

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB – BLIDA 1 –**

**Faculté de Technologie**



**Département de Génie des Procédés**



## **MEMOIRE**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de MASTER**

**En**

**Génie de l'Environnement**

### **Thème**

**Etude cinétique de la décoloration d'un  
effluent industriel de textile par un hydrogel  
Composite PVA / Alginate**

**Présenté par :**

**Mme : BENZAYED Ouahiba**

**Melle : HALLAK Farida**

**Soutenu le 27 / 09 / 2020 devant le jury composé de :**

**Président : Mr. OUSSEDEK**

**Examinatrice : Mme. BEN SALMA**

**Encadreur : Mr. LAZHAR**

**Promotion : 2019 / 2020**

## Résumé :

L'objectif de cette étude, consiste à élaborer et caractériser un hydrogel composite (PVA/Alg) sous forme de billes de gels. Ce dernier est destiné à être employé dans le traitement des effluents industriels de textile.

Nous avons présenté dans ce présent travail :

- ✓ Des notions sur des colorants de textile
- ✓ Des notions et des principales propriétés physico-chimiques des précurseurs de base (PVA et Alginate de sodium)
- ✓ Des modèles mathématiques détaillés sont employés pour analyser les résultats expérimentaux obtenus de la cinétique d'élimination.
- ✓ Une synthèse bibliographique relative aux différents travaux publiés liés l'élaboration et caractérisation des hydrogels composites sous forme de billes de gels et leur application dans le traitement des eaux colorées.

**Mots clés :** polyvinyle alcool, colorant, cinétique, Alginate, immobilisation, sorption, modélisation des cinétiques.

## Abstract:

The objective of this study is to develop and characterize a composite hydrogel (PVA/Alg) in the form of gel beads. The latter is intended for use in the treatment of industrial textile effluents.

We have presented in this present work:

- ✓ Notions on textile dyes
- ✓ Notions and main physicochemical properties of basic precursors (PVA and sodium alginate)
- ✓ Detailed mathematical models are used to analyze the experimental results obtained from the elimination kinetics.
- ✓ A bibliographic summary relating to the various published works related to the development and characterization of composite hydrogels in the form of gel beads and their application in the treatment of colored water.

**Key words:** polyvinyl alcohol, dye, kinetics, Alginate, immobilization, sorption, kinetics modeling.

## ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير ووصف مركب هيدروجيل (gLA / VAP) على شكل حبيبات هلامية. هذا الأخير مخصص للاستخدام في معالجة نفايات المنسوجات الصناعية.

قدمنا في هذا العمل:

مفاهيم حول أصباغ النسيج

المفاهيم والخصائص الفيزيائية والكيميائية الرئيسية للسلائف الأساسية (AVP والجينات الصوديوم)

تستخدم النماذج الرياضية التفصيلية لتحليل النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها من حركية الإزالة.

ملخص ببليوغرافي يتعلق بالأعمال المنشورة المختلفة والمتعلقة بتطوير وتوصيف الهلاميات المائية المركبة على شكل حبيبات هلامية وتطبيقها في معالجة المياه الملونة.

**الكلمات المفتاحية:** كحول عديد الفانيل، صبغ، حركية، الجينات، تجميد، امتصاص، نمذجة حركية.

## **REMERCIEMENTS**

*En premier lieu, louange à ALLAH le tout puissant par aisance et excellence de nous avoir donné la volonté et la santé pour pouvoir achever ce travail.*

*Nous tenons à adresser nos remerciements à Monsieur Mouloud LAZHAR pour son encadrement, son soutien, ses recommandations et ses précieux conseils. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de notre plus profonde reconnaissance et notre profond respect.*

*Nous remercions Monsieur Omar BOURAS, Professeur à l'université Saad DAHLAB- Blida 1, pour ses précieux conseils, sa patience, son aide et ses orientations fructueuses.*

*Nous remercions vivement Monsieur Abdelmalek BADIS chargé de la spécialité Génie de l'Environnement pour son aide précieuse et ses encouragements.*

*Nous adressons nos vifs remerciements au Chef de Département de Génie des Procédés (GP), ainsi qu'à tout le Personnel du Département GP de la Faculté de Technologie de l'université Saad Dahleb Blida 1.*

*Nos vifs remerciements s'adressent à Monsieur Oussedik Mabrouk pour l'honneur qu'il nous fait de présider notre jury de soutenance.*

*Nos vifs remerciements s'adressent à Madame BEN SALMA Nacéra pour l'honneur qu'elle nous fait d'accepter d'examiner le présent travail.*

*Nous n'omettrons jamais d'exprimer toutes nos gratitude à tous les enseignants de la filière Génie des Procédés pour nous avoir soutenus tout au long de nos études.*

*Notre gratitude s'adresse spécialement à nos familles et nos ami(e)s, pour nous avoir aéré l'esprit et pour la motivation qu'ils nous ont apportée tout au long de notre carrière éducative.*

*Enfin, nous exprimons nos vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail aux personnes qui sont très chères à mon cœur.*

*À La mémoire de ceux qui me manqueront toujours, mon père et mon beau-frère Ibrahim*

*À ma très chère Mère.*

*À mon cher époux, mon soutien moral et le secret de mon sourire qui m'a toujours soutenu et aidé à réaliser mon rêve.*

*Mes chers sœurs Loufikha, Meissa, Fatma-Zohra et chahineze.*

*À mes chers frères, Khaled et Mohamed.*

*À mes belles sœurs Nadia, et Kenza et sa famille*

*À ma tante et ses filles Nabila et Lealia, À mon beau-frère Rgchid.*

*À ma nièce Liliane et mes neveux Rayane, Isyesse et Barraa.*

*À tout le personnel de la direction des ressources en eau de Tipaza, en particulier Monsieur Hamadou Redha, Madame Saidani Fatma-Zohra et le personnel du service Assainissement.*

*À toute la promotion 2019 - 2020 de Génie de l'environnement, en particulier yousra, Kawther, Imene et Aziza.*

*À Farida et sa famille.*

*Aucun mot, dédicace, remerciement ne sauraient exprimer l'amour et la reconnaissance que j'éprouve à votre égard.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

*Ma très chère mère qui m'a toujours apporté son amour et son  
affection*

*Mon cher père, qui m'a toujours encouragé, conseillé et soutenu  
dans mon travail*

*Mes très chères sœurs (Djamila et Khadidja)*

*Mes frères (Mohamade et Walide)*

*Et toute ma famille*

*Ma chère amie Bouchra BOUFARH*

*Ouahiba BENZAÏED*

*Mes très chères amies*

*Mes camarades d'ENSA*

*Mes camarades de la promo GP option science et génie de  
l'environnement de 2019/2020*

*Farida*

## LES ABREVIATIONS

**pH** : potentiel d'Hydrogène

**DBO<sub>5</sub>** : Demande biologique en oxygène au bout de 5 jours

**DCO** : Demande chimique en oxygène

**GG** : Guluronique guluronique

**MM** : Mannuronique mannuronique

**MG** : Mannuronique et guluronique

**EDTA** : Acide éthylène diamine tétra acétique

**PVA** : Polyvinyle alcool

**Alg** : Alginate

**PAM**: poly acrylamide

**PAA** : polyacide acrylique

**PVP** : le poly N-vinyl pyrrolidone

**-M-M-M-** : Homopolymères de résidus d'acide mannuronique

**-G-G-G-** : Homopolymères de résidus d'acide guluronique

**-M-G-M-G-** : De résidus d'acides mannuronique et guluronique

**PVOH**: alcool polyvinylique

**PVAc** : Acétate de polyvinyle

**MM** : Masse molaire

**PVEst** : Poly vinyle ester

**AC** : Charbon actif

**MB** : Bleu de méthylène

**MO** : Orange de méthyle

**RC** : Rouge Congo

**VC** : Violet cristal

**HEMA** : Hydroxyéthylméthacrylate

**EEMA** : Ethoxyéthylméthacrylate-acide méthacrylique

**MA** : Acide méthacrylique

**VM** : Vert malachite

**BTB** : Bleu bromotymol

**MSH** : Hectorite synthétique mésoporeuse

**MSH-AB** : Hectorite-alginate synthétique mésoporeux billes

**MSH-AB-w** : Hectorite-alginate synthétique mésoporeux billes humides

**MSH-AB-D** : Hectorite-alginate synthétique mésoporeux billes sèches

**D** : Diamètre

**Alg-g-AO** : Alginate de sodium greffé

**SO** : Safranine O

**SA** : Alginate de sodium

**PEI** : Polyéthylèneimine

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1:</b>	Structure d'une molécule de groupement azoïque.....	06
<b>Figure I.2:</b>	Structure chimique des colorants anthraquinoniques.....	06
<b>Figure I.3:</b>	Structure chimique des phtalocyanines.....	07
<b>Figure II.1:</b>	Présentation d'une structure d'alginate.....	15
<b>Figure II.2:</b>	Mécanisme de gélification des alginates : la formation de « egg-boxs»...	16
<b>Figure II.3:</b>	Schéma de principe de l'immobilisation des particules solides.....	17
<b>Figure II.4 :</b>	Différence entre les techniques d'extrusion et d'émulsification.....	18
<b>Figure II.5:</b>	Schéma de classement des pores, en fonction de leur disponibilité dans un matériau. a : Pores fermés ; b, f : Pores ouverts à une seule extrémité ; c, d, g : Pores ouverts ; e : Pores ouverts aux deux extrémités.....	22
<b>Figure II.6:</b>	Structure chimique du PVA.....	25

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1 :</b>	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classé par intensité croissante.....	05
<b>Tableau I.2 :</b>	Taux de fixation sur textile pour différentes classes de colorants.....	09
<b>Tableau I.3 :</b>	Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés.....	12
<b>Tableau I.4 :</b>	Différents types de traitement des rejets liquides.....	13
<b>Tableau I.5 :</b>	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.....	14
<b>Tableau II.1 :</b>	Classification des pores selon leurs diamètres moyens.....	23
<b>Tableau II.2 :</b>	Effet du degré d'hydrolyse et de la masse molaire sur les propriétés du PVA.....	26

# TABLE DES MATIERES

**RESUME**

**REMERCIEMENTS**

**LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX**

**INTRODUCTION..... 01**

## **Chapitre I : Les colorants synthétiques**

### **Propriétés physiques et impacts environnementaux**

I. INTRODUCTION.....	04
I.1. Les colorants.....	04
I.2. Classification des colorants.....	05
I.2.1. Classification chimique.....	05
Colorants azoïques.....	06
Colorants anthraquinonique.....	06
Les phtalocyanines.....	07
I.2.2. Classification tinctoriale.....	07
Colorants acides ou anioniques.....	07
Colorants basiques ou cationiques.....	08
Colorants à complexe métallique.....	08
Colorants réactifs.....	08
I. 3. Taux de fixation des colorants .....	09
I. 4. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	09
a) Les dangers évidents.....	09
Eutrophisation.....	09
Sous-oxygénation.....	10
Couleur, turbidité, odeur.....	10
b) Les dangers à long terme.....	10
La persistance.....	10
Bio-accumulation.....	11
Cancer.....	11
I.5. Les rejets de l'industrie textile .....	11
I .6. Procédés de traitements des rejets liquides.....	12
I .7. Réglementation et limites de rejet.....	14

## Chapitre II : Caractéristiques et propriétés des Alginates

II. Les alginates.....	15
II.1. Généralités.....	15
II.2. Composition chimique de l'alginate.....	15
II.3. Mécanisme de gélification.....	16
II.4. Immobilisation.....	17
II.5. Méthodes de préparation des billes gélifiées.....	17
a) Préparation par extrusion.....	17
b) Préparation par émulsion.....	18
c) Préparation par gélification d'un aérosol.....	19
II.6. Propriétés des gels d'alginates.....	19
II.6.1. Propriétés physicochimiques.....	19
II.6.1.1. Solubilité.....	19
a) pH du solvant.....	19
b) Force ionique du milieu.....	20
II.6.1.2. Viscosité.....	20
II.6.1.3. Stabilité.....	21
II.6.1.4. Egg-box.....	21
II.6.1.5. Structure poreuse.....	22
II.6.2. Propriétés mécaniques.....	23
II.6.2.1. Polydispersité des chaînes polymériques.....	24
II.6.2.2. Température.....	24
II.7. Polyvinyle alcool (PVA).....	24
II.7.1. Propriétés du PVOH.....	26
II.7.2. Mode d'obtention du PVOH.....	27
a) Transestérification/saponification.....	27
b) Hydrolyse.....	28
c) Aminolyse.....	28
II.7.3. Application de PVA dans l'environnement.....	28

## Chapitre III : Etude cinétique d'adsorption

III.1. Etude cinétique.....	29
III.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	29
III.2.1. Modèle cinétique pseudo premier ordre.....	30
III.2.2. Modèle de pseudo second ordre.....	30
III.2.3. Modèle de diffusion.....	31

## Chapitre VI : Synthèse bibliographique

La synthèse bibliographique.....	32
Conclusion.....	37
Références bibliographiques	

# INTRODUCTION

## INTRODUCTION

L'eau joue un rôle crucial dans le développement économique et social. En tant que richesse irremplaçable, elle est classée comme source de vie. Sa gestion, de manière durable, est devenue aujourd'hui indispensable.

A travers ces diverses utilisations, dans de nombreux domaines, cette eau est souvent confrontée à la pollution organique et/ou inorganique. Son rejet en milieu naturel sous forme d'effluents plus ou moins fortement pollués, peut engendrer, à court ou à long terme, des conséquences graves, tant sur les plans de la santé humaine et de l'hygiène publique que sur le plan de l'environnement tout en ayant des répercussions économiques non négligeables.

Dans le cadre de l'industrie, le secteur du textile représente l'un des consommateurs majeurs de l'eau et utilise souvent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour teinter leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois, toxiques et responsables de la coloration des eaux [1,2]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant. Il en résulte alors d'énormes quantités de rejets liquides colorés très polluants qui menacent l'environnement et qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet dans les milieux récepteurs.

Les eaux de rejets textiles se caractérisent par un niveau élevé de coloration due à la présence de colorants résiduels qui ne se fixent aux fibres durant le procédé de teinture.

Etant difficilement dégradables, ils risquent de s'accumuler dans l'environnement où ils constituent une toxicité non négligeable vis-à-vis des organismes vivants, d'où la nécessité de mettre au point des procédés de dépollution spécifiques afin de protéger cette ressource vitale [3].

Toutefois, comme la rétention des colorants est incomplète, la qualité des eaux ne permet pas leur réutilisation ou leur renvoi dans le milieu récepteur.

Comme le traitement doit intégrer une étape d'élimination quasi-totale de la couleur, des méthodes physico-chimiques peuvent être adoptées pour éliminer ces colorants hydrosolubles par adsorption, filtration membranaire, techniques électrochimiques et coagulation/floculation [4]. Parmi toutes ces méthodes, l'adsorption reste l'une des techniques la plus utilisée à cause de sa simplicité et sa plus rentabilité en termes de rapport performance/coût.

Depuis longtemps, le charbon actif est considéré comme étant l'adsorbant le plus communément employé pour éliminer les colorants dans les eaux usées à cause de son excellente capacité d'adsorption.

Cependant, il reste très onéreux et nécessite en plus, une régénération. Cela limite donc son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches sont actuellement orientées vers l'élaboration de nouveaux supports adsorbants et/ou procédés de traitement faisant appel à des matériaux moins coûteux et efficaces.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à la décoloration des eaux de rejet de l'industrie textile en utilisant un nouveau sorbant composite à base d'alginate et de polyvinyle alcool PVA sous forme de billes.

Le plan de notre mémoire de master est composé de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons en premier lieu présenté les colorants et plus particulièrement les colorants textiles ; leur classification, leurs aspects toxicologiques et leurs impacts sur l'environnement.

Le deuxième chapitre du mémoire a été consacré à :

- ✓ La présentation des alginates avec une brève revue bibliographique sur leurs utilisations comme sorbants envers les colorants textiles. En plus de leur capacité

d'adsorption non négligeable, les alginates se révèlent intéressants en raison de leurs propriétés à former des gels en présence de cations divalents tels que les ions calcium ou baryum. Les billes sorbantes composites à base d'alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant immobilisé ainsi que celles du gel d'alginate dans les divers procédés d'adsorption.

- ✓ La présentation du polyvinyle alcool, ses propriétés et son application dans le domaine industriel. Il est l'un des rares polymères hydrophiles ; sa compatibilité avec de nombreux autres polymères motivent et justifient le choix de ce dernier comme matériau de base dans cette étude.

Le troisième chapitre, dans cette partie des équations et modèles mathématiques (model pseudo d'ordre 1 et 2 et diffusion) sont employés pour analyser les résultats expérimentaux obtenus de la cinétique d'élimination.

Quatrième chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique relative aux différents travaux publiés liés à l'élaboration et caractérisation des hydrogels composites sous forme de billes de gels et leur application dans le traitement des eaux colorées.

Une conclusion générale achève ce modeste travail.

# **Chapitre I : Les colorants synthétiques**

## **Propriétés physiques et**

## I. INTRODUCTION

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles à cause de leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs.

Le développement de la production des colorants de synthèse a marqué le déclin progressif et quasi-total des colorants naturels. La production et par conséquent, la consommation des colorants de synthèse n'ont cessé de croître.

Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [5]. Comme ils sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration, ils créent donc une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien que beaucoup d'entre eux sont mutagènes et cancérigènes [6].

### I.1. Les colorants

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre : la couleur et l'assurance de la solubilité du colorant dans l'eau. Ils comprennent deux composantes principales :

- Les chromophores ; responsables de la production de la couleur.
- Les auxochromes sont des groupements ionisables de types  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  et  $-\text{SO}_3\text{H}$  qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau et de créer une liaison entre le colorant et le substrat [7].

**Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [8-9].**

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

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [10].

## **I.2. Classification des colorants**

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...).

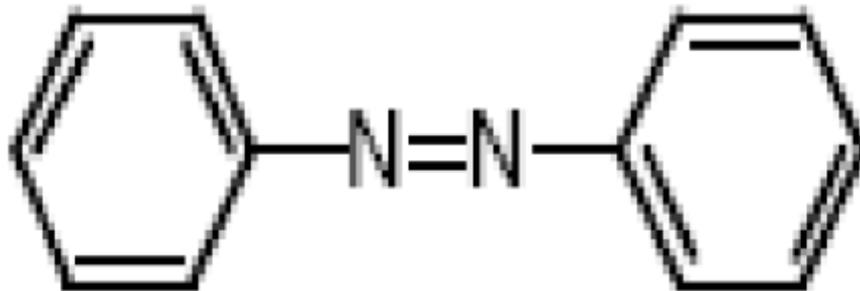
### **I.2.1. Classification chimique**

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

Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines [11].

➤ **Colorants azoïques**

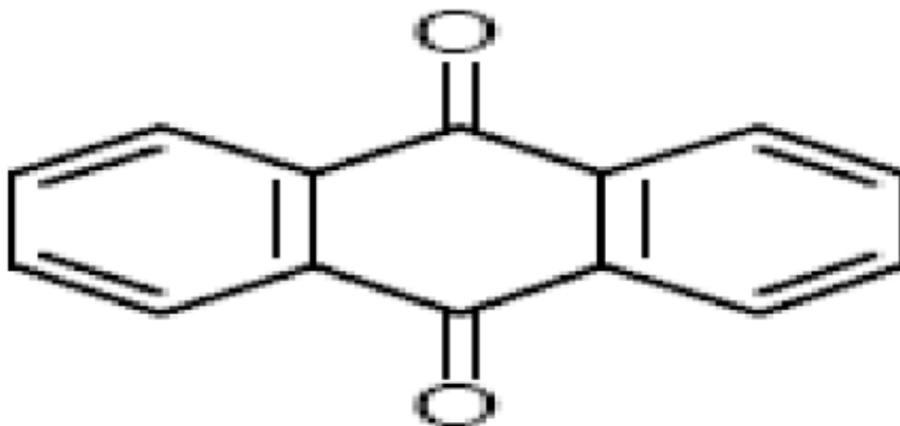
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [12,13].



**Figure I.1 : Structure d'une molécule de groupement azoïque [10].**

➤ **Colorants anthraquinonique**

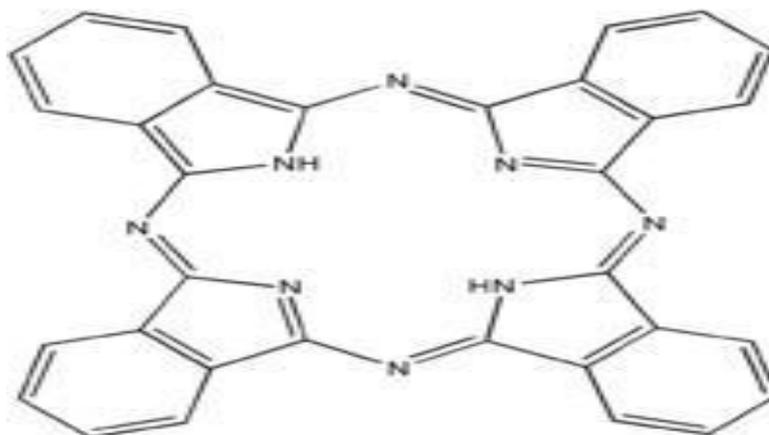
Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quelconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines[14].



**Figure I.2 : Structure chimique des colorants anthraquinoniques.**

### ➤ Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe et possèdent un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ..., etc.) [11, 15,16].



**Figure I.3 : Structure chimique des phtalocyanines.**

### I.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

### ➤ Colorants acides ou anioniques

Comme ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

L'affinité (colorant/fibre) est la conséquence de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [8,17].

➤ **Colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des sels d'amines organiques qui leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane.

Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [17,18]. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

➤ **Colorants à complexe métallique**

Les colorants à complexe métallique appartiennent à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ce sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants.

Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel la fibre est traitée avant la teinture. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [17].

➤ **Colorants réactifs**

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

Ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [19-20-21].

### I. 3. Taux de fixation des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.2).

**Tableau I.2 : Taux de fixation sur textile pour différentes classes de colorants [22,23].**

<b>Classe de colorant</b>	<b>Fixation (%)</b>	<b>Fibres utilisées</b>
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97– 98	Acrilyque
Réactif	50– 80	Coton

### I. 4. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg/L). Ainsi, ils contribuent à la pollution de l'eau, du sol et de l'environnement [24].

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes et donc toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

#### a) Les dangers évidents

- **Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur

consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [25] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [26] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

## **b) Les dangers à long terme**

- **La persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [27]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique.

- **Bio-accumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [28]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [29].

### **1.5. Les rejets de l'industrie textile**

Les eaux usées industrielles issues de la fabrication des textiles sont généralement alcalines et ont des charges en DBO et DCO très élevées. Les polluants présents dans les effluents de l'industrie textile englobent des solides en suspension, des huiles minérales (des agents anti-moussants, de la graisse, des huiles d'ensimage) et des composés organiques. Ainsi les flots d'effluents produits par les processus de teinture sont généralement chauds, colorés et peuvent renfermer des concentrations importantes de métaux lourds et des produits toxiques [30]. Les différentes étapes d'une entreprise textile et les effluents associés sont résumés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau I.3 : Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés [30].**

<b>Activités</b>	<b>Rejets associés</b>
<b>Préparation de la laine.</b>	Rejets liquides fortement chargés en matières en suspension et matières organiques.
<b>Filature.</b>	·Aucun rejet liquide (exception pour la filature du lin dite mouillée qui permet d'obtenir des fils fins : rejets équivalents à ceux provenant de la préparation de la laine). ·Rejets gazeux constitués essentiellement de poussières.
<b>Tissage/Tricotage.</b>	·Présence de poussières ; ·Présence d'agents d'encollage. Mais faible consommation en eau, activité considérée comme peu polluante.
<b>Ennoblement : Prétraitement (désencollage, désensimage, débouillissage, mercerisage)</b>	· Rejets contenant des huiles, des cires, de la soude, des détergents et des produits auxiliaires. · Les prétraitements représentent 50% de la pollution organique liée à l'ennoblement (surtout au niveau du désencollage) · 7% du volume des effluents liés à l'ennoblement.
<b>Le blanchiment</b>	· Eaux de blanchiment (présence d'organochlorés). · 69% du volume des effluents liés à l'ennoblement.
<b>Teinture</b>	· Essentiellement constitués d'eau, de colorants non fixés (colorants utilisés souvent insolubles dans l'eau). ·12% du volume des effluents liés à l'ennoblement. ·10% du volume des effluents liés à l'ennoblement.
<b>Apprêts chimiques</b>	·Eaux de vidange et de nettoyage des machines (produits chimique). ·2% du volume des effluents liés à l'ennoblement. ·Rejets gazeux.

### **I.6. Procédés de traitements des rejets liquides**

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.4). Ces rejets sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Compte tenu de leur hétérogénéité de composition, le traitement des rejets textiles conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay, Buckley, Kurbus et al. [31,32]. Elles se divisent en trois types : Physiques, chimiques et biologiques.

**Tableau I.4 : Différents types de traitement des rejets liquides.**

Physique	Chimique	Biologique
-Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation) [33]. -Adsorption (sur charbon actif ou autres) [34]. -Membranes : Osmose inverse et filtration.	-Oxydation (oxygène, ozone, oxydant tel que NaOH et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). - Réduction (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ). -Méthode complexométrique, -Résines échangeuses d'ions. -Les procédés d'oxydation avancée (POA) (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, O <sub>3</sub> /UV, TiO <sub>2</sub> /UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> )/UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> ).[35-36]	- Traitement aérobie. - Traitement anaérobie.

### I.7. Réglementation et limites de rejet

L'Algérie est dotée d'une réglementation, Loi 06-141, sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique (Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, 2006). Le Tableau I.5 précise les limites réglementaires de ces rejets.

**Tableau I.5 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [37].**

Paramètres	Unité	Valeur limite	Tolérance aux valeurs Limites
Température	°C	30	35
pH	mg/L	6,5-8,5	06,0 - 09,0
DBO <sub>5</sub>	mg/L	150	200
DCO	mg/L	250	300
Matières décantables	mg/L	0,4	0,5
Matières non dissoutes	mg/L	30	40
Permanganate	mg/L	20	25

# Chapitre II : Caractéristiques et propriétés des Alginate

## II. Les alginates

### II.1. Généralités

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il est extrait à partir d'algues brunes. Les premières expériences sur l'extraction des alginates ont été réalisées par le pharmacien Britannique E.C. Stanford en 1881 [38].

L'alginate est largement utilisé en raison de son faible coût de production, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et l'absence de toxicité [39-40].

### II.2. Composition chimique de l'alginate

Les alginates sont des copolymères linéaires constitués d'un enchaînement de résidus d'acides  $\beta$ -D-mannuronique (M) et d'acides  $\alpha$ -L-guluroniques (G) qui sont liées par des liaisons glycosidiques  $\beta$  (1-4) et  $\alpha$  (1-4).

Les motifs M et G sont organisés en blocs :

- Homopolymères de résidus d'acide mannuronique, notés –M-M-M- ;
- Homopolymères de résidus d'acide guluronique, notés –G-G-G-
- De résidus d'acides mannuronique et guluronique, notés –M-G-M-G- [41-42].

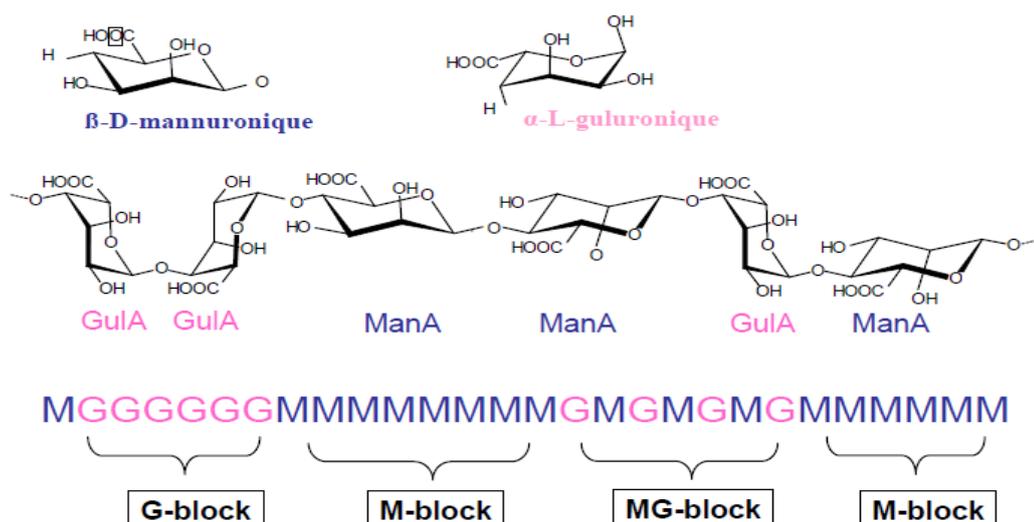


Figure II.1 : Présentation de la structure d'alginate [43].

### II.3. Mécanisme de gélification

L'alginate a l'avantage de pouvoir gélifier et former un hydrogel dans des conditions favorables (pH et température constantes).

Il est constitué de résidus polyanions et forme une chaîne chargée négativement lorsqu'il dissout dans une solution aqueuse ionique.

L'hydrogel se forme lorsque les chaînes d'alginate rencontrent des cations divalents tels que le  $\text{Ca}^{2+}$  ou le  $\text{Sr}^{2+}$  [44]. Cet agencement original est appelé structure en boîte à œufs ou « egg-box » dans laquelle les œufs sont représentés par le cation qui se lie de façon coopérative aux blocs G [45]. Pour cette raison, ce sont les blocs G qui sont responsables de la gélification des chaînes d'alginate [44].

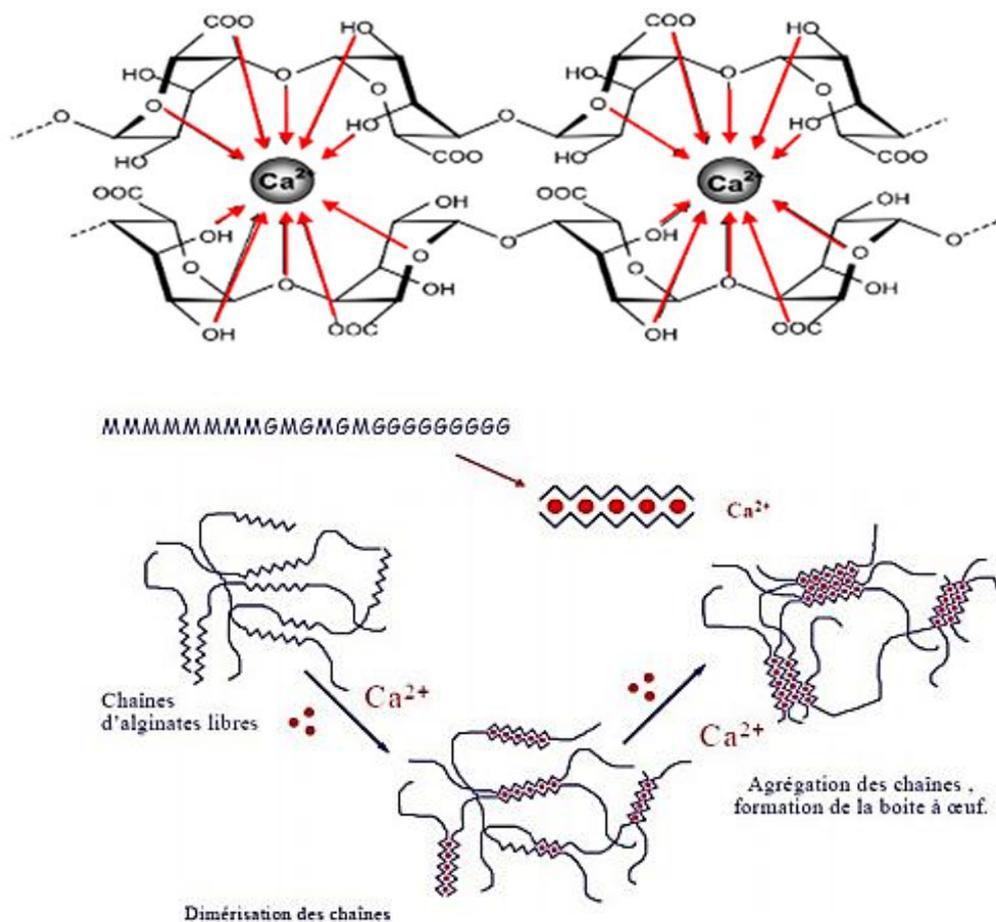
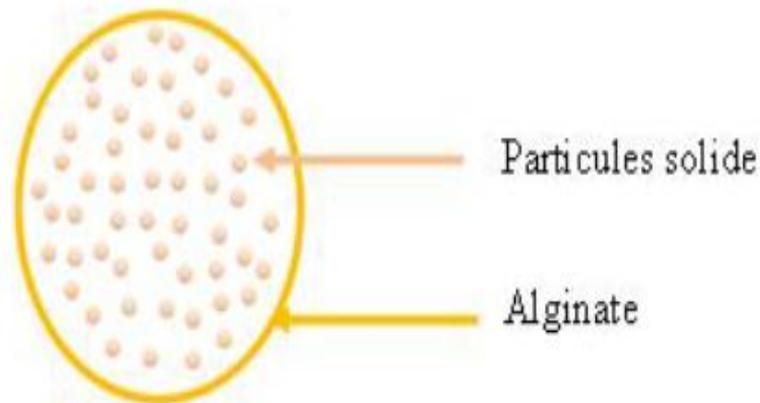


Figure II.2 : Mécanisme de gélification des alginate : la formation de « egg-box » [43].

## II.4. Immobilisation

Elle se définit comme étant une technologie qui vise à piéger un composé ou un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation.



**Figure II.3 : Schéma de principe de l'immobilisation des particules solides.**

## II.5. Méthodes de préparation des billes gélifiées

Dans le domaine de la préparation de billes d'alginate, de nombreuses méthodes ont été décrites dans la littérature. Les plus couramment utilisées sont les suivantes :

### a) Préparation par extrusion

De façon générale, la préparation des billes gélifiées de différentes natures, par extrusion, est réalisée grâce à l'emploi de pompes péristaltiques où le débit d'alimentation est contrôlé durant cette préparation.

L'extrusion consiste à faire tomber goutte à goutte la solution polymérique (ou suspension à encapsuler) dans un bain (généralement du chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ ) où est réalisée la gélification des gouttes. En général les billes formées sont sphériques et de diamètre homogène [46].

## b) Préparation par émulsion

La méthode de formation des billes par émulsion, bien que plus facilement transposable à l'échelle industrielle, est moins répandue. Elle permet, en effet, d'obtenir des billes de diamètres plus petits que ceux des billes obtenues par extrusion. La méthode par émulsion implique la dispersion de la phase aqueuse formée par le polymère en une émulsion d'eau dans l'huile. Les gouttes dispersées sont durcies par refroidissement ou par addition d'un agent gélifiant [47].

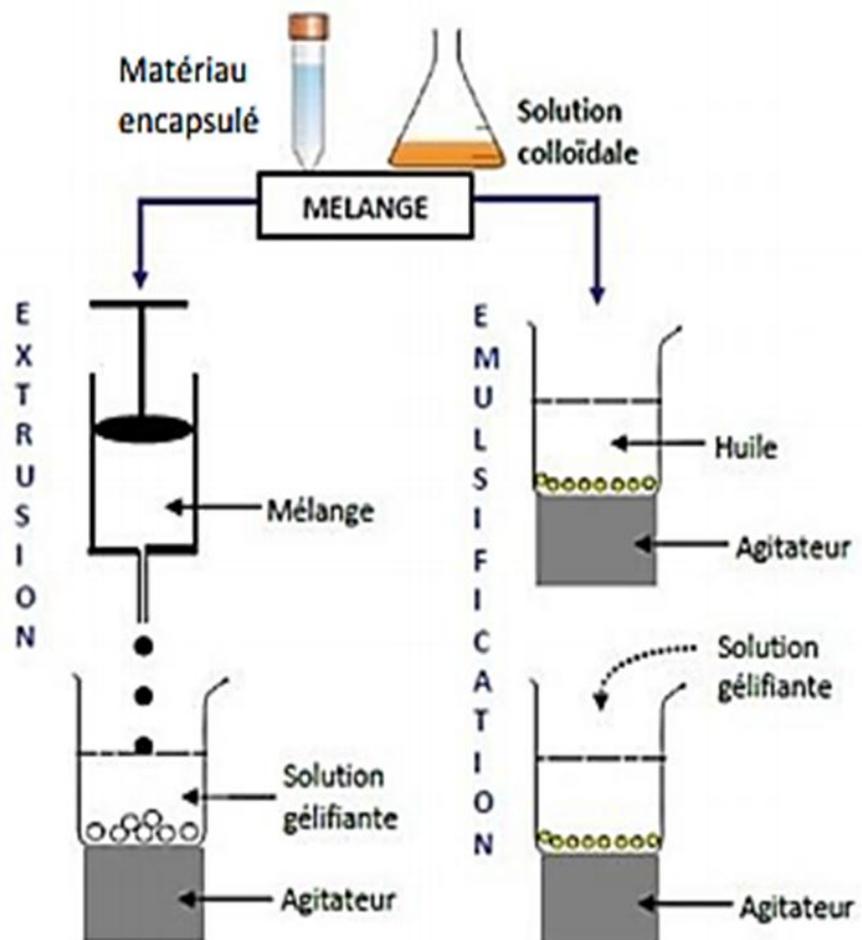


Figure II.4 : Différence entre les techniques d'extrusion et d'émulsification [48].

### **c) Préparation par gélification d'un aérosol**

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate dans un bain contenant le réticulant à l'aide d'un électro-spray. Dans cette opération, l'agent réticulant favorise la formation de gouttelettes bien sphériques et de tailles micrométriques [49, 50].

## **II.6. Propriétés des gels d'alginate**

Les propriétés qui caractérisent les gels d'alginate sont :

### **II.6.1. Propriétés physicochimiques**

#### **II.6.1.1. Solubilité**

Les alginate sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. A cause de sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé bien qu'insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques comme les cétones.

Cette solubilité dans l'eau est fonction du pH et de la force ionique du milieu que nous présentons comme suit :

#### **a) pH du solvant**

Le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginate. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieur 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 valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisine de ces valeurs mesurées pour les monomères [51].

Entre pH 4 et 5, les ions  $\text{COO}^-$  qui repoussent le  $\text{COO}^-$  des autres chaînes deviennent  $\text{COOH}$  et la répulsion s'estompe. Il se forme alors des ponts oxygène qui entraînent une élévation de la viscosité. Une diminution brusque du pH de 6 à 2 entraînerait la formation

d'un précipité gélatineux d'acide alginique. Un milieu trop basique ( $\text{pH} > 11$ ), favoriserait la dépolymérisation et donc une baisse de la viscosité [52].

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. En milieu trop acide, la solubilité dépend des séquences constituant le polymère selon l'ordre séquentiel suivant :

Séquences GG < séquences MM < séquences MG.

### **b) Force ionique du milieu**

Tout changement de la force ionique d'une solution d'alginate a un effet sur le comportement du polymère, plus particulièrement sur la viscosité de la solution. Pour des forces ioniques très importantes, la solubilité va également être affectée.

Lorsque la salinité du milieu augmente, la solubilisation du polyanion est compromise. L'addition de sels tels que le chlorure de potassium va progressivement diminuer la solubilité de l'alginate dans l'eau jusqu'à la séparation de phases. Cela implique que la présence de sels dans l'eau peut avoir une forte influence sur la cinétique de solubilisation des alginates. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des ions di-ou multivalents qui vont non seulement augmenter la force ionique totale du système, mais aussi être capables de provoquer une agrégation à grande échelle des chaînes polymères (formation d'un réseau) pouvant aboutir à une séparation de phases, voire à la formation d'un hydrogel [41, 53].

### **II.6.1.2. Viscosité**

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 [54].

Une augmentation de la masse molaire d'un alginat implique naturellement une augmentation de la viscosité de la solution d'alginat. La viscosité d'alginat se mesure, avec le viscosimètre de Brookfield synchro-électrique [55].

Du point de vue viscosité, les alginates sont fluide Newtonien c'est-à-dire la viscosité diminue avec l'agitation et l'effet est réversible dès l'arrêt de l'agitation.

### **II.6.1.3. Stabilité**

La stabilité des alginates en général dépend de nombreux facteurs notamment de la nature du produit, du degré de polymérisation, du pH, de la température et de la présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

Les algues brunes peuvent contenir des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginat. La réduction de ces phénols par ajout de formaldéhyde, avant extraction, permet d'obtenir des alginates insolubles et moins dégradables en solutions.

De façon plus générale, toutes les solutions d'alginates sont stables dans la gamme de pH comprise entre 5 et 11. Néanmoins, elles se dépolymérisent à haute température et se dégraderaient sous une atmosphère humide [52].

### **II.6.1.4. Egg-box**

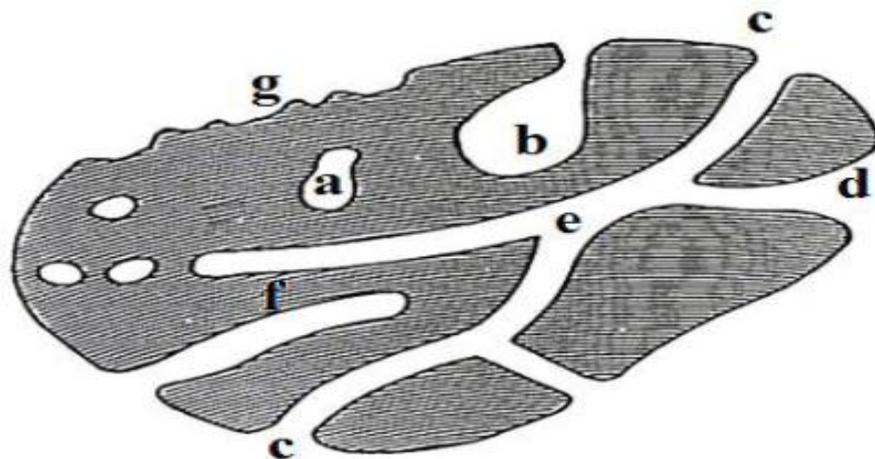
Un gel étant une structure loin de l'équilibre, les gels d'alginat de calcium obtenus selon le modèle « egg-box » se caractérisent par les propriétés suivantes :

- ❖ Ils sont insolubles dans l'eau pure [55]. Cependant, la dissolution du gel est envisageable par déplacement des ions calcium à l'aide d'agents chélateurs comme l'EDTA (acide éthylène diamine tétra acétique), le lactate, le citrate et les phosphates ou encore par des concentrations très élevées de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . En effet, le départ de  $\text{Ca}^{2+}$  réduit la réticulation du gel qui devient instable.
- ❖ Ils peuvent également se dégrader et se précipiter dans une solution tampon de phosphate à 0,1 M et se dissoudre complètement dans un tampon de citrate de sodium à 0,1 M à un pH = 7,8 [56]. Cependant, il est possible de prévenir cette

dégradation en conservant le gel de calcium dans un milieu contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  libres [57].

### II.6.1.5. Structure poreuse

- ❖ La structure poreuse d'un matériau poreux est caractérisée par les paramètres issus de différentes mesures d'adsorption. Ces paramètres sont les suivants : Porosité, Diamètre, Forme et Distribution de taille des pores, Connectivité, Volume et Surface Spécifique.
- ❖ Les pores peuvent être également classés en fonction de leur accessibilité (Figure II.5). Les pores communiquant avec la surface extérieure sont appelés pores ouverts, comme l'indiquent la Figure II.5 b, c, d, g et f. Ils sont accessibles pour des molécules ou des ions présents dans le milieu environnant. Certains peuvent être ouverts seulement à une extrémité (b et f). Ils sont ensuite décrits comme étant des pores aveugles (impasse, ou saccafe). D'autres peuvent être ouverts aux deux extrémités (à travers les pores, e) ou fermés (a).
- ❖ Bien que la porosité fermée n'est pas associée avec l'adsorption et la perméabilité des molécules, elle influe, néanmoins, sur les propriétés mécaniques des matériaux.



**Figure II.5 : Schéma de classement des pores, en fonction de leur disponibilité dans un matériau. a : Pores fermés ; b, f : Pores ouverts à une seule extrémité ; c, d, g : Pores ouverts ; e : Pores ouverts aux deux extrémités [58].**

- ❖ Pour le Diamètre des pores, Selon les recommandations de l'IUPAC [58], le diamètre moyen de pores définit la catégorie à laquelle le matériau poreux s'appartient (Tableau II.1).

**Tableau II.1 : Classification des pores selon leurs diamètres moyens [58].**

<b>Diamètre moyen (nm)</b>	<b>Catégorie de matériaux poreux</b>
< à 0,4	Submicroporeux
< à 0,7	Ultramicroporeux
entre 0,7 et 2	Supermicroporeux
< à 2	Microporeux
entre 2 et 50	Mésoporeux
> 50	Macroporeux

### **II.6.2. Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques du gel d'alginate peuvent être contrôlées en modifiant les facteurs physiques comme le taux de réticulation ionique, le type du cation bivalent, la polydispersité des chaînes polymériques et la modification chimique du polymère. Le couplage d'un copolymère de renfort avec les gels d'alginate peut influencer, considérablement, leurs propriétés mécaniques [59].

### **II.6.2.1. Polydispersité des chaînes polymériques**

L'augmentation de la concentration du polymère, surtout dans le cas des masses molaires élevées, induit un gel plus rigide. Un gel contenant un taux élevé de G sera rigide et cassant, tandis qu'un gel contenant un faible taux de G sera plus élastique [60]. Par ailleurs, les gels obtenus à partir d'alginate riches en résidus guluroniques présentent les propriétés rhéologiques les plus élevées et les vitesses de diffusion de solutés les plus grandes [61]. Ceci s'explique par le fait que le taux important d'acide guluronique, avec de longs blocs poly-G et de courts segments élastiques est responsable de la formation d'un réseau ouvert, rigide et statique.

### **II.6.2.2. Température**

Les conditions de gélification telle que la température peuvent également affecter les propriétés mécaniques. En effet, une diminution de la température entraîne, à la fois, une diminution de la diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , un ralentissement de la gélification et une structure tridimensionnelle plus ordonnée et par conséquent des propriétés mécaniques plus importantes [62].

La stabilité thermique du gel a été confirmée dans un intervalle de température allant de 0 à 100 °C, et ce malgré la diminution du module de rigidité qui accompagne l'augmentation de la température [52].

## **II.7. Polyvinyle alcool (PVA)**

Plusieurs chercheurs [63, 64] ont cherché à préparer des billes gélifiées plus rigides en mélangeant de l'alginate de sodium avec un autre polymère se caractérisant par de bonnes propriétés mécaniques (résistance et stabilité) comme par exemple le polyvinyle alcool (PVA), le poly acrylamide (PAM), le polyacide acrylique (PAA) et le poly N-vinyl pyrrolidone (PVP).

Parmi tous ces polymères, seul le PVA a été sélectionné comme agent de renfort à cause de ses propriétés physiques remarquables comme l'élasticité, le haut degré d'hydrophile, la stabilité chimique et sa non toxicité.

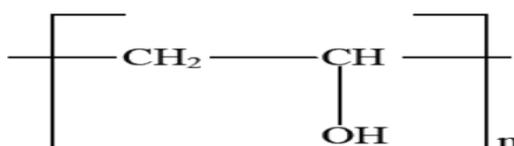
Le polyvinyl alcool (PVA) a été obtenu pour la première fois par Hermann et Haehnel en 1924 [65]. C'est l'un des polymères synthétiques composés des unités de monomère vinylique comme le polystyrène ou le polypropylène.

Le terme « alcool polyvinylique (PVOH) » recouvre une famille de polymères dont le point commun est de contenir en proportion généralement élevé le motif élémentaire (CH<sub>2</sub>CHOH).

Le monomère correspondant, l'alcool vinylique, est inconnu en tant que molécule stable. C'est la forme tautomère de l'acétaldéhyde. Le polymère est obtenu par saponification ou alcoolyse d'un ester polyvinylique. Il est difficile d'obtenir un taux d'hydrolyse de 100% correspondant à l'alcool polyvinylique pur. Il faut répéter la saponification au risque d'obtenir un produit sensiblement dégradé, coloré.

Ce polymère d'origine synthétique possède de telles propriétés, qu'il est facilement adaptable à des applications très différentes. De part ses propriétés adhésives, sa résistance aux solvants, sa biocompatibilité et sa capacité à diminuer la tension de la surface en solution, le PVOH a trouvé des applications multiples à la fois dans la papeterie, l'industrie textile, les cosmétiques, les médicaments ou encore comme émulsifiants et dispersants ou il peut encore servir de matériau de base pour d'autres résines [66].

Il se présente sous la forme d'une poudre incolore, hydrosoluble, inflammable appartenant à la classe des polymères organiques et non toxique. Il entre aussi dans la composition d'adhésifs ou d'émulsifiants ou il peut encore servir de matériau de base pour d'autres résines. Sa formule chimique  $-(\text{CH}_2\text{CHOH})_n-$  est classiquement représentée sur la figure II.6.



**Figure II.6 : Structure chimique du PVA.**

### II.7.1. Propriétés du PVOH

Les propriétés d'alcool polyvinylique (PVOH) dépendent largement de son degré de polymérisation et de son taux d'hydrolyse, comme il est dérivé de l'hydrolyse de l'acétate de polyvinyle (PVAc). Par conséquent, en se référant au degré d'hydrolyse, nous pouvons diviser les différentes structures du PVOH en trois parties [67,68] :

- ✓ Complètement hydrolysée avec un degré d'hydrolyse supérieur à 98%.
- ✓ Partiellement hydrolysée de 87% à 89%.
- ✓ Partiellement hydrolysée avec approximativement 80% d'hydrolyse.

**Tableau II.2 : Effet du degré d'hydrolyse et de la masse molaire sur les propriétés du PVA [69].**

caractéristique	Masse molaire(MM)		Degré d'hydrolyse (%)	
	Elevée	Faible	Elevée	Faible
propriétés	-Viscosité élevée. -résistance beaucoup plus élevée. -légère augmentation de la sensibilisation à l'eau.	-faible viscosité. -application plus importante de solides. -légère augmentation de la sensibilité à l'eau.	-Liaisons hydrogènes plus nombreuses. -augmentation de la résistance à l'eau. -forte résistance cohésive. -faible effet moussant.	-Peu de liaisons hydrogènes. -meilleur adhésion aux hydrophobes. -faible résistance cohésive. -Fortes propriétés moussantes.

- Le PVOH est un polymère (hydrophile) soluble dans l'eau, il est généralement utilisé sous forme de solution aqueuse, son affinité à l'eau, est due à la forte liaison hydrogène entre le groupe hydroxyle intra et intermoléculaire.
- C'est un matériel semi-cristallin [70].
- La température de transition vitreuse du PVOH varie de 58 °C à 85 °C [71].
- le polyvinyle alcool réticulé a une bonne stabilité dans les milieux très acide ou hautement alcalin [72].
- En raison de sa nature hydrophyle, la PVA nécessite une modification pour améliorer ses performances et étendre ainsi son application dans le domaine des composites. Ces modifications comprennent la congélation, le traitement thermique, l'irradiation et la réticulation chimique [73].
- La présence des groupements hydroxyles rend le polyvinyle alcool biodégradable [74].

### II.7.2. Mode d'obtention du PVOH

Le polyvinyle alcool ne peut pas être synthétisé directement à partir de son monomère vinyl alcool, est souvent synthétisé en deux étapes : la première étape, implique la synthèse du poly (vinyle ester) (PVEst) approprié et la deuxième étape consiste en hydrolyse du PVEst au PVOH. Le polyvinyle acétate est transformé en PVOH par différentes techniques :

#### b) Transestérification/saponification

Préparation de polyvinyle alcool par Transestérification/saponification [75].

**Le polyvinyle acétate + ROH (méthanol / éthanol)  $\xrightarrow{\text{Acide/base}}$  polyvinyle alcool + ester**

**c) Hydrolyse**

Préparation de polyvinyle alcool par Hydrolyse [76].

**d) Aminolyse**

Préparation de polyvinyle alcool par Aminolyse [76].

**II.7.3. Application de PVA dans l'environnement**

- ❖ Une bonne barrière aux huiles et aux graisses et aux solvants organiques à cause de son caractère hydrophobe.
- ❖ Le polyvinyle alcool réticulé devient approprié pour les membranes destinés à être utilisé :
- ❖ Traitement des eaux potables, telles que la microfiltration (élimination un matériau particulier, les résidus de cellules microbiennes et la turbidité), ultrafiltration (séparation de grandes molécules organique), nanofiltration (élimination de petites molécules organiques), l'osmose inverse pour le dessalement.
- ❖ Traitement des eaux usées [74,77].

# Chapitre III : Etude cinétique d'adsorption

### III.1. Etude cinétique

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

La capacité d'élimination d'un soluté sur un support adsorbant exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant à un instant  $t$  est calculée par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m/v}$$

$Q_t$  : Capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g).

$C_0$  : Concentration initiale de la solution (mg/L).

$C_t$  : Concentration restante de la solution à l'instant  $t$  (mg/L).

$m$  : La masse de solide adsorbant (g) et  $v$  : volume de la solution polluante (L).

De même, les rendements d'élimination de colorant sont déterminés selon l'expression :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

$R$  : Rendement d'élimination à l'équilibre en %.

La cinétique d'élimination expérimentale est exploitée en traçant les courbes :

$$Q(t) = f(t) \quad \text{Ou bien} \quad R (\%) = f(t)$$

### III.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les cinétiques des processus d'adsorption décrivent les vitesses des réactions et donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des

solutés. Elles sont souvent analysées en utilisant les lois cinétiques du premier ordre, deuxième ordre et diffusion.

### III.2.1. Modèle cinétique pseudo premier ordre

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 1 a été proposé par Lagergren en 1898 [78]. La loi de vitesse peut être écrite avec l'équation :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t})$$

La forme linéaire :  $\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - kt$

$Q_e$  (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

$Q_t$  (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t.

K (temps<sup>-1</sup>) : constante de vitesse

### III.2.2. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle de HO et Mckay [79], est un modèle cinétique de pseudo second ordre. Il est défini par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + (Q_e k_2 t)}$$

La forme linéaire :  $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{K_2 Q_e^2}$

$Q_e$  : Représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$Q_t$  : Représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t (mg/g).

$K_2$  : Constante de vitesse (L/mg.Temps).

### III.2.3. Modèle de diffusion

Le modèle de diffusion intra-particulaire (transfert de masse interne), proposé par Weber et Morris [80] permet d'examiner l'existence de la diffusion intra-particulaire.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_d \times t^{1/2}$$

Où  $K_d$  représente la constante de la diffusion intra-particulaire en mg/g. temps<sup>1/2</sup>.

# Chapitre VI : Synthèse bibliographique

Dans cette partie, nous présentons ci-dessous un aperçu bibliographique sur les différents travaux réalisés et publiés liés à la préparation et caractérisation des supports hydrogels composites à base de PVA et alginate de sodium et leurs applications dans le traitement des eaux colorées.

Kuo-Cheng Chen et al. [81] se sont orienté vers l'utilisation d'un consortium microbien décolorant comme bioconvertisseur et le polyvinyle alcool (PVA) comme matrice pour l'immobilisation sous forme de billes gélifiées afin de créer un système satisfaisant pour lutter contre la pollution par des eaux colorées.

Il a été montré par l'analyse de la caractérisation que les billes préparées étaient sphérique et de diamètre allant de 3 à 4 mm.

Les résultats expérimentaux montrent que l'efficacité d'élimination est supérieure à 90% obtenue pendant un temps d'équilibre de 10 h.

Susane R.Sandeman et al. [82] ont utilisé le charbon actif (AC), de gels poreux de poly-alcool vinylique (PVA) et de composite PVA/AC dans l'élimination de bleu de méthylène cationique (MB), orange de méthyle anionique (MO) et rouge Congo anionique (RC) à partir des solutions aqueuses.

Le PVA utilisé seul est lyophilisé et le composite PVA/AC contient du PVA lyophilisé et du carbone qui a subi une combustion à 52% avec un traitement à 300 °C Pendant 15 h.

Les résultats expérimentaux ont montré que le rendement d'élimination à l'équilibre de MB, MO et RC par l'AC est de 100%, par contre, il est de 75% par le PVA seul et le composite PVA / AC à Température de 37 °C.

Yang Cheng et al. [83] ont immobilisé une souche bactérienne (*Burkholderia vietnamiensis* C09V) dans un composite (alginate/PVA/kaolin) pour la dégradation du violet cristal (VC) en solution aqueuse.

Les résultats obtenus ont montré que 98% de colorant a été éliminé à pH égale à 5 et de température de 30 °C, pendant un temps d'équilibre de 30 h. La biodégradation du cristal

violet sur les cellules immobilisées a été bien ajustée par la cinétique de réaction de pseudo- premier ordre.

Vinod. K.G et al. [84] ont préparé et caractérisé les supports adsorbants 2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA), le 2-éthoxyéthylméthacrylate (EEMA), acide méthacrylique (MA) et l'alcool polyvinylique (PVA). Ces derniers ont été utilisés dans l'élimination des colorants toxique le vert malachite (VM) et rouge congo (RC) en solution aqueuse.

Les résultats expérimentaux ont montré qu'à pH de 9 et une température de 25 °C, le temps d'équilibre est de l'ordre de 80, 90 et 100 minutes du VM sur HEMA, HEMA–EEMA – MA et PVA respectivement. Il est de 70, 80 et 100 minutes du RC sur HEMA, HEMA – EEMA – MA et PVA respectivement. Le taux d'élimination de des colorants sont de l'ordre de 50%, 50%, 40%, 45%, 40%, 50% pour MG sur HEMA, MG sur HEMA-EEMA-MA, MG sur PVA, RC sur HEMA, RC sur HEMA-EEMA-MA et RC sur PVA respectivement. Les données de la cinétique expérimentale étaient bien adaptées au modèle du pseudo-second ordre.

Shilpi Agarwal et al. [85] ont utilisé le polyvinyle alcool (PVA) pour l'élimination du bleu bromotymol (BTB) et le bleu de méthylène (MB) dans les eaux usées. Les paramètres tels que (pH, temps d'équilibre, concentration...) ont été étudiés.

Les résultats obtenus ont montré que le temps d'équilibre était de 6 et 10 minutes respectivement pour l'élimination de BTB et MB.

L'efficacité d'élimination à l'équilibre était de l'ordre de 98,65% et 61,32% respectivement pour les deux colorants BTB et MB.

Les données cinétiques expérimentales obtenues sont bien représentés par le modèle de pseudo- seconde ordre.

Dans un autre laboratoire, Radheshyam R et al. [86] ont synthétisés :

- ✓ Une poudre d'hectorite synthétique mésoporeuse (MSH).
- ✓ Deux composites par encapsulation dans l'alginate sous forme de billes :
  - MSH-AB-W (sous forme humide)
  - MSH-AB-D (sous forme sèche)

Ils les ont utilisés dans l'élimination du colorant cationique le bleu de méthylène (MB) en solution aqueuse.

Les résultats de la caractérisation ont montrées que les billes préparées étaient sphériques et uniforme de diamètre moyen de l'ordre allant de 1 à 1,5 mm.

Globalement, il a été montré que le rendement d'élimination de MB est de 97% sur MSH-AB-W, il est de 80% sur MSH-AB-D, alors qu'il est de 57% sur MSH, à un temps d'équilibre de 13 h, à pH égale à 12 et une température de 25 °C.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre représente mieux la sorption de MB sur MSH, alors que le pseudo-premier ordre se concorde bien pour décrire le comportement cinétique de MSH-AB.

L'auteur Asma Oussalah et al. [87] ont élaboré et caractérisé un hydrogel hybride à base de bentonite/alginat, pour éliminer le bleu de méthylène (MB) et le rouge congo (RC) en solution aqueuse. Les résultats obtenus ont montré que le temps d'équilibre est atteint en 5h pour les deux colorants. Le rendement d'élimination à l'équilibre de MB est passé de 94,98% à 96,26% lorsque le pH est passé de 2 à 12 et le pourcentage d'élimination de RC diminue de 30,23% à 5,33% avec l'augmentation du pH de 4 à 12. La cinétique de MB et RC sur bentonite/alginat sont bien en accord avec le modèle de pseudo-second ordre.

F.Z. Batana et al. [88] ont préparé des supports adsorbants à base de bentonite brute et modifié. Ils les ont appliqués dans l'élimination de bleu de méthylène (MB) en solution aqueuse.

La bentonite brute a subi différents traitements à savoir la sodification (BS) 5 fois par (NaCl, 1M) pendant 8h, un traitement chimique (BC) par (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5N) à 98 °C pendant 2h, un traitement thermique (BT) au four à 220 °C pendant 6h et un traitement chimique suivi par un traitement thermique (B. C+T).

Cette bentonite brute et traitée chimiquement et physiquement. Les résultats des analyses de caractérisations par ATR, DRX et FRX montrent que cette argile est un mélange de Montmorillonite, Kaolinite, illite, de Quartz et de Calcite.

Les résultats expérimentaux ont montré que Le pourcentage d'élimination à l'équilibre est de l'ordre de 60%, 57,5%, 60%, 58% et 67,5% sur BB, BS, BT, BC, (B. C+T) respectivement, à pH du milieu et à température de 20 °C. Le temps d'équilibre était de 20 minutes pour BB, BS et BT respectivement, et 30 minutes pour BC et (B. C+T) respectivement.

Les données de la cinétique suivent bien le modèle pseudo-second ordre.

Gauri Shelar-Lohar et al. [89] ont synthétisé un support adsorbant par greffage de l'alginate de sodium (Alg-g-AO) par l'amidoximé. IL est utilisé dans l'adsorption de bleu de méthylène (MB) et Safranine O (SO).

Les résultats correspondantes obtenues ont montré que le rendement à l'équilibre est de 57,5% et 50% pour (SO) et (MB) respectivement sur Alg-g-AO à pH= 7.

Le temps d'équilibre est de 150 min pour les deux colorants dans les mêmes conditions opératoire. Les résultats expérimentaux de la cinétique sont en bon accord avec le modèle de pseudo-second ordre.

Min Zhang et al. [90] ont préparé et caractérisé un nouveau hydrogel à base de PVA/carboxyméthylcellulose/levure dans l'élimination du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse.

Le rôle de l'introduction de levure dans l'hydrogel est l'amélioration de l'efficacité de l'élimination de colorant et l'augmentation de la taille des pores. Cette levure pourrait également dégrader le colorant jusqu'à l'incolore.

Les résultats ont montré que :

- ✓ La levure a été bien immobilisée dans l'hydrogel.
- ✓ Le rendement maximal d'élimination était de 95% par contre le taux de dégradation dans l'hydrogel était de 45%.
- ✓ Le mécanisme d'élimination était dominé par l'élimination chimique et accompagné d'une biodégradation.

Les données cinétiques ont été bien représentées par le modèle pseudo-second ordre.

Chirag.B.Godiya et al. [91] ont élaboré un hydrogel potentiel à base d'alginate de sodium (SA) intégré à la polyéthylèneimine (Alg-PEI). Il a été utilisé dans l'élimination du bleu de méthyle (MB) en solution aqueuse.

Les résultats ont montré que 99% du colorant ont été éliminé par l'hydrogel (Alg-PEI) pendant un temps de contact de 30 minutes à pH de 5,5. Les résultats expérimentaux de la cinétique sont bien représentés par le modèle de pseudo-second ordre.

Ankit .Verma et al. [92] ont préparé et caractérisé un hydrogel à base de d'alginate de sodium/graphite, ils l'ont utiliser dans l'élimination de colorant vert malachite (VM) (colorant cationique organique) en solution aqueuse.

Les résultats obtenus ont montré que dans les conditions expérimentales (pH=7, T=35 °C). Le temps d'équilibre est de 60 min et un taux d'élimination de l'ordre de 95%. De plus, le processus d'élimination est bien décrit par le modèle cinétique pseudo-second ordre.

## CONCLUSION

A l'issue de cette étude bibliographique, nous pouvons conclure que des différents hydrogels sous forme de billes (PVA seul, Alg seule, Biomasse et supports sous forme solide immobilisés dans PVA seul, Alg seul et PVA/Alg) préparés et caractérisés présentent d'excellents supports sorbants grâce à leurs grande performance dans le traitement des eaux colorés.

Il a été montré que leurs rendement d'élimination à l'équilibre est supérieur à 90% et un temps d'équilibre plus long en comparaison avec celui de charbon actif.

Notre présent travail, rentre dans le cadre de la recherche de nouveaux supports adsorbants dont les propriétés adsorptionnelle sont compétitives avec celles de charbon actif.

C'est dans cet optique, nous nous proposons d'élaborer et caractériser un hydrogel à base de PVA/Alg avec un protocole expérimental adopté propre à nous. Par la suite, il est employé dans le traitement des effluents industriels de textile.

## REFERANCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Rana. T.Gupta., Kumar. S., Sharma. D., Rana. S., Rathore. M., Pereira.VS., Ben M.J.“Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats”.*Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2004, 18, (2), 1-7.
- [2] Ali.M.,Sreekrishnan.T.R.“Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents”.*Adv.Environ. Res.* 2001, 5, (2), 175-196.
- [3] Environnement Canada.Canadian Environmental Protection Act-PrioritySubstances Listsupporting document for the environmental assessment of textile milleffluents.Direction de la protection de l'environnement, Région de l'Atlantique, Dartmouth (N.-É.). 2000
- [4] Suksaroj. C., Allegre. C., Heran, M., Persin. F. “Traitement tertiaire des effluents de teinturie textile par procédés membranaires avec oxydation des concentrats”. Ed.Lavoisier, ISBN 2005.2-910239-66-7, Paris, France.
- [5] Hedi .Ben.Mansour.,Oualid.Boughzala.,dorra.Dridi.,Daniel.Barillier.,Leila. Chekir.Ghedira., Ridha Mosrati. “ Sciences de l'eau”. *Journal of Water Science*, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238.
- [6] F.Ramade. “ Dictionnaire encyclopédique des pollutions”. Editions Edi science International, Paris, 2000, P 110.
- [7] Marinho. B. A., Djellabi. R., Cristóvão. R. O., Loureiro. J. M., Boaventura. R. A., Dias. M. M., Lopes. J. C. B., Vilar, V. J., “Intensification of heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-reactor for Cr (VI) reduction under simulated solar light”. *Chemical Engineering Journal* 2017,318, 76-88.
- [8] Guillard .C., Disdier . J., Monnet. C., Dussaud. J., Malato. S., Blanco.J., Maldonado.M.I., Herrmann. J.M. *Appli. Catal. B: Environ.* 46, 2003, p. 319-332.
- [9] El Nemr. A., El-Sikaily. O. la., A,Khaled. A. “Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel”. *J. Hazard. Mater.*161, 102, 2009, p. 102-110.
- [10] U.Pagga., D. Brown. “The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests”. *Chemosphere.* Vol. 15(4), 1986, P 479-491.
- [11] M.N Crepy. “Dermatoses professionnelles aux colorants ”. DMT. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4etrimestre, 2004.

- [12] M. Laabd., A. El Jouhari., H. Chafaia., A. Albourine. "Elimination des colorants synthétiques par adsorption sur la polyaniline en solution aqueuse". DEPA (Danish Environmental Protection Agency). Toxicity and fate of azo dyes, Survey of azo-colorants. Denmark, 2000.
- [13] C. Bauer., P. Jacques., A. J. Kalt. "Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>". *Photobiol.* A: chem, Vol. 140, 2001, P 87-92.
- [14] Hammami. S., Bellakhal. N., Oturan. N., Oturan. M. A., Dachraoui. M. "Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study". *Chemosphere* 2008, 73(5), 678-68
- [15] H. Zollinger. "Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments". VCH, 1987.
- [16] EPA, "Integrated Risk Information System, Azo benzene". CASRN vol. 103, 1998, P 03-33.
- [17] Ray-Castro. C., Lodeiro . P. "Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique". *Entour. Scien. Technol.* 37, 2003, p. 5159-5167.
- [18] Maather. F., Sawalha .R., Peralta-Videa . J., Romero-Gonza´Lez J., Duarte-Gardea .M., Jorge .L., Gardea.T. "Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*)". *J. Chem. Thermo.* 39, 2007. p. 488–492.
- [19] Barka . N., Qourzal . S., Assabbane. A., Nounah . A., Ait-Ichou .Y. "Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite". *J. Environ. Scien.* 20 (10), 2008, p. 1268-1278.
- [20] Vipasiri. V., Shaomin .L., Bo .J., Chris, W.K.C. Chris. S. "Adsorption of congo red by three Australian kaolins". *J. Appl. Clay. Scien.* 43, 2009, p. 465-472.
- [21] Venkat. S.M., Indra, D.M., Vimal. C.S. "Dyes and Pigments". 73, 2007, p. 269–278.
- [22] E. Vulliet, Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1. (2002).
- [23] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 946 (2001) 1-11.
- [24] Benguella. B. "Valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution". Thèse de doctorat, 2009.
- [25] Suhas. P.J.M, Carrot. M.M.L, Carrot. R. "Lignin from natural adsorbent to activated carbon". *Bio .Technol.* 98, 2007, p. 2301-2312.

- [26] Ioannidou. O., Zabanistou, A. "Agricultural residues as precursors for activated carbon production". *Renew. Sus. Energy Rev.* 11, 2007, p. 1966-2005.
- [27] Ay Egul .A., Ayneur. Ç., Yasemin, B., Zubeyde, Çetin. A. "Removal of methylene blue from aqueous solutions onto *Bacillus subtilis*: determination of kinetic and equilibrium parameters". *J. Desal. Water. Treat.* 51, 2013, p. 7596- 7603.
- [28] Marsh. H., Rodriguez-Reinoso, F. "Activation Processes (Chemical), Activated Carbon". Elsevier Ltd Oxford. 2006, p. 322–349.
- [29] Nemchi. F., Bestani. B., Benderdouche. N., Belhakem .M., Deminorval. L.C. "Adsorption of Supranol Yellow 4GL from Aqueous Solution onto Activated Carbons Prepared from Seawater Algae". *Adsorp. Scien. Techno.* 30 (1), 2012, p. 81-95.
- [30] Alem Salim :Etude comparative entre coagulation-floculation et électrocoagulation-électroflottation, mémoire de master, Université Abderrahmane mira de Bejaia, (2015/2016)
- [31] Benderdouche. N., Benstaali. N., Belhakem. B., Addou.M. "A Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant". *Bio. Techno.* 99, 2008, p. 8444.
- [32] Pelekani. C., Snoeyink. V.L. "Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. Carbon". 38, 2000, p.1423-1436.
- [33] Boualla. N., Saad. F. H., Hadj Hassan. B., Derrich. Z, Benziane. A. "Elimination kinetics of methylene blue dye by an activated sludge". 4 , N ° 120305 : 2012.
- [34] Ayla. A., Cavus. A., Bulut.Y., Baysal. B., Aytekin .C. "Removal of methylene blue from aqueous solutions onto *Bacillus Subtilis* : determination of kinetic and equilibrium parameters". *Desal. Water. Treat.* 51, 2013, p. 7596-7603.
- [35] Hoeben W.F.L.M., "Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water". PhD Thesis Faculteit. Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven, 2000.
- [36] Guivarch E. Z., "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques". Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [37] Journal Officiel de La République Algérienne N° 26 23, Décret exécutif n° 06-141 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril (2006).
- [38] Ely.A. " Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux". Thèse. Université de Limoges, 2010.

- [39] Errais. E., Duplay. J., Elhabiri. M., Khodja. M., Ocampo. R., Baltenweck-Guyot. R., and Darragi, F. "Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism". *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2012, 403, 69–78.
- [40] Tuğcu-Demiröz. F., Acartürk. F., Takka. S., and Konuş-Boyunağa. Ö. "Evaluation of alginate based mesalazine tablets for intestinal drug delivery". *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2007, 67, 491–497.
- [41] Gacesa. P., "Alginates Carbohydrate Polymers", Vol. 8, (1988), 161 – 182.
- [42] Goh. C.H., Heng. P.W.S. and Chan. L.W. "Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 88, 2012, 1- 12.
- [43] Draget. K.I., Skjak-Bræk. G. and Smidsrød. O., "Alginate based new materials", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 21, (1997), 47 – 55.
- [44] Hou. X., Wang X., Gao B. and Yang J. (2008). "Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres." *Carbohydrate Polymers* 72(2): 248-254.
- [45] Yang. W. W., Luo G. S. and Gong X. C. "Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336." *Separation and Purification Technology* 43(2).2005. 175-182.
- [46] Lotfipour. F., Mirzaeei. S. and Maghsoodi, M. "Evaluation of the effect of CaCl<sub>2</sub> and alginate concentrations and hardening time on the characteristics of Lactobacillus acidophilus loaded alginate beads using response surface analysis", *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, Vol. 2, n° 1, 2012, 71 – 78.
- [47] Fundueanu. G., Nastruzzi. C., Carpov. A., Desbrieres. J. and Rinaudo. M., "Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods", *Biomaterials*, Vol. 20, 1999, 1427 –1435.
- [48] MERBAH Rania., CHABANE Amira . "Adsorption dynamique sur lit fixe du melange (vert malachite/ methyle orange) sur les billes gelifiées poreuses à base d'argile modifiée et d'alginate". Blida 2019, P.15
- [49] Fukui.Y., Maruyama.T.,Iwamatsu. Y.,Fujii. A., Tanaka. T., Ohmukai. Y. and Matsuyama. H., "Preparation of monodispersed polyelectrolyte microcapsules with high encapsulation efficiency by an electrospray technique", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 370, 2010, 28 – 34.
- [50] Moghaddam. M.K., Mortazavi. S.M. and Khayamian. T., "Preparation of calcium alginate microcapsules containing n-nonadecane by a melt coaxial electrospray method", *Journal of Electrostatics*, Vol. 73, 2015, 56 – 64.

- [51] Haug. A., Larsen, B. and Smidsrød. O. "Alkaline degradation of alginates", *Acta Chem. Scand*, Vol. 21, 1967, 2859 – 2870.
- [52] Kaas. R.P.R., Campello. F., Arbault, S. and Barbaroux, O., "La culture des algues marine dans le monde", Editions IFREMER, 1992.
- [53] Khotimchenko. S.Y., Kovalev. V.V., Savchenko. O.V. and Ziganshina. O.A., "Physical–Chemical Properties, Physiological Activity, and Usage of Alginates, the Polysaccharides of Brown Algae", *Russian Journal of Marine Biology*, Vol. 27, n° 1, 2001, S53 – S64.
- [54] Oberyukhtina. I.A., Bogolitsyn. K.G. and Popova. N.P. "Physicochemical Properties of Solutions of Sodium Alginate Extracted from Brown Algae *Laminaria Digitata*", *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 74, n° 10, 2001, 1645 – 1649.
- [55] Sriamornsak. P., Kennedy. R.A., "Development of polysaccharide gel-coated pellets for oral administration 2. Calcium alginate", *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 29, 2006, 139 – 147.
- [56] Kwok. K.K., Groves. M.J. and Burgess. D.J. "Production of 5–15  $\mu\text{m}$  Diameter Alginate-Polylysine Microcapsules by an Air-Atomization Technique", *Pharmaceutical research*, Vol. 8, 1991, 341 – 344.
- [57] Martinsen. A., Skjakbraek.G., Smidsrod. O., Zanetti. F. and Paoletti. S. "Comparison of Different Methods for Determination of Molecular-Weight and Molecular-Weight Distribution of Alginates", *Carbohydrate polymers*, Vol. 15, 1991, 171 – 193.
- [58] Zdravkov, B.D., Cermak, J.J., Sefara, M. and Janku, J., "Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective", *Central European Journal of Chemistry*, Vol. 5, n° 2, (2007), 385 – 395.
- [59] Augst. A.D., Kong. H.J. and Mooney. D.J. "Alginate hydrogels as biomaterials", *Macromolecular Bioscience*, Vol. 6, 2006, 623 – 633.
- [60] LeRoux. M.A., Guilak. F. and Setton. L.A. "Compressive and shear properties of alginate gel: Effects of sodium ions and alginate concentration", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 47, 1999, 46 – 53.
- [61] Martinsen. A., Storro. I. and Skjakbraek. G. "Alginate as Immobilization Material .3. Diffusional Properties", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 39, 1992, 186 – 194.
- [62] Drury. J.L., Dennis. R.G. and Mooney. D.J. "The tensile properties of alginate hydrogels", *Biomaterials*, Vol. 25, 2004, 3187 – 3199.
- [63] Hui. B., Zhang. Y. and Ye. L. "Structure of PVA/gelatin hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced Pb(II) removal", *Journal of Industrial and*

Engineering Chemistry, Vol. 21, 2015, 868 – 876.

- [64] Klimiuk. E., Kuczajowska-Zadrożna. M. “The Effect of Poly(vinyl Alcohol) on Cadmium Adsorption and Desorption from Alginate Adsorbents”, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 11, n° 4, 2002, 375 – 384.
- [65] Satoh. K., “Poly (vinyl alcohol) (PVA): Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, 1 – 6.
- [66] L.Palos. G.Cadenas-Pliego., S.Ya.Knjazkaski., E.J.Jiménez.Regalado., E.G.De Casas and V.H.Ponce-Ibarra. “Poly (vinyl alcohol) obtained by hydrolysis of poly (vinyl silyl ethers) and poly (vinyl ethers) synthesized with indenyltinium trichloride”. Polym. Degrad. Stab. 2005, 90, 264-271.
- [67] DeMerlis. C. C., Schoneker. D. R. “Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol(PVA). Food Chem Toxicol” 2003, 41, 319-326.
- [68] Finch. C. A. “Polyvinyl Alcohol-Development” John Wiley and Sons, 1992.
- [69] Brandrup.J.Immergut., E. H. “Polymer Handbook” 2nd Edition, Wiley-Interscience,1974.
- [70] Peppas. N. A., Hansen. P. J. “Crystallization Kinetics of Polyvinyl-Alcohol”. J Appl Polym Sci1982, 27, 4787-4797.
- [71] Willcox. J. P., Howie. D.W., Schmidt-Rohr.K., Hoagland.D.A.,Gido.S.P.,Pudjijanto.S., Kleiner.L.W.,Venkatraman .S. “Microstructure of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze / thaw poly (vinyl alcohol ) hydrogels by different techniques Macromolecules”. 2004,37,9510-9516.
- [72] Peter .S., Hese.N., Stefan .R. “Phenol-selective,highly resistant RO membranes made from PVA for the purification of toxic industrial wastes”. Desalination 1976. 9. 161- 7.
- [73] Huang R.Y.M., Rhim J.W. “Modification of poly (vinyl alcohol) using maleic acid and its application to the separation of acetic acid-water mixtures by the pervaporation technique”.Polym. Int 1993, 30. 129- 35.
- [74] Carroll.T., Booker.NA., Meier.Haack J. “Polyelectrolyte-grafted micro-filtration membranes to control fouling by natural organic matter in drinking water”. J Membr Sci 2002, 203.3-13.
- [75] Baudry. R., Sherrington.D.C. “Macromolecules”.39, 2006, 5230-5237.
- [76] Chirowoda.H. “Synthesis and characterization of cationically and anionically modified poly (vinyl alcohol) microfibrils” University of Stellenbosch. 2009. p 6.

- [77] Knoel .T., Safarik .J., Cormack .T., Riley. R., Lin SW,Ridgway H.Biofouling.“ potentials of microporous polysulfone membranes coantaining a sulfonated polyether-ethersulfone/pplethersulfone block copolymer:correlation of membrane surface properties with bacterial attachment”. J Membr Sci 1999, 157:117-38.
- [78] Lagergren.S. “Zur theorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe, K sven.Vetenskapsak. Handl”.1998, 24, 1-39.
- [79] Ho Y.S., Mackay G. “Pseudo-second order model for sorption processes .Proc. Biochem. (34), 1999, 451-465.
- [80] Weber. Jr.W. J., Morris. J.C. and Sanit . J. “Kinetics of adsorption on carbon from solution”, Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng., Vol. 89, 1963, 31 – 59.
- [81] Kuo-Cheng Chen, Jane-Yi Wu, Chang-Cheng Huang, Yy-Min Liang, Sz-Chwun, John Hwang. "Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms". Journal of Biotechnology.Vol. 101, 20 March 2003, Pages 241-252.
- [82] Susan R Sandeman, Vladimir M. Gun'ko, Olga M.Bakalinska, Carol A. Howell, Yishan Zheng, Mykola T. Kartel,Gary j. Phillips,Sergey V. Mikhalovsky "Adsorption of anionic and cationic dyes by activated carbons, PVA hydrogels, and PVA/AC composite". Journal of Colloid and interface Science.Vol. 358, issue 2, 15 June 2011, Pages 582-592.
- [83] Ying Cheng.HongYan Lin.Zuliang Chen.Mallavarapu Megharaj.Ravi Naidu "Biodegradation of crystal violet using *Burkholderia vietnamiensis* C09V immobilized on PVA–sodium alginate–kaolin gel beads". Ecotoxicologie and environmental Safety.Vol. 83. September 2012, Pages 108-114.
- [84] Vinod kumar Gupta Gupta,Inderjeet Tyagi, Shilpi Agarwal,Hamidreza Sadegh,Ramin Shahryari-Ghoshekandi,Moussa Yari, Omid Yousefi-nejat. "Experimental study of surfaces of hydrogel polymers HEMA, HEMA–EEMA–MA, and PVA as adsorbent for removal of azo dyes from liquid phase". Journal of molecular liquid. Vol. 206, June 2015, Pages 129-136.
- [85] Shilpi Agarwal, Hamidreza Sadegh, Majid Manojjemi, Abdel Salam Hamdy, Gomaa A.M. Ali, Amir O.H.Memar, Ramin Shahryari-ghoshekandi, Inderjeet Tyagi, Vinod Kumar Gupta. "Efficient removal of toxic bromothymol blue and methylene blue from wastewater by polyvinyl alcohol". Journal of Molecular liquids.Vol. 218, June 2016, Pages 191-197.
- [86] Radheshyam R.Pawar, Lalmunsiama, Prabuddha Gupta, Sandesh Y.Sawant, B.Shahmoradi , Seung-Mok Lee "Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution" International Journal of Biological Macromolecules.Vol. 114, 15 July 2018, Pages 1315-1324.
- [87] Asma Oussalah., Abdelhamid Boukerroui., Amina Aichour., Brahim

Djellouli."Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies". International journal of biological Maccromolecules.Vol. 124, 1 March 2019, Pages 854-862.

- [88] F.Z. Batana, M.B. Taouti, A. Guibadj "Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée" Algerian Journal of Environmental Science and Technology December edition.Vol. 5. No4. (08/07/2019) ISSN: 2437-1114.
- [89] Gauri Shelar-Lohar., Satyawati Joshi."Amidoximated functionalized sodium alginate graft copolymer: An effective adsorbent for rapid removal of cationic dyes". Materials Today: Proceedings.Vol. 26, Part 3, 2020, Pages3357-3362.
- [90] Miri Zhang, Yu Wan, Yunxuan Wen, Chengtao Li, Aqsa Kanwai. "A novel Poly (vinyl alcohol)/carboxymethyl cellulose/yeast double degradable hydrogel with yeast foaming and double degradable property". Ecotoxicology and Environmental Safety.Vol. 187. 15 January 2020, 109-765.
- [91] Chirag; B. Godiya, Yonghou Xiao, Xiaolin Lu."Amine functionalized sodium alginate hydrogel for efficient and rapid removal of methyl blue in water". International Journal of Biological Macromolecules.Vol. 144. February 2020, Pages 671-681.
- [92] Ankit Verma., Sourbh Thakur., Gcina Mamba., Prateek., Raju Kumar Gupta., Pankja., Vijay Kumar Thakur."Graphite modified sodium alginate hydrogel composite for efficient removal of sodium alginate/graphite malachite green dye". International Journal of Biological Macromolecules.Vol. 148, April 2020, Pages 1130-1139.