R., Acibar C., «Evaluation of Pb (II) Removal from Water Using Sodium Alginate/Hydroxypropyl Cellulose Beads », E3S Web of Conferences, 148, 02002, 2020.

## ***Références bibliographiques***

---

- [60] Munkhbat D., Shalmori K., Ochirkhuyang B., «Pb (II) Adsorption of composite Alginate beads containing Mesoporous natural zeolite» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20 (8), 5267-5275, 2020.
- [61] Xiao Z., Shen W., An Q., Zhai S., Hao J., Tong Y., « Hydrogels Composites de nitrure de carbone graphitique modifiés à l'alginate pour une élimination efficace du Pb (II), Ni (II) et Cu(II) de l'eau », *Revue internationale des macromolécules biologiques*, 148, 1298-1306, 2020.
- [62] Kong C, Zhao X., Li S., Chen Y., Yang Z., «Ion -induced synthesis of alginate fibroid hydrogel for heavy metal ions removal», *Frontiers in Chemistry*, 7, 905, 2020.
- [63] Ye yang L., Lu Y., Fan L., «Fabrication of polyethylenimine-functionalized sodium alginate / cellulose nanocrystal/polyvinyl alcohol core -shell microspheres (PVA/SA/CNC)@PEI for diclofenac sodium adsorption », *Journal of Colloid and Interface Science*, 554, 48-58, 2019.
- [64] Wanga W., Lub. , «Synthèse du alginate de sodium de base de chitosane schiff réticulé ECH pur l'adsorption de lion Cd à partir d'une solution aqueuse », *dessalement et traitement de l'eau*, 145, 169-178, 2019.
- [65] Jodra Y., Mihango. F., «Adsorption du phénol sur du charbon actif immobilisé avec des gels d'alginate », *Science et Technologie de séparation*, 38(2003),1851-1867, 2007.
- [66] Abdellahi Ely., « Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'agiles encapsulées dans des argiles : application au traitement des eaux», *Thèse de doctorat, Université de Limoges, France*, 2010.
- [67] Varjani S., Suresh S., « séquestration des déchets électroniques par la biomasse d'aspergillus carbonarius », *Journal bio-ingénierie*, 11(2020), 708-717, 2020.
- [68] Hocine F., Assameur K.H., «Adsorption du Pentachlorophénol en réacteur continu sur des supports adsorbants innovants à base d'argiles à piliers d'aluminium et d'alginate de sodium », *Mémoire de master, Université Saad Dahlab de Blida, Algérie*, 2008.
- [69] Gueddouda M., «Comportement hydro-mécanique des sols compactés : Application à la conception d'une barrière ouvragée, sable de dune –bentonite », *Thèse de doctorat, Université Aboukr Belkaid Tlemcen, Algérie*, 2011.

## ***Références bibliographiques***

---

[70] Boualla N., Benziane A., « Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran (Algérie) », *Revue Internationale des sciences et Technologie*, 7, (2), 2011.

[71] Palluault V., « Nouveaux traitement de surface respectueux de l'environnement par des gels polymères réticulables : Application à la préparation des surfaces d'usage dans le secteur aéronautique », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2010.

[72] Hamimed F., « Élaboration de billes à base d'alginate. Étude Rhéologie et de comportement Thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougarra– Boumerdes, Algérie ,2016.

[73] Haug A., Bjorn L., « Studies on the sequence of uronicacide residues in alginicacide », *Acta Chemical Scandinavica*, 21 (1967), 691-704, 1999.

[74] Benazzouz M., «Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel,», Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie, 2019.

[75] Chebli D., « Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique.», Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Algérie, 2012.

[76] Bendjelloul M., «Conception d'adsorption a propriétés surface modulables par des procédés de modification chimique pour l'élimination des colorants acides en solution aqueuses », Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, Algérie, 2017.

[77] Bousnoubra I., « Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO », Thèse de doctorat, Université des frères Mentouri –Constantine1, Algérie, 2017.

[78] Benamraoui F., « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », Thèse de magister, Université Ferhat Abbas Setif -1, Algérie, 2014.

[79] UTC, Laboratoire « Science et technologie des poudre et suspension ». UMR 6067, unité Génie des procédés industriels, 2018

## ***Références bibliographiques***

---

[80] Bouazza F, « adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellule », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2019.

[81] Abidi N, « interaction argiles naturelles -effluent teinturiers -influences des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, 2015.

[82] Bentahar Y., « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaâdi, Maroc, 2016.

[83] Mardini F., «Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieux Aqueux : Effet Compétiteur des Matières organiques naturelles », Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France, 2008.

[84] MdlaloseL.,Balogun M., Setshedi K., Chimuka L, Chetty A., «Adsorption of phosphates using transition metals modified bentonite clay», Separation Science and Technology, 54, 2397-2408, 2019.

# **ANNEXES**



## ANNEXE I : Les Argiles

### I.1 Structure des argiles

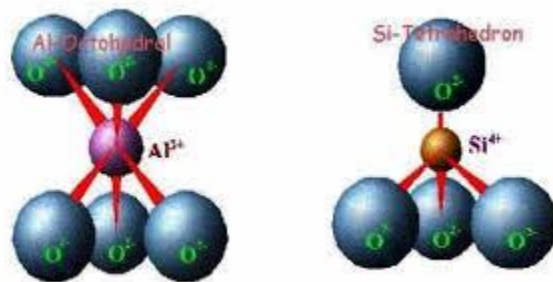
Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates; empilements de feuillets bidimensionnels silicatés. Ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales [69].

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygène et d'hydroxyle, constituent le réseau cristallin fondamental.

Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres, constitue une couche correspondante.

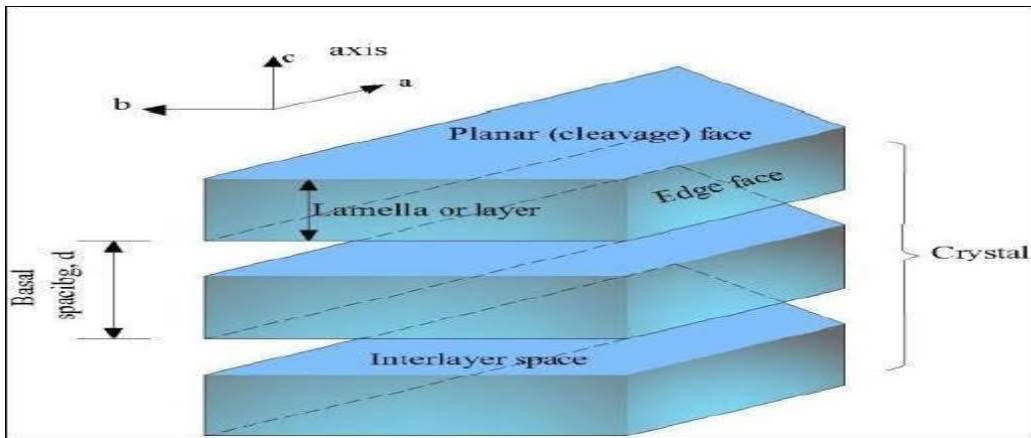
Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches.

Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base, par empilement d'ions d'oxygènes et/ou d'hydroxyles en disposition hexagonale ou compacte.



*Figure I.1 : Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.*

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace inter foliaire et être remplacés par d'autres cations.



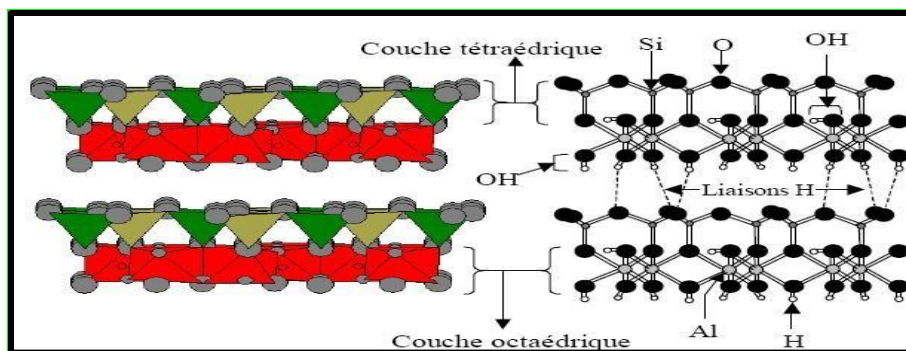
*Figure I.2 : Structure générale des phyllosilicates [69]*

## I.2 Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association internationale pour l'étude des argiles) en 1966 et par mering et Pedro 1969 ont permis d'aboutir à une classification des argiles (Tableau I.A), qui repose sur les critères basés sur l'épaisseur de l'espace interfoliaire et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes [11] :

### I.2.1 Minéraux à 7 Å (Kaolinite, Halloysite, Dombasite, ...).

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure I.3). Il est qualifié de T : O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

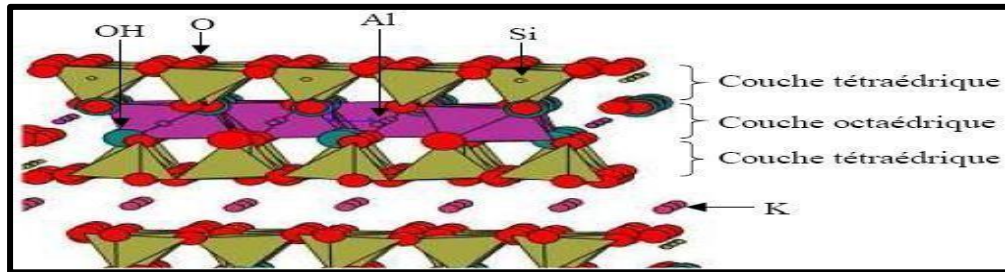


*Figure I.3: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite).*

## ANNEXE

### I.2.2 Minéraux à 10 Å (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite,...)

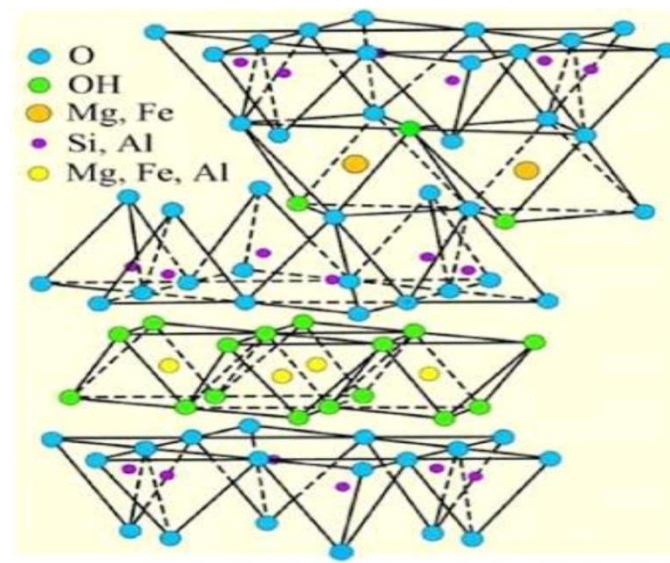
Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (Figure I.4). Il est qualifié de T : O : T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.



*Figure I.4: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres.*

### I.2.3 Minéraux à 14 Å (Chlorites)

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite (Figure I.5). L'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température. Leur stabilité thermique accrue par rapport aux vermiculites s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxyles.



*Figure I.5: Représentation schématique de chlorite.*

# ANNEXE

---

## I.2.4 Minéraux interstratifiés

Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples. L'empilement se fait selon des séquences répétitives. Un minéral interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillets est aléatoire.

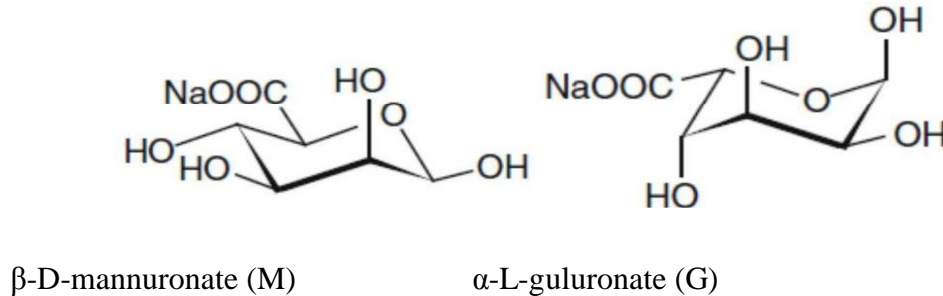
*Tableau I.A : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [68].*

| <b>Groupe de minéraux argileux</b> | <b>Espèce minérale</b> | <b>Structure</b><br><b>T : Couche de tétraèdre</b><br><b>O : Couche d'octaèdre</b> |
|------------------------------------|------------------------|--|
| Kaolinite                          | Kaolinite              | Minéraux à deux couches  |
|                                    | Halloysite             | T-O  |
|                                    | Dickite                | T-O  |
| Smectite                           | Montmorillonite        | Minéraux à trois couches   |
|                                    | Saponite               | T-O-T  |
|                                    | Beidellite             | T-O-T  |
|                                    | Nontronite             |  |
| Illites                            | Illite                 | H <sub>2</sub> O, Cation   |
| Vermiculites                       | Vermiculite            |  |
| Micas                              | Muscovite              |  |
|                                    | Biotite                |  |
| Chlorite                           | Chlorite               | Minéraux à quatre couches  |
|                                    |                        | T-O-T-O  |
|                                    |                        | T-O-T-O  |

## ANNEXE II : Les Alginate

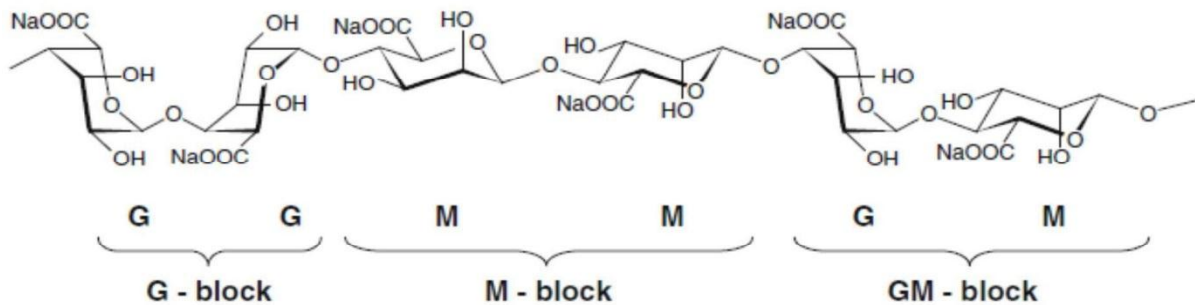
### II.1 Composition chimique

Comme la montre la Figure (II.1), les alginate sont des sels d'acide alginique sont constitués de deux monomères saccharidiques de base : acide  $\alpha$  - L - guluronique (G) et acide  $\beta$  - D - mannuronique (M), dont la séquence varie [71].



*FigureII.1 : Monomères de la chaîne alginate*

La séquence des différents blocs (M) et (G) dépend du type d'algue, de son âge ainsi que de la partie dont est isolé l'alginate. La saison de récolte affecte de même la composition en blocs et les séquences



*FigureII.2 : Structure chimique de la chaîne d'alginate de sodium*

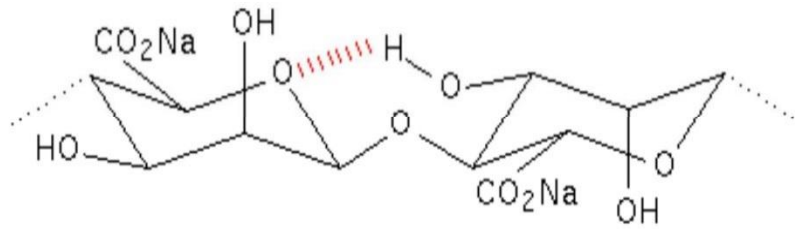
De plus, les alginate possèdent les quatre types de liaisons glycosidiques possibles (figure II.2), diéquatorial (MM), diaxial (GG), équatorial-axial (MG) et axial-équatorial (GM).

## ANNEXE

---

La structure des segments polyacide mannuronique est très proche de celle de la cellulose. Les liaisons diéquatoriales entre unités M donnent à ces segments une structure aplatie, de type ruban.

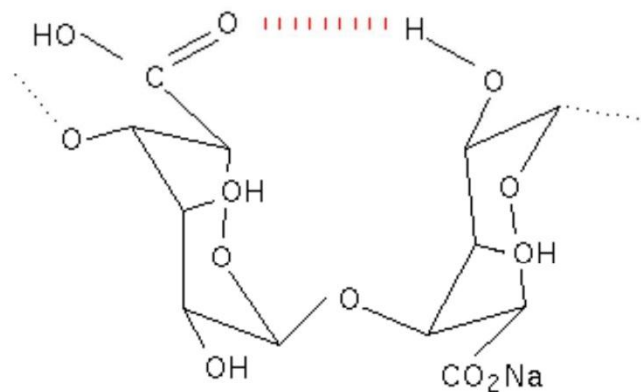
Cette structure est stabilisée grâce à des liaisons Hydrogène (Figure II.3). Par exemple, le groupement hydroxyle en C<sub>3</sub> du monomère M+1 interagit avec l'atome d'oxygène du cycle du monomère M.



**Figure II.3 : Interactions entre les unités M**

La liaison diaxiale (GG) est très différente de la liaison (MM) car sa structure n'est pas plate et adopte l'arrangement plus rigide d'une boucle. Cette structure est aussi stabilisée par différentes liaisons hydrogène (Figure II.4).

Par exemple, le groupement hydroxyle en C<sub>2</sub> du monomère G et le groupement carboxyle du monomère G+1 interagissent par ce type de liaison.



**Figure II.4 : Interactions entre les unités G**

# ANNEXE

---

Les blocs MG sont caractérisés par une alternance entre des liaisons axiales-quatoriales et des liaisons équatoriales-axiales.

De telles variations dans la tacticité de la chaîne sont responsables d'une plus grande **flexibilité** des blocs MG comparés aux autres blocs.

D'ailleurs, les données de viscosité indiquent que la **rigidité** des blocs augmente dans l'ordre : MG de < MM < GG.

De plus, lorsque l'on considère l'alginate comme un polymère anionique, on constate que la répulsion électrostatique entre les groupes chargés sur la chaîne polymère va participer à l'augmentation de la viscosité intrinsèque.

## II.2 Propriétés d'alginate

### II.2.1 Propriétés chimiques

Comme tous les polymères, l'alginate est caractérisé par différents paramètres telles que les masses molaires moyennes en poids ( $M_w$ ) et les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ). D'autres facteurs propres à l'alginate sont donc utiles pour l'appréciation de ses propriétés comme le rapport M/G.

- **Masses molaires moyennes**

La masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  est définie comme la masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon divisé par le nombre total de macromolécules de L'échantillon [72].

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$N_i$  est le nombre de chaînes de masse molaire  $M_i$ .

La masse molaire moyenne en poids  $M_w$  est définie comme le rapport entre la somme des produits de la masse d'une chaîne  $i$  par sa masse molaire sur la masse totale des chaînes.

Elle permet de prendre en compte le fait que les plus grosses molécules de polymère contribuent plus à la masse totale de l'échantillon que les plus petites molécules

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

- **Rapport M/G**

La structure des alginates dépend fortement du rapport M/G, c'est-à-dire le rapport du nombre de monomères mannuronate sur le nombre de monomères guluronate. Ce rapport est fonction de deux facteurs important suivants [68] :

- La variation saisonnière.
- La portion de l'algue brune.

## II.2.2 Propriétés physiques

- **solubilité [73,52]**

Il existe trois paramètres déterminants limitant la solubilité de l'alginate dans l'eau.

Premièrement, le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieure au pKa de l'acide mannuronique (pKa=3,38) ou de l'acide guluronique (pKa= 3,65), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel. La sensibilité des alginates vis-à-vis du pH de la solution dépend non seulement de la masse molaire mais aussi de la composition chimique et de la séquence des blocs. Les alginates contenant plus de sections alternées (blocs MG) précipiteront à des valeurs de pH plus faibles que les alginates contenant plus de blocs homogènes (poly-M et poly-G).

Deuxièmement, la force ionique du solvant joue un rôle important sur la solubilité de l'alginate en limitant son hydratation, plus la force ionique de solvant augment, la vitesse de solubilisation diminue fortement.

Et pour finir, le taux de cations gélifiants présents dans le solvant influence bien évidemment la solubilité de l'alginate.

- **Stabilité [2]**

L'alginate de sodium sec, en poudre et pur peut avoir une stabilité de plusieurs mois et peut être stocké dans un endroit sec et frais loin de toute lumière du soleil.

A basse température, l'alginate de sodium peut être gardé pendant plusieurs années sans réduction significative de son poids moléculaire. En revanche, l'acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires dues à la dégradation intramoléculaire.



## ***ANNEXE***

---

Vu leurs usages multiples, il est important de se rendre compte des facteurs qui déterminent et limitent la stabilité des solutions aqueuses d'alginate et des réactions chimiques responsables de la dégradation.

- **viscosité [71]**

La viscosité relative d'une solution d'alginate peut être sévèrement réduite sur une courte période dans des conditions favorisant la dégradation.

La viscosité d'une solution d'alginate dépend essentiellement du volume hydrodynamique des chaînes polymères. Ainsi, elle varie fortement en fonction de la longueur moyenne des chaînes (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique) qui ont une influence à la fois sur la conformation et la flexibilité des chaînes.

Une augmentation de la masse molaire d'un alginate implique naturellement une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate, ce qui peut être bénéfique pour plusieurs applications dans l'industrie alimentaire ou les impressions textiles.

# ANNEXE

---

## ANNEXE III : Les Colorants

### III.1 Définition des colorants [74,75]

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...).

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée.

- Les chromophores : responsables de la production de la couleur
- les auxochrome : permettent la fixation des colorants sur les substrats

Le tableau (III.A) représente les groupes chromophores et auxochromes.

*Tableau III.A Principaux groupes chromophores et auxochromes.*

| Groupes chromophores      | Groupes auxochromes                 |
|---------------------------|-------------------------------------|
| Azo (-N=N-)               | Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )  |
| Carbonyle (>C=O)          | Amine secondaire (-NHR)             |
| Nitro (-NO <sub>2</sub> ) | Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> ) |
| Nitroso (-N=O)            | Hydroxy (-OH)                       |
| Thiocarbonyle (>C=S)      | Alkoxy (-OR)                        |
| Vinyl (-CH=CH-)           | Donneur d'électrons (-Cl)           |

### III.2 Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité.

## ANNEXE

---

- **Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [76].

- **Classification tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application [77]. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente.

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

Dans le tableau (III.B) on représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [78].

*Tableau III.B : Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.*

| Classe de colorant | Description  |
|--------------------|--|
| Acides             | Composés anioniques, hydrosolubles   |
| Basiques           | Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux  |
| Directs            | Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre) |
| Dispersé           | Non hydrosolubles  |
| Réactifs           | Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant  |
| Soufrés            | Composés organiques contenant du soufre  |

## **ANNEXE IV : L'adsorption**

### **IV.1 Généralités de l'adsorption**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER [79,80] en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz.

L'adsorption est un phénomène de surface spontané de nature physique ou chimique par lequel des molécules gazeuses ou liquides se fixent sur les surfaces solides grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.

### **IV.2 type d'adsorption [81]**

#### **a) Adsorption chimique (chimisorption)**

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface adsorbant. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires libérant ainsi une énergie entre 40 et 200 kJ/mol

#### **b) Adsorption physique (physisorption)**

C'est un processus qui met en jeu des forces non spécifiques (forces de Van der Waals). Il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées et la chaleur d'adsorption est faible 40 kJ/mol

### **IV.3 Principaux facteurs influençant le phénomène d'adsorption [81,82].**

Plusieurs paramètres et propriétés peuvent influencer l'adsorption d'une substance sur un support. Parmi les plus importants, nous citons :

#### **IV.3.1 Température**

L'adsorption physique s'effectue à basse température (phénomène exothermique) et la quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Par contre, l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées (phénomène endothermique).

## **IV.3.2 Nature de l'adsorbat**

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de :

- L'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- Sa structure et la taille des molécules (un haut poids moléculaire réduit sa diffusion et par conséquent sa fixation sur l'adsorbant),
- Sa concentration,
- Sa solubilité (Selon la règle de Lundelius) « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée »
- Sa polarité : L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant.

## **IV.3.3 pH du milieu à traiter**

Le pH est un paramètre prédominant dans les processus d'adsorption. Il affecte directement, et à la fois, l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants a été très étudié. Dans la plupart des cas, les meilleures rétentions sont acquises au pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement pour l'adsorption des substances acides.

## **IV.3.4 Nature de l'adsorbant**

Un solide adsorbant se caractérise par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques qui sont les plus importantes. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté. Il est important de rappeler qu'une forte adsorption de molécule est liée en partie à la structure poreuse très développée et à la grande surface spécifique des adsorbants solides. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

# ANNEXE

---

## IV.4 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

### IV.4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

- **Model de Langmuir [83]**

L'isotherme de Langmuir a été proposé en 1918, c'est le modèle le plus utilisé pour commencer les résultats au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse, est basé sur les hypothèses suivantes÷

- La capacité d'adsorption est limitée (CA) Tous les sites sont identiques
- Les sites actifs ne peuvent pas complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche)
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées

A une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la Capacité maximale d'adsorption  $CA$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et la constante d'affinité  $K$  par l'équation-suivante :

$$Q_e = CA \cdot K \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e) \quad (IV.1)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q_e = (1/CA) + (1/(K \cdot CA)) \cdot (1/C_e) \dots \quad (IV.2)$$

En portant  $1/Q$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $1/(K \cdot CA)$  et d'ordonnée à

L'origine  $1/CA$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation

$CA$  et  $K$ .

Avec :

$Q_e$  : Quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorption (mol/g ou g/g)

$C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre (g/l ou mol/l)

## ANNEXE

---

CA : Capacité maximale d'adsorption de monocouche (mol/g ou g/g)

K : constante relative à l'énergie d'adsorption.

- **Modèle de Freundlich :[84]**

Le modèle de Freundlich a été proposé en 1906, il est basé sur une équation empirique traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. On considère qu'il s'applique à nombreux cas notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possible interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich suggère également que l'énergie de sorption diminue exponentiellement sur l'accomplissement des centres de sorption d'un adsorbant, selon l'équation suivante :

$$Q_e = K_f * C_e^{1/n} \dots \quad (\text{IV.3})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } K_f + (1/n) * \text{Ln } C_e \dots \quad (\text{IV.4})$$

Avec ;

$K_f$  : La constant de la relation de Freundlich

$n$  : Le Coefficient de l'équation de Freundlich

$C_e$  : La concentration à l'équilibre (mg/L).

$n$  : une constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température dont la valeur est encadrée selon  $0,3 < n < 0,5$  pour une bonne vérification du modèle

### IV.5 Cinétique d'adsorption [84]

La cinétique d'adsorption est l'un des plus importants aspects du processus d'adsorption. Différents modèles cinétiques ont été suggérés afin de contrôler le mécanisme d'adsorption du soluté sur les sites actifs du solide. Les données expérimentales sont généralement analysées en utilisant trois modèles cinétiques suivants.

## ANNEXE

---

- **Modèle Pseudo-premier ordre :**

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \log Q_e - K_{1\text{ads}} t \dots \text{(IV.5)}$$

Avec :

$Q_e$  : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre (mg/g).

$Q_t$  : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'instant  $t$  (mg/g).

$K_{1\text{ads}}$  : constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

- **Modèle Pseudo-deuxième ordre**

$$t/Q_t = 1/(K_{2\text{ads}}Q_e^2) + t/Q_e$$

Ou  $\dots$  (IV. 6)

$$t/Q_t = 1/h + t/Q_e$$

$K_{2\text{ads}}$ : constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre ( $\text{g/mgmin}$ ).

$h$  : vitesse d'adsorption initiale ( $\text{mg/g min}$ ).



## ***ANNEXE***

---