

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



FACULTE DE TECHNOLOGIE DEPARTEMENT DE GENIE DES
PROCEDES

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Technologies des matériaux.

THEME

**Etude cinétique de la dépollution des eaux chargées par les colorants sur
un hydro gel Alginate de Sodium et Polyvinyle
alcool**

Réaliser par :

M^{elle}. KREBBAZA. SARA

M^{elle}. FERDJANI. LOUBNA

Dirigé par :

Mr. MOULOU.LAZHARI

Année Universitaire : 2021/2022



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents

A mes frères

A mes sœurs

A toute ma famille

*A tous mes amis pour leurs aide et
compréhension et surtout Pour leur
soutien moral.*



REMERCIEMENTS

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

*Nous tenons à adresser nos remerciements à Monsieur
Mouloud LAZHAR pour sonencadrement, 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 adressons nos vifs remerciements au Chef de
Département de Génie desProcédés (GP), ainsi qu'à tout
le Personnel du Département GP de la Faculté de
Technologie de l'université Saad Dahleb Blida 1.*

*Nous n'omettrons jamais d'exprimer toutes nos gratitudes
à tous les enseignants dela 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.*

Résumé

L'objectif principal de ce présent travail consiste, à préparer et à caractériser des hydrogels sous forme gel sphérique à base d'Alginate et le Poly vinyle alcool. Celles-ci ont été utilisées à l'élimination de cristal violet en solution aqueuse en mode discontinu. Les hydrogels obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), et le microscope électronique à balayage, la mesure de diamètre et la détermination de taux d'humidité. à l'instant (t) dans le cas de cristal violet uniquement le rendement est d'ordre 45.58 (%). Par contre dans le cas de deux polluants (le cristal violet et les ions ferriques) on trouve le rendement 63.58 (%) donc il y'a une concurrence entre les deux.

Mots clés : adsorption, étude cinétique, hydrogel, alginate, PVA, cristal violet, métaux lourds.

Abstract :

The main objective of this work is to prepare and characterize the hydrogels in the form of spherical gels based on alginate and polyvinyl alcohol, and these materials have been used to remove crystal violet in aqueous solution in discontinuous mode. The obtained hydrogels were characterized by Fourier infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy, diameter measurement and determination of the moisture rate. (t) In the case of crystal violet only yield 45.58 (%) On the other hand in case of two pollutants (crystal irregularities and ferric ions) we find yield R_{avg} 63.58 (%) so there is competition between the two.

Key words: adsorption, kinetics study, hydrogel, alginate, PVA, crystal violet, heavy metals.

ملخص

يتمثل الهدف الرئيسي لهذا العمل في تحضير وتوصيف الهلاميات المائية في شكل جل كروي يعتمد على ألجينات وكحول بولي فينيل ، وقد تم استخدام هذه المواد لإزالة البنفسج الكريستالي في المحلول المائي في الوضع المتقطع. تميزت الهلاميات المائية التي تم الحصول عليها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت ، وقام المجهر الإلكتروني الماسح بقياس القطر وتحديد (FTIR) الحمراء لتحويل فورييه على الدراسة الحركية أن السعة في الوقت (Alg / PVA) تطبيق هذه الهلاميات المائية الرطوبة يظهر معدل من ناحية أخرى في حالة (%) 45.58 الحالي (ر) في حالة اللون البنفسجي البلوري فقط المحصول وترتيب وجود ملوثين (ينتج الكريستال وأيونات الحديد) نجد المحصول 63.58 لذلك هناك منافسة بين الاثنين . الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، دراسة حركية ، هيدروجيل ، ألجينات ، كريستال بنفسجي ، معادن ثقيلة ، بوليفينيل كحولي.

LES ABREVIATIONS

pH : potentiel d'Hydrogène

GG : Guluronique guluronique

MM : Mannuronique mannuronique

MG : Mannuronique et guluronique

–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

Alg : Alginate

PVA : Polyvinyle alcool

H : humidité

IRTF: spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier

Sommaire

Liste des figures	
Liste de tableaux	
Liste des symboles	
Résumé	
Introduction	01

Chapitre I : Synthèse bibliographique.

INTRODUCTION.....	04
I.1. Les colorants.....	04
I.2. Différents types de colorants.....	05
I.3. Classification des colorants.....	06
I.3.1. Classification chimique.....	06
Colorants azoïque.....	06
Colorants anthraquinonique.....	07
Les phtalocyanines.....	07
I.3.2. Classification tinctoriale.....	07
Colorants acides ou anioniques.....	08
Colorants basiques ou cationiques.....	08
Colorants à complexe métallique.....	08
Colorants réactifs.....	08
I.4. Taux de fixation des colorants.....	09
I.5. 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.....	10
▪ Cancer.....	10

I.6. Méthodes d'élimination des colorants.....	11
a) Techniques physiques.....	11
b) Techniques chimiques.....	11
c) Techniques biologiques.....	11
I.2. Les Alginate.....	12
I.2.1. Généralités.....	12
I.2.2. La Structure générale chimique.....	12
I.2.3. Mécanisme de gélification.....	13
I.2.4. Techniques de gélification.....	14
I.2.4.1 Gélification externe ou par diffusion.....	14
I.2.4.2. Gélification interne.....	14
I.2.4.3. Gélification par refroidissement.....	15
I.2.5. Les propriétés des gels d'alginate.....	15
I.2.5.1. Solubilité.....	15
I.2.5.2. Viscosité.....	16
I.2.5.3. Stabilité des alginate.....	16
I.3. Polyvinyle alcool (PVA).....	16
I.3.1.Caractéristiques chimiques.....	16
I.3.1.1. Les propriétés d'alcool polyvinylique (PVOH).....	17
I.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	18
I.4.1. Modèle cinétique premier ordre.....	18
I.4.2. Modèle de second ordre.....	19
I.4.3. Modèle de diffusion.....	19
I.5 Utilisation d'Alginate et PVA en adsorption	20

Chapitre II : Techniques expérimentales et matériels

II.1. Préparation des hydrogels à base d'Alg/PVA sous forme de gel sphérique.....	24
II.1.1. Les techniques de préparation des hydro gel à base d'Alg/PVA.....	24
II.2. Caractérisation des hydrogel à base d'Alg/PVA.....	25
II.2.1. Humidité.....	25
II.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier.....	25
II.2.3. Observations au microscope électronique à balayage (MEB).....	26

II.2.4. Mesure de diamètre.....	28
II.2.5. Le stéréoscope.....	29
II.3. Application à l'étude cinétique d'élimination du cristal violet sur hydrogel à base Alg/PVA en mode discontinu.....	29
II.3.1. Choix du polluant.....	29
II.3.2. Méthode de dosage et préparation des solutions.....	30
II.4.3. Protocole expérimental de l'étude cinétique.....	32
II.5. L'étude cinétique.....	34

Chapitre III : Résultat et discussions

III.1. Résultats de la préparation des hydrogels à base d'Alg/PVA.....	37
III.2. Résultats de la caractérisation des hydrogels à base (Alg/PVA).....	37
III.2.1. Humidité.....	38
III.2.2. stéréoscope.....	38
III.2.3. mesure de diamètre	39
III.2.4. spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.....	40
III.2.5. microscope électronique à balayage (MEB).....	41
III.3. Les résultats de l'étude cinétique.....	42
III.3.1. Elimination de cristal violet par différents hydrogel à base (Alg/PVA).....	42
III.3.2. Elimination de cristal violet au présence des ions ferriques (Fe ³⁺) par différents hydrogel à base (Alg/ PVA).....	44
III.4 La modélisation des cinétiques d'adsorption.....	46
III.4.1 Modèle cinétique premier ordre.....	46
III.4.2 Modèle de second ordre.....	46
III.4.3 Modèle de diffusion.....	47
Conclusion.....	53
Perspective	
Références	
Annexe	

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	05
Tableau I.2 :	Taux de fixation sur textile pour différentes classes de colorants.....	09
Tableau I.3 :	Effet du degré d'hydrolyse et de la masse molaire sur les propriétés du PVA.....	18
Tableau II.1 :	Tableau montrant les principales caractéristiques du Cristal Violet.....	30
Tableau II.2 :	Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption.....	33
Tableau II.3:	Conditions opératoires utilisées pour l'étude de effets de l'adsorption...	35
Tableau III.1	Humidité des hydrogels à base (Alg/ PVA).....	38
Tableau III.2	mesure de diamètre de différents hydrogels préparés.....	39
Tableau III.3	les résultats de l'étude cinétique en fonction de temps de(colorant uniquement).....	44
Tableau III.4	les résultats de l'étude cinétique en fonction de temps de (colorant +(=Fe ³⁺).....	45
Tableau III.5	modélisation cinétique pour le colorant	51
Tableau III.6	modélisation cinétique Pour le colorant et les ions ferriques (Fe ³⁺).....	52

LISTE DES FIGURE

Figure I.1 :	Structure d'une molécule de groupement azoïque.....	06
Figure I.2 :	Structure chimique des colorants anthraquinoniques.....	07
Figure I.3 :	Structure chimique des phtalocyanines.....	07
Figure I.4 :	Présentation de la structure d'alginate.....	12
Figure I.5 :	Mécanisme de gélification des alginates : la formation de « egg-boxs».....	13
Figure I.6 :	Structure chimique du PVA.....	17
FigureII.1:	Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des hydrogels à base d'Alginate/PVA.....	24
FigureII.2:	Appareil d'IRTF.....	26
FigureII.3:	l'appareil de MEB utilisé pour les observation microscopique des échantillons.....	27
FigureII.4:	Pied à coulisse.....	28
FigureII.5:	Stéréoscope optique.....	29
FigureII.6:	Spectre d'absorption dans le visible du Cristal Violet.....	31
FigureII.7:	Courbe d'étalonnage du colorant à $\lambda_{max} = 587nm$	32
FigureIII.1:	Image des hydro gel à base (d'Alg/PVA).....	37
Figure III.2	Image des hydrogels par stéréoscope.....	38
Figure III.3 :	Spectre d'infrarouge du différents hydrogel préparés.....	40
FigureIII.4:	la morphologie des hydrogels par le MEB à faible grossissement.....	41
FigureIII.5:	l'étude cinétique expérimental de l'élimination de cristal violet par différents hydrogels à base (Alg/PVA).....	42
FigureIII.6:	le rendement de l'étude cinétique expérimental de l'élimination de cristal violet par différents hydrogels à base (Alg/PVA).....	43
FigureIII.7:	l'étude cinétique expérimentale de l'élimination de cristal violet en présence des ions ferriques (Fe^{3+}) par différents hydrogels à base (Alg/PVA).....	44
Figure III.8:	le rendement de l'étude cinétique expérimentale de l'élimination de cristal violet au présence des ions ferriques (Fe^{3+}) p par différents hydrogels à base (Alg/PVA) par différents hydrogels à base (Alg/PVA).....	45
FigureIII.9:	la courbe de Modèle cinétique pseudo premier ordre $\ln(Q_e - Q_t) =$ $f(t)$ pour le colorant uniquement.....	46
FigureIII.10:	Modèle cinétique pseudo second ordre $t/Q_t = f(t)$ pour le colorant et les ions ferrique (Fe^{3+}).....	47
Figure III.11 :	la courbe de Modèle cinétique pseudo second ordre $t/Q_t = f(t)$ pour le colorant uniquement.....	48
Figure III.12 :	la courbe de Modèle cinétique pseudo second ordre $t/Q_t = f(t)$ pour le colorant et les ions ferrique (Fe^{3+}).....	49
FigureIII.13 :	la courbe de diffusion $Q_t = f(t^{1/2})$ pour le colorant uniquement.....	50
Figure III.14 :	la courbe de diffusion $Q_t = f(t^{1/2})$ pour le colorant et les ions ferrique (Fe^{3+}).....	50

LISTE DES EQUATION

Eq I.1	Equation de modèle cinétique premier ordre.....	18
Eq I.2	La forme linéaire de modèle cinétique premier ordre.....	18
Eq I.3	Equation de modèle de second ordre.....	19
Eq I.4	La forme linéaire de modèle de second ordre.....	19
Eq I.5	Equation de modèle de diffusion.....	19
Eq II.1	Equation de loi de capacité d'élimination	34
Eq II.2	Equation de loi de rendement	34

Introduction :

La pollution des eaux et des sols par certains produits chimiques d'origine industrielle ou agricole constitue une source de dégradation de l'environnement surtout l'eau contaminée par les colorants et les métaux lourds.

Dans le cadre de l'industrie, le secteur du textile représente l'un des consommateurs Majeure de l'eau est utiliser 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. Ils en résultent 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.

Etant difficilement dégradable, il risqué 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 protégée cette ressource vital[3].

De ce fait, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels, une technique de traitement adaptée aux rejets de l'industrie de textile doit être performante pour traiter un effluent mélangé. Pour cela le procédé d'adsorption sur charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries textiles à cause de son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques.

Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau pour la plupart du temps importé, les recherches de nouveaux supports adsorbants se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matières premières naturels tels que les argiles, les déchets (Agroalimentaire, agricoles et pharmaceutique) en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

Nous avons opté pour l'adsorption comme moyen de traitement des eaux chargées en colorants par un hydrogel à base de (PVA/Alginate) sous forme de sphère. Afin d'éviter le

problème d'encrassement des certains sphères au cours d'un traitement en continu sur colonne.

On effet, il a été constaté lors de traitement que les hydrogels perdent leur formes sous l'effet de pesanteur, le lit et le flux montant de solution. Donc le PVA a été choisis comme polymère pour faire un mélange avec l'alginate pour améliorer certaine propriétés mécanique de gel sphérique.

L'objectif de notre travail consiste à préparer et caractérisée un hydrogel sous forme sphérique à base de (PVA/Alginate) et son application à l'étude cinétique de la décoloration des eaux.

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- Le premier chapitre fera une synthèse bibliographique des connaissances actuelle sur le sujet : principales propriétés des matériaux précurseurs alginate, PVA ainsi que les différents travaux publiés liés l'immobilisation de certains matériaux et leurs application dans le domaine de traitement des eaux.
- Le second chapitre présentera une partie expérimentale qui s'articulera sur :
 - * Préparation d'hydrogel sous forme sphérique d'alginate de sodium(A.S)
 - * Préparation d'hydrogel sous forme sphérique à base de d'alginate et de PVA.
 - *Les protocoles de caractérisation physico-chimique des hydrogels à base de PVA/Alginate (IFTR, MEB, Humidité, Stéréoscope).
 - *Protocole expérimentale de la cinétique d'élimination du colorant.
- La troisième grande partie (Chapitre III) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à :
 - La préparation et caractérisation de l'hydrogel.
 - L'application dans les tests de la cinétique d'élimination en système discontinu
 - En fin une conclusion de l'étude est exposée.

CHAPITRE 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 [4]. Comme ils sont peu ou pas dégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration, ils créent donc une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien que peu d'entre eux sont mutagènes et cancérigènes [5].

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 $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ et $-SO_3H$ qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau et de créer une liaison entre le colorant et le substrat [6].

Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. Le tableau (I.1) regroupe les groupements chromophores et auxochromes.

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [7-8]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (> C=S)	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 [9].

I.2. Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique connu est la mauvéine, il a été réalisé par Perkin en 1856. Il a été utilisé pour teindre la soie et le coton, son succès a stimulé les scientifiques de l'époque à synthétiser d'autres colorants. Ces derniers sont désignés par des noms de plantes ou de minerais dont on cite quelques exemples de chaque type :

Plantes (amarante, fuchsine, garance, mauvéine ...)

Minerais (vert de malachite, auramine ...) Actuellement, les colorants sont répertoriés selon les critères suivants:

- ✓ La couleur et la marque commerciale
- ✓ Le procédé d'application
- ✓ Le code qui caractérise le colorant est composé de chiffres et de lettres, exemple (B = Bleuâtre, R = Rougeâtre et J = Jaunâtre).

Cette classification existe en détail dans la couleur indexe. En outre, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. Acid Yellow 1). D'une manière générale, les colorants peuvent être classés aussi selon :

- ✓ La constitution chimique : (colorants azoïques, anthra quinoniques, triaziniques).
- ✓ Le domaine d'applications qui est lié directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous avons détaillé les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation [10, 11].

I.3. 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.3.1. 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 [12].

➤ Colorants azoïque

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 [13,14].

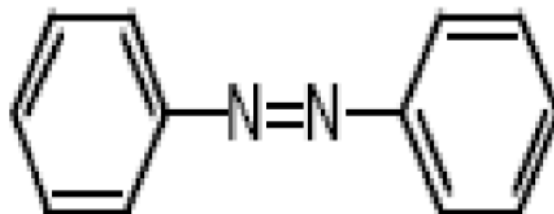


Figure I.1 : Structure d'une molécule de groupement azoïque [9].

➤ **Colorants anthraquinonique**

Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quelconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [15].

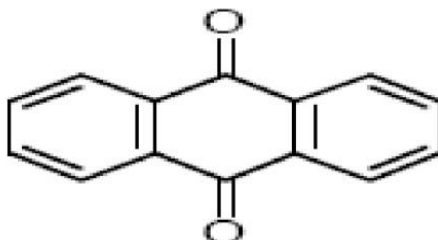


Figure I.2 : Structure chimique des colorants anthraquinoniques

➤ **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.) [12, 16,17].

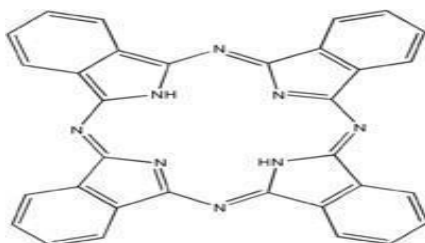


Figure I.3 : Structure chimique des phtalocyanines.

I.3.2. 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 [7,18].

➤ **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 [18,19]. 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 [18].

➤ **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 [20-21-22].

I.4. 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 [23,24].

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

I.5. 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 [25]. 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 [26] 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. [27] 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 [28]. 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 [29]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [30].

I.6. Méthodes d'élimination 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. 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 :

a) Techniques physiques

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) [33].
- Adsorption sur charbon actif, osmose inverse, ultrafiltration électrocoagulation et photo dégradation[34]. .

b) Techniques chimiques

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOH et H₂O₂).
- Réduction (Na₂S₂O₄).
- Méthode complexométrique .
- Résines échangeuses d'ions.

c) Techniques biologiques

- Traitement aérobie et anaérobie.

I.2. Les Alginate

I.2.1. Généralités

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algues brunes ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford a la fin du XIX^{ème} siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Leur production industrielle s'est développée ensuite aux USA dans les années 1930. L'alginate est un des biopolymères les plus polyvalents. Il est utilisé dans le secteur agro-alimentaire et l'industrie pharmaceutiques [35] car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant, gélifiant, formation de biofilms.

I.2.2. La Structure générale chimique

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique [36]. Il s'agit donc d'un polyuronide.

Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique(Man A) et en acide guluronique(Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en ManA appelée bloc M, une fraction riche en GulA appelée G et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (Figure 1.1).

L'alginate est présent dans la matrice de la paroi cellulaire [37]. Il est produit dans toutes les algues brunes [38] rencontrées principalement dans Laminaria, Macrocystis, Fucus, ainsi que Ascophyllum, Ecklonia, Nereocytis, Durvillia, Chnoospora, et Turbinaria.

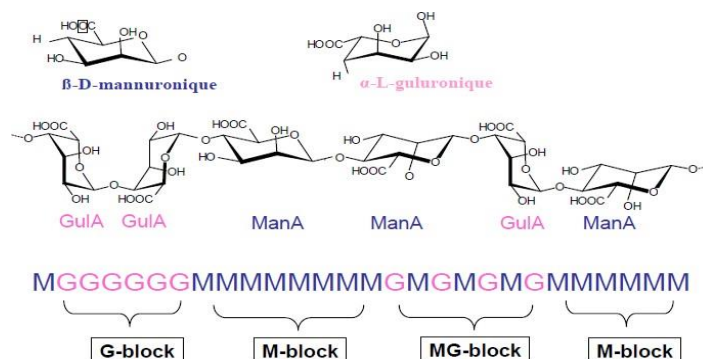


Figure I.4 : Présentation de la structure d'alginate [39].

I.2.3. 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 Ca^{2+} ou le Sr^{2+} [40]. 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 [41]. Pour cette raison, ce sont les blocs G qui sont responsables de la gélification des chaînes d'alginate [40].

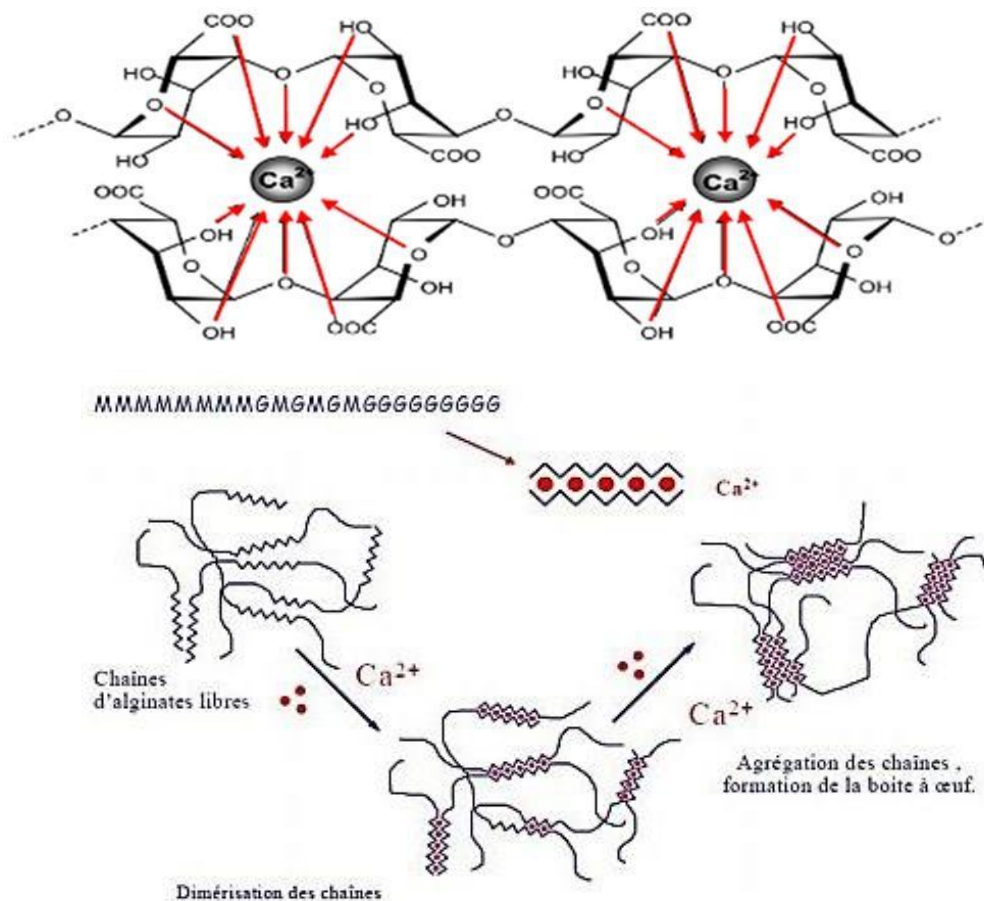


Figure I.5 : Mécanisme de gélification des alginate : la formation de « egg-box » [39].

I.2.4. Techniques de gélification

On distingue en fait trois techniques de gélification

I.2.4.1 Gélification externe ou par diffusion

C'est la technique la plus simple. Elle est mise en œuvre à température ambiante.

Le procédé consiste à verser goutte à goutte une solution d'alginate dans une solution contenant du calcium libre. La gélification de l'alginate est immédiate à la périphérie de la goutte. Des échanges peuvent ensuite se produire entre l'intérieur et l'extérieur de la gouttelette.

Quand l'alginate joue le rôle de matrice immobilisant, on aura recours à cette technique de gélification. Par conséquent, on utilise principalement cette méthode dans la fabrication de billes, films et fibres; ce principe est mis à profit pour réaliser des encapsulations d'enzymes ou bactéries [42].

L'inconvénient de cette méthode est la non uniformité du produit obtenu: la concentration en alginate décroît de la surface au centre du gel.

Néanmoins, on peut contrôler l'homogénéité maximale qui sera obtenue en utilisant des alginates de haut poids moléculaire avec de fortes concentrations aussi bien en ions gélifiants que non-gélifiants; on peut également améliorer l'homogénéité en ajoutant du chlorure de sodium.

I.2.4.2. Gélification interne

Dans cette technique, le sulfate de calcium est présent dans la masse du produit et réagit avec l'alginate suivant une cinétique contrôlée. Elle a lieu, tout comme pour la méthode précédente, à température ambiante. Pour obtenir un gel d'alginate homogène, il convient de piéger le calcium du milieu. Une fois le calcium piégé, l'alginate peut se dissoudre. Ensuite, un sel de calcium à dissolution lente libère progressivement le calcium qui peut réagir avec l'alginate pour donner un gel. La source de calcium est principalement du sulfate déshydraté dans les systèmes à pH neutre et du phosphate dicalcique dans les systèmes à pH acide. Dans les systèmes acides, c'est le pH acide qui permet de solubiliser et d'ioniser le calcium [43].

La cinétique peut être contrôlée en jouant sur la taille des particules et l'abaissement du pH avec la glucono-o-lactone par exemple. Dans les systèmes neutres, un séquestrant du calcium est utilisé pour réagir avec celui-ci avant l'alginate. La présence de séquestrant permet d'homogénéiser les solutions avant la gélification [44].

I.2.4.3. Gélification par refroidissement

Tous les constituants nécessaires à la gélification (alginate, source de calcium, séquestrant) sont mélangés à chaud. L'organisation du gel se met en place au refroidissement. Le gel n'est pas thermoréversible mais il est moins sujet à la synthèse que les gels mis en œuvre à froid [45].

I.2.5. Les propriétés des gels d'alginate

I.2.5.1. Solubilité

Les alginate sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. Grâce à 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 [44].

Trois paramètres essentiels déterminent et limitent la solubilité des alginate dans l'eau:

- Les constantes de dissociation des monomères d'acide mannuronique et guluronique sont respectivement 3.38 et 3.65.

La valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisine de ces valeurs mesurées pour les monomères.

Une chute brutale du pH va entraîner la précipitation des molécules d'acide alginique, lorsqu'un ajout progressif de protons va permettre de former un gel d'acide alginique.

On note que pour des valeurs de pH faibles la solubilité dépend des séquences constituant le polymère, selon l'ordre suivant:

Séquences GG < séquences MM < séquences MG

- La 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 le déploiement de la pelote statistique mais aussi sur la viscosité de la solution. Pour des forces ioniques très importantes, la solubilité va également être affectée [46].

- La présence ou non d'ions favorisant la gélification: la dureté de l'eau (reflétant la charge en ions calcium) a ainsi une grande importance.

En dessous d'une certaine teneur en ions calcium, seuls 1 à 3% des alginate vont être retrouvés en solution.

Dans les milieux riches en calcium libre, la dissolution nécessitera alors la présence d'un agent complexant. L'acide alginique et les sels de métaux divalents (alginate de calcium) ou trivalents sont insolubles, excepté l'alginate de magnésium. Les alginate de sodium, potassium, ammonium sont solubles à froid [44].

I.2.5.2. 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 [47].

Une augmentation de la masse molaire d'un alginate implique naturellement une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate. La viscosité d'alginate se mesure, avec le viscosimètre de Brookfield synchro-électrique [48].

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

I.2.5.3. Stabilité des alginates

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 Ca^{2+} .

Les algues brunes peuvent contenir des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginate. 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 [49].

I.3. Polyvinyle alcool (PVA)

I.3.1. Caractéristiques chimiques

Plusieurs chercheurs [50, 51] 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 les polymères utilisés, le polyvinyle alcool (PVA) apparaît régulièrement. Ce polymère d'origine synthétique possède de telles propriétés, qu'il est facilement adaptable à des applications très différentes.

Le PVA que nous avons utilisé se présente sous la forme d'un fluide incolore, hydrosoluble, inflammable appartenant à la classe des polymères organiques et non toxique.

Il est utilisé dans diverses industries. Il entre dans la composition des agents d'apprêtage qui confèrent aux papiers ou aux textiles une résistance aux huiles et aux graisses, aux solvants et à l'oxygène. Il entre aussi dans la composition d'adhésifs ou d'émulsifiants ou il peut encore servir de matériau de base pour d'autres résines. Cette diversité de fonctionnalités provient de ses propriétés chimiques.

La méthode de synthèse consiste en une saponification contrôlée du polyvinyle acétate. Les groupements acétates vont être éliminés à l'aide d'acide ou de bases sans rupture de la structure à longue chaîne de la molécule. Sa formule chimique $-(CH_2CHOH)_n-$ est classiquement représentée sur la figure I.6.

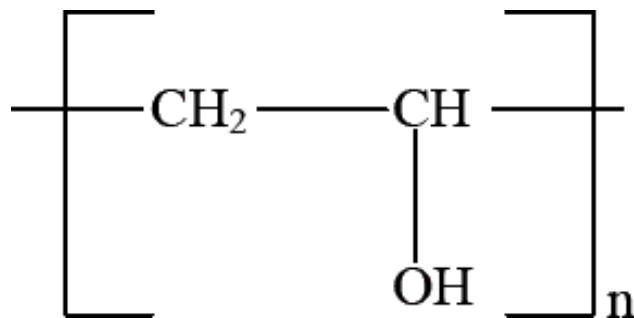


Figure I.6 : Structure chimique du PVA.

La quantité de groupements acétyls résiduels va influencer les propriétés. En effet, plus la réaction sera complète, plus le produit sera soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques. Une élimination incomplète des groupements acétyles aura tendance à inverser ces propriétés.

I.3.1.1. Les propriétés d'alcool polyvinylique (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 [52,53] :

Complètement hydrolysée avec un degré d'hydrolyse supérieur à 98%.

Partiellement hydrolysée de 87% à 89%.

Partiellement hydrolysée avec approximativement 80% d'hydrolyse.

Tableau I.3 : Effet du degré d'hydrolyse et de la masse molaire sur les propriétés du PVA [54].

caractéristique propriétés	Masse molaire(MM)		Degré d'hydrolyse (%)	
	Elevée	Faible	Elevée	Faible
	-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.

I.4. 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.

I.4.1. Modèle cinétique premier ordre

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle ordre 1 a été proposé par Lagergren en 1898 [55]. La loi de vitesse est donnée par l'équation suivant :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1t}) \quad \text{Eq .I.1.}$$

La formle linéaire:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - kt \quad \text{Eq .I.2.}$$

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

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

K (temps⁻¹) : constante de vitesse.

I.4.2. Modèle de second ordre

Le modèle de HO et Mckay [56], est un modèle cinétique de second ordre. Il est défini par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \times k_2 \times t}{1 + (Q_e k_2 t)} \quad \text{Eq .I.3.}$$

La forme linéaire :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad \text{Eq .I.4.}$$

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

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

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

I.4.3. Modèle de diffusion

Le modèle de diffusion proposé par Weber et Morris [57] permet d'examiner l'existence de la diffusion intra-particulaire.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = k_d \cdot t^{1/2} \quad \text{Eq .I.5.}$$

Où K_d représente la constante de la diffusion intra-particulaire en mg/g. temps^{1/2}.

I.5 Utilisation d'Alginate et PVA en adsorption

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. [57] 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.

Andreia De Rossi, Cesar V.T. Riguetto , Aline Dettmer , Luciane M. Colla et Jeferson S. Piccin [58] ont étudié L'affinité d'élimination s'est produite dans l'ordre suivant $Pb > Cr > Cd$, avec des capacités maximales d'élimination des monocouches estimées par le modèle de Langmuir de [179](#),1, 72,1 et 30,7 mg g⁻¹, respectivement. L'application dans les eaux usées réelles a fourni une élimination supérieure à 95 % du Cr en utilisant des doses de biosorbant à partir de 3,0 g L⁻¹. En général, le composite biosorbant produit s'est avéré prometteur pour l'élimination des métaux lourds étudiés.

Man-Ke Zhang , Xiao-Hui Zhang et Guo-Zhi Han [59] ont étudié la méthode d'émulsion inverse et à la réticulation ionique avec coprécipitation, ils ont développé un nouveau type de microsphères composites magnétiques alginate/PVA hydrogel avec réseau interpénétrant sous les conditions. Comparé aux hydrogels d'alginate magnétiques traditionnels, le couplage de l'alcool polyvinylique confère au hydrogels magnétiques d'alginate avec structure IPN et excellente stabilité correspondante. Les microsphères d'hydrogel d'alginate/PVA montrent une bonne adsorption sélective pour les composés aromatiques hydrophiles dans solution aqueuse .

Songlin Fan , Jierong Zhou ,Yanjuan Zhang , Zhenfei Feng , Huayu Hu et Zuqiang Huang [60] ont traité le sujet de l'absorption de le comportement de SAPGB pour les ions métalliques était

principalement un processus d'adsorption chimique monocouche. L'adsorption a été rapide et atteint l'équilibre en 60 min, attribué à une diffusion rapide de la surface poreuse dans les pores internes. De plus, l'adsorbant SAPGB stable a présenté d'excellentes performances de régénération.

Yun Zhang , Daniel Kogelnig , Cornelia Morgenbesser , Anja Stojanovic , Franz Jirsa b, Irene Lichtscheidl-Schultz , Regina Krachler , Yanfeng Li , Bernhard K. Keppler [61] ont fait une recherche sur Les billes de gel à matrice grossière PVA-alginate emprisonnant les micro-gouttelettes du liquide ionique tricapyrylméthylammonium 2- benzoate en tant que nouveaux extractants en phase solide ont été préparé pour l'élimination du mercure des milieux aqueux. Les résultats de l'étude ont montré que les billes de PVA/IL pouvaient être utilisées efficacement comme nouveaux extractants pour l'élimination du mercure divalent de solutions aqueuses avec une opération relativement facile.

Xiangpeng,*, Cheng Guo , Junjie Hao , Zhuo Zhao b, Hongming Long , Mingyang Li [62] ont fait des études sur l'adsorption de l'alginate de sodium qui est un polysaccharide naturel composé de groupes hydroxyle et carboxyle abondants, a été largement signalé comme matière première pour l'adsorption de métaux lourds des solutions aqueuses. Par greffage en surface et réticulation, des adsorbants synthétisés à partir de sodium l'alginate ont montré de grandes capacités d'absorption ainsi que des taux d'élimination élevés pour les ions de métaux lourds. Cependant, la faible résistance physique et une simple thermostabilité ont considérablement limité l'utilisation de l'alginate de sodium matériaux à base d'applications industrielles. Dans ce travail, le développement d'adsorbants à base d'alginate de sodium a été résumé, y compris les propriétés physicochimiques du polymère, la modification de l'alginate de sodium, les matériaux composites à base d'alginate de sodium, et les comportements d'adsorption ainsi que les mécanisme.

Enfin, les limites des adsorbants à base d'alginate de sodium ont été révélées avec des suggestions pour de futures recherches.

Raoudha Soury a, Mahjoub Jabli , Salman Latif , Khalaf M. Alenezi , Mabrouka El Oudi ,Fahad Abdulaziz , Safa Teka , Hani El Moll , Ashanul Haque . [63] ont fait une modification chimique d'un bio polymère qui offre une stratégie simple pour réaliser de nouveaux matériaux avec des avantages supplémentaires. La structure chimique des billes

composites préparées a été confirmée par les techniques FT-IR, SEM, XRD et TGA/DTG. La réticulation de l'hydroxyle et du carboxylate groupes du biopolymère avec des ions calcium et l'incorporation de méso-tétrakis zinc dans la matrice d'alginate a entraîné une légère diminution de la masse résiduelle.

Susane R.Sandeman et al. [64] 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.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Résultats de la préparation des hydrogels à base d'Alg/PVA

Les figures (III.1 A , B , C ,D , E et F) suivantes montrent des images des hydrogels préparés à base d'Alg/ PVA.

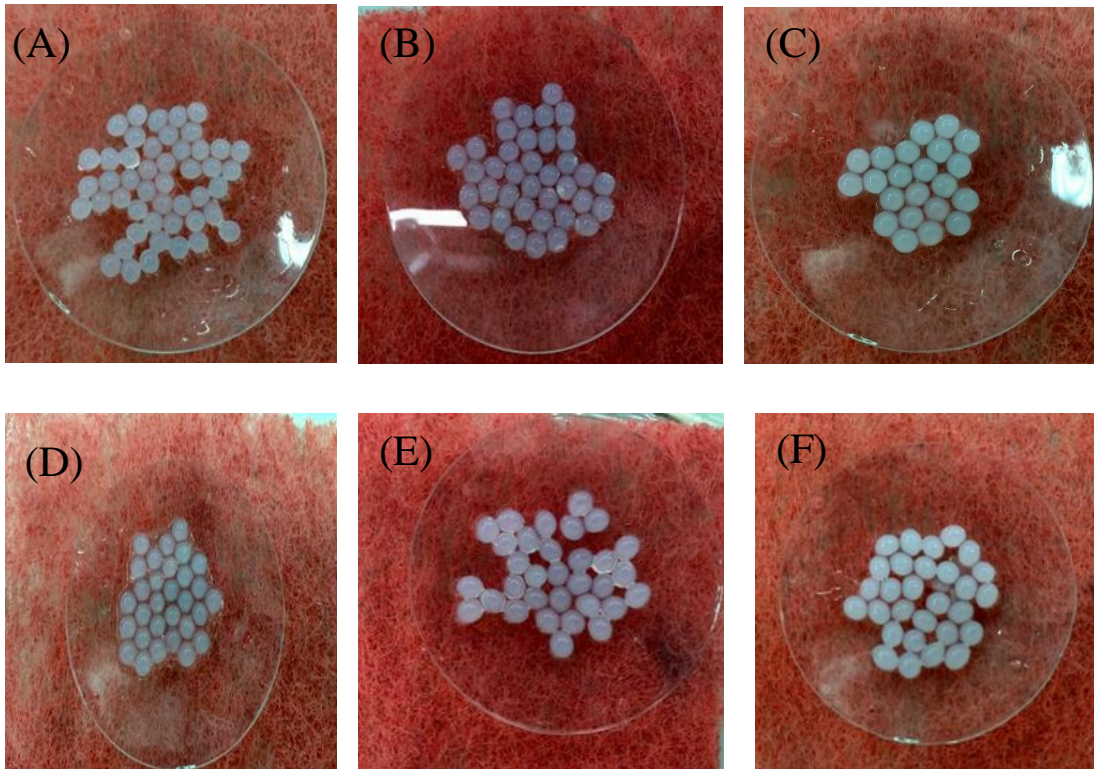


Figure III.1 : Image des hydrogels préparés à base d'Alg/PVA.

(A) : 0 % PVA+ 2.5% Alg , (B) : 0.5% PVA+ 2.5% Alg , (C) : 1% PVA + 2.5% Alg
(D) : 2% PVA + 2.5% Alg , (E) : 3% PVA + 2.5% Alg , (F) : 4% PVA + 2.5% Alg

Comme, on le constate :

- ✓ Elles sont toutes sphériques et de taille millimétrique,
- ✓ Les hydrogels qui contiennent l'Alginate uniquement (A) sont transparents.
- ✓ Les hydrogels qui contiennent PVA sont de couleur grise claire.
- ✓ Elles ne s'agglomèrent pas entre elles.

III.2. Résultats de la caractérisation des hydrogels à base (Alg/PVA)

III.2.1 Humidité

Le tableau III.1 suivant représente l'humidité des différents hydrogels à base (Alg/ PVA).

Tableau III.1 : Humidité des hydrogels à base (Alg/ PVA)

Hydrogel 2.5% Alg+ (%) PVA	Humidité (%)
(0% PVA)	93
(0.5% PVA)	91.9
(1% PVA)	91.7
(2% PVA)	90.8
(3% PVA)	90.5
(4% PVA)	90

L'analyse des résultats du Tableau III.1 ci-dessus montre que :

- ✓ Le taux d'humidité des hydrogels d'Alginate de Sodium est d'environ 93% .
- ✓ Plus la concentration de PVA augmente dans le gel sphérique, plus le taux d'humidité diminue.

III.2.2 Le stéréoscope

Les **figures III.2** représentent les images des hydrogels obtenus par stéréoscope.

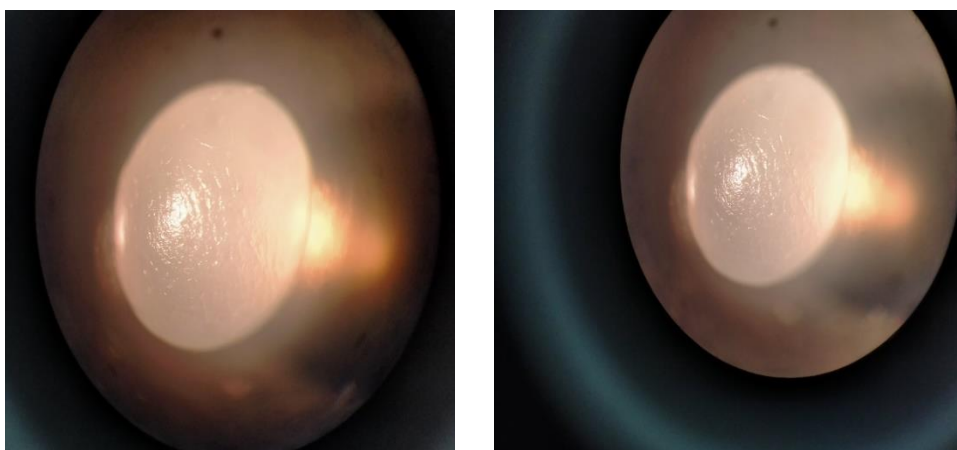


Figure III.2 : Image des hydrogels par stéréoscope.

D'après la figure III.2 nous remarquons que les hydrogels sont sphériques, lisses et toute homogène.

III.2.3 Mesure de diamètre

Les résultats de la mesure de diamètre de différents hydrogels préparés sont donnés dans le tableau III.2 suivant :

Tableau III.2 : mesure de diamètre de différents hydrogels préparés .

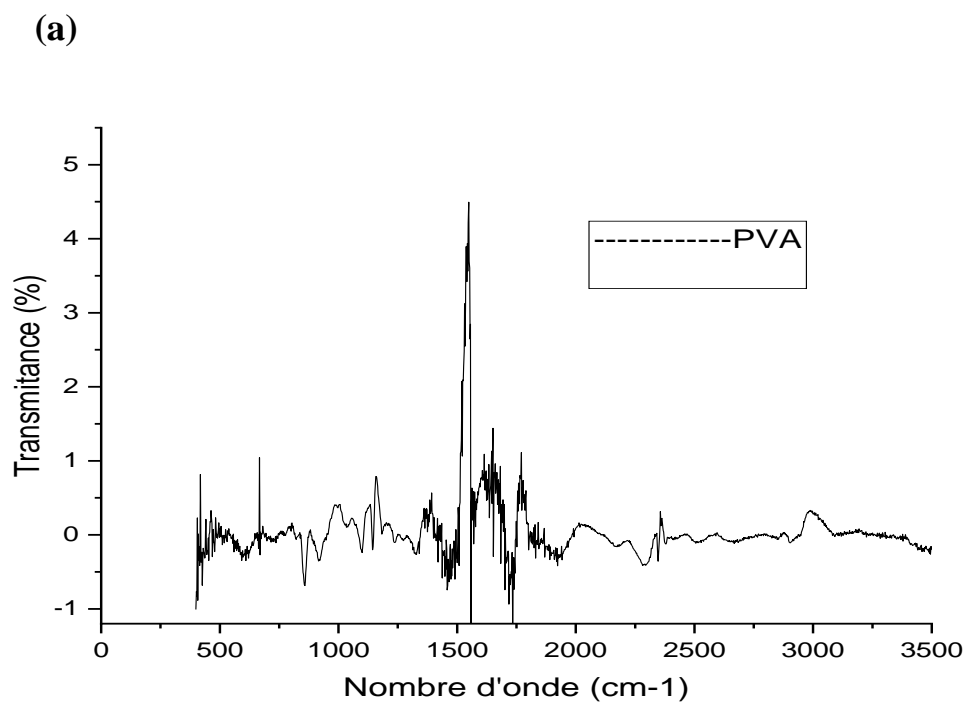
d_{moy} (0% PVA / 2.5% Alg)	d_{moy} (2% PVA / 2.5% Alg)	d_{moy} (4% PVA / 2.5% Alg)
3.5 mm	3.79 mm	4.34 mm

L'examen des résultats montrent que :

- ✓ Le diamètre d'Alginate de Sodium est millimétrique et d'ordre de 3.5 mm .
- ✓ Plus la concentration de PVA augmente dans le mélange (Alg / PVA), plus le diamètre augmente.

III.2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

Les figures III.3 (a) et (b) représentent les Spectres d'infrarouge du différent hydrogel préparé.



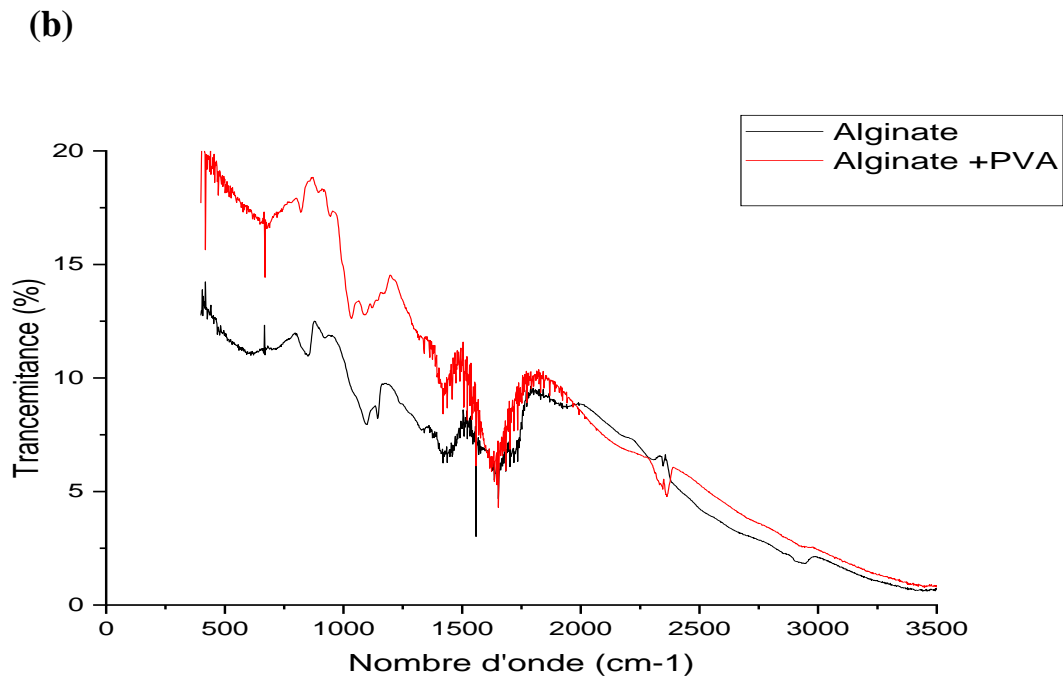


Figure III.3 : Spectres d'infrarouge du différent hydrogel préparé.

L'examen du spectre montre que le mélange (Alg/ PVA) conserve les principaux groupement fonctionnels de PVA et A (C-C , coo , oH). Par conséquent , le PVA est immobilisés dans la matrice d'Alg .

III.2.5 Résultat de microscope électronique à balayage (MEB)

Les figures III.4 représentent la morphologie des hydrogels par le MEB à faible grossissement .

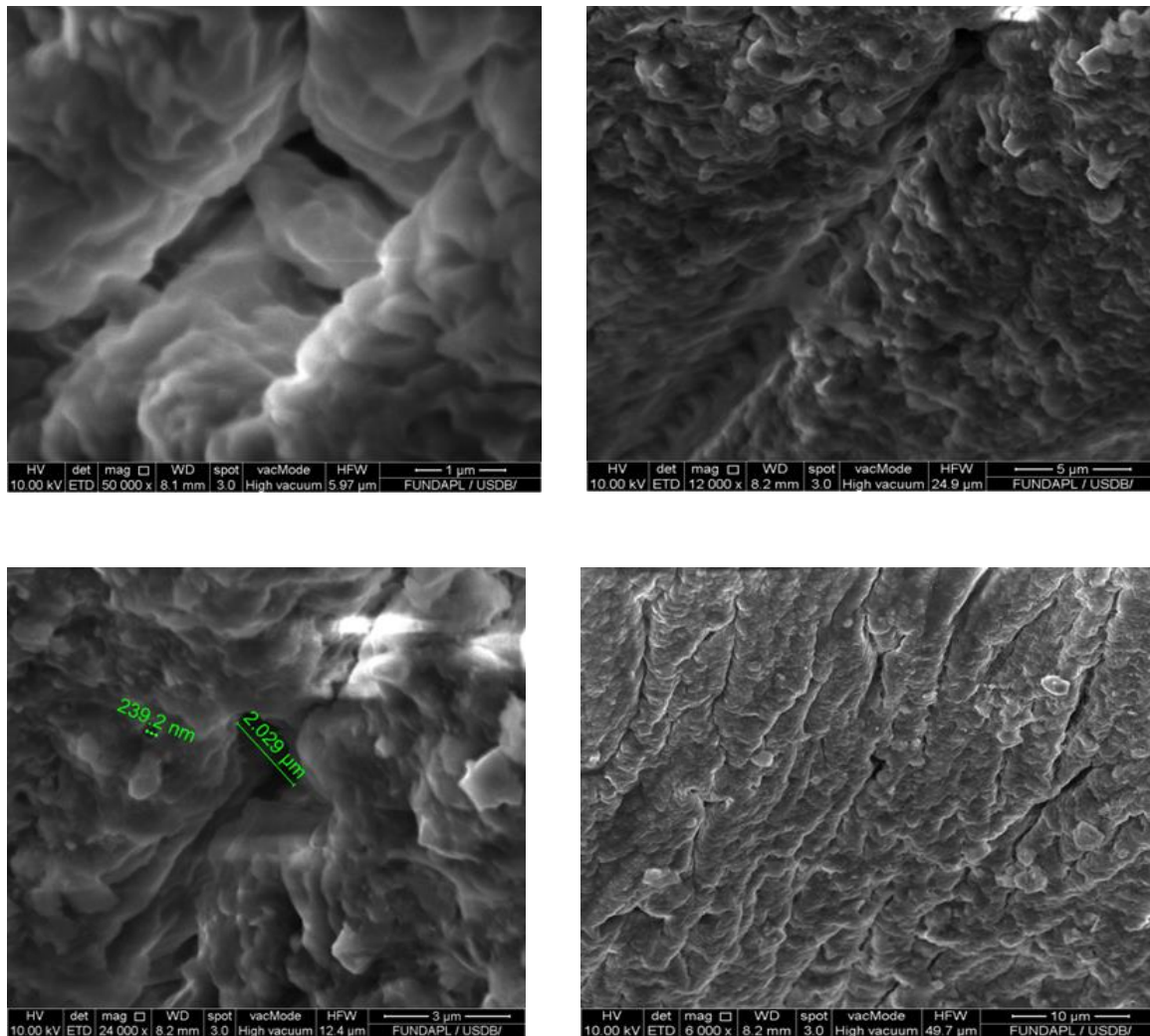


Figure III.4 : la morphologie des hydrogels par le MEB à faible grossissement (1,3,5 et 10 μm)

Les résultats de cette analyse montrent que :

- ✓ la morphologie des hydrogels est poreuse.
- ✓ les hydrogels contiennent plusieurs nano et micro pores (trous) sur sa surface dans plusieurs dimensions .

III.3 Les résultats de l'étude cinétique

III.3.1 Elimination de cristal violet par différents hydrogel à base (Alg/ PVA)

Les figures III.5 (a) et (b) représentent le rendement et la capacité d'élimination de cristal violet par différents hydrogels à base (Alg /PVA) en fonction du temps .

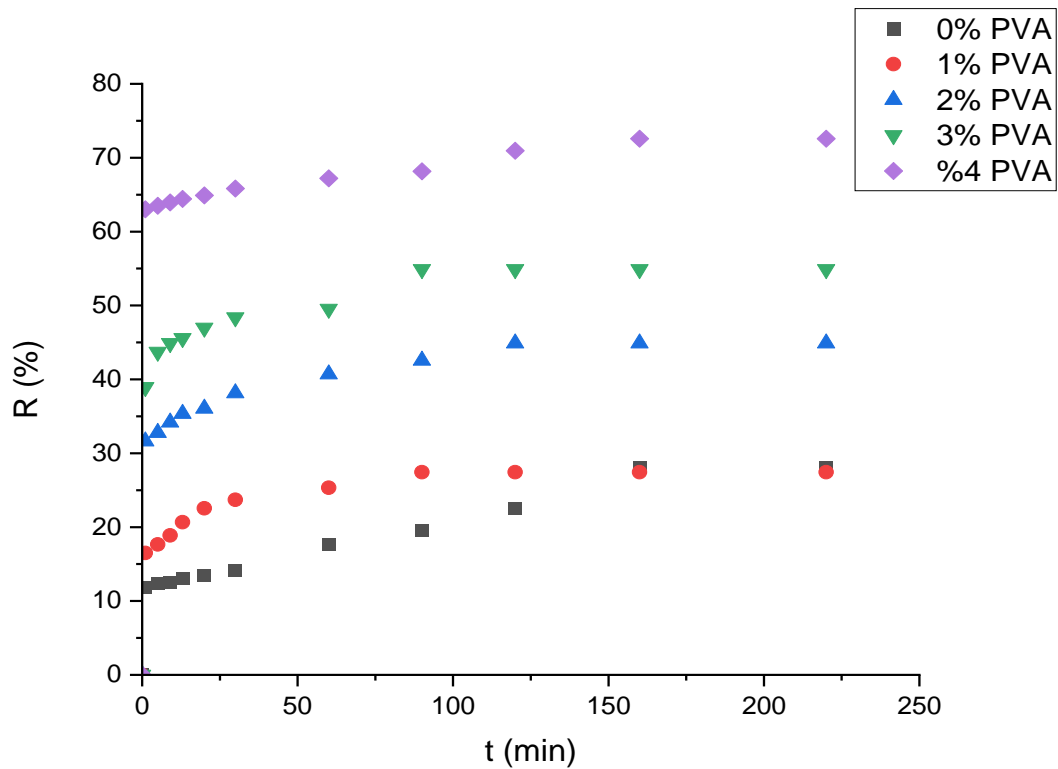


Figure III.5.(a) : Variation du rendement de l'élimination de cristal violet par différents hydrogels à base (Alg/PVA) en fonction de temps .

pH=6.3 , T= 27.7 C° , C₀ =1 mg/l , m_{hydrogel} = 3g .

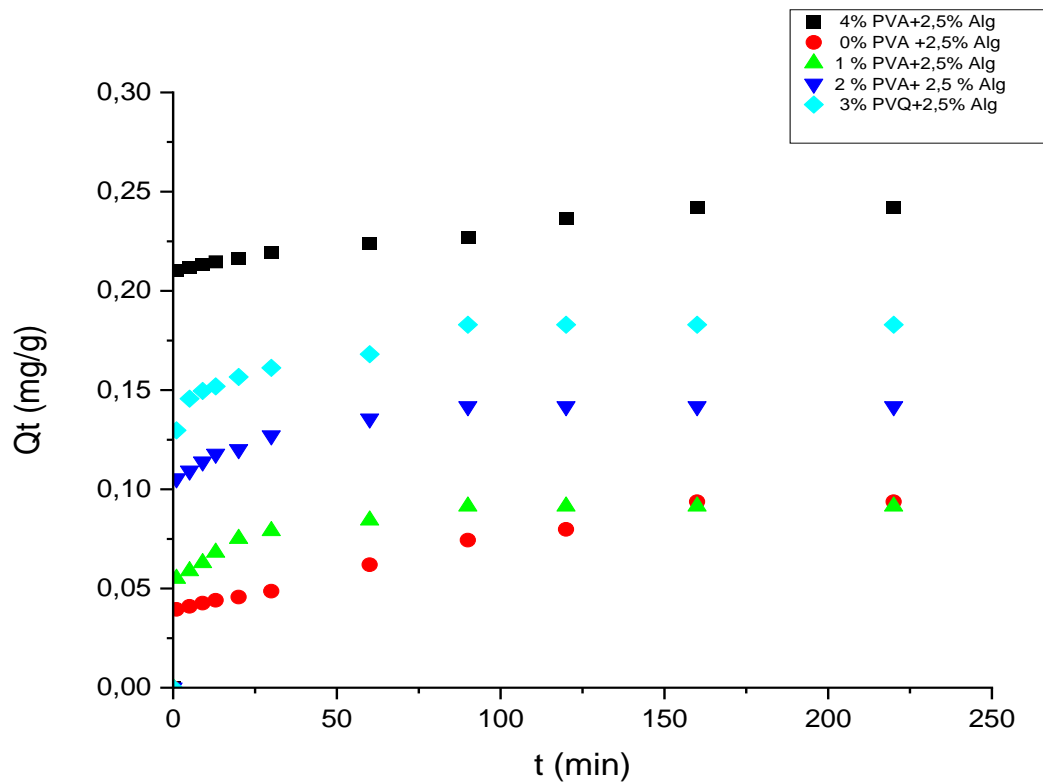


Figure III.5.(b) : Variation de la capacité de l'élimination de cristal violet par différents hydrogels à base (Alg/PVA) en fonction de temps .

pH=6.3 , T= 27.7 C° , C₀ =1 mg/l , m_{hydrogel} = 3g .

Les courbes des figures **III.5 (a) et (b)** sont divisées en deux parties. La première partie correspond à une fixation rapide qui due à la disponibilité des sites libres. La deuxième correspond à une fixation lente qui due à la saturation du support adsorbant.

De plus les résultats montrent que Q_e est atteint le temps d'équilibre au bout de 160,90,90,90 et 160 respectivement pour Alginate de Sodium , 1% PVA , 2% PVA , 3% PVA et 4 % .

Alors , le rendement d'élimination à l'équilibre est de l'ordre 28.13 ; 27.44 , 44.89 , 54.89 et 70.94 .

Les résultats qu'on a obtenue, sont dans le tableau III.3 suivant :

Tableau III.3 : les résultats de l'étude cinétique en fonction de temps de colorant .

	0 %PVA +2.5 %Alg	1 %PVA +2.5 %Alg	2 %PVA +2.5 %Alg	3 %PVA +2.5 %Alg	4%PVA +2.5 %Alg
Q_e	0.0937	0.0914	0.1418	0.1829	0.2419
t_e	160	90	90	90	160
R_e	27.13	28.44	44.89	54.89	70.94

III.3.2 Elimination de cristal violet au présence des ions ferriques (Fe^{3+}) par différents hydrogel à base (Alg/ PVA)

La figure III.6 (a) et(b) représente le rendement et la capacité d'élimination à l'équilibre respectivement de cristal violet et des ions ferriques (Fe^{3+}) par différents hydrogels à base (Alg /PVA) de cinétique en fonction du temps .

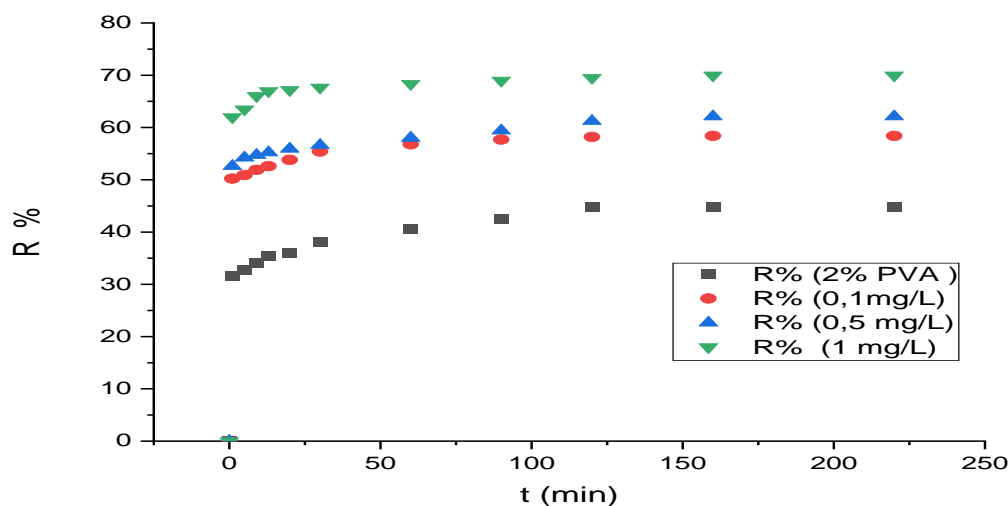


Figure III.6.(a) : le rendement de l'étude cinétique expérimental de l'élimination de cristal violet et des ions ferriques (Fe^{3+}) par différents hydrogels à base (Alg/PVA) avec $pH=6.3$, $T= 27.7 C^{\circ}$, $C_0 =1 mg/l$, $m_{hydrogel} = 3g$.

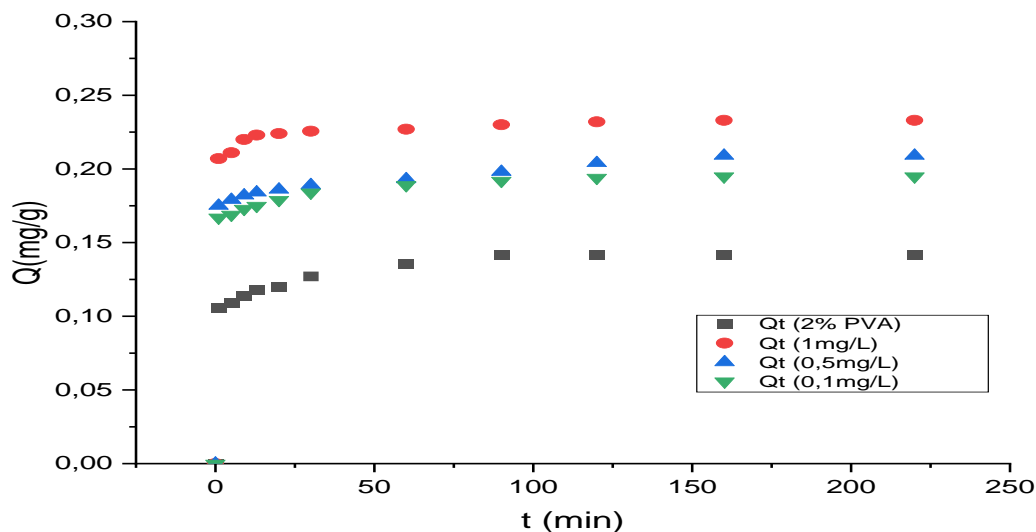


Figure III.6.(b) : Variation de la capacité de l'élimination de cristal violet et des ions ferriques (Fe^{3+}) par différents hydrogels à base (Alg/PVA) avec $pH=6.3$, $T= 27.7$ C°, $C_0 =1$ mg/l , $m_{hydrogel} = 3g$.

D'après les figures III (a) et (b) , on remarque que la capacité et le rendement d'élimination de cristal violet et les ions ferriques (Fe^{3+}) est supérieur de celle de cristal violet uniquement. De plus les résultats montrent que Q_e est atteint au bout 220 , 220 et 160 respectivement pour 1mg/l , 0.5 mg/l et 0.1 mg/l . Alors, le rendement d'élimination à l'équilibre est de l'ordre 70 , 62.8 et 58.4 .

Les résultats qu'on a obtenu, sont dans le tableau III.4 suivant :

Tableau III.4 : les résultats de l'étude cinétique en fonction de temps de(colorant + Fe^{3+})

	1mg/l de $Fe^{3+}+(2.5\% \text{ Alg}/2\% \text{ PVA})$	0.5 mg/l $Fe^{3+}+(2.5\% \text{ Alg}/2\% \text{ PVA})$	0.1 $Fe^{3+}+(2.5\% \text{ Alg}/2\% \text{ PVA})$
Q_e	0.233	0.209	0.195
t_e	220	220	160
Re	70	62.8	58.4

III.4 La modélisation des cinétiques d'adsorption

III.4.1 Colorant uniquement

III.4.1.1 Modèle de premier ordre

La **figure III.7** représentent la modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet sur différents hydrogels par le modèle de 1^{er} ordre .

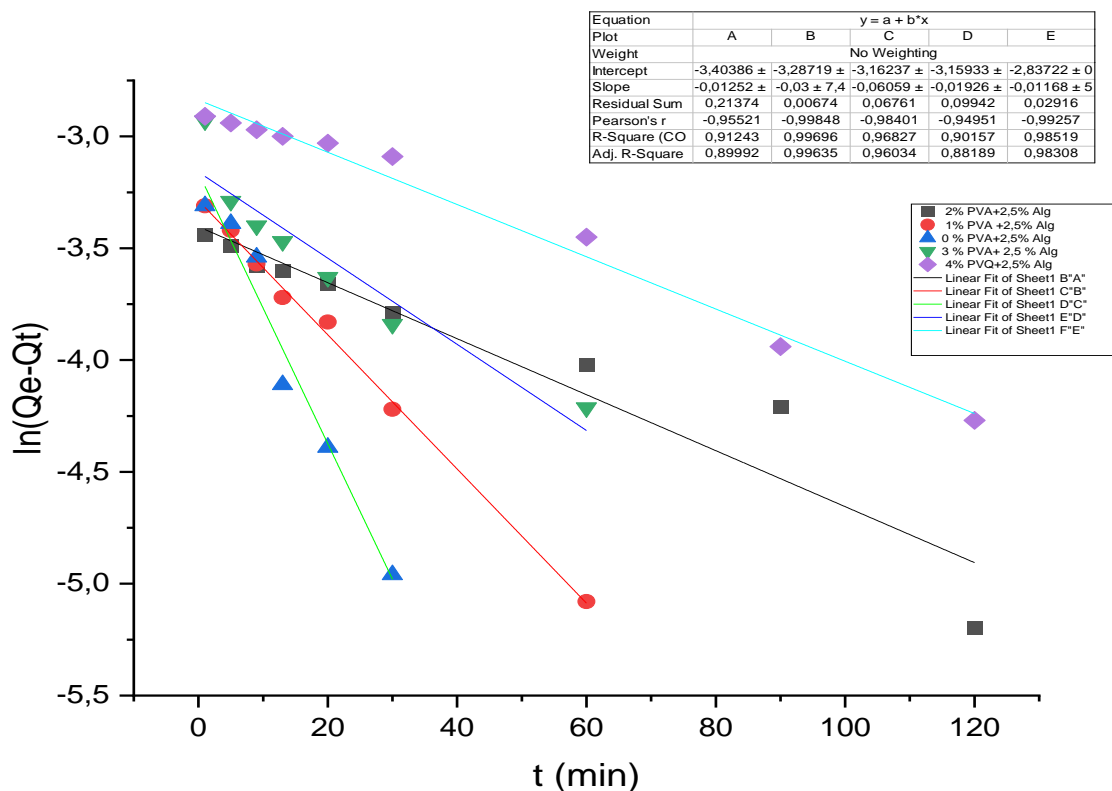


Figure III.7: Modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet sur différents hydrogels par le modèle de 1^{er} ordre

III.4.1.2 Modèle de pseudo second ordre

La **figure III.8** représente la modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet sur différents hydrogels par le modèle de 2^{ème} ordre.

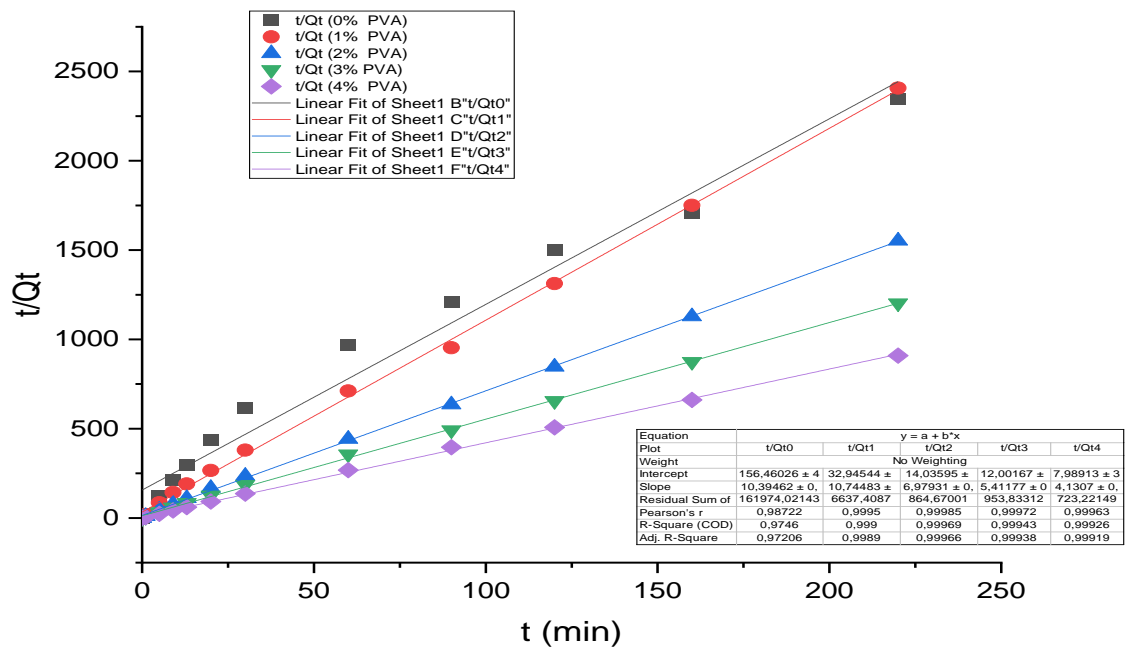
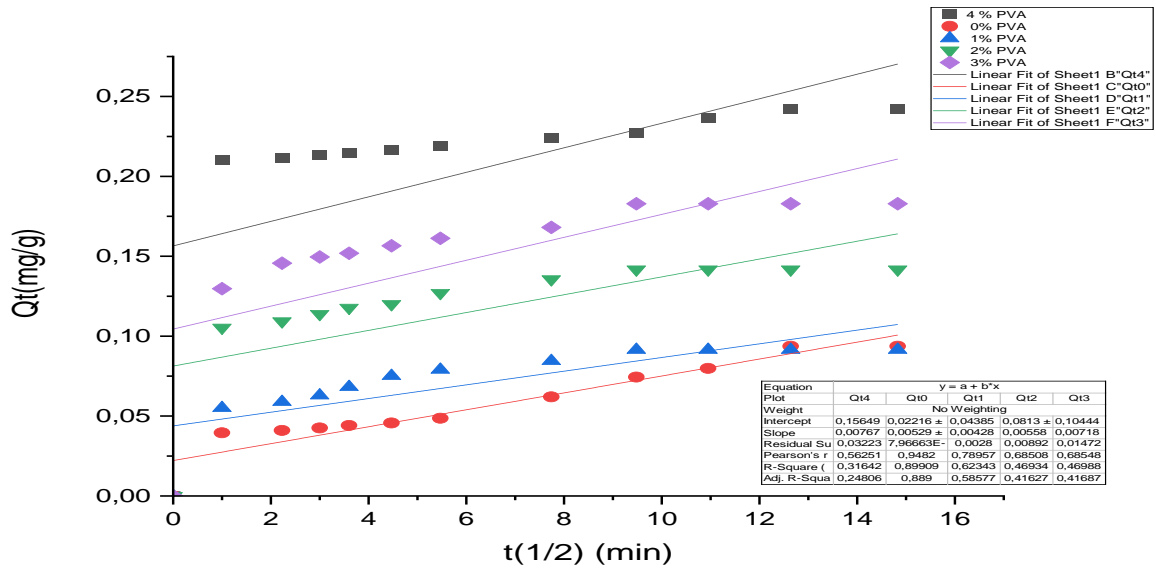


Figure III.8 : Modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet sur différentes hydrogels par le modèle de 2^{ème} ordre .

III.4.1.3 Modèle de diffusion

La **figure III.9** qui représente la modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet sur différentes hydrogels par le modèle de diffusion .



La figure III.9 : modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet sur différentes hydrogels par le modèle de diffusion

III.4.2 Colorant et les ions ferriques (Fe³⁺)

III.4. 2.1 Modèle de premier ordre

La figure III.10représentent la modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet et les ions ferriques (Fe³⁺) sur différentes hydrogels par le modèle de 1^{er} ordre

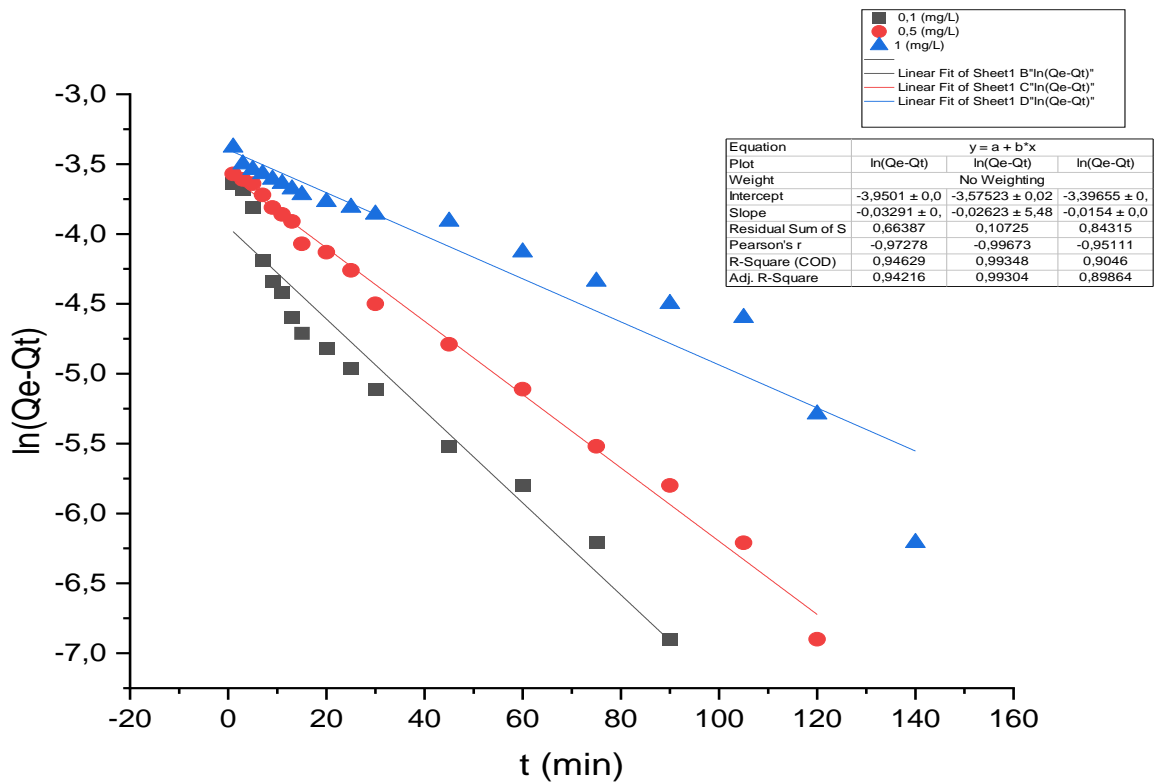


figure III.10 : Modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet et les ions ferriques (Fe³⁺) sur différentes hydrogels par le modèle de 1^{er} ordre .

III.4.2.2 Modèle de pseudo second ordre

La **figure III.11**représentent la modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet et les ions ferriques (Fe³⁺) sur différentes hydrogels par le modèle de 2^{ème} ordre

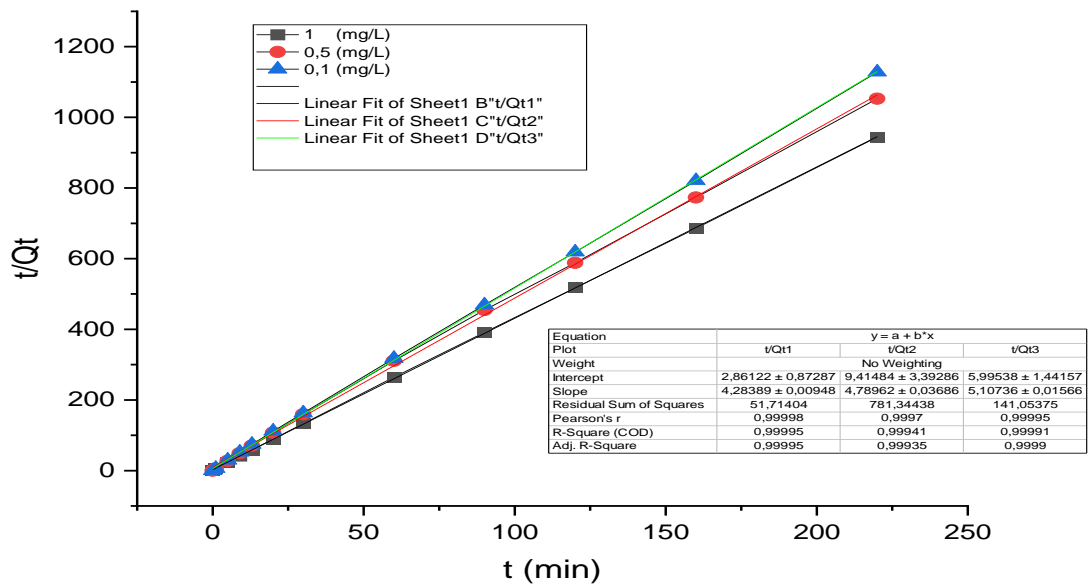


figure III. 11 : Modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet et les ions ferriques (Fe₃⁺) sur différentes hydrogels par le modèle de 2^{ème} ordre .

III.4.2.3 Modèle de diffusion

La **figure III.12** représentent la modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet et les ions ferriques (Fe₃⁺) sur différentes hydrogels par le modèle de diffusion.

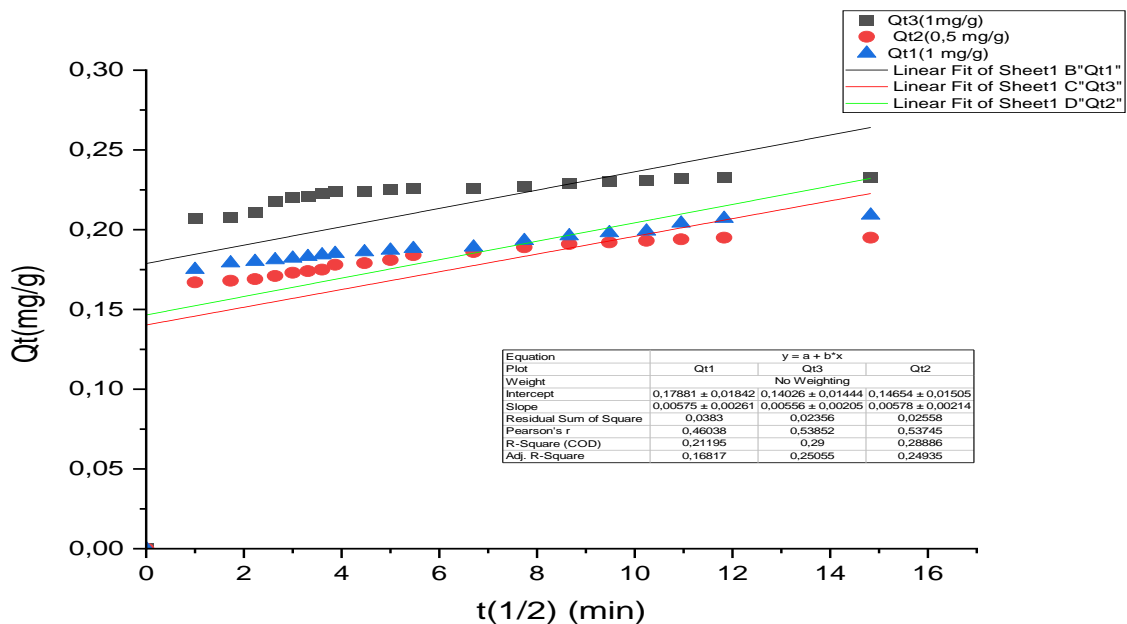


Figure III.12 : modélisation cinétique expérimentale de l'élimination cristal violet et les ions ferriques (Fe³⁺) sur différentes hydrogels par le modèle de diffusion .

Les courbes illustrées dans les figure III.,7 , 8 ,9 ,10 , 11 et 12 montrent que : le modèle de 1^{er} ordre et de diffusion ne représente pas les résultats de cinétique expérimentale, seul le modèle de 2^{ème} ordre est bon accord avec la cinétique expérimental car le R² de second ordre est supérieur de premier ordre .

On résume les résultats dans les tableaux

(A) Pour le colorant uniquement :

Tableau III.5 de modélisation cinétique .

Modèles	Constante de vitesse	R ²
Modèle d'ordre 1	0% PVA: k ₁ = -0.012 1% PVA: k ₁ = - 0.03 2% PVA: k ₁ = -0.08 3% PVA: k ₁ =-0.019 4% PVA: k ₁ = -0.011	0% PVA: R ² =0.96 1% PVA: R ² =0.99 2% PVA: R ² =0.89 3% PVA: R ² =0.88 4% PVA: R ² = 0.98
Modèle d'ordre 2	0% PVA: k ₂ =10.39 1% PVA: k ₂ =10.74 2% PVA: k ₂ =6.97 3% PVA: k ₂ =5.41 4% PVA: k ₂ =4.13	0% PVA: R ² =0.97 1% PVA: R ² =0.99 2% PVA: R ² =0.99 3% PVA: R ² =0.99 4% PVA: R ² =0.99
Modèle de diffusion	0% PVA: k _d =0.005 1% PVA: k _d =0.004 2% PVA: k _d =0.005 3% PVA: k _d =0.007 4% PVA: k _d =0.007	0% PVA: R ² =0.89 1% PVA: R ² = 0.62 2% PVA: R ² =0.48 3% PVA: R ² =0.48 4% PVA: R ² =0.31.

(B) Pour le colorant et les ions ferriques (Fe^{3+}) :

Tableau III.6 de modélisation cinétique.

Modèles	Constante de vitesse (moy)	R^2 (moy)
Modèle d'ordre 1	1 mg/l $k_1 = -0.032$ 0.5 mg/l : $k_1 = -0.028$ 0.1 mg/l : $k_1 = -0.015$	$R^2 = 0.94$ $R^2 = 0.99$ $R^2 = 0.90$
Modèle d'ordre 2	1 mg/l $k_2 = 4.28$ 0.5 mg/l : $k_2 = 4.78$ 0.1 mg/l : $k_2 = 5.1$	$R^2 = 0.99$ $R^2 = 0.99$ $R^2 = 0.99$
Modèle de diffusion	1 mg/l $k_d = 0.006$ 0.5 mg/l : $k_d = 0.005$ 0.1 mg/l : $k_d = 0.005$	$R^2 = 0.29$ $R^2 = 0.28$ $R^2 = 0.21$

III.5 Conclusion

L'objectif de notre présent travail consiste à préparer et caractériser un hydrogel sous forme sphérique à base de (PVA/Alginate) et son application à l'étude cinétique de la décoloration des eaux.

Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Nous avons préparé des hydrogels à base d'Alginate/PVA à différents pourcentages en PVA dans lesquels sont toutes sphérique, millimétrique de couleurs blanchâtre.

- ✓ Les hydrogels ont été caractérisés par :
 - La détermination de l'humidité qui est de l'ordre 93% pour Alginate. Elle diminue avec l'augmentation de PVA dans la matrice jusqu'à 90%.
 - Le stéréoscope qui a montré que les hydrogels sont sous forme sphérique ; homogène et lisse.
 - La mesure de diamètre d'Alginate de Sodium qui est d'ordre 3.5 mm.
 - Le MEB qui a montré que la morphologie des hydrogels est poreuse.

- ✓ L'application des différents hydrogels à base (Alg / PVA) à l'étude cinétique de l'élimination de cristal violet en solution aqueuse au fait bien qu'on présence du Fer révèle un rendement d'élimination de l'ordre de 70% et un temps de contact d'environ 90 à 220 minutes. De plus, les résultats de la cinétique expérimentale sont bien décrits avec le modèle du second d'ordre 2.

***Perspective :**

Dans l'avenir nous souhaitons de réaliser ce qui suit :

- Une étude de la dépollution des eaux par ces différents hydrogels préparés sous forme des gels sphériques à base (Alg/ PVA) en système continue à fin de palier le problème d'écrasement.

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]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.
- [5] F.Ramade. “ Dictionnaire encyclopédique des pollutions”. Editions Edi science International, Paris, 2000, P 110.
- [6] 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 TiO₂ photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-reactor for Cr (VI) reduction under simulated solar light”. *Chemical Engineering Journal* 2017,318, 76- 88.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Recueil des normes françaises de textiles. Code de solidité de teinture (1985) 4ème Edition (AFNOR).
- [11] J. Lederer, *Encyclopédie de l'hygiène alimentaire* (1986) Tome (IV) Edition Nauwewelears. Malone S.A.

- [12] M.N Crepy. "Dermatoses professionnelles aux colorants". DMT. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4etrimestre, 2004.
- [13] M. Laabd., A. El Jouhari., H. Chafaia., A. Albourine. "Elimination des colorants synthétiques par adsorption sur la polyaniline en solution aqueuse". DEPA (Danish [4] Environmental Protection Agency). Toxicity and fate of azo dyes, Survey of azo-colorants. Denmark, 2000.
- [14] C. Bauer., P. Jacques., A. J Kalt. "Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂". *Photobiol*. A: chem, Vol. 140, 2001, P 87-92.
- [15] 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
- [16] H. Zollinger. "Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments". VCH, 1987.
- [17] EPA, "Integrated Risk Information System, Azo benzene". CASRN vol. 103, 1998, P 03-33.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Venkat. S.M., Indra, D.M., Vimal. C.S. "Dyes and Pigments". 73, 2007, p. 269–278.
- [23] E. Vulliet, Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1. (2002).
- [24] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 946 (2001) 1-11.
- [25] Benguella. B. "Valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution". Thèse de doctorat, 2009.
- [26] Suhas. P.J.M, Carrot. M.M.L, Carrot. R. "Lignin from natural adsorbent to activated carbon". *Bio .Technol.* 98, 2007, p. 2301-2312.
- [27] Ioannidou. O., Zabanistou,.A. "Agricultural residues as precursors for activated carbon production". *Rene. Sus. Energy Rev.* 11, 2007, p. 1966-2005.

- [28] 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.
- [29] Marsh. H., Rodriguez-Reinoso, F. "Activation Processes (Chemical), Activated Carbon". Elsevier Ltd Oxford. 2006, p. 322–349.
- [30] 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.
- [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] GuivarchE. 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] Payet, L., Pontona A., Agnely F., Colinart P. and Grossiord J. L." Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température ". *Rhéologie.* (2), (2002), 46-51.
- [38] Diliana, D. S. " Arsenic oxidation of *Cenibacterium*arsenoxidans: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water Thèse de l'Université Louis Pasteur, (2004), Strasbourg 1 Et de l'Université de Sofia". St. KlimentOhridsky."
- [39] MacIde, W. and Preston R. D. "Cell wall and intercellular region polysaccharides. In: Sreewart WDP, editor. *Algal physiology and biochemistry.* Oxford, UK: Blackwell Scientific Publicatioins ". (1974), 58-64.
- [40] Percival, E. G. V. and McDowell R. H." *Chemestry and Enzymology of Marine Algal polysaccharides*". London. UK: Academie press. (1967).

- [41] Draget. K.I., Skjak-Bræk. G. and Smidsrød. O., "Alginate based new materials", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 21, (1997), 47 – 55.
- [42] Hou. X., Wang X., Gao B. and Yang J. (2008). "Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres." *Carbohydrate Polymers* 72(2): 248-254.
- [43] 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.
- [44] Desprairies M. Société Degussa- texturant systems. " Les hydrocolloïdes autres que l'amidon " ..Septembre 2002.
- [45] Algorithme n° 55 3ème trimestre 2001 p 5 Dossier:" Les alginates: hydrocolloïdes incontournables dans la fabrication des produits alimentaires restructurés " .
- [46] Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O." Alginate based new materials". *International Journal of Biological Macromolecules*, 21, p. 47-55,1997.
- [47] Colwell R.R., Pariser ER, Sinskey Anthony J. *Biotechnology of marine polysaccharides. Proceedings of the third anual MIT Sea Grant College program lecture and seminar, 1984*
- [48] Annadurai G., Juang R.-S and Lee D.-J. "Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate". *Adv. Environ. Res.* V.6, (2002), 191-198.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] Kwok. K.K., Groves. M.J. and Burgess. D.J. "Production of 5–15 µm Diameter Alginate-Polylysine Microcapsules by an Air-Atomization Technique", *Pharmaceutical research*, Vol. 8, 1991, 341 – 344.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] Lagergren.S. "Zur theorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe, *K sven.Vetenskapsak. Handl*".1998, 24, 1-39.

[55] Ho Y.S., Mackay G. "Pseudo-second order model for sorption processes .Proc. Biochem. (34), 1999, 451-465.

[56] 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.

[57] 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.

[58] Andreia De Rossi, Cesar V.T. Riguetto , Aline Dettmer , Luciane M. Colla et Jeferson S. Piccin . " Synthesis, characterization, and application of Saccharomyces cerevisiae/alginate composites beads for adsorption of heavy metals". journal of Environmental Chemical Engineering pages8 , volume 10400 , l'année 2020 .

[59] Man-Ke Zhang , Xiao-Hui Zhang et Guo-Zhi Han. " Magnetic alginate/PVA hydrogel microspheres with selective adsorption performance for aromatic compounds". Separation and Purification Technology volume 278,l'année (2022) , pages119547.

[60] Songlin Fan , Jierong Zhou ,Yanjuan Zhang , Zhenfei Feng , Huayu Hu et Zuqiang Huang. " Preparation of sugarcane bagasse succinate/alginate porous gel beads via a self-assembly strategy: Improving the structural stability and adsorption efficiency for heavy metal ions" . Bioresource Technology volume 306 ,l'année (2020),pages 123128 .

[61] Yun Zhang ,, Daniel Kogelnig , Cornelia Morgenbesser , Anja Stojanovic , Franz Jirsa b,Irene Lichtscheidl-Schultz , Regina Krachler , Yanfeng Li , Bernhard K. Keppler. " Preparation and characterization of immobilized [A336][MTBA] in PVA–alginate gel beads as novel solid-phase extractants for an efficient recovery of Hg (II) from aqueous solutions". Journal of Hazardous Materials volume 196,l'année (2011), pages 201–209.

[62] Xiangpeng,*, Cheng Guo , Junjie Hao , Zhuo Zhao b, Hongming Long , Mingyang Li ." Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives". International Journal of Biological Macromolecules volume 164 l'année (2020), page 4423–443.

[63] Raoudha Soury a, Mahjoub Jabli , Salman Latif , Khalaf M. Alenezi , Mabrouka El Oudi ,Fahad Abdulaziz , Safa Teka , Hani El Moll , Ashanul Haque ." Synthesis and characterization of a new meso-tetrakis(2,4,6-trimethylphenyl) porphyrinato) zinc(II) supported sodium alginate gel beads for improved adsorption of methylene blue dye". International Journal of Biological Macromolecules volume 202, l'année (2022), pages 161–176 .

[64] Susan R Sandeman, Vladimir M. Gun'ko, Olga M.Bakalinska, Carol A. Howell, Yishan Zheng, Mykola T. Kartel,Gary j. Phillips,Sergey V. Mikhailovsky "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.

[65] M. Knoll et E. Ruska, « Das Elektronenmikroskop », Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, vol. 78, 1932, p. 318-339

Annexe

PRODUITS ET APPAREILS

A.1. Produits

- Alginate de sodium (marque PANREAC QUIMICA) de forte viscosité et de pureté 99% .
- Chlorure de calcium hydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%) (Marque FLUKA QUIMICA).
- polyvinyl alcohol $\text{PVA} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (97,5-99,5%) (Marque FLUKA QUIMICA).
- Iron (III) chloride Fe^{3+} (97%) (Marque SIGMA-ALDRICH).
- Methylviolett standard (FLUKA AG).

A.2. Appareils

- Pompe péristaltique (MLW de type Dp22).
- pH mètre (EUTECH PH 510).
- Etuve (MLW model Ws 100) .
- Spectrophotomètre UV/VIS CARY 50 Scan marque VARIAN.
- Spectrographe infrarouge marque (JASCO, série : FT/IR-4100).
- Microscope électronique à balayage (MEB) FEI de type QUANTA 650.
- Pied à coulisse série (15969/15/ET).

- stéréoscope (marque CARL ZEISS JENA 475002)

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERELS

II.1. Préparation des hydrogels à base d'Alg/PVA sous forme de gel sphérique

II. 1.1. Les technique de préparation des hydro gel à base d'Alg/PVA

Le protocole expérimental consiste tout d'abord à préparer :

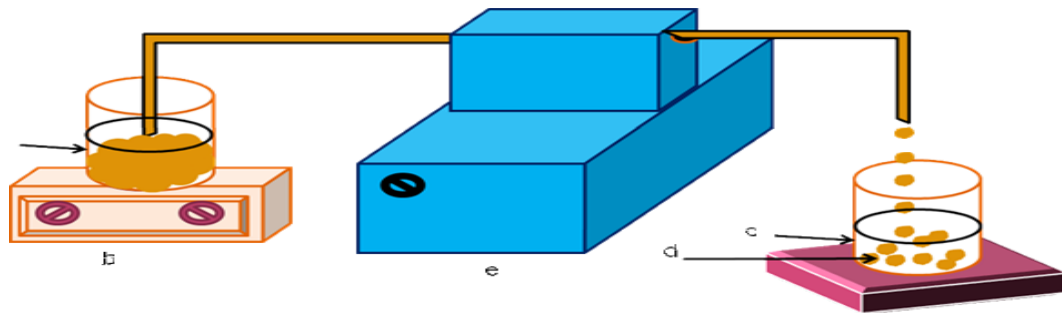
Une solution homogène d'Alg de 2.5% ,on dissolvant 2.5g d'Alg dans 100mL d'eau distillée et la solution a été agitée pendant 1 h .

Par la suite , on a ajouté des pourcentages de PVA (0.5 , 1 , 2 ,3 et 4%) dans le mélange d'Alg et on a chauffé le mélange jusqu'à 80 C° pour obtenir le mélange homogène (Alg/PVA) .La solution a été laissée à l'agitation pendant 30 min pour le refroidissement du mélange précédant .

Les sphère d''hydro gel d'Alg/PVA , sont obtenues par ajout, goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique, d'une solution d'alginate de sodium (2.5%d'alginate et [0.5,1 ,2,3 et 4% de PVA] dans 100ml d'eau distillée) dans un bain contenant une solution de chlorure de calcium à 0,1 M et volume de 400ml sous l'effet d'agitation magnétique faible .

La solution a été laissée pendant 24 h dans le bain de CaCl₂ pour former hydrogel.

Le lavage des hydrogel a été après 24 h pour éliminer les traces de CaCl₂ .



(a) : Mélange de (Alg/ PVA) ; (b) : Agitateur magnétique ; (c) Solution de (CaCl₂) ;

(d) hydrogels à base d'Alginate/PVA ; (e) : Pompe péristaltique .

Figure II.1.: Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des hydrogels à base d'Alginate/PVA.

II.2 . Caractérisation des hydrogel à base d'Alg/PVA

II.2.1. Humidité

Des échantillons d'hydrogels (d'alginate +PVA) humides sont pesés et dans l'étuve à 105 °C jusqu'à l'obtention de masses constantes . A chaque 30 min , on pèse la masse d'hydrogel jusqu'à la masse va être constante pour arrêter le séchage .

La teneur en humidité est calculée par la formule suivante :

$$H\% = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100 \quad (\text{eq II.1})$$

m_0 : représente la masse de gel sphériques en g.

m_t : représente la masse de gel sphériques en g à l'instant (t).

II.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

L'alginate et le poly vinyle alcool (PVA) et l'hydrogel à base de (2.5% Alg/ 2% PVA) ont été analysées par la spectroscopie IRTF afin de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau adsorbant de base.

Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque (JASKO, série :FTIR-8900 : schéma II.2). Les échantillons ont été séchés à 105 °C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr/matériaux de 1.5 % en poids).

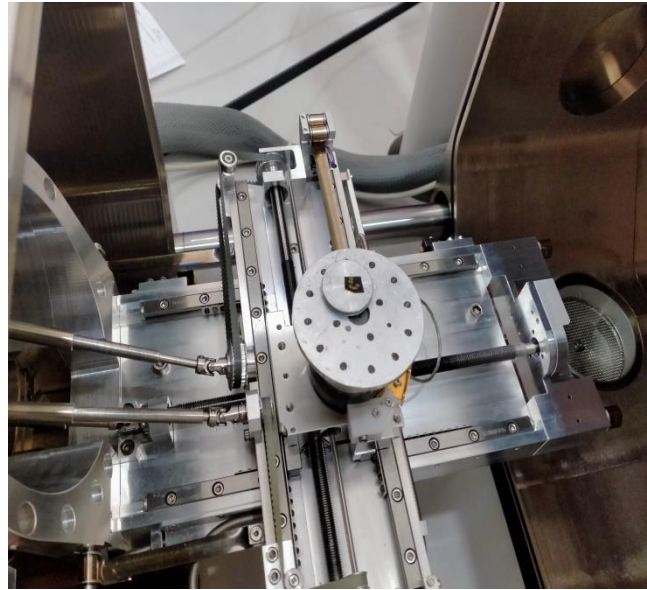


Figure II.2.2: Appareil d'IRTF.

II.2.3. Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage permet de déterminer la morphologie et la nature élémentaire des espèces présentes dans un échantillon et d'estimer la quantité de ces éléments dans l'échantillon à un endroit précis ou réaliser une cartographie sur toute la surface. Cette analyse permet d'identifier la morphologie de la surface des adsorbants et la forme des particules constituantes. Nos échantillons (Alg/PVA et hydrogel 2.5% d'Alg /2% de PVA)ont été analysées par le MEB à l'aide d'un appareil (FEI de type QUANTA 650) sur les hydrogels séchés pendant 48 h . Les échantillons ont été déposés sur une pastille contenant de la laque d'argent et métallisés au carbone . Les spécimens sont observés à 20 kilovolts de voltage d'accélération .

. La figure II.3 ci-dessous représente un exemple d'un appareil MEB . [65]



figureII.3.3 :l'appareil de MEB utilisé pour les observation microscopique des échantillon [65].

II.2.4. Mesure de diamètre

Un pied à coulisse, ou calibre à coulisse, est un instrument de mesure de longueur composé essentiellement de deux parties coulissantes l'une par rapport à l'autre, la partie mobile comportant le système de mesure appelé vernier. Le principe consiste à mesurer le diamètre des 20 ènes des hydrogels (Alg +PVA) et on prend le diamètre moyen à l'aide de pied à coulisse de série (15969/15/ET) (figure II.4) .



Figure II.4: Pied à coulisse .

II.2.5. Le stéréoscope

Le stéréoscope est un dispositif optique à oculaires ,à prismes ou à miroirs destiné à l'examen des couples de vues stéréoscopique à faible grossissement (max 100x) .Il permet d'observer d'une façon plus claire les objets sombres ou clairs placés sur un fond et éclairés à l'aide d'une lampe . Le principe consiste à placer l'hydrogel sur le stéréoscope(marque CARL ZEISS JENA 475002) et voir une image claire d'hydrogel à l'aide des grossissement (figure II.5).

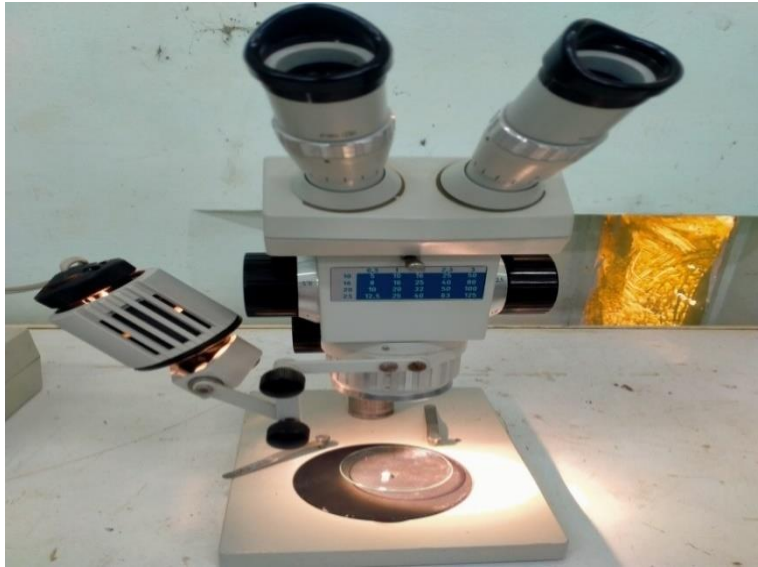


Figure II.5: Stéréoscope optique .

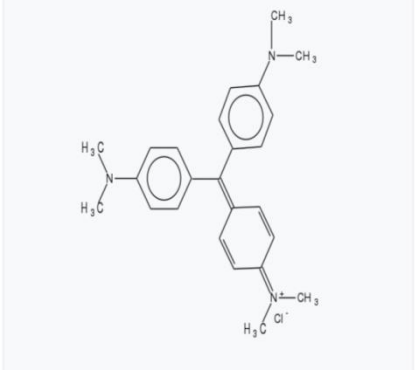
II.3. Application à l'étude cinétique d'élimination du cristal violet sur hydrogel à base Alg/PVA en mode discontinu

II.3.1. Choix du polluant

Pour évaluer l'efficacité des supports adsorbants, (sous formes de gel sphérique) à base de mélange (Alg /PVA) dans le traitement des eaux colorées, le colorant basique (Cristal Violet) a été choisis comme molécule modèle. Les études ont été réalisées en mode discontinu.

Les principales caractéristiques du Cristal Violet ainsi que sa formule semi développées sont regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Tableau montrant les principales caractéristiques du Cristal Violet

Code	Structure moléculaire	La formule	Solubilité (g /L)	λ (nm)	M g.mol ⁻¹
Cristal violet		C25H30ClN3	4	587	407.979

II.4.2 Méthode de dosage et préparation des solutions

Toutes les solutions de cristal violet sont préparées à des concentrations inférieures à sa solubilité obtenue. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration (1 mg/ L) à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations allant de (0.1 -1 mg/l) au même pH =6.3 .

Le colorant est dosé par spectrophotomètre UV visible à l'aide d'un appareil type(Variant-Cary 50) à la longueur d'onde appropriée . En effet, le traçage du spectre d'absorption entre (400 et 800 nm) permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption du Cristal Violet (587nm) (Figure II.6).

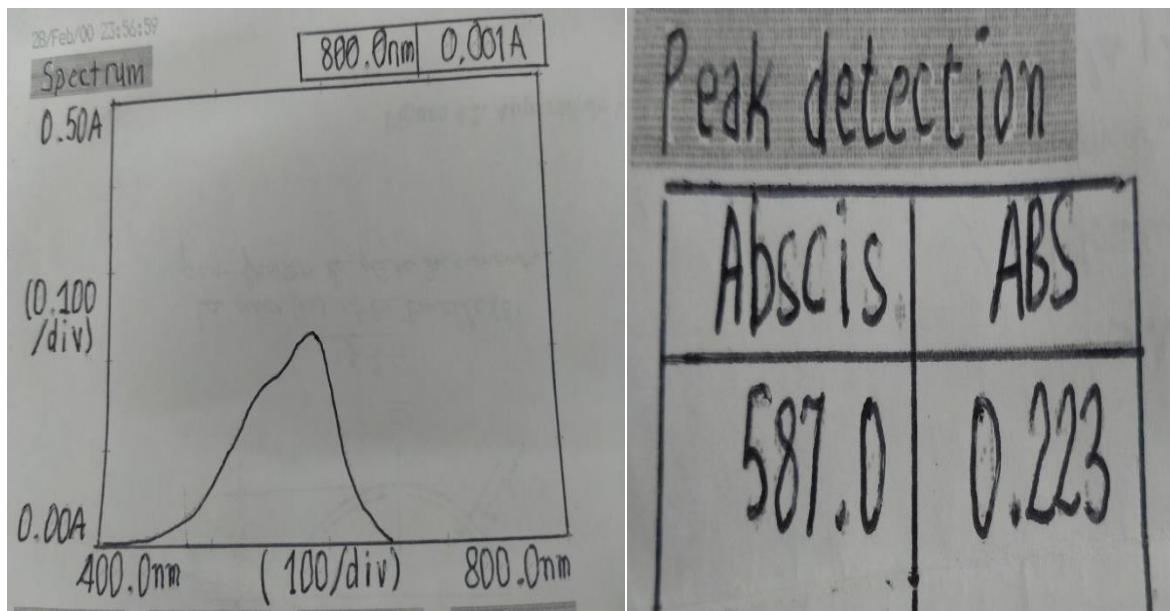


Figure II.6 : Spectre d'absorption dans le visible du Cristal Violet .

Nous avons établi ainsi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution (mg/L) du Cristal Violet (figure II.7)

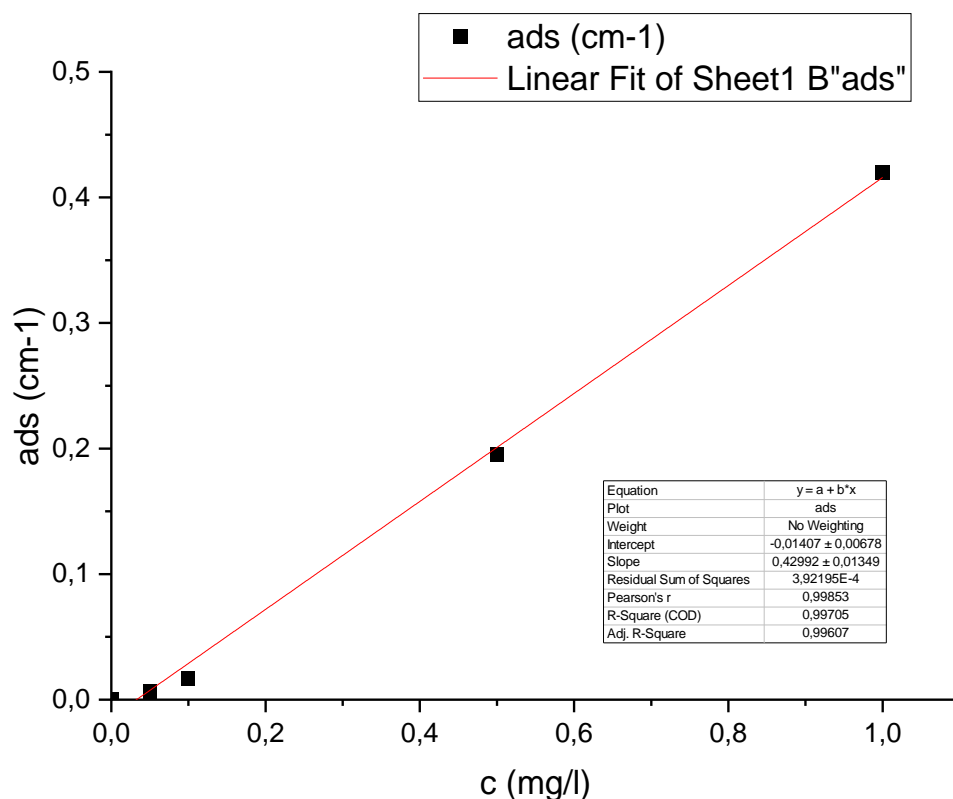


Figure II.7 : Courbe d'étalonnage du colorant à $\lambda_{\text{max}} = 587\text{nm}$

II.4.3. Protocole expérimental de l'étude cinétique

Les tests de la première cinétique d'élimination du cristal violet sur différents hydrogels (Alginate/PVA) au pH du milieu ($\text{pH} = 6.3$) et à température ambiante sont réalisés dans un erlenmeyer de capacité de 1L. Dans un erlenmeyer de capacité de 1L, contenant une solution de colorant de concentration initiale (C_0) et de volume (V), on a ajouté une masse (m) d'hydrogel sous forme de sphère. l'ensemble est soumis à l'agitation dans une plaque d'agitation magnétique à une vitesse de 350 tours/minute.

Dans les tests de la deuxième cinétique d'élimination de 02 polluants (le colorant et les ions ferrique Fe^{3+}) sur différents hydrogels (Alginate/PVA). Le principe consiste à avoir 03 suspensions composé de :

- ✓ 03 g d'hydrogels à base (Alg/PVA)
- ✓ 500 ml de colorant de concentration $C_0 = 1 \text{ mg/L}$.
- ✓ 500 ml des ions ferriques Fe^{3+} de concentration $C_0 = [0.1 - 1 \text{ mg/L}]$.

dans l'expérimental le même dosage de cristal violet seul et les ions ferriques Fe^{3+} s'adsorbent avec le même support (Alg/ PVA) .

Par la suite, on a effectué des prélèvements des échantillons à différentes intervalles de temps. Le filtrat est analysée par UV-Visible à $\lambda_{\text{max}} = 587 \text{ nm}$ pour déterminer la concentration résiduelle de colorant et Fer à chaque instant t.

Le tableau (II.2) suivant regroupe les différentes conditions opératoires initial de l'étude cinétique de l'élimination de cristal violet .

Tableau II.2 . : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption

C_0 (mg/L)	1
T (°C)	27.7
pH	6.3
V (L)	1
M_0 (g)	3
λ_{max} (nm)	587
Vitesse d'agitation (tr/mn)	350
Volume de Fer (L)	500
C_0 Fer (mg/L)	1

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes de cinétique

$$Q_t = f(t) \quad ; \quad R(\%) = f(t).$$

Q_t : représente la quantité éliminé (mg) à instant (t) du Cristal Violet par g de sphère de gel humide .

R% : le rendement en pourcentage d'élimination de colorant à l'équilibre .

II.5 L'étude 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 :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{\frac{m}{v}} \dots\dots\dots \text{équ (II.1)}$$

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 :

$$R\% = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \dots\dots\dots \text{équ (II.2)}$$

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

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

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

Tableau II.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des effet de l'adsorption

Paramètres	CV
C ₀ (mg/l)	1
T(°C)	27.7
V (mL)	1000
Vitesse d'agitation	350(tr/mn)
Temps d'agitation	3 heures
Volume de Fer (L)	500
C ₀ Fer (mg/L)	1
V (ml) de la mise d'essai .	06
Nombre de mise d'essai .	15