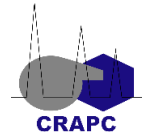


République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de L'enseignement Supérieur de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITE DE BLIDA**  
**Faculté de technologie**  
**Département de génie de procédés**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER GENIE DES PROCEDES**

**Génie chimique**

Intitulé du mémoire

*Sorption de soluté organo- inorganique par emploi d'une  
nouvelle matrice adsorbante à base d'un déchet de fibre de  
cellulose*

**Présenté par :**

- Larbi Aïssa Wafa
- Bouamra Zahra

**Encadré par :**

**Mme. Chikhi Sara**

**co-encadré :**

**Pr. Bouras Omar**

**Année Universitaire 2022/2023.**

## ***Remerciements***

Avant de commencer la présentation de ce mémoire, nous remercions **ALLAH** le tout puissant, de nous avoir donné la volonté, la patience et la santé qui nous ont été utiles tout au long de notre parcours pour arriver à ce niveau et élaborer ce travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements et toute notre gratitude à Madame **Chikhi Sara**, Docteur et Chercheur au CRAPC-Bou Ismail, qui nous a fourni une aide inestimable et sans elle ,ce Mémoire n'aurait jamais vu le jour ,nous espérons qu'elle trouve ici l'expression de notre gratitude la plus distinguée.

Nous tenons également à remercier Monsieur **Omar Bouras**, Professeur à l'Université de Blida 1, pour nous fait confiance et nous avoir dirigés pour réaliser ce travail.

Nous présentons aussi nos vifs remerciements aux membres du jury de la soutenance, d'avoir accepté ce travail et de le juger.

## **DEDICACES**

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes chers parents qui m'ont soutenue avec leurs disponibilités et leurs encouragements,  
qu'ALLAH les protègent*

*A mes très chers frères **Abdelhak** et **Khalil***

*A mes très chères sœurs **Wissem** et **Hana***

*A tous les membres de ma famille paternelle et maternelle*

*A mes chères copines **Maroua**, **Romaissa** et **Nadia**.*

*A la personne qui est spéciale à moi*

**LARBI AISSA Wafa.**

## **DEDICACES**

*Au nom **D'ALLAH**, le tout miséricordieux ,Le très miséricordieux.*

*Je dédie ce modeste travail :*

*\*A mes très chers parents qui m'ont beaucoup aidé et encouragé durant toutes mes études.*

*\*A ma chère sœur **Nesrine**.*

*\*A mes deux chers frères **Abdelouahab et Seif Islam**.*

*\*A mon cher mari **Adel**.*

*\* toutes et à tous celles et ceux que j'aime et je respecte..*

*\*A mes cher copines **Romaissa et Nadia**.*

**BOUAMRA ZAHRA.**

## ملخص.

يتمثل هذا العمل في تقييم امتزاز الملوثات على مادة مسترجعة من نفايات مصانع الورق ( السليلوز) ، وقد تم تعديلها عن طريق التغليف في هلام ألبينات الصوديوم لاستخدام في امتصاص المذاب العضوي غير العضوي. تم تمييز المواد المحصول عليها على شكل كريات هلامية (الجبينات فقط . الجينات / السليلوز ) بواسطة المجهر الالكتروني . التحليل الحراري . فلورية الاشعة السينية .و كذلك التوصيف الشكلي .

تمت مقارنة كفاءة امتصاص (ألبينات / سليلوز) بكفاءة الألبينات وحدها فيما يتعلق بإزالة الميثيلين الأزرق والكاديوم وفقاً لعدة معايير (التركيز ، وقت التلامس ، درجة الحموضة ، كتلة الممتز) .

أظهرت نتائج الدراسة أن امتصاص كريات الألبينات يتوافق مع نموذج لنجموير وأن الحبيبات المركبة (ألبينات / سليلوز) تتوافق مع نموذج فراندليش. في كلتا الحالتين ، يتم وصف المسارات الحركية جيداً بواسطة معادلة الدرجة الثانية مع معاملات ارتباط جيدة .

**الكلمات المفتاحية:** ألبينات ، سليلوز ، تغليف ، ملوثات ، امتزاز ، كاديوم ، ميثيلين أزرق

## **ABSTRACT**

This work consists of evaluating the adsorption of pollutants on a material recovered from paper mill waste (cellulose pulp). The waste thus used has been modified by encapsulation in sodium alginate gel for use in sorption of organo-inorganic solutes. The materials obtained in the form of hydrogels (alginate alone, alginate cellulose) are characterized by SEM, ATG, ATR, XFR, as well as morphological characterization.

The adsorption efficiency of the composite beads (alginate/cellulose) was compared with that of alginate alone in terms of methylene blue and cadmium removal, as a function of several parameters (concentration, contact time, pH, adsorbent mass). The results of the study showed that adsorption by alginate beads satisfied the Langmuir model, and composite beads (alginate/cellulose) satisfied the Freundlich model. In both cases, the kinetic tracks are well described by the Pseudo-second-order equation with good correlation coefficients.

**Keywords:** Alginate, cellulose, encapsulation, pollutants, adsorption, cadmium, methylene blue

## RESUME

Ce travail consiste à évaluer l'adsorption des polluants sur un matériau récupéré à partir de déchet de papeterie (pâte à cellulose), le déchet ainsi utilisé a été modifié par encapsulation dans du gel d'alginate de sodium pour son utilisation à la sorption du soluté organo-inorganique. Les matériaux obtenus sous forme d'hydrogels (alginate seul, alginate cellulose) ont été caractérisés par MEB, ATG, ATR, FRX, ainsi que la caractérisation morphologique.

L'efficacité d'adsorption des billes composites (alginate/cellulose) a été comparée à celle d'alginate seul par rapport à l'élimination de bleu méthylène et du cadmium en fonction de plusieurs paramètres (concentration, temps de contact, pH, masse de l'adsorbant). Les résultats de l'étude ont montré que l'adsorption par les billes d'alginate satisfait le modèle de Langmuir et les billes composites (alginate/cellulose) satisfait le modèle de Freundlich. Dans les deux cas, les suivis cinétiques sont bien décrits par l'équation de Pseudo-seconde-ordre avec des bons coefficients de corrélation.

**Mots clés :** Alginate, cellulose, encapsulation, polluants, adsorption, cadmium bleu méthylène.

## Liste des figures

<b>Figure 1 :</b> Phénomène d'adsorption.....	4
<b>Figure 2:</b> Photographie montrant l'état brut de la pâte à papier utilisée. ....	11
<b>Figure 3:</b> Photographie numérique montrant l'appareil d'ultrason (bioblock 88156) utilisée. ....	12
<b>Figure 4:</b> Photographie numérique montrant lyophilisateur (alpha 2-4 LSC plus). ....	13
<b>Figure 5 :</b> Photographie numérique montrant le broyeur. ....	13
<b>Figure 6:</b> Photographie numérique montrant la tamiseuse utilisée (JINLING). ....	14
<b>Figure 7:</b> Photographie montrant dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate / cellulose par extrusion. ....	15
<b>Figure 8:</b> Photographie numérique montrant la table d'agitation d'adsorption des polluants . ....	17
<b>Figure 9:</b> Photographie numérique montrant le secoueur utilisé ..... 18	18
<b>Figure 10:</b> Photographies montrant les échantillons, 1: Après broyage , 2 : Après tamisage. ....	22
<b>Figure 11:</b> Photo MEB de la poudre observée au microscope électronique à balayage avec différents grossissements. ....	24
<b>Figure 12:</b> Spectre infra rouge de la poudre préparée. ....	25
<b>Figure 13 :</b> Détermination de point charge nulle des billes.....	26
<b>Figure 14:</b> Spéciation du Cd(II) en fonction du pH.....	26
<b>Figure 15 :</b> Photographie numérique des billes , A : billes AL, B : billes ALG/CLL.....	27
<b>Figure 16 :</b> Observation des billes par une loupe optique A : ALG, B : ALG/CLL. ....	27
<b>Figure 17:</b> Image par microscope optique des billes, A : billes ALG, B : billes composites ALG/CLL. ...	28
<b>Figure 18:</b> Micrographies MEB des billes, A : Billes ALG, B : Billes ALG/CLL. ....	29
<b>Figure 19:</b> Photos MEB montrant le pore d'une bille. ....	29
<b>Figure 20:</b> Spectre infrarouge de bille d'alginate et billes composites . ....	30
<b>Figure 21:</b> Courbe thermogravimétrie (ATG) pour billes ALG. ....	31
<b>Figure 22:</b> Courbe thermogravimétrie (ATG) pour billes ALG/CLL. ....	31
<b>Figure 23 :</b> Effet de la masse de billes ALG et bille ALG/CLL sur l'adsorption, $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$ ; $t = 30 \text{ min}$ ; $V = 25 \text{ ml}$ , (A) : Cd , (B) : BM ..... 32	32
<b>figure 24:</b> Effet du pH initial de la solution du Cd sur les billes (A) : ALG, (B) : ALG/CLL ( $C_0 = 25 \text{ mg/L}$ ).....	33
<b>figure 25:</b> Influence de la concentration initial sur l'adsorption de Cd sur les billes ( A) : ALG , (B) : ALG/CLL ( $T = 25^\circ \text{C}$ ).....	34
<b>Figure 26:</b> Cinétiques d'adsorption du cadmium sur les billes (A) : ALG , (B) : ALG/CLL ..... 35	35
<b>Figure 27:</b> Isothermes d'adsorption de Cd sur les billes (A) :ALG , (B) : ALG/CLL ..... 37	37



## Liste Tableaux

<b>Tableau I:</b> Propriétés physiques et chimiques de l'adsorption. ....	5
<b>Tableau II :</b> capacités de sorption quelques biosorbants. ....	7
<b>Tableau III:</b> présente quelques composites à base d'alginate utilisés dans l'élimination des colorants synthétiques en solutions aqueuses. ....	10
<b>Tableau IV:</b> résultats des éléments chimiques dans l'échantillon. ....	23
<b>Tableau V:</b> Constantes de la cinétique de l'adsorption du cadmium sur différents adsorbants. ....	36
<b>Tableau VI:</b> Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des polluants utilisés. ....	37

## Liste des Abréviations

ALG : Alginate de Sodium

ATG : Thermogravimétrie

BM : Bleu méthylène

Cd : Cadmium

CLL : Cellulose

FRX : Fluorescence des rayons x

MEB : Microscopie Electronique à balayage

pH<sub>pzc</sub> : Point charge nulle

RTA : Réflectance totale atténuée

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	<b>1</b>
<b>I. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>3</b>
I.1 L'ADSORPTION : .....	3
I.1.1 Définition : .....	3
I.1.2 Description de mécanisme d'adsorption : .....	3
I.1.3 Les types d'adsorption: .....	4
I.1.4 Principaux facteurs influençant l'adsorption : .....	5
I.1.5 Quelques travaux sur l'adsorption par les biomatériaux : .....	6
I.2 ENCAPSULATION : .....	7
I.2.1 Définition : .....	7
I.2.2 Procédés de l'encapsulation : .....	8
I.2.3 Principaux matériaux d'encapsulation : .....	8
I.2.4 Quelque travaux d'encapsulation : .....	9
<b>II. MATÉRIELS ET MÉTHODES</b> .....	<b>11</b>
II.1 PRÉPARATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE : .....	11
II.2 PRÉPARATION DE L'ADSORBANT : .....	14
II.2.1 Les billes d'alginate : .....	14
II.2.2 Les billes de matériau composite : .....	15
II.3 MÉTHODES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION : .....	15
II.3.1 Point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) : .....	15
II.3.2 Analyse morphologique : .....	16
II.3.3 Analyse par La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) : .....	16
II.3.4 Réflectance totale atténuée (RTA) : .....	16
II.3.5 L'analyse thermogravimétrique (ATG) : .....	16
II.4 APPLICATION À L'ADSORPTION : .....	17
II.4.1 Optimisation des paramètres d'adsorption : .....	18
II.4.1.1 Effet de masse : .....	19
II.4.1.2 Effet de pH : .....	19
II.4.1.3 Effet de concentration : .....	19
II.4.2 Cinétique d'adsorption et isothermes : .....	19
II.4.2.1 Modèle de pseudo premier ordre : .....	20
II.4.2.2 Modèle de pseudo second ordre: .....	20
II.4.3 Modélisation des isothermes d'adsorption : .....	20
II.4.3.1 Le modèle de Langmuir : .....	21
II.4.3.2 Le modèle de Freundlich : .....	21
<b>III. RESULTATS ET DISCUSSION</b> : .....	<b>22</b>
III.1 PRÉPARATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE (CELLULOSE) : .....	22
III.2 CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE : .....	23
III.2.1 Spectrométrie de fluorescence des rayons X : .....	23
III.2.2 Microscope électronique à balayage MEB : .....	24
III.2.3 Réflectance totale atténuée (RTA) : .....	24
III.3 CARACTÉRISATIONS DES ADSORBANTS (BILLE D'ALGINATE ET BILLES COMPOSITES) : .....	26

III.3.1	Point de charge nulle $pH_{pzc}$ : .....	26
III.3.2	Analyse morphologique : .....	26
III.3.3	Analyse RTA : .....	30
III.3.4	L'analyse thermogravimétrique (ATG) : .....	31
III.4	APPLICATION A L'ADSORPTION : .....	32
III.4.1	Optimisation des paramètres de l'adsorption : .....	32
III.4.1.1	Effet de masse : .....	32
III.4.1.2	Effet de pH: .....	33
III.4.1.3	Effet de concentration : .....	33
III.4.2	Cinétique d'adsorption : .....	34
III.4.3	Modélisation des isothermes d'adsorption : .....	36
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>38</b>
<b>V.</b>	<b>REFERENCES .....</b>	<b>44</b>



## INTRODUCTION GENERALE

Les hommes produisent de plus en plus de composés chimiques qui se retrouvent dans l'eau à cause des activités humaines et il est urgent de trouver de nouvelles méthodes de décontamination de l'eau, plus écologiques et à faible coût. Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles : l'adsorption, l'oxydation et la filtration.[1] Le choix de la technique utilisée dépendra de son coût, ainsi que de la pollution à traiter mais l'adsorption reste la technique la plus couramment employée.

Aujourd'hui il est devenu indispensable d'avoir des adsorbants produits avec de faibles coûts et qui soient capables d'éliminer simultanément des polluants organiques et inorganiques [2-3]

Certains problèmes se posent néanmoins lorsque ces matériaux veulent être utilisés comme adsorbant et en particulier dans leur mise en œuvre avec une difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymères permet de pallier ce problème.

Dans ce contexte l'alginate en tant que polymère est le plus utilisé pour éliminer des polluants en solution aqueuse. 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.[4]

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.

Pour ce travail, nous avons encapsulé dans des alginates une cellulose, L'étude proposée porte sur l'optimisation de la préparation des billes encapsulant la cellulose à partir des propriétés physiques et chimiques et une évaluation des propriétés adsorbantes des matériaux encapsulés. Cette évaluation est réalisée d'une part sur une molécule organique le bleu méthylène, mais également sur un cation métallique, le cadmium. L'utilisation de ces deux composés permet d'approcher la complémentarité des adsorbants et en particulier l'additivité éventuelle des propriétés adsorbantes des matériaux composites ainsi que les limites de compétition entre les deux polluants.

Ce mémoire est composé de 3 chapitres.

le chapitre I, présente bibliographique qui débute par la présentation de la problématique de la

pollution du milieu aquatique et positionne l'adsorption parmi les méthodes conventionnelles de traitement des effluents contaminés. Les principales propriétés des matériaux précurseurs (cellulose, alginate) sont ensuite rappelées. Après une description des propriétés de gélification des alginates nous avons abordé les composés à base d'alginate, les méthodes d'encapsulation qui peuvent être envisagées, les matériaux encapsulés ainsi que l'adsorption sur les matériaux composites. La fin de ce chapitre est consacrée à quelques applications d'encapsulation dans l'alginate.

Le chapitre II, présente les différents matériaux précurseurs employés et le protocole de préparation des billes ainsi que la caractérisation de différents matériaux. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption du cadmium et du bleu méthylène par les adsorbants.

Le chapitre III, est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus relatifs à l'application de ces nouveaux supports gélifiés dans les tests d'adsorption du cadmium. Enfin une conclusion de l'étude est exposée à la fin de ce mémoire.

## **I. Rappel Bibliographique**

La pollution des eaux s'est avérée actuellement un problème environnemental d'envergure mondiale, d'autant plus que l'utilisation d'une très grande variété de produits dans différents domaines ne cesse d'augmenter ce qui implique inévitablement un accroissement des quantités de déchets essentiellement rejetés dans la nature par les industries productrices ou utilisatrices de ces molécules.

Traditionnellement le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques et inorganique se fait par différentes méthodes soit : physiques (dégrillage, tamisage, décantation, filtration, flottation) physico-chimiques (coagulation/floculation, adsorption) chimiques (oxydation, échange d'ion sur résine, procédés de neutralisation ou d'acidification) ou biologiques (cultures bactériennes appropriées).

L'adsorption est l'un des moyens de traitement mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes biologiquement [5].

Les recherches actuelles se sont orientées vers des procédés de traitement utilisant les matériaux naturels (déchets agricoles, biomasse, algue, charbons actifs, chitosane...) en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

### **I.1 L'ADSORPTION**

#### **I.1.1 Définition**

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés [6].

#### **I.1.2 Description de mécanisme d'adsorption**

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes:

- **Diffusion externe**

Elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la



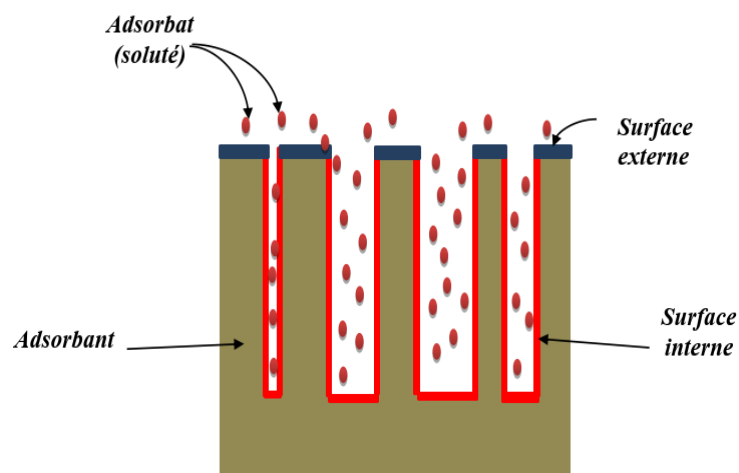
surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

- **Diffusion interne**

Les particules de fluide pénètrent dans les pores. La diffusion interne dépend du gradient de concentration du soluté.

- **Diffusion de surface**

Correspond à la fixation des molécules à la surface des pores.



**Figure 1** : Phénomène d'adsorption.

### I.1.3 Types d'adsorption

- **Adsorption physique**

Elle est également appelée physisorption, La liaison entre le substrat et l'adsorbant est une faible force de Van der Waals, avec aucun changement de structure chimique pour le substrat et l'adsorbant.

- **Adsorption chimique**

Elle est également appelée chimisorption avec la formation d'une liaison chimique, par réarrangement de la densité électronique entre l'adsorbant et le substrat, la nature de cette liaison est une liaison ionique ou une liaison covalente.

**Tableau I:** Propriétés physiques et chimiques de l'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison Vander Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée a la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	Individualité des molécules est conserve	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Très lente

#### **I.1.4 Principaux facteurs influençant l'adsorption**

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- **Nature de l'adsorbant**

Parmi la multitude d'adsorbants proposés, les polysaccharides (amidon, chitine, chitosane, alginates...) sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la complexation et de la fixation de molécules organiques ou d'ions métalliques [7,8].

- **Nature de l'adsorbat**

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats .Plus la structure moléculaire et volumique plus sa rétention par certaines phases solides est difficile.

- **Paramètres physico-chimiques du milieu**

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption, les plus importants sont :

- **Température**

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température avec quelques cas très rares d'endémicité ont été reportés.

- **Concentration**

L'adsorption d'une substance croit avec l'augmentation de sa concentration dans la solution [9,10], pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich.

- **Agitation**

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée.

### **I.1.5 Quelques travaux sur l'adsorption par les biomatériaux**

Les capacités maximales de sorption pour les colorants sur d'autres adsorbants bruts ou modifiés, préparés dans différentes conditions, rapportée dans la littérature, sont présentées dans le Tableau (II).

**Tableau III:** Capacités de sorption de quelques biosorbants.

Adsorbant	Adsorbat	Capacité sorption (mg/g)	Référence
Luffa brute et modifiée	Bleu méthylène	85.5	Jun-xia et al. [11]
Luffa brute	Bleu méthylène( $C_0=300\text{mg/L}$ )	49.46	Boudechiche et al.[12]
Vase brute et argile zahana	Rouge méthyle ( $C_0=100\text{ mg/L}$ )	8.45	Ouadjenia [13]
Nanoparticule magnétiques $\text{Fe}_3\text{O}_4$ revetues de $\text{SiO}_2$	Rouge méthyle ( $C_0=100\text{ mg/L}$ )	49.50	Masoud et al. [14]
Coquille de noix	Bleu méthylène ( $C_0=100\text{ mg/L}$ )	53.6	Mingyu et al. [15]
Charbon actif	Rouge méthyle ( $C_0=100\text{ mg/L}$ )	97.85	Guanyu ding et al.[16]

## I.2 Encapsulation

### I.2.1 Définition

L'encapsulation 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. En développant cette technique l'homme n'a fait que reproduire la nature. L'encapsulation comprend un ensemble de structures solides obtenues par séchage, agglomération ou enrobage de particules solides (Poncelet et al. [17]).

## **I.2.2 Procédés de l'encapsulation**

- **Procédés physico-chimiques**

Ils sont basés sur la maîtrise de paramètres telles que la solubilité et la précipitation des polymères en fonction de l'ajout d'un non-solvant, du pH ou de la température mais aussi sur la maîtrise des changements d'état (fusion, solidification) des polymères.

- **Procédés chimiques**

basés sur la formation in situ du matériau enrobant par polycondensation, polymérisation radicalaire, ou polymérisation anionique d'unités monomères. De ce fait, ils se distinguent des méthodes physico-chimiques et mécaniques qui utilisent des matériaux enrobant préformés (polymères, lipides).

- **Procédés mécaniques**

Ils mettent en œuvre des techniques de pulvérisation, de formation de gouttes ou de gouttelettes et d'extrusion.

## **I.2.3 Principaux matériaux d'encapsulation**

Plusieurs polymères ont été envisagés pour réaliser l'étape d'encapsulation, comme par exemple le chitosane [18,19], la cellulose [20,21], l'alginate [22,23] .

- **Chitosane**

C'est un copolymère linéaire flexible et un polysaccharide telle que la cellulose. Cette macromolécule est obtenue par N-déacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes. (Muzzarelli, 2013)[24]. Grâce à ces propriétés d'interactions et à sa capacité à former des gels, le chitosane est fréquemment utilisé comme matrice d'encapsulation pour des relargages contrôlés de bioactifs (Rinaudo, 2006 ; Pillai et al., 2009)[25,26].

- **Cellulose**

La cellulose est une ressource renouvelable naturelle abondante qui représente plus de la moitié de la biomasse terrestre.

Elle est développée pour une grande variété d'applications en raison de la combinaison unique de durabilité, d'évolutivité, de faible densité et de stabilité chimique et mécanique.

Elle est composée d'une chaîne linéaire de plusieurs centaines à milliers d'unités de glucose liées, et le degré de polymérisation (DP) est d'environ 10 000 pour les chaînes cellulosiques présentes dans la nature et 15 000 pour la cellulose native du coton.

- **Alginates**

Les alginates sont utilisés comme épaississants, gélifiants, émulsifiants et stabilisants de produits industriels les plus variés depuis les gelées alimentaires, les desserts lactés gélifiés. Les billes d'alginates sont également utilisées en tant que matrices pour encapsuler des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules ou humaines). (Draget et al., 2011 ; Goh et al., 2012) [27,28] .

#### **I.2.4 Quelques travaux d'encapsulation**

Les matériaux d'encapsulation visent à rendre compte des performances d'adsorption de composites spécifiques.

- Dans ce contexte,, (Fan et al., 2013) [29]. Ont réussi à élaborer des hydrogels composites à base d'oxyde de graphène (GO)/alginate de sodium (SA)/ polyacrylamide (PAM) (GO/SA/PAM) pour y être utilisés dans l'adsorption de colorants cationiques (R6G, MB, MG et BG) et de colorants anioniques (CA, MO, BR et RB).

- Pour leur part , Soltani et al., 2014 [30] ont piégé des nano poudres de silice dans de l'alginate de calcium et ont rapporté qu'un pH initial optimal de 5 était bon pour l'adsorption du Pb(II) avec une capacité d'adsorption maximale de 83,33 mg /g.

- De leur coté, Zeng et al [31] ont utilisé de l'alginate et du chitosane pour préparer un adsorbant granulaire pour les boues contenant du fer/manganèse dans une étude d'adsorption de l'arsenic.

- Lin et al [32] ont préparé des sphères de gel d'alginate de sodium et d'éther polyvinylique qu'ils ont utilisé l'élimination du Pb(II), Cu(II) et Cd(II).

Dans un autre travail ,Hu et al. [33] ont utilisé la méthode de réticulation pour préparer des microsphères d'hydrogel d'alginate de sodium nanocristallin à base de cellulose arylée et ont obtenu des taux d'adsorption de l'ordre de 76 % pour le Pb(II).

➤ **Quelques applications d'encapsulation dans l'alginate**

**Tableau IV:** présente quelques composites à base d'alginate utilisés dans l'élimination des colorants synthétiques en solutions aqueuses.

Adsorbant	Adsorbat	Capacité de sorption (mg/g)	Référence
Billes de gel hybride alginate-chitosane	Cd(II)	6.63	Gotoh et al. b[34]
Nanotube d'alginate-halloysite	Bleu méthylène	250	Liu et al.b[35]
Charbon actif–billes de bentonite–alginate	Bleu méthylène	756.97	Benhouria et al. [36]
Alginate de sodium- Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Vert malachite	47.84	Mohammadi et al. [37]
Alginate de sodium /n-TiO <sub>2</sub>	Acidvert	151.5	Mahmoodi et al.[38]
Biochar-alginate beads	Cd(II)	9.73	Roh et al., [39]

## II. Matériel et méthodes

Dans ce chapitre nous présentons le protocole expérimental qui a conduit à la préparation du matériau adsorbant.

Dans le but de la valorisation d'un déchet abondant de papeterie qui est moins coûteux, nous nous sommes proposées de le traiter et d'en fabriquer un biosorbant pour y être utilisé dans l'élimination des polluants organiques bleu de méthylène (BM) et/ou inorganique cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) en solutions aqueuses .

Ce déchet a été utilisé d'abord à son état brut sans aucun traitement chimique puis a été traité et encapsulé dans des billes d'alginate de sodium .

Ce présent travail a été réalisé au centre de recherche scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques à Bouis mail.

### II.1 Préparation de la matière première

Les déchets utilisés dans cette étude ont été obtenus d'après une entreprise de papeterie algérienne [FADERCO] spécialisée dans la fabrication de produits d'hygiène corporel située à Sétif. La photographie de figure (2) ci-dessous montrée l'aspect du déchet du papier tel que reçu .Des quantités de ce matériau ont été préparées en vue de la réalisation des essais d'adsorption dans le cadre de ce travail.

La préparation de l'adsorbant comporte 5 étapes physiques qui sont : le séchage, lavage par ultrason, lyophilisation, le broyage, et finalement le tamisage.



**Figure 2:** Photographie montrant l'état brut de la pâte à papier utilisée.



- **Séchage**

Le séchage est effectué grâce à une étuve (memmert BE600) à une température de 80°C pendant 24 heures jusqu'à la stabilisation du poids sec des échantillons.

- **Lavages par ultrason**

Le nettoyage à ultrasons ( bioblock 88156 )en tant que technologie économique et respectueuse de l'environnement, permet d'éliminer les d'impuretés particulières.

L'opération consiste à mélanger 500g de déchet dans un bécher de 500mL d'eau distillée pendant 30min sous la fréquence (37 puissance100%).

Le lavage par les ultrasons repose sur l'utilisation d'ondes acoustiques à hautes fréquences dans un solvant liquide (eau distillée) qui infiltre complètement la surface à nettoyer. L'énergie électromagnétique requise pour la production de ces ondes est fournie par un générateur d'ultrasons avant d'être transformée en énergie mécanique grâce à un système d'oscillations piézoélectriques.



**Figure 3:** Photographie numérique montrant l'appareil d'ultrason (bioblock 88156) utilisée.

- **Lyophilisation**

La lyophilisation est un procédé de séchage à froid permettant de retirer l'eau contenue dans un produit. Il se réalise en deux étapes : Congélation du produit puis Sublimation.

L'opération consiste à mettre 250g de déchet dans des sacs placés dans le lyophilisateur pendant une durée 24h.



**Figure 4:** Photographie numérique montrant lyophilisateur (alpha 2-4 LSC plus).

- **Broyage /Tamisage**

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir un matériau granulométrie (poudre fine).



**Figure 5 :**Photographie numérique montrant le broyeur.

Afin d'obtenir une poudre de granulométrie bien définie et homogène adaptée à l'usage, la cellulose obtenue par broyage a été tamisée à travers un tamis de maille 125  $\mu\text{m}$  (Retsch®) monté sur une tamiseuse vibrante de marque JINLING. (SHANG CHINA)



**Figure 6:** Photographie numérique montrant la tamiseuse utilisée (JINLING).

## **II.2 Préparation de l'adsorbant**

### **II.2.1 Billes d'alginate**

La préparation des billes gélifiées à base d'alginate de sodium a été adapté de ceux de A. Merakchi et al. [40] et de V. Rocher et al.[41] selon la procédure expérimentale suivante :

Une solution d'alginate est préparée par dissolution d'une masse de 3gd'alginate de sodium dans 100 mL d'eau distillée ,sous agitation jusqu'à la dissolution totale de la poudre d'alginate et l'obtention d'une solution visqueuse.

A l'aide d'une pompe (Ismatec), la suspension finale est versée goutte à goutte (la hauteur des billes est de 2 cm avec un débit 2.50mL/min), à travers un tube calibré 2 mm, sur une solution de chlorure de calcium de masse de 0.2M et de volume 200 mL. Les billes ainsi obtenues ont été laissées dans la solution de chlorure de calcium pour la solidification pendant une durée de maturation de 10 heures.

## II.2.2 Billes composites

Pour la préparation des billes mixtes ALG/CLL une quantité de 1 g de CLL est ajoutée à 100 mL d'eau, Cette suspension est agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène puis mélangée avec une masse de 3g d'alginate de sodium en poudre au mélange qui est maintenu sous agitation pendant une durée de deux heures.



**Figure 7:** Photographie montrant dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate / cellulose par extrusion.

## II.3 Méthodes et techniques de caractérisation

### II.3.1 Point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ )

La détermination du  $pH_{pzc}$  est faite en recourant à la technique rapportée par Kifuani et al. (2012) [42], Lopez-Ramon et al. (1999) [43], C'est la « méthode de dérive de pH » (pH drift method) qui est modifiée en tenant compte de la capacité d'adsorption du biosorbant qui est différente d'un matériau à un autre [44-45]. et pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle.

Du point de vue pratique des portions de volume de 20 mL d'une solution de NaCl (0,01M) sont placés dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 10 en ajoutant soit l'hydroxyde de sodium soit de l'acide chlorhydrique concentré par la suite une masse de 20 mg de matériau est ensuite ajoutée aux solutions à différents pH. Après 24 heures le pH final est mesuré.

### **II.3.2 Analyse morphologique**

#### **A/ Analyse par microscope optique**

Un instrument d'optique pourvu d'un objectif et d'un oculaire qui sert à grossir l'image d'un objet de petites dimensions (ce qui caractérise son grossissement) et de séparer les détails de cette image (et son pouvoir de résolution) afin qu'il soit observable par l'œil humain.

#### **B /Analyse par microscopie électronique à Balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la forme et la taille des particules, la topographie, les défauts, les fractures, les faciès et textures des minéraux et matières premières, le MEB (INSPECT S50) combine l'imagerie à haute résolution avec une grande profondeur de champ, grâce aux courtes longueurs d'onde des électrons et de leur capacité à se concentrer à l'aide de lentilles électrostatiques et électromagnétiques.

### **II.3.3 Analyse par Spectrométrie de Fluorescence des Rayons X**

FRX est une technique analytique privilégiée par le secteur chimie depuis plus de 17 ans. Les analyses des éléments chimiques majeurs et mineurs contenus dans les matériaux et produits solides ou liquides tels que l'acier, l'aluminium, le bois traité, le ciment, les granulats et les produits pétroliers sont réalisées en tout ou en partie au moyen de cette technique.

### **II.3.4 Réflectance totale atténuée**

Lors d'une analyse en mode réflexion totale atténuée (RTA), l'échantillon est directement mis en contact avec un élément de détection (cristal). Le faisceau infrarouge se réfléchit sur la surface interne du cristal et crée une onde évanescente. Une partie de l'énergie de cette onde est alors absorbée, le rayonnement réfléchi étant renvoyé vers le détecteur (Griffiths et Haseth, 2007) [46].

### **II.3.5 Analyse thermogravimétrique**

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la

caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps.

## II.4 Application à l'adsorption

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous avons choisi dans cette étude de traiter les deux polluant organique (bleu méthylène) et inorganique (cadmium).

### - Préparation des solutions de colorant (BM)

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de colorant sur les adsorbants (bille alginate – bille composite), nous avons préparé une solution de bleu méthylène a différentes concentrations.

Les tests de cinétiques de sorption consistent à mélanger, dans des flacons de 250 mL ,des quantités précises de 2g de chaque adsorbant avec des volumes identiques de 200 mL de solutions de BM. Tous les mélanges sont ensuite agités sur une plaque d'agitation multi position à l'aide des barreaux magnétiques .pour une durée totale de 140 minutes.

Après a l'aide d'une pipette, des prélèvements de volume de chaque solution sont effectués à des intervalles de temps précis. Après séparation solide/liquide, les surnageants sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible pour le BM et par spectrophotométrie d'absorption atomique pour le cadmium.



**Figure 8:** Photographie numérique montrant la table d'agitation d'adsorption des polluants .

## - Préparation des solutions de cadmium

La solution mère de cadmium de 1000 mg/L nous a été délivrée par le centre CRAPC. Des dilutions sont effectuées pour obtenir différentes concentrations (50, 25, 10 et 5 mg/L). Les tests de cinétiques de sorption consistent à mélanger, dans des flacons de 250mL, des volumes identiques de 200mL de solution fille avec des quantités identiques de biomasse (0.5g pour chaque adsorbant) dans des flacons sombres bien fermés de 250ml.

L'ensemble est soumis à une agitation continue (120 coups/min) dans un secoueur (Memmert) pendant une durée de 0-140 min. L'analyse de solution a été effectuée grâce à la SAA (Agilent technologie 200 series AA).



**Figure 9:** Photographie montrant le secoueur utilisé .

### II.4.1 Optimisation des paramètres d'adsorption

Dans le cadre de la théorie de l'adsorption, l'étude de l'équilibre d'adsorption et sa modélisation mathématique sont d'une importance exceptionnelle.

La connaissance des données d'adsorption d'équilibre fournit la base pour l'évaluation des processus d'adsorption et, en particulier, pour la conception des adsorbants. Chaque équilibre d'adsorption est défini de manière unique par les variables suivantes :

- La concentration de l'adsorbant
- La quantité adsorbée (également désigné comme la charge de l'adsorbant),
- La température.

Dans cette partie, nous avons essayé de déterminer les facteurs qui influent sur l'adsorption notamment les effets de masse, de concentration, du temps de contact, du pH, du type de polluant (org/inorg) et du type d'adsorbant (ALG – ALG /CLL -CLL)

#### **II.4.1.1 Effet de masse**

L'adsorption en fonction de la masse de bio adsorbant a été étudiée en solution aqueuse avec les masses de 0.5 ,1 et 2 g de chaque adsorbant. La solution de Cd est utilisée pour chaque essai d'adsorption.

#### **II.4.1.2 Effet de pH**

Le pH est un facteur très important dans toutes les études d'adsorption puisqu'il influe sur la quantité adsorbée.

Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbant et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Afin d'observer l'effet du pH sur le processus d'adsorption, nous avons modifié le pH de la solution tout en maintenant les autres conditions opératoires constantes.

#### **II.4.1.3 Effet de concentration**

La littérature [9,10] montre que la concentration initiale du polluant influe considérablement sur la capacité de rétention du support solide. Plus la concentration du substrat est élevée et plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [47].

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration du  $Cd^{2+}$ , nous avons considéré les valeurs suivantes : 25, 10 et 5 mg/L. Les essais sont réalisés à température ambiante.

#### **II.4.2 Cinétique d'adsorption et isothermes**

L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbant [48].



#### II.4.2.1 Modèle de pseudo premier ordre :

Développé par Y.S. Ho et G. MCKAY en 1998 pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 1 suit l'équation suivante:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

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

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

$K_1$  (L/mg.temps) : Constante de vitesse.

#### II.4.2.2 Modèle de pseudo second ordre

Développé par Y.S. Ho et G. MCKAY en 1998 pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation suivante :

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{K_2 Q_e^2}$$

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

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

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

#### II.4.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'optimiser la conception du système d'adsorption pour éliminer les polluants, les corrélations appropriées pour les isothermes d'équilibre ont été établies. deux modèles différents d'isothermes d'adsorption ont été considérés pour cette étude : Langmuir, Freundlich.

### II.4.3.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle tous les sites sont supposés identiques, ne pouvant retenir chacun qu'une seule molécule.

Ce modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et l'énergie de liaison reste constante.

L'équation de ce modèle est représentée sous la forme suivante :

$$Q_e = \frac{K_L Q_0 C_e}{1 + K_L C_e}$$

$Q_0$  : Capacité théorique d'adsorbat adsorbée (mg/g)

$K_L$  : Constante d'équilibre d'adsorption (L/g) liée à l'énergie d'adsorption.

### II.4.3.2 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich, qui a d'abord été utilisée pour décrire l'adsorption en phase gazeuse et l'adsorption de soluté, est un modèle d'adsorption empirique qui a été largement utilisé dans la chimie environnementale des sols. Il peut être exprimé :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

Lorsque la valeur de  $n$  est comprise entre  $1 < n < 10$  cela indique une adsorption favorable, par contre si la valeur est  $n < 1$  révèle une faible adsorption.

- La quantité du produit adsorbée en mille-grammes par grammes de solide est exprimée par la relation suivant :

$$Q_e = (C_0 - C_e) * V / m$$

$C_0$  : Concentration initiale du vert malachite (mg/L).

$C_e$  : Concentration initiale du vert malachite dans les différents temps (mg/L).

$V$  : Volume de la solution (mL).

$m$  : Masse des billes gélifiées.

$Q_e$  : Quantité adsorbée du vert malachite par unité de masse des capsules (mg/g).

### III. Résultat et discussion

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés liés à la caractérisation de la poudre de cellulose et des deux types des billes gélifiées (à base d'alginate et à base d'alginate et cellulose) et l'étude de performance d'adsorption relatives à l'élimination du bleu méthylène, de cadmium.

#### III.1 Préparation de la matière première (cellulose)

Après le broyage et le tamisage, nous avons obtenu une poudre fine (Figure 10).



**Figure 10:** Photographies montrant les échantillons, 1: Après broyage, 2 : Après tamisage.

## III.2 Caractérisation de la matière première

### III.2.1 Spectrométrie de fluorescence des rayons X

Les résultats d'analyse élémentaire des différents échantillons sont regroupés dans le Tableau V.

**Tableau V:** Résultats des éléments chimiques dans l'échantillon.

Numéro d'ordre	Elements	Résultats (%massique)
<b>1</b>	<b>C</b>	<b>45.7448</b>
<b>2</b>	<b>O</b>	<b>52.685</b>
3	Na	0.074
4	Mg	0.1581
5	Al	0.0899
6	Si	0.3031
7	P	0.1159
8	S	0.2078
9	Cl	0.0866
10	K	0.0308
11	Ca	0.1616
12	Ti	0.0053
13	Cr	0.0277
14	Mn	0.0045
15	Fe	0.2591
16	Ni	0.0029
17	Cu	0.0033
18	Zn	0.0333
19	Br	0.0012
20	Sr	0.0007
21	Zr	0.0005
22	Pb	0.0039

A partir de ces résultats, nous constatons que les échantillons sont riches en minéraux tels que ceux de K, Ca, Mg, Na et P et contiennent aussi des éléments traces métalliques (ETM): Cr, Co, Cu, Ni, Zn, Pb.

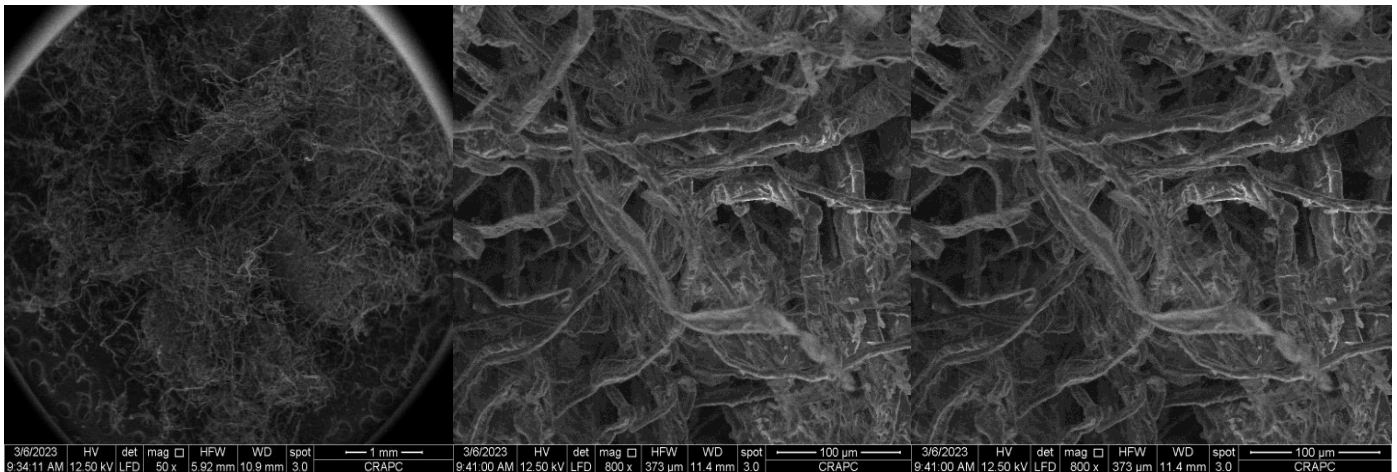
Les valeurs de ces éléments constitutants sont à faible pourcentage ce qui prouve l'absence des contaminants dans cette poudre.

### III.2.2 Microscope électronique à balayage

La morphologie de la pâte de cellulose est obtenue par microscopie électronique à balayage à différents grossissements.

A l'état natif, les chaînes de cellulose sont associées entre elles. L'observation montre que les fibres de la pâte à papier Figure 11, sont des éléments qui possèdent des tailles hétérogènes. Elles sont bien enchevêtrées et superposées d'où la difficulté de les observer sur toute leur longueur.

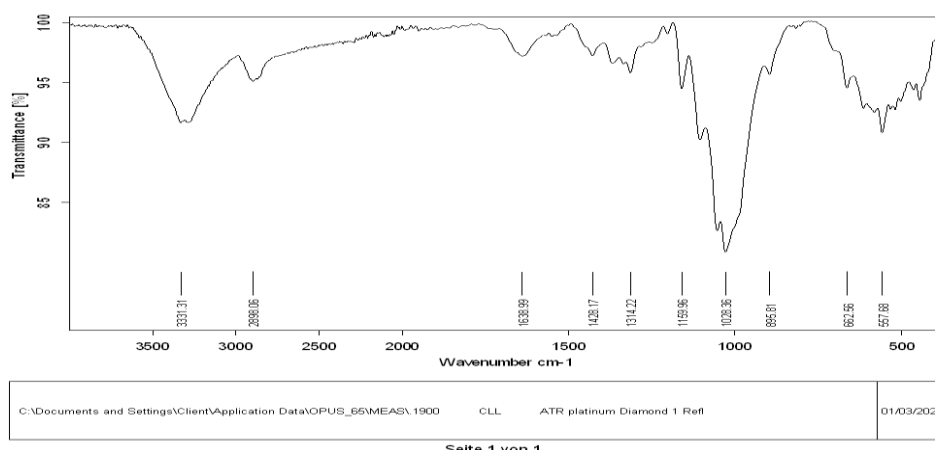
On distingue toujours une extrémité sans parvenir à repérer l'autre extrémité. Les dimensions moyennes ne sont pas faciles à déterminer en raison de cette disparité.



**Figure 11:** Photo MEB de la poudre observée au microscope électronique à balayage avec différents grossissements.

### III.2.3 Reflectance totale atténués

L'analyse de la poudre par infrarouge a été réalisée par un spectromètre RTA (sdt q600) Le spectre obtenu est représenté ci-dessous :



**Figure 12:** Spectre infra rouge de la poudre préparée.

- Le pic à  $3331\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de l'étirement de la vibration du groupe hydroxyle dans les polysaccharides [49,50]. Ce pic inclut également les vibrations inter et intramoléculaires des liaisons hydrogène dans la cellulose [51].

- Les pics situés à  $1633\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration des molécules d'eau absorbées dans la cellulose [49, 50] (L'absorption de la fonction imine ( $\text{C}=\text{N}$ ) est persistante aux alentours de  $1638.99\text{ cm}^{-1}$

- La bande à  $2898\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'étirement CH de tous les constituants hydrocarbonés des polysaccharides [49-50] (Une faible bande de  $2898.06\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation C-H – fonction alcane)

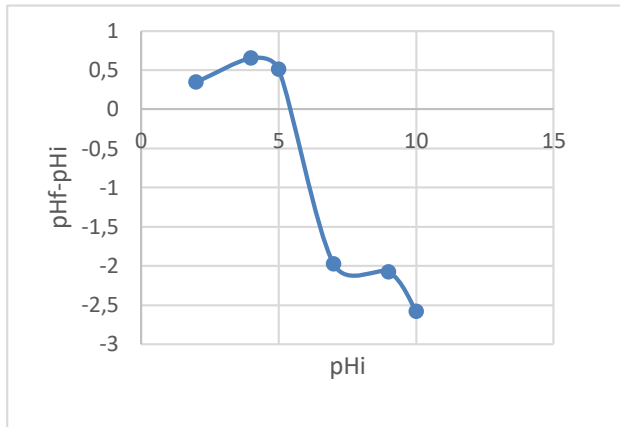
- Les bandes d'absorption à  $1428$ ,  $1028\text{ cm}^{-1}$  et  $896\text{ cm}^{-1}$  appartiennent aux vibrations d'étirement et de flexion des liaisons  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}$ ,  $-\text{OH}$  et  $\text{C}-\text{O}$  dans la cellulose [52,53].

- Tandis que la bande à  $895\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la région amorphe de la cellulose [54].

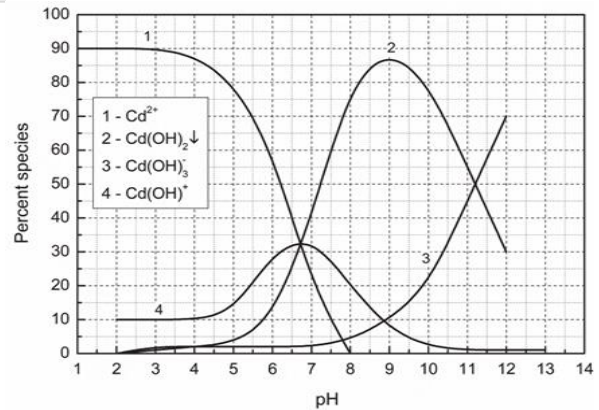
- Le pic situé entre  $1171$  et  $1159\text{ cm}^{-1}$  indique la présence de la fonction amine.

### III.3 Caractérisation des billes d'alginate et des billes composites

#### III.3.1 Point de charge nulle $pH_{pzc}$



**Figure 13 :** Détermination de point charge nulle des billes.

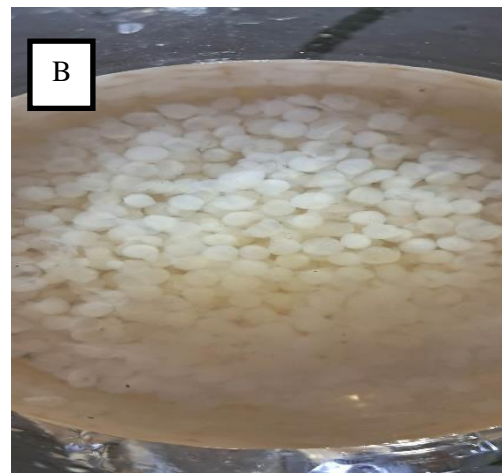
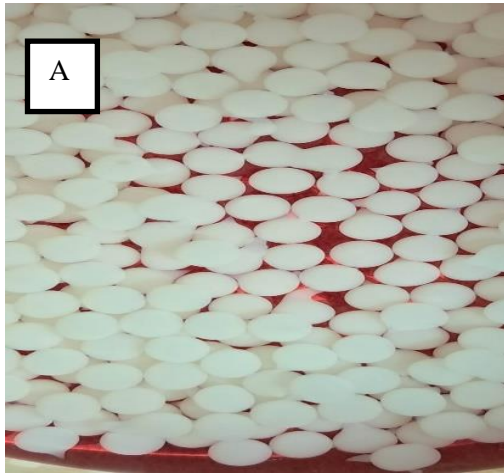


**Figure 14:** Spéciation du Cd(II) en fonction du pH

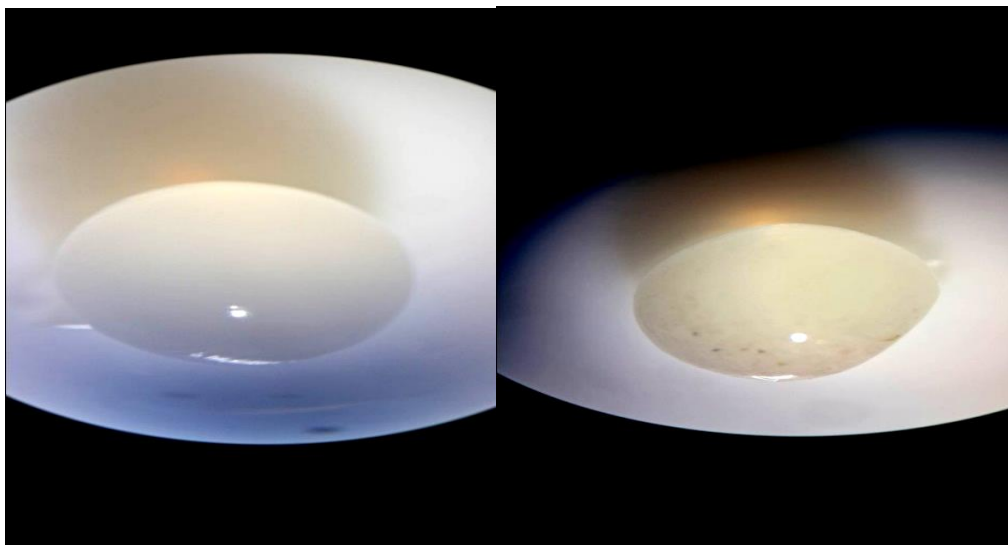
Le  $pH_{pzc}$  d'un adsorbant est important car il indique la charge de surface nette en solution. D'après le graphe,  $pH_{pzc}$  est égal à 5,5, pour billes ALG/CLL. Ce qui indique les milieux de produits est acide et la charge globale de la est négative lorsque les pH sont supérieurs au  $pH_{pzc}$ . Comme le polluant utilisé est acide (cadmium), sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions de charge positive (cation).

#### III.3.2 Analyse morphologique

Les photographies des Figures (15– 16) montrent que les billes gélifiées ALG préparées sont toutes sphériques et de taille millimétrique (2mm). Les billes ALG /CLL sont de couleur jaunâtre un peu transparente.



**Figure 15 :** Photographie numérique des billes , A : billes AL, B : billes ALG/CLL.

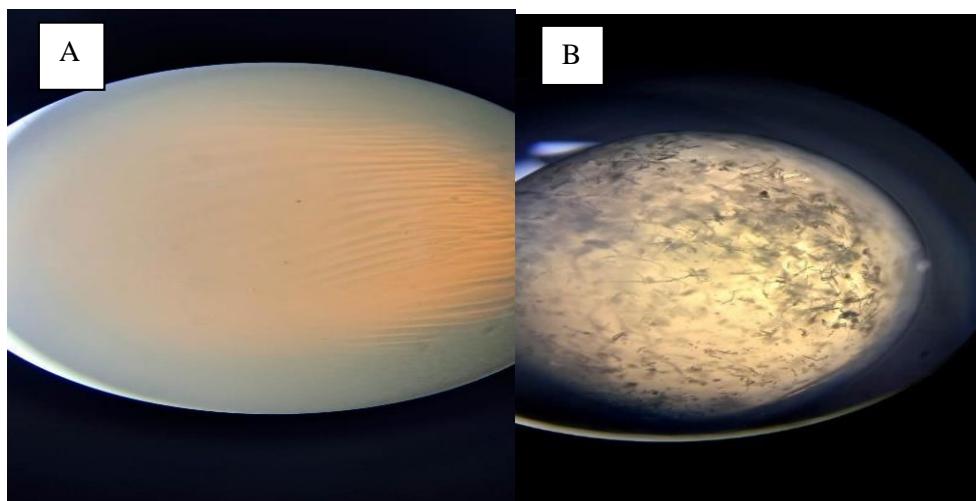


**Figure 16 :** Observation des billes par une loupe optique A : ALG, B : ALG/CLL.

**A) Analyse microscopie optique :**

Les billes préparées pour cette étude ont été observées au microscope optique de la marque optikaaxiom 7000 ( $\times 100$ )





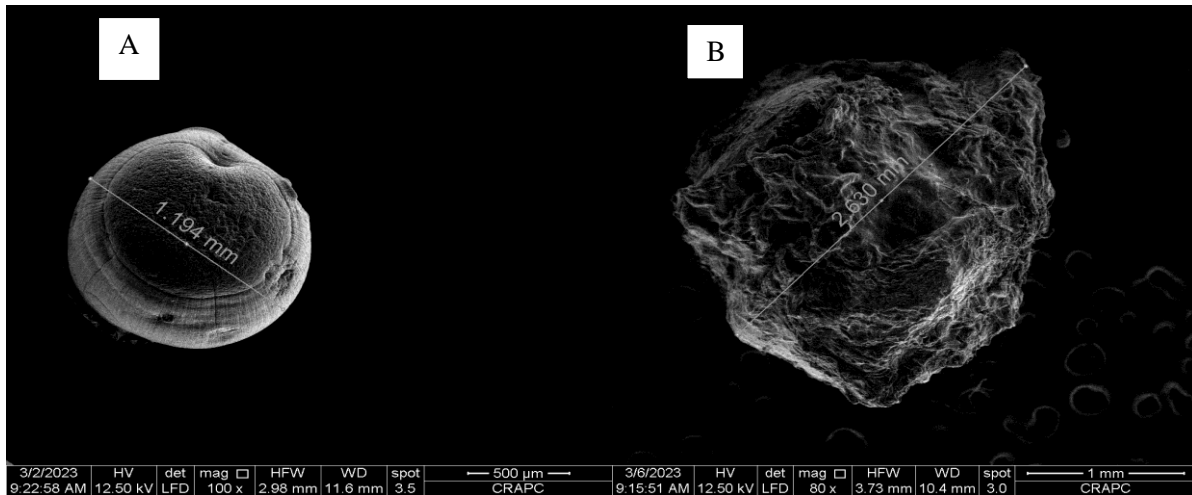
**Figure 17:** Image par microscope optique des billes, A : billes ALG, B : billes composites ALG/CLL.

La différence entre les deux matériaux est parfaitement claire. L'image prise par le microscope optique confirme la régularité et la sphéricité des billes préparées. Il est remarquable que les billes d'alginate seul ont une apparence claire avec une surface lisse et absence de réseau de fibres contrairement à l'apparence des billes composites où la cellulose a une organisation fibrillaire. Les fibres allongées d'une petite longueur semblent former un réseau fibreux à la surface des billes.

- Des adsorbants de différentes formes, telles que des billes ou des fibres de cellulose et d'autres matériaux naturels ont également montré des résultats très prometteurs [55,56]. Récemment, Ji et al. [56] ont préparé des fibres composites à base d'acétate de cellulose/zéolithe (CA/Z).
- Alila & Boufi [57] ont exploré l'utilisation de fibres de cellulose modifiées comme adsorbants pour l'élimination des composés organiques aromatiques.
- Zhou et al. [58] ont modifié la cellulose avec de l'anhydride maléique (CM) et l'ont utilisé comme adsorbant pour éliminer le Hg.

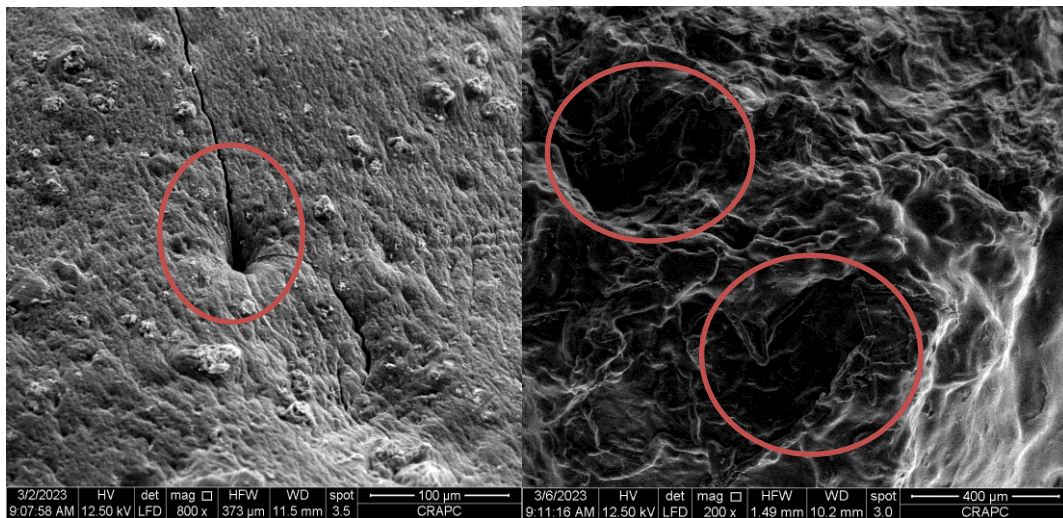
### **B) Analyse par microscope électronique à balayage**

Par défaut de l'absence d'accessoire d'analyse à l'état humide, les billes ont été séchées à l'air libre afin de conserver leur structure.



**Figure 18:** Micrographies MEB des billes, A : Billes ALG, B : Billes ALG/CLL.

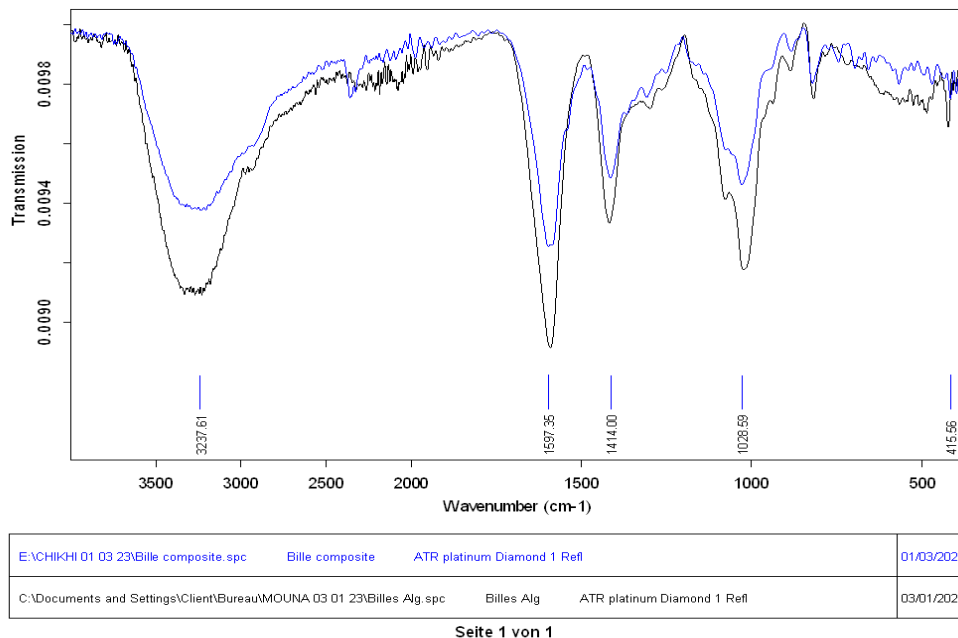
L'observation des billes d'alginate montre que les billes ont une surface lisse alors que les billes d'alginate /cellulose ont une surface plutôt rugueuse (cependant des blessures visibles sur la surface qui sont peut-être formées lors de l'extrusion pour former les billes).



**Figure 19:** Photos MEB montrant le pore d'une bille.

La présence des pores sur la surface des billes fournit une plus grande surface qui peut offrir plus de sites d'adsorption pour l'adsorbat et donc une meilleure adsorption.

### III.3.3 Analyse RTA



**Figure 20:** Spectre infrarouge de bille d'alginate et billes composites .

Le RTA est utilisée pour obtenir des informations sur la structure chimique et les groupes fonctionnels des billes préparées.

-Pour le spectre des billes d'alginate de sodium (en noir) a montré quelques pics significatifs. Des bandes d'absorption à 3237, 1597 et 1414  $\text{cm}^{-1}$  sont assignés à vibrations OH, et asymétrique- symétrique -COO, respectivement.

-La bande 1028  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupement CO qui s'étend de COH. Les carboxyles sont responsables des charges négatives pour attirer les cations métalliques divalents [59-60].

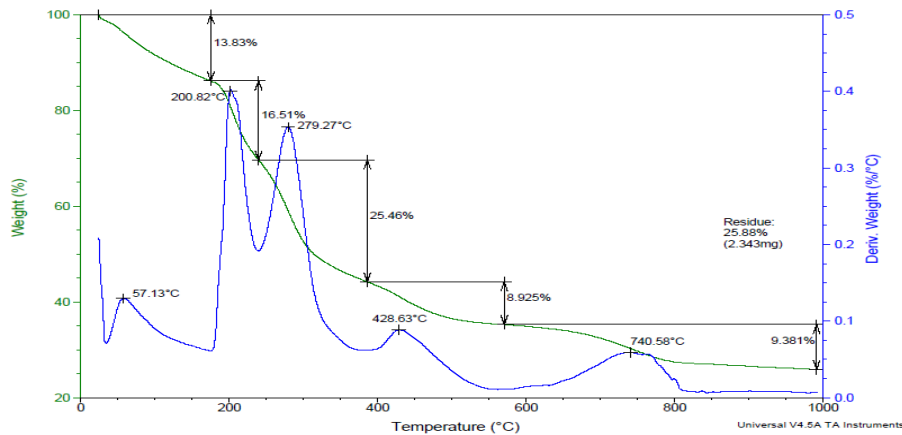
-Le pic à 1028  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la liaison C-O-C (symétrique) [61]

D'après ces résultats, on peut donc en déduire qu'il y'a une réaction entre alginate de sodium et la cellulose. Ces derniers diminuent, en effet, ses principaux groupes fonctionnels à cause de l'encapsulation d'alginate avec la cellulose.

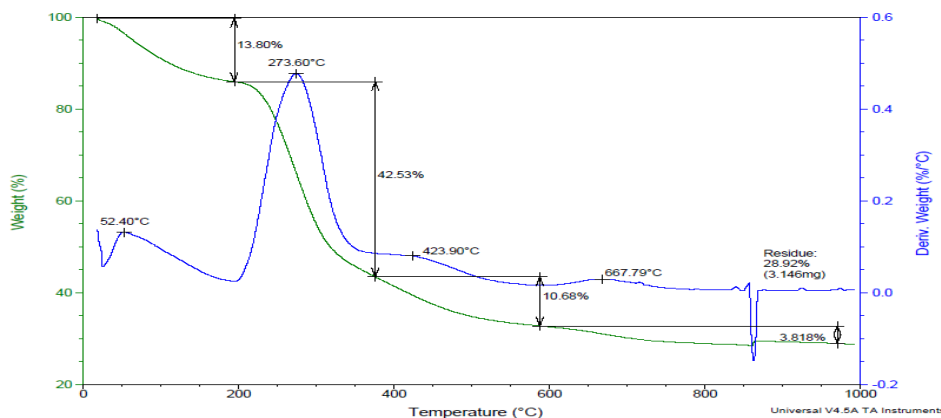
-Le spectre des billes composite ALG/CLL diminue par rapport au l'alginate montrant ainsi qu'il est rentré en réaction entre l'alginate de sodium en tant que bille avec la cellulose à cause l'encapsulation.

### III.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les Figures 21 et 22 présentent les résultats des courbes thermo- gravimétriques des billes ALG et ALG/CLL



**Figure 21:** Courbe thermogravimétrie (ATG) pour billes ALG.



**Figure 22:** Courbe thermogravimétrie (ATG) pour billes ALG/CLL.

La première perte de masse observée pour ALG à 57.13 °C est due à la perte en eau libre., Les pertes de masse à 200.82°C (13.83%) et à 279.27°C (16.51% ). Pour le composite ALG/CLL, on obtient une perte de masse jusqu'à 273.60 °C avec un pourcentage de la perte d'environ 13.80%.

De plus, les propriétés thermo sensibilité ALG/CLL ont montré qu'il résiste jusqu'à 273.60°C contrairement aux billes simples qui ne résistent pas à 200°C. L'ajout de la cellulose dans l'alginate t améliore la stabilité du composite et confirme bien l'encapsulation de la cellulose en parfait accord avec les résultats de l'infra rouge .

### III.4 Application à l'adsorption

#### III.4.1 Optimisation des paramètres de l'adsorption

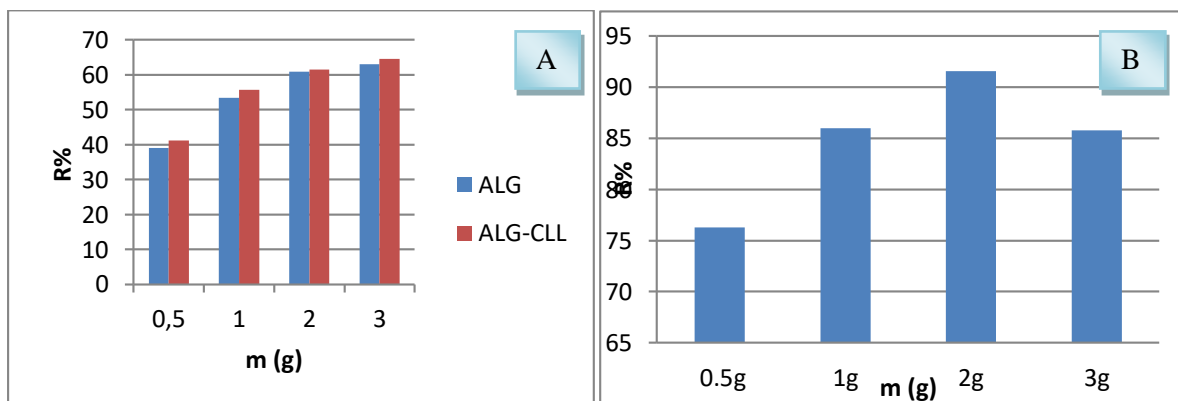
Dans cette partie, nous avons étudié l'influence du temps de contact (entre l'adsorbant et l'adsorbant), de la masse, de la concentration initiale, et d'autres paramètres.

##### III.4.1.1 Effet de masse

L'influence de la masse des billes a été étudiée dans la gamme 0.5-3g. Les résultats obtenus sont illustrés par l'histogramme de la Figure(23).

L'examen de ces résultats montre que les pourcentages d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant.

Le taux d'adsorption du cadmium en fonction de la masse présente un pourcentage de 63.02% pour l'alginate seul et 64.49% pour le composite alginate/cellulose. Cela est attribué à l'augmentation de la surface de contact et à la disponibilité des sites actifs.



**Figure 23** :Effet de la masse de billes ALG et bille ALG/CLL sur l'adsorption,  $C_0 = 1000$  mg/L ;  $t = 30$  min ;  $V = 25$  ml , (A) : Cd , (B) : BM

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné. C'est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons évalué le taux d'adsorption de BM sur l'alginate seul .

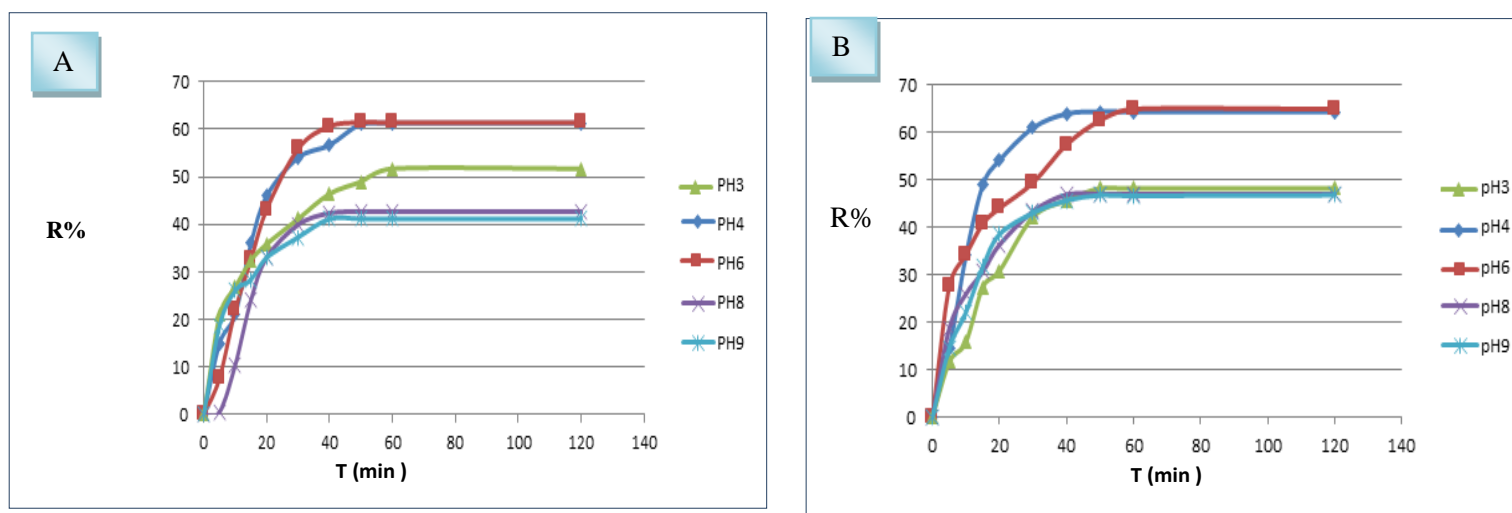
Nous avons utilisé des masses différentes des adsorbants égale ( $m = 0.5, 1, 2, 3$  g ) pour une concentration initiale constante du colorant, et un temps de contact égale à 2 heures.

D'après la figure (23), nous avons remarqué que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Cela peut être expliqué par la croissance des sites actifs, et de la surface de contact.

### III.4.1.2 Effet de pH

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH=3 à pH=9. Les quantités de cadmium retenues par l'adsorbant à partir de différentes solutions ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution, représenté par la Figure (24) ci-dessous.

Les taux d'élimination sont appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 3 et 6, au-delà les pourcentages d'élimination diminuent progressivement avec l'augmentation du pH jusqu'à 9.



**Figure 24:** Effet du pH initial de la solution du Cd sur les billes (A) : ALG, (B) : ALG/CLL (C<sub>0</sub>= 25 mg/L)

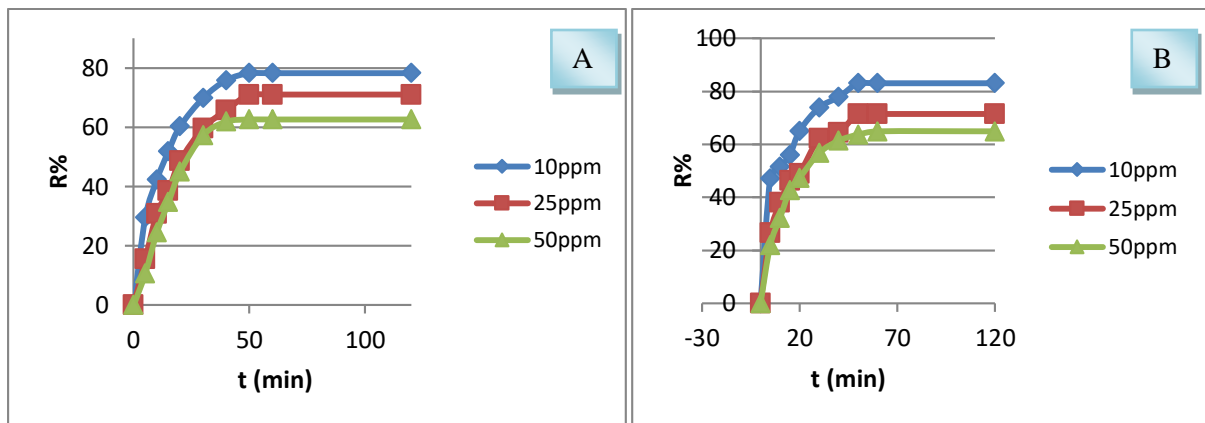
### III.4.1.3 Effet de concentration

Les résultats expérimentaux ont montré que l'augmentation du temps de contact et de la concentration entraînait une augmentation rapide des capacités d'adsorption des deux adsorbants. Comme le montre la figure (25), les deux adsorbants ont montré des formes similaires dans l'adsorption du Cd<sup>2+</sup>, alors que les capacités d'adsorption à l'équilibre étaient différentes.

Dans les deux systèmes d'adsorption (billes seules et billes composites), les 20 minutes suivant le début du processus d'adsorption était plus important en raison de la disponibilité accrue des sites de sorption.

Par la suite, le processus d'adsorption devient plus faible et l'élimination du  $\text{Cd}^{2+}$  se poursuit à un rythme plus lent jusqu'à ce que le taux d'adsorption atteigne une valeur constante après un temps de contact égal à 45min.

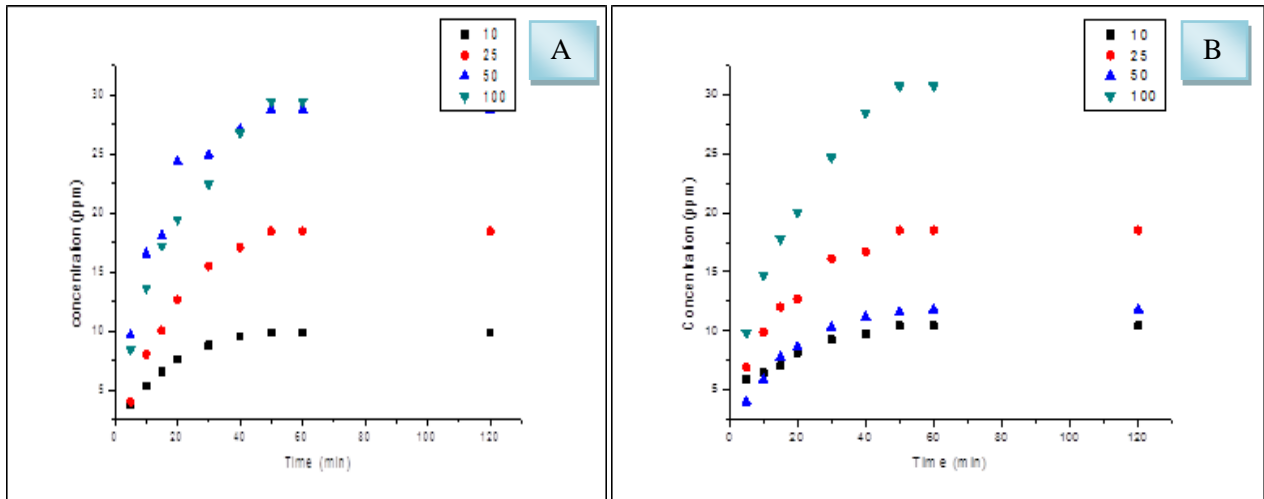
Ce résultat pourrait être dû à l'accumulation croissante de l'adsorbat et à l'épuisement et la saturation des sites d'adsorption disponibles des adsorbants. Par rapport aux concentrations élevées, l'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  à des concentrations initiales plus faibles était très intense et atteignait les valeurs d'équilibre assez rapidement.



**Figure 25:** Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du Cd sur les billes (A) : ALG, (B) : ALG/CLL (T=25°C).

### III.4.2 Cinétique d'adsorption

Les résultats de la cinétique d'adsorption de cadmium sur les billes ALG et ALG/CLL sont illustré dans la figure (26) qui donne la concertation en fonction du temps .



**Figure 26** : Cinétiques d'adsorption du cadmium sur les billes (A) : ALG , (B) : ALG/CLL

Pour les deux types d'adsorbants utilisés , les valeurs  $R^2$  du modèle du pseudo second ordre sont plus élevées que celles du modèle du pseudo premier ordre.

Les capacités d'adsorption mesurées selon le modèle du pseudo second ordre correspondent bien aux capacités d'adsorption obtenues à partir des données expérimentales.

En outre, l'adsorption du  $Cd^{2+}$  à l'aide de billes ALG et ALG/CLL suit mieux le modèle du pseudo-second ordre que celui du pseudo-premier ordre.

Ce résultat suggère que le taux limitant l'adsorption est un mécanisme de chimisorption impliquant des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat.



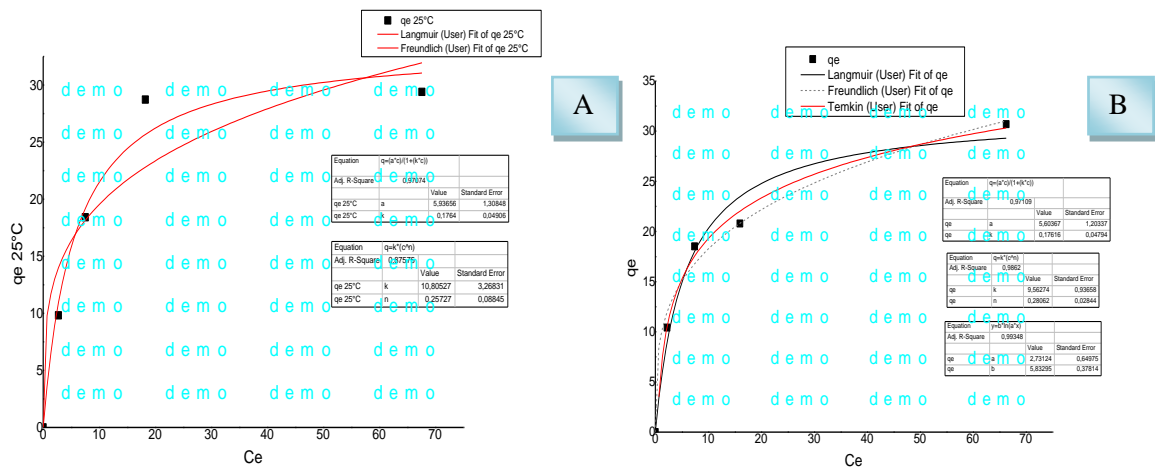
**Tableau VI:** Constantes de la cinétique de l'adsorption du cadmium sur différents adsorbants.

	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			
<b>ALG</b>	<b>Concent</b> (mg/l)	10	25	50	<b>Conce</b> <b>nt</b> (mg/l)	10	25	50
	<b>qe</b> (mg/g)	9,809807 28	18,418 4184	28,728 7287	<b>qe</b> (mg/g)	9,80 9807 28	18,4184184	28,7287287
	<b>qecalc</b> (mg/g)	9,86341	19,121 18	30,727 18	<b>qecalc</b> (mg/g)	11,4 0220 64	19,7698671	33,3152219
	<b>K<sub>1</sub></b> (min <sup>-1</sup> )	0,07691	0,0533 9	0,0785 6	<b>K<sub>2</sub></b> (min <sup>-1</sup> )	0,00 8506 25	0,0034244	0,00292239
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,97072	0,9556 4	0,9519 3	<b>R<sup>2</sup></b>	0,98 712	0,99259	0,97396
	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			
<b>ALG/CLL</b>	<b>Concent</b> (mg/l)	10	25	50	<b>Conce</b> <b>nt</b> (mg/l)	10	25	50
	<b>qe</b> (mg/g)	10,41040 79	18,518 5185	11,571 5716	<b>qe</b> (mg/ g)	10,4 1040 79	18,5185185	11,5715716
	<b>qecalc</b> (mg/g)	10,04647	18,418 35	11,843 32	<b>qecalc</b> (mg/g)	11,1 7841 03	19,2392296	12,3959894
	<b>K<sub>1</sub></b> (min <sup>-1</sup> )	0,10533	0,0711 9	0,0701	<b>K<sub>2</sub></b> (min <sup>-1</sup> )	0,01 4079 82	0,00512754	0,0076436
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,97274	0,9625 9	0,9828 8	<b>R<sup>2</sup></b>	0,98 57	0,99006	0,99421

### III.4.3 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les isothermes sont étudiées pour bien comprendre les mécanismes d'adsorption, elles peuvent aussi nous informer sur le type d'adsorption (mono ou multicouches).

Les deux modèles classiques (Langmuir et Freundlich) ont été analysés par ajustement de courbe non linéaire par logiciel Origin 8.



**Figure 27:** Isothermes d’adsorption de Cd sur les billes (A) :ALG , (B) : ALG/CLL

Les isothermes d’adsorption du Cd sur les deux adsorbant sont été modélisées .Les résultats correspondants obtenus sont illustrés dans le Tableau VII ci-après

**Tableau VIII:**Résultats de la modélisation des isothermes d’adsorption des polluants utilisés.

Adsorbants	Isotherme de Langmuir $q_e = \frac{K_L Q_0 C_e}{1 + K_L C_e}$				Isotherme de Freundlich $q_e = K_f C_e q^{\frac{1}{n}}$		
	R <sup>2</sup>	K(L/mg)	a	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K(L/mg)	n
ALG	0.97074	0.1764	5.93656	28.1	0.87575	10.80527	0.25727
ALG/CLL	0.97109	0.17616	5.603967	30.2	0.9862	9.56274	0.2844

Au vu de ce tableau ,la modélisation des isothermes permet de conclure que le modèle de Langmuir est bien corrélé avec le processus d'adsorption pour les billes ALG avec des coefficients d’ajustement jugés satisfaisants (R<sup>2</sup>>0,97), expliquant que la surface des billes est énergétiquement homogène et que l'adsorption est monocouche attribuée à la chimisorption

De façon générale ,les isothermes obtenues avec les deux adsorbants sont de type L. Tandis que le modèle de Freundlich est mieux appliqué à l'adsorption du Cd sur les billes ALG/CLL avec des coefficients de corrélations jugés satisfaisants (R<sup>2</sup>>0,98) expliquant des sites hétérogènes à la surface d'un solide attribué à la physisorption.

## IV. Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est la valorisation d'un déchet abondant, naturel et local, notamment la pâte à papier (cellulose) et son utilisation dans l'élimination de contaminants organiques et inorganiques issus des effluents liquides.

Le déroulement des expériences a été réalisé au niveau du centre de recherche d'analyse physico-chimique (CRAPC) – Bou Ismail.

La première partie du travail a été consacrée à la préparation des adsorbants ( billes d'alginate – billes composite ) en utilisant la méthode d'encapsulation par extrusion et leurs caractérisations par rapport à leurs compositions.

Les résultats de cette partie ont montré une très bonne association entre l'alginate de sodium et la cellulose utilisé,

Les spectres IRTF ont confirmé la présence de liaisons entre les deux alors que les images MEB illustrent bien la création d'un réseau de fibres cellulosique au tours des billes d'alginate.

Les résultats réflectance totale atténuée montre que la thermo sensibilité des billes ALG/CLL résistent jusqu'à 273.60°C.

Les résultats de sorption ont montré, d'une part, que les adsorbats Cd et BM peuvent être éliminés par le procédé d'adsorption.

L'étude cinétique ainsi que les isothermes de sorption nous ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- l'équilibre d'adsorption est atteint pendant les premières 30 minutes de temps de contact adsorbant-adsorbat.

- Le taux d'élimination de BM augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant (ALG/CLL) (de 0,5 à 3 g).

La masse choisie comme maximum est égal à 2g permettant un taux d'élimination de 91,53%.

- L'effet de la concentration initiale a eu une influence positive sur la capacité d'adsorption du Cd sur les deux types d'adsorbants, pour ALG= 78,27%, pour ALG/CLL = 83,06%

- L'étude de l'effet de pH montre que la capacité d'adsorption est mieux dans le milieu basique. La valeur de pH initial supérieur à celle du pH<sub>pzc</sub>, la charge extérieure de l'adsorbant est négative.

L'application des modèles cinétiques classiques aux résultats expérimentaux a montré que les cinétiques d'adsorption du Cd sur les deux adsorbants sont mieux décrites par le modèle de pseudo second ordre.

La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permis, de montrer que le modèle Langmuir et Freundlich simules parfaitement le procédé d'adsorption du Cd sur les billes ALG et ALG/CLL avec un coefficient de corrélation: (  $R^2=0,97$  /  $R^2=0,98$  respectivement )

### **Perspectives**

- Valorisation des déchets cellulosiques du point de vue économique et environnemental
- Développement de nouveaux matériaux sorbants efficaces à base de déchets de biomasses avec des capacités d'adsorption importantes

## Annexes

### Normes algériennes des eaux usées

Paramètres	Valeurs limités maximales (mg/l)
Azote globale	150
Aluminium	5
Argent	0.1
Arsenic	0.1
Beryllium	0.05
Cadmium	0.1
Chlore	3
Chrome trivalent	2
Magnesium	300
Chromate	2
Cuivre	1
Cobalt	2
Fer	1



Figure : étuve utilisé

## Analyse par La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX):



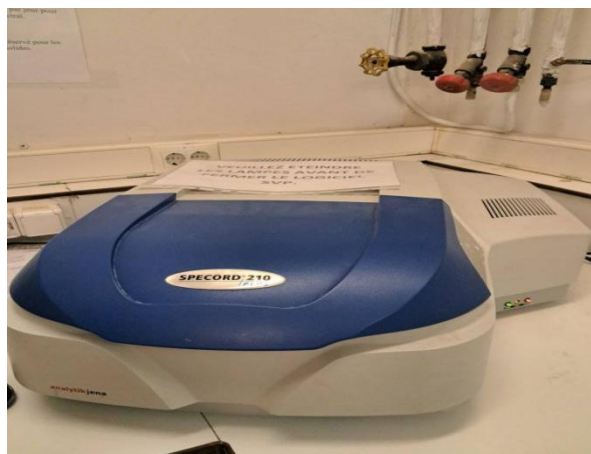
**Figure :** pastille de cellulose.



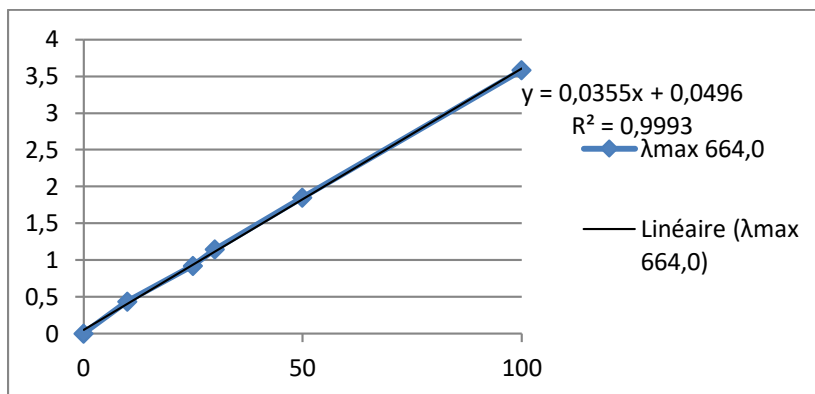
**Figure :**RTA de type (sdt q600)

### Méthode d'analyse des résultats :

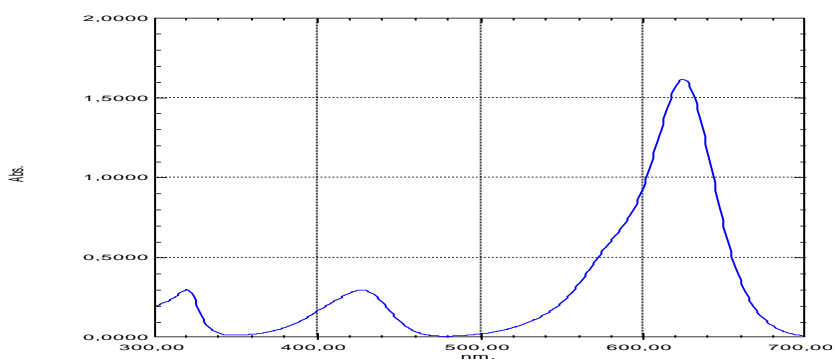
**UV visible :** Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueurs d'ondes données.



**Figure :** un spectrophotomètre UV/VIS de type (Specord 210 Plus Analytik Jena)



**Figure5:** courbe d'étalonnage de la solution



**Figure6 :** Spectres d'absorption en UV-visible de BM

## V. Références

- [1] Crini G., Badot P. M., Guibal E., Roberts G. A. F. (2009) Chitine et chitosane : du Biopolymère à l'application. Edition, Presses universitaires de Franche-Comté.
- [2] Annadurai G, Juang R S, Lee D L (2002) Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*. 92 (3):263-274.
- [3] Woolard C D, Strong J, Erasmus C R (2002) Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. *Applied Geochemistry*. 17:1159- 1164..
- [4] Velings N.M et Mestdagh M M (1995) Physico-chemical properties of alginate gel beads. *Polymer Gels and Networks*. 3(3): 311-330
- [5] :Techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/eau industrielles-42438210/traitements-physico-chimiques-de-la-pollution-soluble,g1271/traitements-d-adsorption-g1271niv10005.html)
- [6] : Techniques de l'Ingénieur, ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ, Ti800 Environnement ,Eaux industrielles (Réf. Internet 42438)
- [7] : Crini, G, 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, *Bioresour, Technol*, 97 (9),1061-1085
- [8] : Allen, S.J, 1996, Types of adsorbent materials in: Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, McKay G, ed. CRC Press 5, 59.
- [9] A. Slasli, thèse de Doctorat, (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. Université de Neuchâtel, Suisse
- [11] A. O'zer. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 141, p. 753–761
- [12] Boudechiche N., Mokaddem H., Sadaoui Z., Trari M., (2016).. Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (*Luffa cylindrica*): Characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Int. J. Ind. Chem.*, 7, 167–180.
- [14] Masoud S.-R., Mohsen I., Somayyeh A., Mostafa F., (2014).. Fattaneh, Removal, preconcentration and determination of methyl red in water samples using silica coated magnetic nanoparticles, *J. Appl. Res. Water Wastewater* 1 6–12
- [15] Mingyu L., Xiaoyu L., Yangyang D., Runping., (2019), Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red. *Bioresource Technology Reports* 5 238–242
- [16] Guanyu D., Buyun W., Lingyu C., Shuangjiao Z., (2016).. Simultaneous adsorption of methyl red and methylene blue onto biochar and an equilibrium modeling at high concentration,



Chemosphere 163 283-289.

[17] :VANDAMME, T.F., PONCELET, D., and SUBRA-PATERNAULT, P. Micro encapsulation-Des sciences aux technologies. TEC & DOC, 2007

[18] : S. Dandil, D. Akin Sahbaz, C. Acikgoz, Adsorption of Cu(II) ions onto cross linked chitosan /Waste Active Sludge Char (WASC) beads: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study, International Journal of Biological Macromolecules. 136 (2019) 668–675. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.063>

[19] : T.T.N. Le, V.T. Le, M.U. Dao, Q.V. Nguyen, T.T. Vu, M.H. Nguyen, D.L. Tran, H.S. Le, Preparation of magnetic graphene oxide/chitosan composite beads for effective removal of heavy metals and dyes from aqueous solutions, Chemical Engineering Communications. 206 (2019) 1337–1352. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1558215>

[20] : Y. Pan, H. Xie, H. Liu, P. Cai, H. Xiao, Novel cellulose/montmorillonite mesoporous composite beads for dye removal in single and binary systems, Bioresource Technology. 286 (2019) 121366. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121366>

[21] : H. Xie, Y. Pan, H. Xiao, H. Liu, Preparation and characterization of amphoteric cellulose – montmorillonite composite beads with a controllable porous structure, J ApplPolym Sci. 136 (2019) 47941. <https://doi.org/10.1002/app.47941>. Accepted manuscript 25

[22] : M.A. Dominguez, M. Etcheverry, G.P. Zanini, Evaluation of the adsorption kinetics of brilliant green dye onto a montmorillonite/alginate composite beads by the shrinking core model, Adsorption. 25 (2019) 1387–1396. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00101-w>.

[23] : S. Biswas, T.K. Sen, A.M. Yeneneh, B.C. Meikap, Synthesis and characterization of a novel Ca-alginate-biochar composite as efficient zinc ( $Zn^{2+}$ ) adsorbent: Thermodynamics, process design, mass transfer and isotherm modeling, Separation Science and Technology. 54 (2019) 1106–1124. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1527353>.

[24] :Chitin, Pergamon IN Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application, Press, Oxford, chap 2 Muzzarelli, A. Riccardo, (1977)

[25] : Rinaudo, M. (2006).Chitin and chitosan: Properties and applications. Prog. Polym. Sci. 31, 603 632.

[26] : Pillai, C. K. S., Paul, W. & Sharma, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. Prog. Polym. Sci. 34, 641–678 (2009).

[27] Draget, K. I. & Taylor, C. (2011). Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. Food Hydrocoll. 25, 251–256.

[28] : Goh, C. H., Heng, P. W. S. & Chan, L. W.(2012) Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. Carbohydr. Polym. 88, 1–12.

- [29] : Fan J, Shi Z, Lian M, Li H, Yin J. 2013. Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity. *Journal of Materials Chemistry A* 1: 7433–7443. [Google Scholar] [Ref list])
- [30] : Soltani RDC, Khorramabadi GS, Khataee AR, Jorfi S.2014. Silica nano powders/alginate composite for adsorption of lead (ii) ions in aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45: 973-980. [Google Scholar] [Ref list]
- [31] : A. Hz, A. Fw, A. X. Ke, J. Zhang, and D. Li, “Optimization and regeneration of chitosan-alginate hybrid adsorbent embedding iron-manganese sludge for arsenic removal,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 607, 2020.
- [32] : Y. B. Lin, J. Xing, W. G. Sun, and C. Tijiu, “Heavy metal removal from wastewater using a granular SA-PEO gel adsorbent,” *Environmental Pollution Control*, vol. 30, no. 3, pp. 50–53, 2008.
- [33] : Z.-H. Hu, A. M. Omer, X. K. Ouyang, and D. Yu, “Fabrication of carboxylated cellulose nano crystal/sodium alginate hydro gel beads for adsorption of Pb(II) from aqueous solution,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 108, pp. 149–157, 2018.
- [34] : Gotoh T, Matsushima K, Kikuchi K-I 2004b. Preparation of alginate–chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions. *Chemosphere* 55: 135–140.
- [35] : Liu L, Wan Y, Xie Y, Zhai R, Zhang B, Liu J. 2012b. The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads. *Chemical Engineering Journal* 187: 210–216.
- [36] : Benhouria A, Islam MA, Zaghouane-Boudiaf H, Boutahala M, Hameed B. 2015. Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 270: 621–630.
- [37] : Mohammadi A, Daemi H, Barikani M. 2014. Fast removal of malachite green dye using novel super paramagnetic sodium alginate-coated  $Fe_3O_4$  nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules* 69: 447–455.
- [38] : Zhuang Y, Yu F, Chen J, Ma J. 2016b. Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4: 147–156.
- [39] : Roh H, Yu M-R, Yakkala K, Koduru JR, Yang J-K, Chang Y-Y 2015. Removal studies of cd (ii) and explosive compounds using buffalo weed biochar-alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26: 226–233.
- [40] : A. Merakchi, S. Bettayeb, N. Drouiche, L. Adour, H. Lounici. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2557-x>

- [41] : V. Rocher, J.M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee. *Water Research*. 2008. 42:1290 – 1298.
- [42] : Kifuani KMA, Noki VP, Ndelo DPJ, Mukana WMD, Ekoko BG, Ilinga LB, Mukinayi MJ. 2012. Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 6(3): 1337-1359. DOI: <http://www.doi.10.4314/ijbcs.v6i3.36>
- [43] : Lopez-Ramon MV, Stoeckli F, MorenoCastilla C, Carrasco-Marin F. 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons techniques. *Carbon*, 37: 1215-1221. DOI : [http://www.doi.10.1016/S0008-6223\(98\)00317](http://www.doi.10.1016/S0008-6223(98)00317)
- [44] : Yang T, Xu Y, Huang Q, Sun Y, Liang X, Wang L, Qin X and Zhao L 2021 Adsorption characteristics and the removal mechanism of two novel Fe-Zn composite modified biochar for Cd(II) in water *Bioresource Technology* 333 125078
- [45] : Al-Mamoori S K, Attiyah A N, Al-Maliki L A, Al-Sulttani A H, El-Tawil K and Hussain H M 2020 *Modern Applications of Geotechnical Engineering and Construction: Springer*) pp 329-48
- [46] : Griffiths P.R., Haseth J.A. (2007). *Fourier Transformed Infrared Spectrometry*, Second edition. John Wiley& Sons, Inc. p. 321-329.
- [47] : Stéphanie Marsteau « traitement des gaz dangereux capté sur les lieux de travail » institue national de recherche et de sécurité ED4263 (2005).
- [48]-OUBAGHA N., (2012). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri, tizi ouzo, p22-23.
- [49] Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C. and Imam, S.H. (2010) Cellulose Nanowhiskers from Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81, 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>.
- [50] Poletto, M., Pistor, V., Zeni, M. and Zattera, A.J. (2011) Crystalline Properties and Decomposition Kinetics of Cellulose Fibers in Wood Pulp Obtained by Two Pulping Processes., *Polymer, Degradation, and Stability*, 96, 679-685 <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.007>
- [51] Popescu, M.C., Popescu, C.M., Lisa, G. and Sakata, Z. (2011) Evaluation of Morphological and Chemical Aspects of Different Wood Species by Spectroscopy and Thermal Methods. *Journal of Molecular Structure*, 988, 65-72. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.12.004>
- [52] Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F. and Wang, D. (2013) Qualitative and Quantitative Analysis of

- Lignocellulosic Biomass Using Infrared Techniques: A Mini-Review. *Applied Energy*, 104, 801-809. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>
- [53] Fackler, K., Stevanic, J.S., Ters, T., Hinterstoisser, B., Schwanninger, M. and Salmén, L. (2011) FT-IR Imaging Spectroscopy to Localise and Characterise Simultaneous and Selective White-Rot Decay within Spruce Woodcell. *Holzforschung*, 65, 411-420. <https://doi.org/10.1515/hf.2011.048>
- [54] Poletto, M., Ornaghi, H.L. and Zattera A.J. (2014) Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials*, 7, 6105-6119. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>
- [55] : D. Zhou, L. Zhang, J. Zhou, S. Guo, *Water Res.* 38 (2004) 2643–2650
- [56] : F. Ji, C.L. Li, B. Tang, J.H. Xu, G. Lu, P. Liu, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 325–333
- [57] : S. Alila, S. Boufi, *Ind. Crops Prod.* 30 (2009) 93–104
- [58] : Y.M. Zhou, Q. Jin, X.Y. Hu, Q.Y. Zhang, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 5019– 5029
- [59] : Gosselink R.J.A., Abächerli A., Semke H., Malherbe R., Käuper P., Nadif A., Van Dam J.E.G. *Industrial Crops and Products* 19 (2004) 271–281
- [60] : Xiao-Feng S., Zhanxin J., Paul Fowler, Yaoguo W. *Industrial Crops and Products* 33 (2011) 588–598.
- [61] : V. ROCHER. Synthèse et caractérisation de billes d’alginate magnétiques pour l’élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de doctorat, 2008. Paris)