

**REPUBLIQUE 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**  
Par

**MOUSSAOUI SOFIANE**

**THEME**

**Préparation des billes gélifiées à base d'argile pontée en fer, d'alginate  
et de polyvinyle alcool  
Application à l'adsorption discontinu de vert malachite**

**Encadré par :  
Dr. F. ZERMANE**

**Octobre 2014**

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à mes parents*

*A mes frères*

*A ma sœur*

*A toute ma famille*

*A tous mes amis pour leurs aide et compréhension et surtout*

*Pour leur soutien moral.*

***M. Sofiane***

## **REMERCIEMENTS**

*En préambule à ce mémoire, je remercie ALLAH qui m'aide et me donne la patience, la santé et le courage durant ces longues années d'études.*

*Je remercie ma promotrice Madame **Zermane Faiza**, Maitre de conférences « A » au Département de Génie des Procédés, qui a su me guider et m'encourager dans toutes mes démarches en me donnant les moyens nécessaires à la réalisation de ce projet.*

*Je remercie Monsieur **Cheknane Benamar**, Maitre de conférences « A » au même Département, qui a su me guider et m'encourager dans toutes mes démarches.*

*Je remercie M<sup>elle</sup> **Chabane Leila**, doctorante au même Département, qui m'a aidé pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à remercier le président et les membres de jury, pour l'honneur qu'il me fait d'accepter la tâche d'examiner mon travail pour la soutenance de mon mémoire.*

*Je ne saurai oublier toutes les autres personnes qui, plus ou moins directement, ont contribué aussi bien à la réussite de ce travail.*

*Merci à tous et à toutes.*

## ملخص

الهدف الرئيسي من هذا البحث يتمثل في تحضير جيل جديد من الممتزات على شكل كريات هلامية ذات مسام تتكون من طين عضوية معمدة بالحديد، ألجينات الصوديوم، بولي فينيل الكحول وكربونات الكالسيوم. و هذا لاستعمالها في عملية تطهير المياه الملوثة بالصبغيات. تم تمييز الكريات بواسطة معايير مختلفة مثل : طيف ما تحت الحمراء، شحنة سطح الممتز، وتم قياس الاشعة السينية قياسات معدل الرطوبة، الكثافة و معدل الانتفاخ، تم اختبار عدة تشكيلات مع تغيير كمية المونتموريلونيت مع سطح الحديد، ألجينات الصوديوم، بولي فينيل الكحول وكربونات الكالسيوم. ثم دراسة تأثير درجة الحموضة على قدرات امتصاص الملون على مختلف الممتزات. بالإضافة الى ذلك تم دراسة حركية الامتصاص واوزون تارم الامتزاز. بينت الدراسة بتجارب الامتزاز الأحادي ذات التركيز الابتدائي المرتفع (100 مغ/ل). أظهرت النتائج أن كميات الامتزاز تزداد و بان مدة التماس من 4 إلى 6 ساعات هي كافية لتحقيق التوازن. كما بينت التجارب بان امتصاص الملون في وسط قاعدي افضل من وسط حمضي.

**الكلمات المفتاحية:** طين معمدة، إمتزاز التنافسي، أخضر مالاكيت

## Résumé

L'objectif principal de ce présent travail consiste, à formuler et à caractériser une nouvelle génération de supports adsorbants sous forme de billes gélifiées poreuses à base de montmorillonites pontées, d'alginate,  $\text{CaCO}_3$  et PVA (CIME-Fe/ $\text{CaCO}_3$ /PVA). Celles-ci ont été utilisées dans l'adsorption, en systèmes discontinus, pour adsorber deux polluants organiques tels que : (vert malachite). A partir de plusieurs mélanges (argile pontée/alginate de sodium/ $\text{CaCO}_3$ /PVA), les différentes billes obtenues ont été caractérisées par la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FTIR), et diffraction des rayons X propriétés acido-basiques de surface, les mesures de la densité et la teneur en eau et la porosité. L'application de cette nouvelle génération des billes à l'adsorption en systèmes monocomposés simples et pour des concentrations initiales élevées ( $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ), les études cinétiques d'adsorption montrent de fortes éliminations des colorants VM avec des temps de pseudo-équilibre de l'ordre de 4 à 6 heures. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du colorant est favorable au milieu basique par rapport qu'au milieu acide.

**Mots clés :** argile pontée, adsorption compétitive, vert malachite.

### **Abstract**

The principal objective of this present work consists, to formulate and characterize a new generation of adsorbent supports in the form of porous balls gelled containing decked montmorillonites, of alginate, CaCO<sub>3</sub> and PVA (CIME-Fe/CaCO<sub>3</sub> / PVA). Those were used in adsorption, in discontinuous systems, to adsorb two organic pollutants such as: (green malachite). From several mixtures (clay pontée/alginate of sodium/CaCO<sub>3</sub> / PVA), the various balls obtained were characterized by the spectroscopy will infra-red with transform of fourrier (FTIR), and diffraction of x-rays acido-basic properties of surface, measurements of density and the water content and porosity. The application of this new generation of the balls to adsorption in simple monocomposés systems and for high initial concentrations ( $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ), the kinetic studies of adsorption show strong eliminations of dyes VM with times of pseudo-balance of about 4 to 6 hours. The result obtained shows that the adsorption of colouring favorable to the basic medium by report/ratio that in the acid medium.

**Key words:** decked clay, competitive adsorption, green malachite

## Sommaire

Liste des figures

Liste de tableaux

Liste des symboles

Résumé

Introduction 1

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Les alginates	3
I.1.1. Généralités	3
I.1.2. Structure générale	3
I.1.3. Mécanisme de gélification	4
I.1.4. Techniques de gélification	5
I.1.4. 1. Gélification externe ou par diffusion	5
I.1.4. 2. Gélification interne	6
I.1.4.3. Gélification par refroidissement	6
I.1.5. Les propriétés des gels d'alginates	6
I.1.5.1. Solubilité	6
I.1.5.2. Viscosité	7
I.1.5. 3. Stabilité des alginates	8
I.1.5. 3.1. Influence de la température	8
I.1.5. 3. 2. Influence du pH	8
I.2. Polyvinyle alcool (PVA)	9
I.2.1. Caractéristiques chimiques	9
I.3. Application de l'hydrogel d'alginat, PVA et mélange alginat/PVA aux traitements des eaux.	10
I.4. Les propriétés mécaniques de billes gélifiées	11
I.4.1. Test de compression	11
I.4.2. Caractérisation du matériau	12
I.5. Les argiles	14

I.5.1.Définition des argiles	14
I.5.1. Structure des argiles	14
I.5.1.2.Structure de la montmorillonite	15
I.5.1.2.2. Structure de la kaolinite	16
I.5.2. Argiles modifiées	17
I.5.2.1. Intercalation et pontage	17
I.5.2.2. Activation	18
I.3.3. Utilisation des argiles pontées en adsorption	18

## **Chapitre II : Techniques expérimentales et matériaux**

II.1.Préparation des billes gélifiées d'alginate de sodium (A.S)	21
II.2. Préparation des billes gélifiées à based'argile pontée en fer, d'alginate et de polyvinyle alcool/CaCO <sub>3</sub>	
II.2.1. Protocole expérimental	22
II.3. Méthodes et techniques de caractérisation	24
II.3.1. Mesure de la Densité	24
II.3.2. Mesurede laporosité	24
II.3.3. Teneur en eaux	25
II.3.4.Caractérisation des billes par spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier.	25
II.3.5. Caractérisation par diffraction des rayons X	25
II.3.6. Propriétés acido-basiques de surface (pH <sub>pzc</sub> )	26
II.4. Application à l'adsorption	27
II.4.1. Choix du polluant organique	27
II.4.2. Méthodes de dosage	27
II.4.3. Cinétique d'adsorption	29
II.5. L'effet de pH	29
II.5. Effet de la concentration	30
II.6. Établissement des isothermes d'adsorption	31

## Chapitre III : Résultat et discussions

III.1 Résultats de la préparation des billes gélifiées d'alginate de sodium (A.S)	32
III.2. Résultats de la caractérisation des billes mont.m -Fe et /PVA	33
III.3. Propriétés acido-basiques de surface ( $pH_{PZC}$ )	34
III.3. Étude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier	36
III.4. Spectre DRX	37
III.4. Adsorption en systèmes monocomposés simples	37
III.4.1. Cinétique d'adsorption	37
III.4.2. Isotherme d'adsorption	39
III.4.2. L'effet de PH	41
III.4.3. Effet des concentrations sur l'adsorption du VM par les billes gélifiées poreuses	42
Conclusion	45
Références	
Annexe	

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b> : les différents essais de préparation des billes gélifiées.	<b>22</b>
<b>Tableau II.2</b> : Caractéristiques des colorants utilisés.	<b>27</b>
<b>Tableau II.3</b> : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption.	<b>29</b>
<b>Tableau II.4</b> : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption	<b>30</b>
<b>Tableau II.7</b> : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des effet de la concentration.	<b>30</b>
<b>Tableau II.6</b> : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'effet de l'adsorption	<b>31</b>
<b>Tableau III.1</b> : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées.	<b>33</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> .Caractéristiques structurales des alginates selon	<b>04</b>
<b>Figure 1.2.</b> Représentation schématique de la formation d'egg-box. a) site de liaison des ions $\text{Ca}^{2+}$ dans les monomères guluroniques(G).	<b>05</b>
<b>Figure 1.3</b> . Structure chimique du PVA.	<b>09</b>
<b>Figure 1.4</b> . Principe d'écrasement(avec F, la force exercée sur la bille et D la distance entre les deux plateaux)	<b>12</b>
<b>Figure 1.5.</b> Déformation appliquée à la bille.	<b>12</b>
<b>Figure1.6</b> .Types de comportement mécanique caractérisant le matériau.	<b>13</b>
<b>Figure 1.7</b> . Structure de la montmorillonite	<b>15</b>
<b>Figure 1.8.</b> Structure de la kaolinite	<b>16</b>
<b>Figure 1.9.</b> Méthode de préparation des argiles pontées	<b>18</b>
<b>Figure II.1</b> : Étapes de préparation des billes gélifiées $E_0$ .	<b>21</b>
<b>Figure II.2.</b> Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées	<b>23</b>
<b>Figure II.3.</b> Spectre d'absorption dans le visible du Vert Malachite (VM) $C = 100$ mg/l et $\text{pH} = 4$ .	<b>28</b>
<b>Figure III .1</b> : Image des billes gélifiées d'alginate de sodium ( $d=2\text{mm}$ ).	<b>32</b>
<b>Figure III.2</b> : Photo numérique des billes gélifiées humides( $d=3\text{mm}$ ).	<b>32</b>
<b>Figure III.3</b> : point de charge nulle (PZC) des billes gélifiées (E5,E6,E7).	<b>35</b>
<b>Figure III.4.:</b> Spectres IRTF des différentes billes gélifiées étudiées(E7 ;E6 ;E5)	<b>36</b>
<b>Figure III.5.:</b> diffraction des rayons Xdes différentes billes gélifiées étudiées ( E7 ;E6 ;E5).	<b>37</b>
<b>Figure III.6.</b> Cinétique d'adsorption du vert malachite sur différentes billes gélifiées.	<b>39</b>
<b>Figure III.7.</b> Isotherme d'adsorption $\text{pH} = 4$	<b>39</b>
<b>Figure III.8.</b> Isotherme d'adsorption $\text{pH} = 6$	<b>40</b>
<b>Figure III.9.</b> Isotherme d'adsorption $\text{pH} = 8$ .	<b>40</b>
<b>Figure III.10.</b> Isotherme d'adsorption $\text{pH} = 8$	<b>41</b>
<b>Figure III.11.</b> Effet de concentration $C_0=10$ (mg/l).	<b>42</b>
<b>Figure III.12.</b> Effet de concentration $C_0=25$ (mg/g).	<b>43</b>
<b>Figure III.13.</b> Effet de concentration $C_0=50$ (mg/l).	<b>43</b>



## LISTE DES SYMBOLES

<b>Montm-Fe</b>	: Montmorillonite ferrique
<b>AS</b>	: Alginate de sodium
<b>PVA</b>	: Poly vinyle alcool
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	: Carbonate de calcium
<b>IRTF</b>	: Infrarouge à transformer de fourrier
<b>VM</b>	: Vert Malachite
<b>UV –VIS</b>	: Ultra Violet-visible
<b><math>\rho</math></b>	: Densité
<b>w</b>	: Teneur en eaux
<b>S%</b>	: Taux de gonflement
<b>Q</b>	: Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

**DRX** :diffraction des rayons X

## Introduction

L'eau est devenue l'une des préoccupations majeures des options publiques et les scientifiques, car elle intervient dans tous les domaines. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détermination de l'environnement et de la santé publique.

Les agents polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les détergents et les colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile ou de natures métallique, tels que le cadmium, le plomb, et le mercure, présents à l'état de traces, qui ne peuvent entraîner que des effets néfastes.

Plusieurs procédés de traitement ont été utilisés pour éliminer ces polluants comme : les échanges ioniques, la floculation/coagulation, électrocoagulation et les techniques membranaires. Dans notre travail nous avons opté pour l'adsorption comme moyen de traitement par les argiles pontées aux fers en capsulées comme un adsorbant. Afin d'éviter le problème de perte au cours d'un traitement en discontinu nous avons pensé à la mise en forme de ces argiles pontées par encapsulation (billes gélifiées).

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

❖ Le premier chapitre fera une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur le sujet (principales propriétés des matériaux précurseurs: argiles pontées, alginate, PVA ainsi que les différents travaux publiés liés à l'encapsulation et leurs applications dans le domaine de la décoloration des eaux).

❖ Le second chapitre présentera une partie expérimentale qui s'articulera sur :

➤ Préparation des billes gélifiées d'alginate de sodium (A.S)  
➤ Préparation des billes gélifiées à base d'argile pontée en fer, d'alginate et de polyvinyle alcool/ $\text{CaCO}_3$

➤ Les protocoles de caractérisation physicochimique de la composite blendée à base de montmorillonite pontée, d'alginate, PVA et  $\text{CaCO}_3$ .

➤ Procédure expérimentale utilisée dans les tests de la cinétique d'adsorption.

➤ Procédure expérimentale utilisée dans les tests de l'isotherme d'adsorption.

❖ La troisième grande partie (Chapitre 3) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à :

- - La caractérisation des billes gélifier préparées.
- - L'application dans les tests de la cinétique d'adsorption en système discontinu vis-à-vis d'un adsorbat modèle la verte malachite.

En fin une conclusion de l'étude est exposée.

# CHAPITRE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. Les alginates

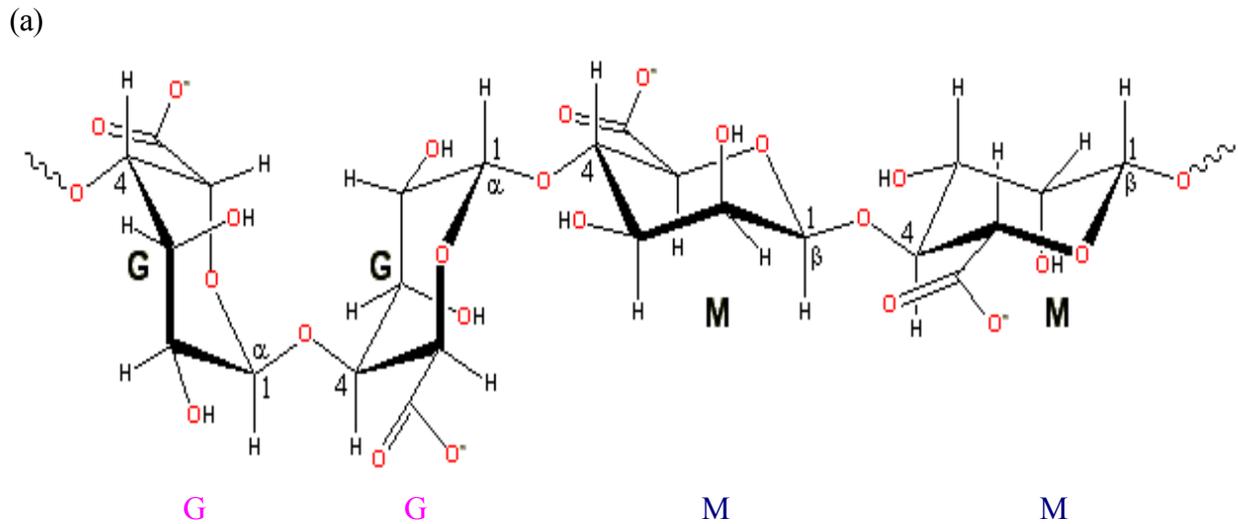
#### I.1.1. Généralités

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algues brunes ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du XIX<sup>ième</sup> 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 [1] car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant, gélifiant, formation de biofilms.

#### I.1.2. Structure générale

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide  $\beta$ -D-mannuronique et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique [2]. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type  $\beta$ -(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 [3]. Il est produit dans toutes les algues brunes [4] rencontrées principalement dans Laminaria, Macrocystis, Fucus, ainsi que Ascophyllum, Ecklonia, Nereocystis, Durvillia, Chnoospora, et Turbinaria.



**Figure I.1** : Caractéristiques structurales des alginate selon :

(a)- chaîne de conformation

(b)- distribution des blocs

### I.1.3. Mécanisme de gélification

Les propriétés de gélification des alginate sont basées sur leur affinité pour certains ions et leur capacité à se lier à ces ions de façon sélective et coopérative.

La gélification des alginate, induite par des ions divalents, résulte de la capacité de ces composés à former des liaisons ioniques accompagnées de changements conformationnels.

Quand des ions divalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$  sont introduits dans une solution d'alginate de sodium, un réseau expansé se forme. Cet agencement original est appelé structure en boîte à oeufs ou "egg-box" (Figure.1.2) dans laquelle les œufs représentent les ions.

Le mécanisme mis en jeu est le suivant: les ions divalents tels que le calcium établissent des ponts entre des fonctions carboxyliques portées par les chaînes voisines.

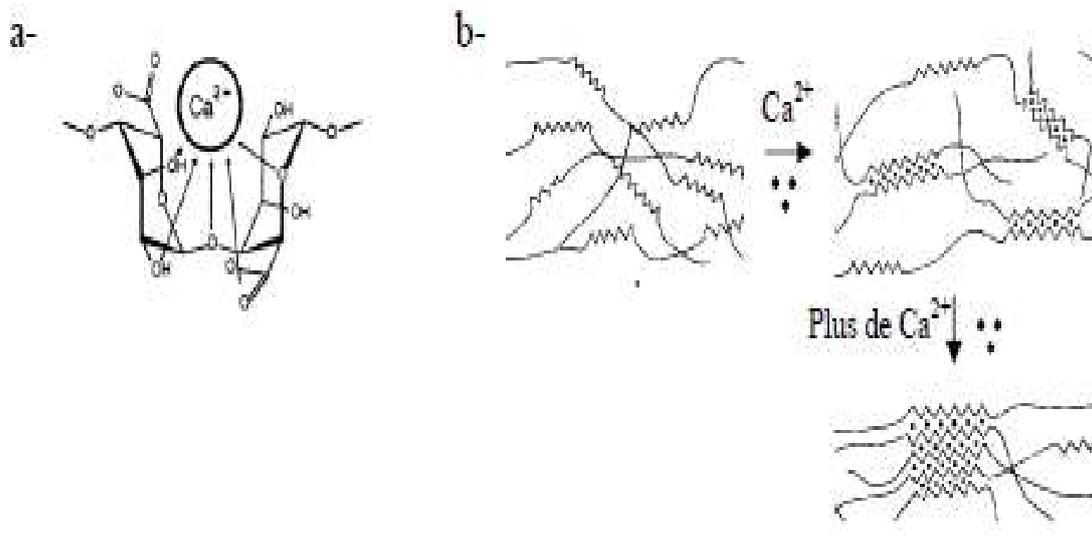
Pour des raisons de stéréochimie, ce mécanisme ne concerne que les blocs polyguluroniques. La conformation ruban plat de l'acide polymannuronique ne permet pas de complexer le calcium et les ions calcium se lient donc préférentiellement aux blocs G. Il a été démontré que ce phénomène est facilité si le bloc guluronate excède 20 résidus.

Pour ce qui est des blocs mannuronates, aucune coopérativité ou changement conformationnel n'ont

été mis en évidence quelle que soit la longueur de la chaîne.

La rigidité des gels d'alginate est donc fonction du rapport de l'acide mannuronique à l'acideguluronique des produits commerciaux. De telles substitutions de  $\text{Na}^+$  par  $\text{Ca}^{2+}$  conduisent à des gels fragiles. Les caractéristiques physico-chimiques de ceux-ci dépendent alors du type d'alginate et du mode d'introduction des ions divalents. Outre le calcium, d'autres ions divalents peuvent être utilisés. L'affinité des alginates pour les métaux terrestres alcalins étant la suivante:  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ .

Ainsi, le baryum et le strontium remplissent mieux l'alvéole que le calcium.



**Figure 1.2** : Représentation schématique de la formation d'egg-box. a) site de liaison des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans les monomères guluroniques(G). b) formation des « egg-boxes » au niveau des monomères guluroniques(G) en présence des ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

#### I.1.4. Techniques de gélification

On distingue en fait trois techniques de gélification.

##### I.1.4. 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 immobilisante, 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 [5].

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.

#### **1.1.4. 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 [6].

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.

#### **1.1.4.3. 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 synérèse que les gels mis en œuvre à froid [8].

### **1.1.5. Les propriétés des gels d'alginates**

#### **1.1.5.1. Solubilité**

Les alginates 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 [7].

Trois paramètres essentiels déterminent et limitent la solubilité des alginates 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, alors qu'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 [9].

- 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 alginates 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 alginates de sodium, potassium, ammonium sont solubles à froid [7].

### **I.1.5.2. Viscosité**

On s'intéressera ici plus particulièrement à la viscosité des alginates en solution.

Les alginates commercialisés peuvent être dissous dans de l'eau chaude ou froide pour obtenir des solutions dont la viscosité s'étend de quelques centipoises à plusieurs centaines de centipoises [12].

La viscosité va dépendre de la concentration du polymère et de sa masse moléculaire: plus celles-ci augmentent, plus la viscosité croît.

La forme et la rigidité de la macromolécule déterminent également le comportement rhéologique de la solution obtenue [9].

### **I.1.5. 3. Stabilité des alginates**

Une poudre sèche d'alginate de sodium a une durée de conservation de plusieurs mois si elle est stockée au sec, au frais et à l'abri de la lumière.

Par contre, un acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires du fait de l'existence de dégradations catalytiques intramoléculaires.

Ainsi, la viscosité d'une solution d'un même alginate peut être très diminuée dans une courte période du fait de l'existence de phénomènes de dégradation.

De plus, les alginates étant des substances naturelles, beaucoup de microorganismes sont capables de les digérer.

Pour ce qui est du pH, la dégradation est minimale autour de la neutralité. Néanmoins, même autour de la neutralité, la dégradation peut être observée: la plupart des algues brunes contiennent des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginate. Ceux-ci représentent une contamination dans la plupart des alginates commerciaux. La dégradation des alginates en solutions peut être diminuée en réduisant la quantité de phénols présents: ceci est possible en les rendant insolubles avant extraction par ajout de formaldéhyde.

#### **I.1.5. 3.1. Influence de la température**

Les gels d'alginates sont thermo irréversibles [7].

La viscosité des solutions d'alginate diminue quand la température augmente, mais si la haute température n'est pas maintenue longtemps, ce phénomène sera réversible.

On observera une dépolymérisation partielle si les solutions sont exposées à une température excessive ou une température plus modérée pendant une longue période.

Les alginates dépolymérisés ont alors un comportement rhéologique presque Newtonien (tension de cisaillement proportionnelle à la vitesse de cisaillement; viscosité constante quel que soit le cisaillement).

#### **I.1.5. 3. 2. Influence du pH**

Dans le cas de l'acide alginique, la viscosité est indépendante du pH si celui-ci est de 5 à 10, mais en dessous de 4.5, la viscosité augmente jusqu'à ce que le pH atteigne 3, moment où l'acide alginique insoluble va précipiter.

A pH très basique, l'alginate de sodium forme un gel. L'alginate de propylène glycol est

soluble et stable entre pH 2 et 3 mais pas au-dessus de pH 6.5.

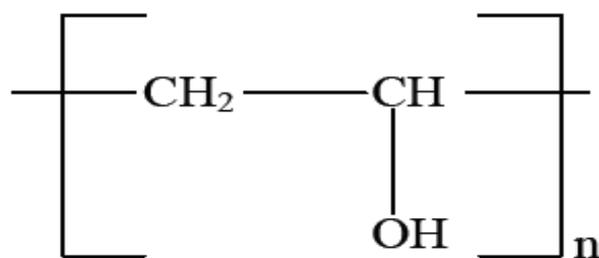
## I.2. Polyvinyle alcool (PVA)

### I.2.1. Caractéristiques chimiques

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 présent 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 fabrication 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.3.



**Figure 1.3 :** 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.

**\*Propriétés Chimiques :**

Formule brute : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (isomères)

Masse molaire: 44,0526 g.mol<sup>-1</sup>

(C 54,53% - H 9,15% - O 36,32%)

Solubilité dans l'eau : bonne

**\*Propriétés physiques :**

T° (transition vitreuse) :85°C

T° (fusion) : décomposition >200°C

Masse volumique : (1,19 - 1,31) g.cm<sup>-3</sup>

**I.3.Application de l'hydrogel d'alginate, PVA et mélange alginate/PVA aux traitements des eaux.**

Des alginates ont été largement utilisés en médecine pour encapsuler des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou humaines). Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des alginates, pour une application dans le domaine de la dépollution des eaux.

C'est ainsi que, AysunErgene et al. [10] ont encapsulé deux biomasses (*Scenedesmusquadricauda*) ; l'une activée et l'autre inactive dans les alginates, qu'ils ont utilisé dans l'élimination de deux colorants (Brilliant Blue R (CI 61200, Reactive Blue 19, RBBR) en solution aqueuse. L'effet des paramètres (Le pH et la température) sur la capacité d'adsorption des colorants ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré qu'aux conditions (pH = 2, T = 30 °C et une concentration de 150 mg/L), les capacités d'adsorption de la biomasse activée et inactive encapsulées sont respectivement de l'ordre de 46 et 48 mg/L alors que les données de cinétiques expérimentales suivent le modèle de deuxième ordre.

En 2008, Charlene Choro [11] ont étudié la dégradation du 2-Aminobenzothiazole par la biomasse (*Rhodococcusrhodochrous*) encapsulée par l'alginate et par la biomasse en poudre. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du colorant sur les billes de composition (8%) est beaucoup plus importante par la biomasse encapsulée en comparaison avec la biomasse en poudre.

Pour leur part, GurusamyAnnadurai et al. [12] ont effectué des tests d'adsorption du colorant (Rhodamine GG) sur un adsorbant à base de charbon actif encapsulé dans l'alginate. Plusieurs paramètres (notamment la concentration du colorant, le pH et la température) ont été examinés afin d'évaluer l'efficacité de ces sphères gélifiées qui se sont avérées efficaces.

Dans un autre travail, Y. Jodra et F. Mijaangos [13] se sont intéressés à la préparation d'un

adsorbant à base de charbon actif et d'alginate de sodium, qu'ils ont utilisé dans l'adsorption du phénol. Par la suite, ils ont conclu que la cinétique d'adsorption du phénol sur le gel mixte est contrôlée par la diffusion du phénol dans la sphère gélifiée. Dans ce cas, le processus peut être décrit par le coefficient de diffusion effectif de phénol dans la phase gel.

Vincent Rocher et al. [14] ont préparé des billes d'alginate encapsulant des nanoparticules magnétiques et du charbon actif qu'ils ont utilisé dans l'adsorption de deux colorants (bleu de méthylène et méthyle orange). Différentes formulations ont été testées en modifiant les quantités de matériaux précurseurs ainsi que le mode de réticulation de l'alginate. Les résultats ont montré que les billes préparées se sont avérées efficaces pour l'adsorption de colorants notamment le bleu méthylène.

En 2010, Mouloud Lezehari et al. [15] ont préparé des billes d'alginate à base d'argile pontée à l'aluminium qu'ils ont utilisé dans l'adsorption d'un colorant (safranine). Les effets des paramètres pH, rapport massique (argile pontée/alginate) et concentration initiale sur la capacité d'adsorption des colorants ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré qu'aux conditions (pH = 6,7 ; rapport massique de 1,71 et concentration initiale de 100 mg/L), la capacité d'adsorption des billes préparées est de l'ordre de 260 mg/g.

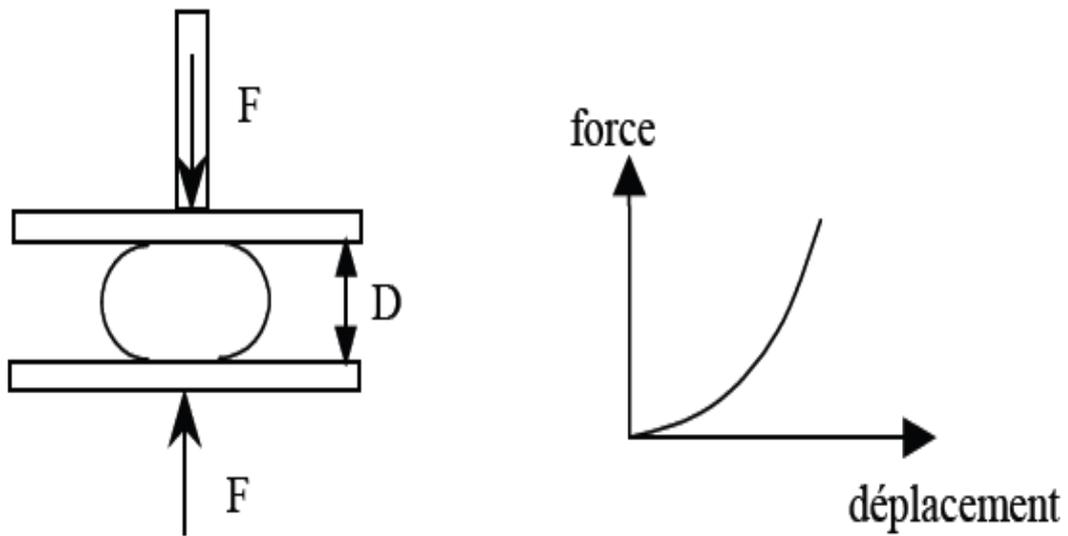
#### **I.4. Les propriétés mécaniques de billes gélifiées**

##### **I.4.1. Test de compression**

Une autre approche est de mesurer la déformation des billes sous un chargement uniaxial (Figure 1.4). Il est possible de réaliser l'expérimentation sur plusieurs billes. Donc d'avoir accès aux propriétés mécaniques de celle-ci [39; 40 ; 41]. La force nécessaire à la rupture d'une capsule a été estimée grâce à cette méthode. Deux aspects pratiques requièrent une attention particulière. D'une part la vitesse à laquelle le chargement uniaxial est réalisé et d'autre part le moyen de détecter la rupture à un chargement donné. La force de rupture, pour une capsule, dépend de l'épaisseur de la membrane aussi bien que des propriétés du noyau de celle ci (en termes de viscosité).

Aucune information n'est disponible, à ce jour, quant à la contribution relative de chacune des deux composantes à la robustesse globale de la bille.

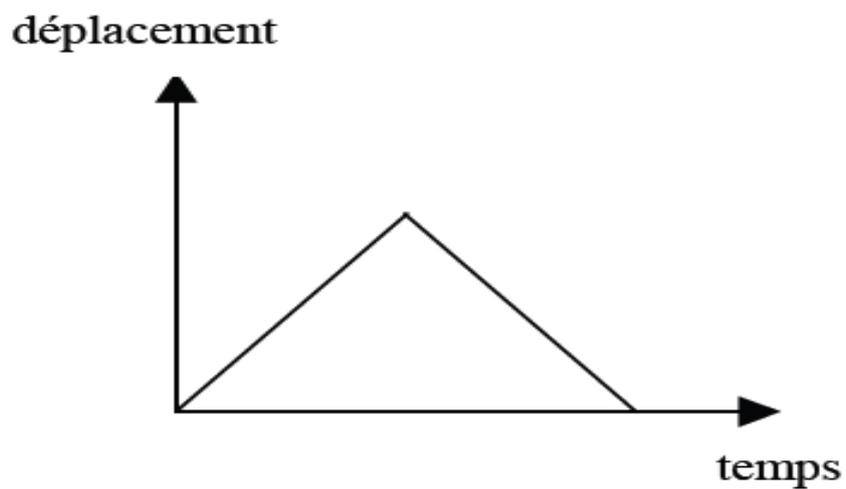
L'évolution de la force  $F$  s'exerçant sur la bille est suivie en fonction de la distance  $D$  comprise entre les plaques. La bille est placée entre deux plaques planes parallèles.



**Figure 1.4 :** Principe d'écrasement  
 (avec  $F$ , la force exercée sur la bille et  $D$  la distance entre les deux plateaux)

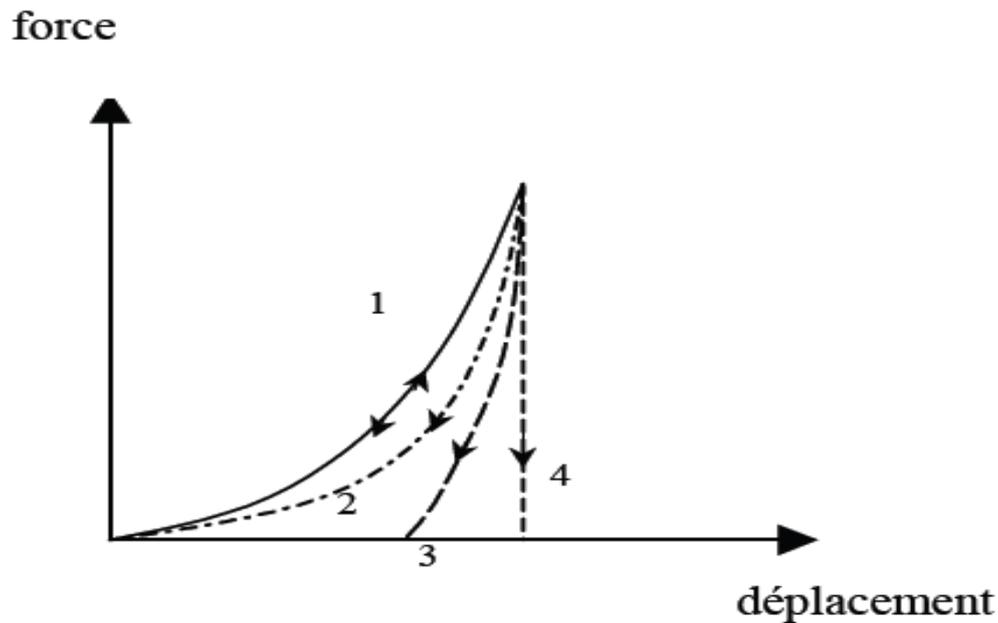
#### I.4.2. Caractérisation du matériau

Une déformation à vitesse constante (afin de ne pas prendre en compte les effets d'inertie) est appliquée à la bille selon le cycle suivant (Figure 1.5) :



**Figure 1.5 :** Déformation appliquée à la bille.

On mesure l'évolution de la force en fonction du déplacement du piston.  
 L'analyse des courbes force/déplacement permet de mettre en évidence différents types de comportement mécanique caractérisant le matériau étudié. La Figure 1.6 illustre les différents types de déformations que l'on peut obtenir :



**Figure 1.6 :** Types de comportement mécanique caractérisant le matériau.

**Le cas 1 :** est représentatif de la déformation élastique, le chemin emprunté par la courbe est le même lors du chargement et du déchargement du matériau : l'énergie accumulée lors de la compression est entièrement restituée lors du retour du piston.

**Le cas 2 :** illustre une déformation viscoélastique. Les chemins aller et retour sont différents, cependant, les points correspondant au début de chargement et à la fin de déchargement sont confondus. La viscoélasticité est la conséquence d'une dissipation d'énergie au sein d'un matériau sans que la structure de celui-ci soit affectée (cette dissipation est proportionnelle à l'aire comprise entre les deux courbes).

**Le cas 3 :** quant à lui, représente une déformation élasto-plastique, le matériau reprend partiellement sa taille d'origine : une déformation résiduelle persiste, elle se traduit, lors du retour, par un déplacement non nul pour une force nulle.

**Le cas 4 :** est typique d'une déformation plastique rigide, le matériau se déforme de façon définitive au fur et à mesure qu'il subit un écrasement. Ainsi, lorsque la force appliquée est supprimée, il reste déformé.

## **I.5. Les argiles**

### **I.5.1. Définition des argiles**

Les argiles sont des matières naturelles, très abondantes, constituées d'un groupe complexe formé de plusieurs minéraux dont la taille des grains est inférieure à deux micromètres ( $<2\mu\text{m}$ ). Les argiles les plus utilisées résultent de la désintégration physique ou mécanique de certaines roches (volcaniques et/ou sédimentaires) ayant subi des transformations chimiques [16]. Ces minéraux sont rarement purs et sont souvent associés à des phases cristallines, comme le quartz, la calcite, l'oxyde de fer, la dolomite et le gypse. En raison de leurs structure et texture, certains matériaux argileux comme les smectites se caractérisent par un comportement hydrophile qui se traduit souvent par des phénomènes de gonflement, de plasticité, de dispersion et d'hydratation [17].

### **I.5.1. Structure des argiles**

Les minéraux argileux qui sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) ont des structures phylliteuses particulières et se distinguent par leur nature chimique. Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est le résultat de la superposition de couches tétraédriques de silice notées (T) et de couches structurales octaédriques d'hydroxydes d'aluminium ou de magnésium notées (O). Dans une couche tétraédrique ( $\text{SiO}_2$ ), l'ion silicium  $\text{Si}^{4+}$  est placé au centre d'un tétraèdre entouré de quatre atomes d'oxygène. Dans une couche octaédrique d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  ou de magnésium  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ , le cation ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) est entouré d'un octaèdre d'ions hydroxydes  $\text{OH}^-$ . Les différentes espèces argileuses se distinguent, non seulement, par le nombre d'association de ces couches, mais aussi, par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales. On distingue ainsi trois types d'association de feuillets [18,19]

- Feuillet de type 1:1 : ce feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (famille de la kaolinite) ;

- Feuillet de type 2:1 : ce type résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (famille des micas) ;

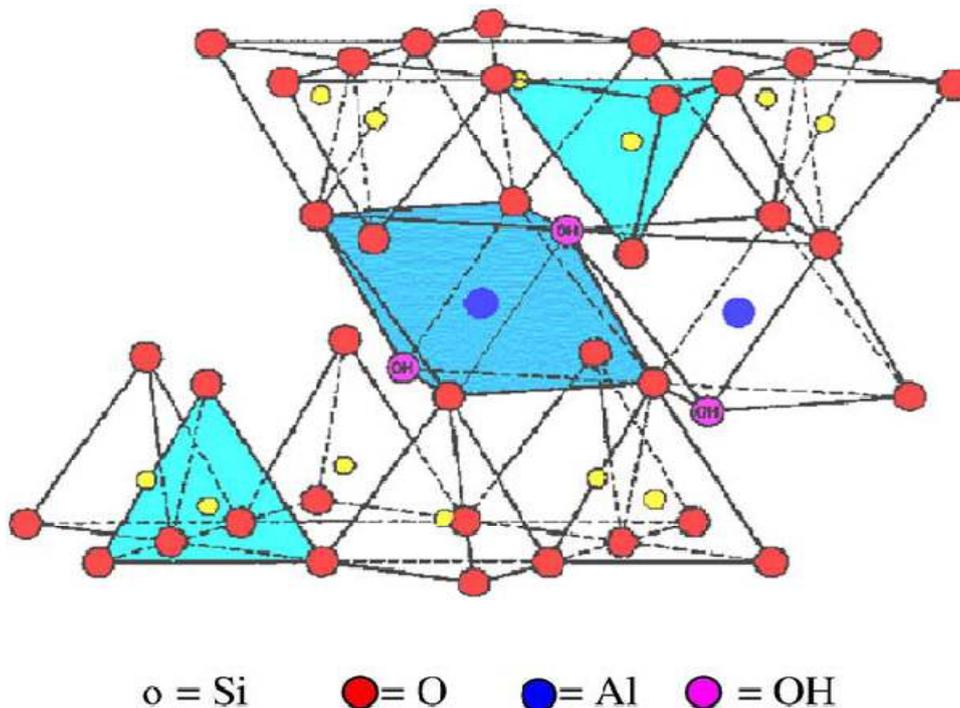
- Feuillet de type 2:1:1 : ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites).

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à présenter uniquement la structure des deux argiles les plus utilisées dans le domaine de traitement des eaux à savoir : la montmorillonite et la kaolinite.

### I.5.1.2. Structure de la montmorillonite

D'après Hofmann et Marshall [20,21], la structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite  $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ . Dans le cas de la montmorillonite, cette formule devient  $[\text{Si}_4\text{Al}^{3+}(2-x)\text{Mg}^{2+}\text{X}(\text{OH})_2]$  du fait des substitutions isomorphes qui ont lieu dans la couche d'oxyde d'aluminium (Figure 1.1).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancée par la présence de cations dits compensateurs ou interfoliaires ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). L'existence de ces cations échangeables facilite l'insertion des fluides polaires telle que l'eau entre les feuillets élémentaires de l'argile. Par ailleurs, le nombre de couches de molécules d'eau dépend de la nature de cation échangeable en relation avec sa charge et son rayon ionique.



**Figure 1.7** : Structure de la montmorillonite [21]

### I.5.1.2.2. Structure de la kaolinite

Les kaolinites sont des minéraux argileux qui sont constitués par un empilement de feuillets identiques de type 1 :1 et se caractérisant par une formule structurale idéale comme le montre la Figure 1.2. Les feuillets élémentaires d'épaisseur (0,71 nm) sont constitués d'une couche de tétraèdres de silice reposant sur une couche d'octaèdres d'aluminium liées entre elles par des arêtes communes.

Les deux tiers des atomes du plan commun entre les structures octaédrique et tétraédrique sont des atomes d'oxygène, qui assurent la jonction entre les deux couches. Le tiers restant est composé d'ion hydroxyles [22].

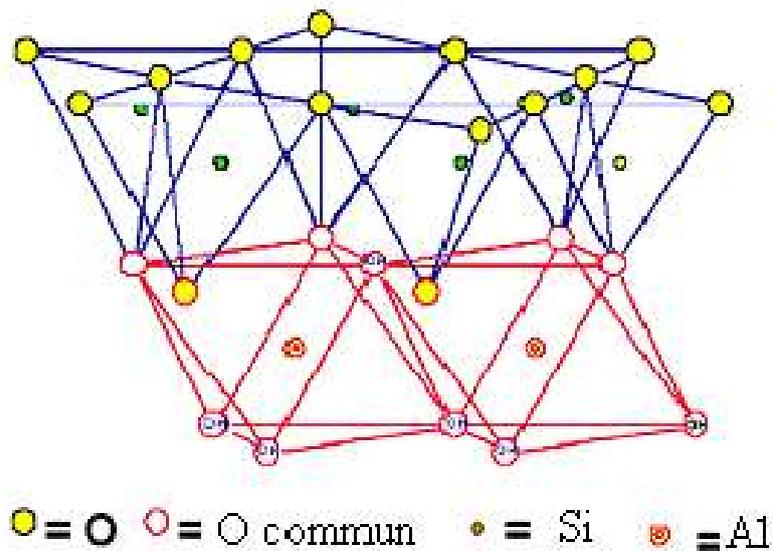


Figure 1.8 : Structure de la kaolinite [21]

Les cristaux qui ont une morphologie assez régulière se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, parfois allongées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020). Les dimensions des cristaux varient sensiblement puisque leurs diamètres sont compris entre 0,04 et 5  $\mu\text{m}$  et leurs épaisseurs entre 10 et 200 nm. Les faces latérales portent généralement des groupes  $-\text{SiOH}$  ou  $-\text{AlOH}$ , susceptibles de dissociation amphotérique en fonction du pH.

### **I.5.2. Argiles modifiées**

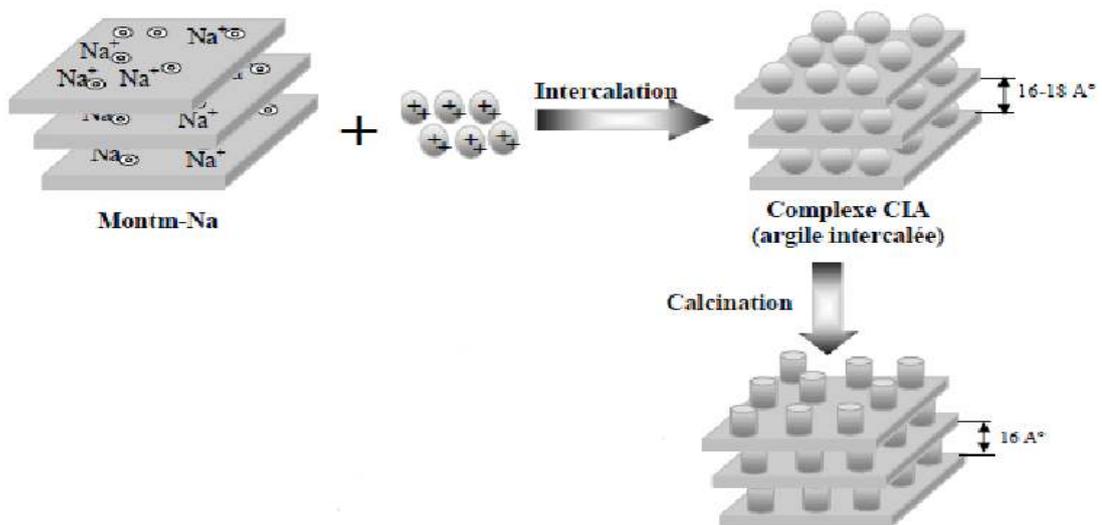
Les argiles modifiées ont fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques dans le seul but d'améliorer leurs méthodes de synthèse. Globalement, les argiles modifiées peuvent être préparées par deux différentes méthodes chimiques à savoir : intercalation et pontage et activation chimique [21].

#### **I.5.2.1. Intercalation et pontage**

L'intercalation est définie comme étant l'insertion de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans la région intercalaire d'un minéral argileux. La séparation entre les feuillets (espace interfoliaire) peut être maintenue stable et dépend du type et des conditions de l'intercalation.

Les polycations métalliques les plus fréquemment utilisés comme agents intercalants des argiles sont des hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que les ions des éléments Al, Ti, Cr et Fe [23-24].

Cette nouvelle classe de matériaux bidimensionnels (inorgano-argileux) qui se caractérise par des stabilités thermiques élevées, des surfaces microporeuses développées et de fortes acidités a connu, ces dernières années, une très large application dans plusieurs domaines comme la séparation, la catalyse hétérogène et l'adsorption des micropolluants inorganiques (métaux en particulier).



**Figure 1.9.** Méthode de préparation des argiles pontées [25].

### I.5.2.2. Activation

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique et/ou chimique. Dans une activation chimique, on utilise généralement le carbonate de sodium ou des acides forts, tel que l'acide sulfurique. Ce type d'activation génère des effluents toxiques non valorisables et nécessite d'énormes quantités d'eau pour le lavage des argiles activées. L'activation acide des argiles suivie d'un traitement thermique induit généralement des modifications dans les propriétés de surface de minéraux argileux ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption de ces matériaux [26,27].

Dans ce même contexte, Christidis et al. [28] ont rapporté que le traitement de la bentonite avec l'acide chlorhydrique crée de nouveaux pores à la surface et provoque une augmentation de la surface spécifique de ces argiles d'environ cinq fois.

### I.3.3. Utilisation des argiles pontées en adsorption

Nous donnons dans ce qui suit un aperçu bibliographique des différents travaux effectués sur l'application des complexes (CIM-Al), essentiellement dans le domaine de traitement des eaux colorées.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, Vinod et al. [29] ont étudié l'adsorption de trois colorants basiques (bleu de méthylène, crystal violet et rhodamine B) sur des acides humiques immobilisés dans l'argile pontée (HA-PILC). Les résultats obtenus ont

montré que la matrice HA-PILC s'est avérée très efficace en comparaison avec celle PILC et que le processus d'adsorption est fonction du pH. .

De leur côté, Boubberka et ces collaborateurs [30] ont orienté leurs travaux essentiellement vers l'adsorption de colorant acide (SupranolYellow 4GL) sur une bentonite naturelle algérienne intercalée par des polycations d'aluminium et insérée par des molécules tensioactives neutres. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats en milieu acide qu'ils ont attribué au caractère hydrophile des matrices préparées.

Les travaux de Shaobin.W et Ariyanto [31] sur l'adsorption compétitive en batch d'un mélange de colorant (malachite) et du Pb sur les zéolites naturelles ont permis de mieux comprendre l'effet du soluté sur l'ordre de la cinétique d'adsorption. Il a été montré, en effet, que la cinétique d'adsorption de chaque soluté seuls ( $Pb^{2+}$  ou malachite) est de premier ordre et l'adsorption est de type diffusionnelle avec une seule étape pour le Pb et à deux étapes pour le colorant.

En 2010, BibekDash. [32] ont étudié l'adsorption compétitive de trois colorants basiques (Rouge Congo, bleu de méthylène, vert malachite) sur un charbon actif commercial. Les paramètres (pH, temps de contact, masse de charbon, température) pour l'élimination des colorants ont été étudiés et optimisés.

Dans un autre laboratoire, Ozdnir et al. [33] ont étudié l'adsorption de certains réactifs (colorant azoïque) sur les zéolites et ont montré que tous les colorants ciblés ne s'adsorbent pas sur cet adsorbant à cause de sa structure microporeuse.

Des études effectuées très récemment par Bouras et al. [34], relatives à l'étude des effets des acides humiques AH sur l'adsorption du pentachlorophénol PCP par deux complexes organo-inorgano-argileux à base de fer (COIA-Fe) et d'aluminium (COIA-Al), ont montré globalement que la rétention de molécules de PCP dans des systèmes binaires (PCP/AH) sont fortement dépendantes du pH. Par ailleurs, il a été montré que l'adsorption du PCP à pH6 diminue dans le même sens que le rapport molaire PCP/AH.

A titre comparatif, les quantités de PCP adsorbées par le support COIA-Fe sont 2,5 fois supérieures à celles obtenues par la matrice COIA-Al.

Dans le même laboratoire et à la même période, Zermane et al. [35] ont effectué des études, à différents pH, sur l'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires du jaune basique 28 (JB28) et 4-nitrophénol (4-NP) sur la matrice COIA-Fe. Pour les systèmes monocomposés simples, il a été montré que la capacité d'adsorption de chaque adsorbat augmente dans le même sens que le pH. En revanche pour les systèmes binaires (JB28, 4NP), il a été montré particulièrement que la rétention des molécules du 4-NP s'accroît lorsque la concentration du colorant JB28 dans le mélange augmente par effet synergétique.

Pour sa part, Cheknane [36] s'est intéressé à granuler ces mêmes argiles pontées à l'aluminium en poudre (COIAP-Al) en utilisant un agent liant sous forme de silicone. Dans sa préparation, il a utilisé la méthode de granulation humide à haut taux de cisaillement en examinant différents paramètres notamment la concentration du liant, le rapport liquide/solide et la vitesse de la roue sur les propriétés des granulés préparés. Ces derniers ont été utilisés dans les tests d'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires du jaune basique 28 (JB28) et du vert malachite.

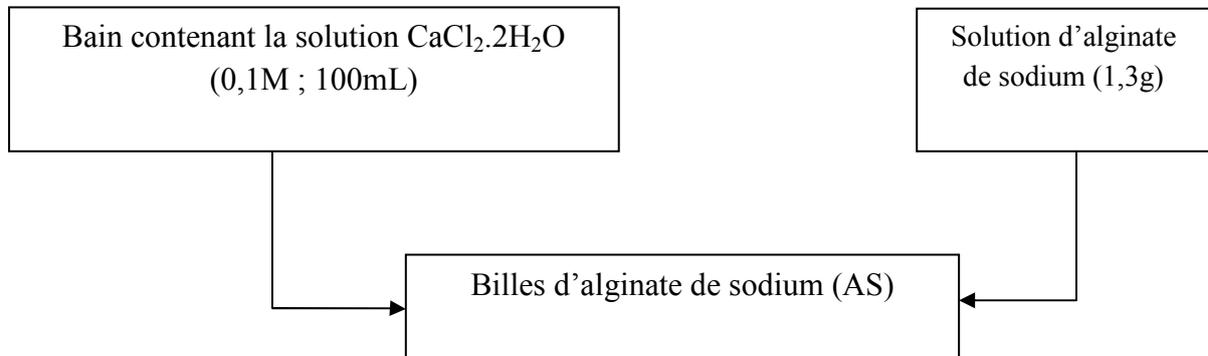
## CHAPITRE II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

#### II.1.Préparation des billes gélifiées d'alginate de sodium (A.S)

Les billes gélifiées d'alginate de sodium, montrées sur la figure III.1, sont obtenues par ajout, goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique, d'une solution d'alginate de sodium (1,3 g d'alginate dans 100ml d'eau distillée) dans un bain contenant une solution de chlorure de calcium à 0,1 M et volume de 100ml.

Les étapes de préparation de ces billes gélifiées ( $E_0$ ) sont schématisées sur la figure II.1 suivante :



**Figure II.1** : Étapes de préparation des billes gélifiées  $E_0$  .

#### II-2 Préparation des billes gélifiées à base d'argile pontée en fer, d'alginate et de polyvinyle alcool/ $CaCO_3$

Dans cette partie de notre étude nous nous sommes intéressés à optimiser la formulation des billes gélifiées à base d'argiles pontées au fer, à cet effet nous avons fixé la masse d'argile égale à 2g, et nous avons varié la masse la masse de  $CaCO_3$  entre 0 et 0,25g et celle de PVA entre 0 et 0,25g. Ensuite les billes gélifiées sont attaquées par l'acide chlorhydrique afin de créer un réseau microporeux.

La préparation des billes est suivie avec des concentrations différentes en réactifs selon les mélanges détaillés sur le tableau II.1 ci-après

**Tableau II.1** : les différents essais de préparation des billes gélifiées.

Échantillons	m(AS) en g	m(Montm-Fe) en g	m(PVA) en g	m(CaCO <sub>3</sub> ) en g
E0	1.3	0	0	0
E1	1.3	2	0	0
E2	1.3	2	0.125	0
E3	1.3	2	0	0.125
E4	1.3	2	0.125	0.125
E5	1.3	2	0.25	0
E6	1.3	2	0	0.25
E7	1.3	2	0.25	0.25
E8	1.3	2	0.125	0.25

### II.2.1. Protocole expérimental

La méthode de préparation des billes gélifiées est appelé "extrusion". Afin de préparer les billes Mont-m-Fe/ CaCO<sub>3</sub>/ PVA à partir de plusieurs mélanges de montmorillonites-Fe / alginate/ CaCO<sub>3</sub> et PVA nous avons suivi le protocole suivant :

#### **Solution A** :

Préparation d'une solution homogène de montmorillonites -Fe / alginate/ CaCO<sub>3</sub> comme suit :

La méthode d'élaboration des billes consiste à préparer une solution d'alginate de sodium par dissolution de (1,3g) d'alginate de sodium dans 80 mL d'eau distillée sous agitation. Ensuite, à cette solution nous avons ajouté une quantité l'argile pontée au fer de (2 g) toujours sous agitation rapide afin d'assurer l'homogénéisation. Enfin, nous avons ajouté des masses variables de CaCO<sub>3</sub> allant de (0 à 0,25g (voir Tableau II.1)) sous agitation rapide pendant 1h.

#### • **Solution B** :

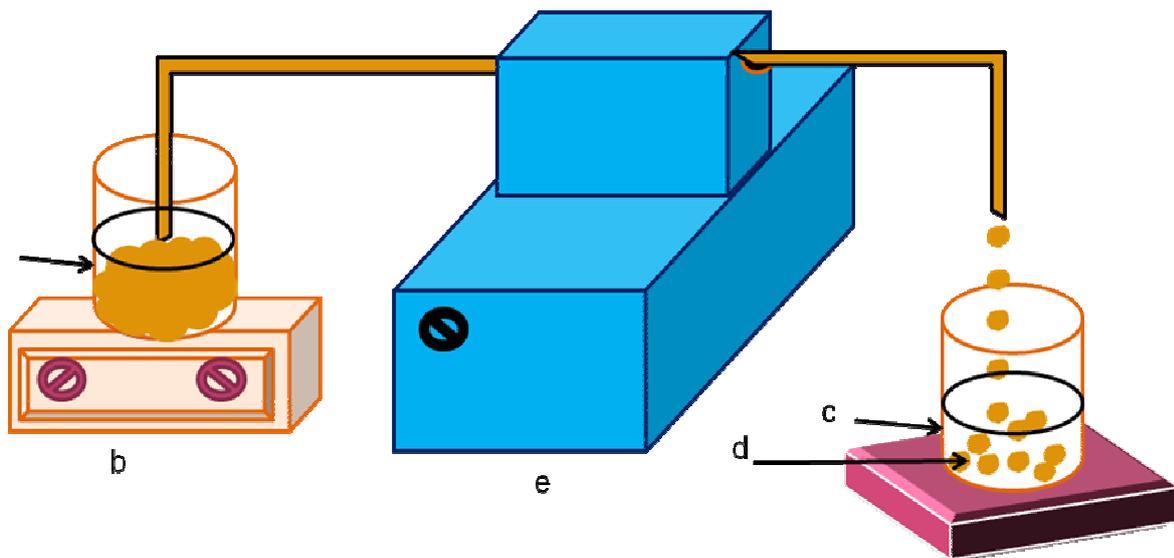
Des solutions de PVA à (0 ; 0,125 ; 0,25 g) ont été préparées en mélangeant la masse désirée de PVA dans 20mL d'eau distillée. Le mélange ainsi obtenu a été chauffé à une température de 80°C, sous agitation magnétique durant 1 heure, puis est refroidis à température ambiante (25°C).

- **Solution (A+B) :**

Les deux solutions (A+B) ainsi préparées ont été mélangées à différents pourcentages des montmorillonites -Fe/ alginate/ $\text{CaCO}_3$  et PVA. Le mélange des deux solutions obtenu sera gardé sous agitation magnétique jusqu'à homogénéisation.

Pour former les billes gélifiées humides Mont-Fe/ $\text{CaCO}_3$ /PVA, le mélange montmorillonites- Fe/alginate/ $\text{CaCO}_3$  et PVA est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain contenant du chlorure de calcium (0.1 M), (100mL) et l'acide borique (6 %), (100mL) sous agitation magnétique faible (Figure II.2). Après 24h de contact, les billes obtenues sous formes sphériques sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure calcium.

Concernant les billes gélifiées contenant le  $\text{CaCO}_3$ , on remplace la solution de du chlorure de calcium (0.1 M), (100mL) et de l'acide borique à 6% de volume totale de 200ml par la solution de HCl (1M) pendant 18h. Ensuite, les billes obtenues sous formes sphériques sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée.



(a) : Mélange de (M-Fe/  $\text{CaCO}_3$ / PVA) ; (b) : Agitateur magnétique ; (c) Solution de ( $\text{CaCl}_2$  et acide borique) ; (d) Billes gélifiées ;(e) : Pompe péristaltique [41].

**Figure II.2.** Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées.

## II.3. Méthodes et techniques de caractérisation

### II.3.1. Mesure de la Densité

La mesure de la densité réelle des billes d'alginate a été réalisée par la méthode de déplacement volumétrique.

La méthode de déplacement volumétrique consiste à peser une quantité (m) de billes d'alginate humides puis les mettre dans une éprouvette graduée. L'augmentation du volume après l'ajout des billes a été mesurée et la densité a été calculée à partir de la masse et le volume.

$$\rho = \frac{M3 - M2}{M3 - M4} * \frac{M2 - M1}{V}$$

M 1: masse de fiole vide.

M2 : masse de fiole avec l'eau distillée.

M3 : masse de fiole jusqu'à traie de jauge avec l'eau distillé et les billes.

M4 : masse de fiole avec l'eau distillé et les billes jusqu'à traie jauge.

V : volume de l'eau distillé.

### II.3.2. Mesure de la porosité

Pour mesurer cette grandeur, il suffit de mettre dans une éprouvette de volume de 10 ml, une masse de billes  $m_1$  équivalente à un volume de  $V_a$  en suite d'ajouter du l'eau distillée jusqu'à atteindre, un volume  $V_0$  correspondant à une masse totale ( $m_0$ ). La porosité est calculée au moyen de la formule suivante:

$$\varepsilon = \frac{1}{v_b} * [(m_1 - m_2) - (v_0 - v_a)]$$

$\varepsilon$  : la porosité de la billes gélifiées.

$m_1$  : la masse de l'éprouvette contenant les billes gélifiées.

$m_2$  : la masse de l'éprouvette contenant les billes gélifiées et l'eau distillée.

$V_0$  : le volume des billes gélifiées et l'eau distillée.

$v_a$  : le volume des billes gélifiées.

### II.3.3. Teneur en eaux

Des échantillons de billes d'argile pontée - alginates humides sont pesés et mis dans l'étuve à 40 °C jusqu'à l'obtention de masses constantes. La teneur en eau est calculée par la formule suivante :

$$w = \frac{(m1 - m0) - (m2 - m1)}{m1 - m0} * 100$$

m0 : représente la masse de verre de montre vide en g.

m1 : représente la masse de verre de montre avec billes humide en g

m2 : représente la masse de verre de montre avec billes séchées en g.

### II.3.4. Caractérisation des billes par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

L'argile pontée en fer, d'alginate et de polyvinyle alcool sous forme de billes gélifiées préparées ont été analysées spécifiquement 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-4100). 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/billes séchées de 1-2 % en poids).

### II.3.5. Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour la caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X, les billes sont séchées à température et humidité ambiantes, broyée dans un mortier en agate. Les diffractogrammes ont été obtenus à partir de poudres désorientées (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon classique).

L'analyse des billes gélifiées séchées par diffraction des rayons X a été réalisée avec un appareil de type « Bruker D8 Advance » équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) au laboratoire.

L'enregistrement des spectres est effectué à une vitesse de (1 degré/seconde), la plage  $2\theta$  balayée de  $2\theta$  à  $10^\circ$ .

### II.3.6. Propriétés acido-basiques de surface ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1981). Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (0,01M) et l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  (0,01M) dans une solution de (0,01g de l'adsorbant dans 100mL d'eau distillée).

La détermination de la charge de surface est réalisée en utilisant l'équation suivante :

$$Q = \frac{(C_b - C_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])}{m}$$

Q : charge de surface en  $\text{mol.g}^{-1}$ .

$C_a$  : concentration d'acide ajoutée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

$C_b$  : concentration de base ajoutée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

m : masse d'adsorbant en g.

Les concentrations de  $[\text{OH}^-]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ont été déterminées comme suit:

$$\begin{aligned} \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] &\longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \\ [\text{OH}^-] * [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} &\longrightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \end{aligned}$$

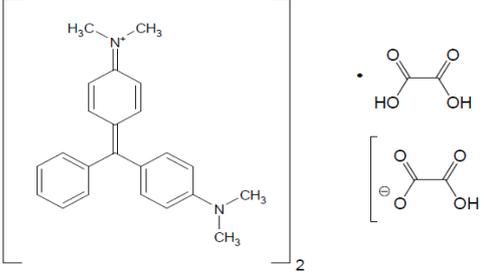
### II.4. Application à l'adsorption

Pour évaluer l'efficacité des billes gélifiées à base de mélanges d'argiles pontées au fer et d'alginate/ $\text{CaCO}_3$ / PVA dans le traitement des eaux usées, le colorant Vert Malachite (VM), est choisi pour réaliser cette application.

#### II.4.1. Choix du polluant organique

Les principales caractéristiques du Vert Malachite (VM) ainsi que sa formule semi développées sont regroupées dans le Tableau II.2 suivant :

**Tableau II.2 :** Caractéristiques des colorants utilisés

Code	Structure moléculaire	$\lambda_{\max}$ (nm)	Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>
Vert Malachite (VM)		618	420

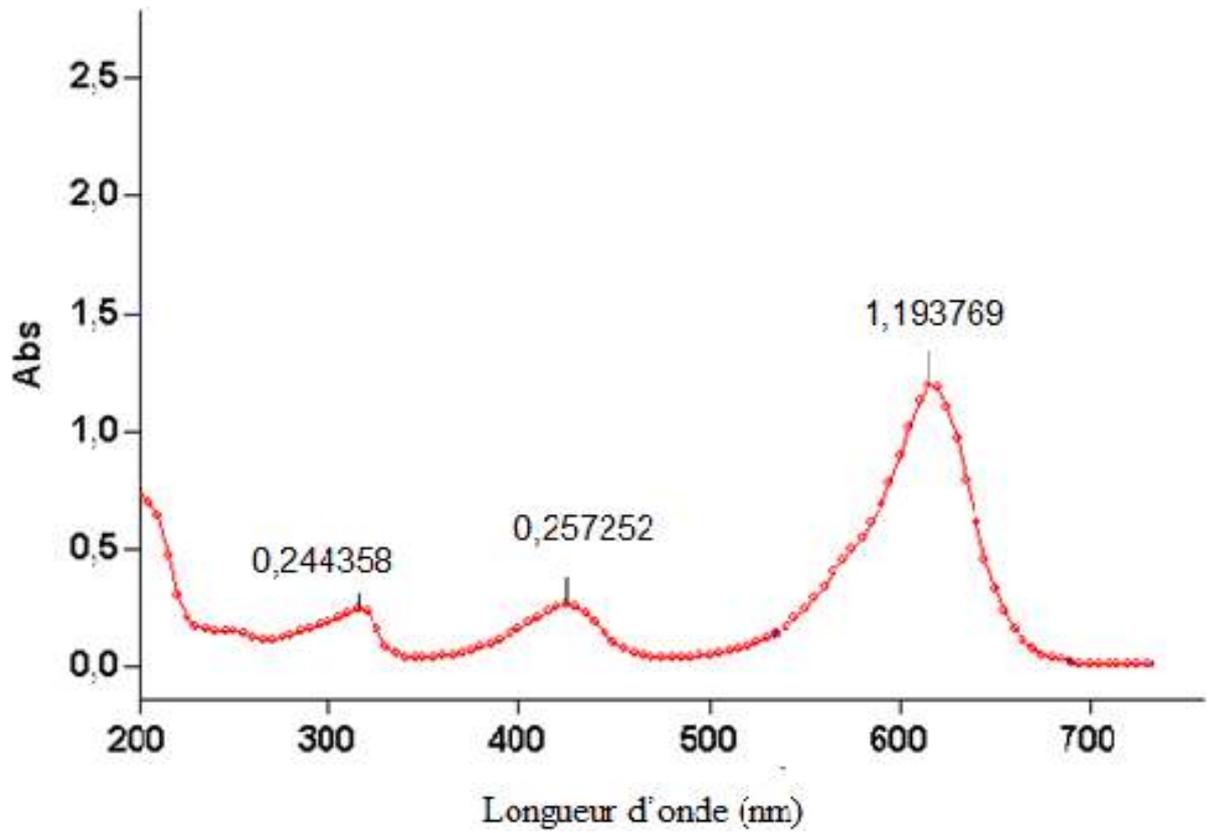
#### II.4.2. Méthodes de dosage

Toutes les solutions de VM sont préparées à des concentrations inférieures à sa solubilité obtenue. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration  $C = \text{g.l}^{-1}$  à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. Elles sont renouvelées toutes les semaines.

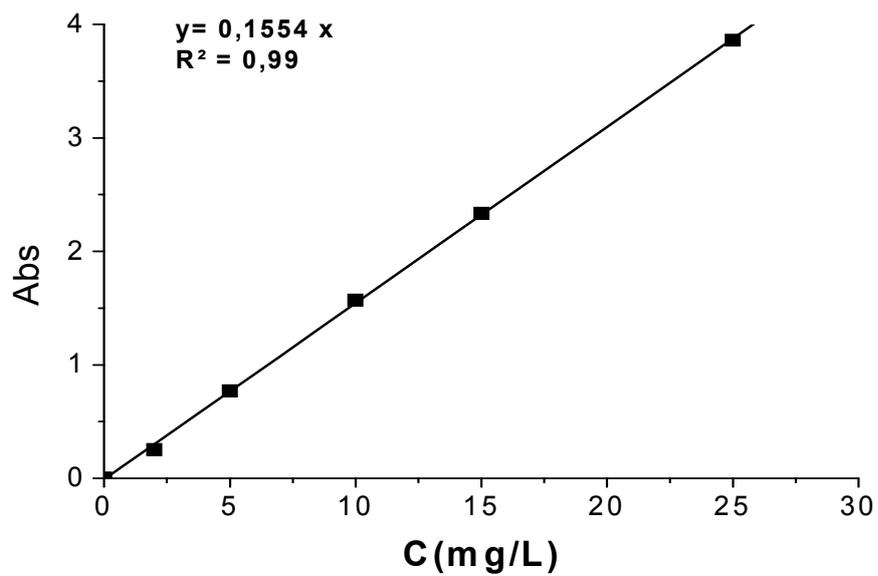
Le colorant basique VM est dosé par spectrophotomètre UV visible (Variant-Cary 50) à la longueur d'onde appropriée  $\lambda_{\max}$ . En effet, le traçage du spectre d'absorption entre 200 et 800 nm permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption du colorant Vert Malachite (618 nm) (Figure II. 3).

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leur prélèvement afin d'éviter toute dégradation éventuelle du colorant.

Nous avons établi ainsi la courbe d'étalonnage dans la quelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution du Vert Malachite (VM) (Figure II.3).



**Figure II.3** : Spectre d'absorption dans le visible du Vert Malachite (VM)  $C = 100$  mg/l et  $pH = 4$



**Figure II.4** : Courbe d'étalonnage du VM à  $\lambda_{max} = 618$  nm.

### II.4.3. Cinétique d'adsorption

L'étude expérimentale de la cinétique a été réalisée par la préparation de plusieurs flacons en verre sombre de 250 ml fermés à bouchons, contenant tous des mêmes masses (m) de billes d'argiles pontées au fer / PVA auxquelles sont ajoutés séparément des mêmes volumes (V) de la solution de Vert Malachite de concentration initiale ( $C_0$ ).

L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante et à des agitations de 200tr/mn, sur une table oscillante (B.Braun.Meisangen AG, type : 850). Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 8 heures de contact. Après filtration, les solutions de Vert Malachite sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

**Tableau II.3** : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption.

Paramètres	VM
$C_0$ (mg/L)	100
T (°C)	25
pH	4
V (mL)	100
$m_{\text{billes}}$ (g)	0.1
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	618
Vitesse d'agitation (tr/mn)	200

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes  $Q_t = f(t)$ .

$Q_t$  : représente la quantité adsorbée à instant (t) de la solution de Vert Malachite.

### II.5. L'effets de pH

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. L'étude de l'adsorption du vert malachite sur les billes gélifiées est effectuée, pour échantillons (E5 ;E6 ;E7) selon le cas pour des valeur de pH comprises entre 3 et 9 en milieu acide, neutre et basique.

Le choix de cette gamme est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption en fonction des différentes formes chimiques présentes en fonction du PH.

Ce dernier est ajusté en début d'expérience avec l'hydroxyde de sodium NaOH ou de l'acide chlorhydrique HCl et les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme courbe :

$$Q_e = f(\text{PH}).$$

**Tableau II.4:** Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption.

paramètres	VM
Co (mg/l)	100
T(°C)	25
V (mL)	100
m <sub>billes</sub> (g)	0.1
Vitesse d'agitation (tr/mn)	200

## II.5. Effet de la concentration

Les cinétique d'adsorption de la vert malachite sont réalisées avec différentes billes d'alginate(AS), mont-Fe /PVA/CaCO<sub>3</sub>) pour échantillons (E5 ; E6 ; E7) en faisant varier la concentration initiale C<sub>0</sub>, à pH d'auto équilibre et à température ambiante (25°C). Les conditions opératoires sont données dans le Tableau suivant :

**Tableau II.5 :** Conditions opératoires utilisées pour l'étude des effet de la concentration .

Paramètres	VM
T(°C)	25
V (mL)	100
m <sub>billes</sub> (g)	0.1
Vitesse d'agitation (tr/mn)	200

## II.6.Établissement des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont construites en utilisant des masses des billes gélifiées variant entre 0.05g à 1g en mélange avec de solution du VM de concentration initial  $C_0=100\text{mg/l}$  et volume de 100ml à différent pH (4 ;6 ;8).Ce dernier est ajusté par l'ajout de NaOH ou HCl.

Les flacons sont placé sur le secoueur pendant le temps d'équilibre préalablement déterminé. Les différents prélèvements effectuée sont analysées à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}} = 618\text{nm}$ . Les concentrations résiduelles du VM à l'équilibre sont obtenues à partir de la courbe d'étalonnage établie.

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

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

$C_0$ : représente la concentration initiale du vert malachite (mg/l).

$C_e$  : représente la concentration initiale du vert malachite dans les différent temps (mg/l).

$V$  : représente le volume de la solution (ml).

$m$  : : représente la masse des billes gélifiées.

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

Les conditions opératoires sont données dans le Tableau suivant :

**Tableau II.6** : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des effet de l'adsorption

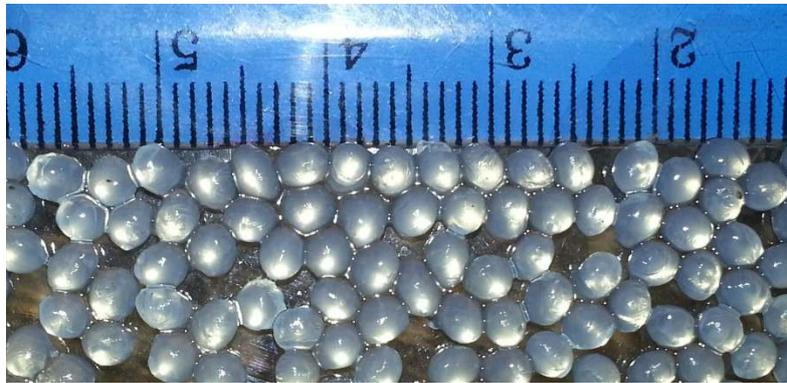
paramètres	VM
$C_0$ (mg/l)	100
T(°C)	25
V (mL)	100
Vitesse d'agitation	200(tr/mn)
Temps d'agitation	24heures

### CHAPITRE III

#### RESULTATS ET DISCUSSIONS

##### III.1.Résultats de la préparation les billes gélifiées d'alginate de sodium (A.S)

Les figures suivantes montrent des images des billes gélifiées préparées.



**Figure III .1** : Image des billes gélifiées d'alginate de sodium.



**Figure III.2** : Image des billes gélifiées humides.

L'examen de ces billes gélifiées humides préparées permet de tirer les conclusions suivantes :

- elles sont toutes sphériques et de taille millimétrique,
- elles sont de couleur rouge brique caractéristique de d'argile pontée en fer, d'alginate et de polyvinyle alcool et transparente pour billes d'alginate uniquement.
- elles ne s'agglomèrent pas entre elles.

De façon plus générale, les billes gélifiées d'argiles pontées en fer, d'alginate et de polyvinyle sont complètement différentes de celles préparées uniquement à base d'alginate de sodium (AS). En effet, elles révèlent des distributions uniformes et homogènes, indiquant, que l'encapsulation de ces particules d'argile pontée n'est pas localisée par endroit mais plutôt dans tout le volume de la sphère (Figure. III.2.) et ce changement d'aspect est similaire à celle reportée par plusieurs auteurs ayant encapsulé des charbons actifs (Jodra et al. [37] ; Rocher et al. [38]) ; des montmorillonites (Ely et al.[39]).

### III.2. Résultats de la caractérisation des billes mont.m -Fe et /PVA

Le Tableau III.1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de densité, la teneur en eau (W) et la porosité en fonction du pourcentage du PVA et CaCO<sub>3</sub>.

**Tableau III.1** : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées.

Échantillon	densité	$\varepsilon$	W (%)	PVA	CaCO <sub>3</sub>
E <sub>0</sub>	1.006	0.212	94	0	0
E <sub>1</sub>	1.0136	0.341	96.96	0	0
E <sub>2</sub>	1,0212	0,336	95,26	0 ,125	0
E <sub>3</sub>	1,0110	0,3476	96,74	0	0,125
E <sub>4</sub>	1,0155	0,368	95,05	0,125	0,125
E <sub>5</sub>	1,0195	0,297	94,83	0,25	0
E <sub>6</sub>	1,0101	0,227	97,15	0	0,25
E <sub>7</sub>	1,0159	0,299	95,39	0 ,25	0,25
E <sub>8</sub>	1 ,0253	0.25562	95 ,96	0,125	0,25

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que les tailles des billes gélifiées à base d'argile pontée en fer, d'alginate et de polyvinyle alcool sont relativement homogènes et plus grosses que celles à base d'alginate de sodium(AS).

Les tailles des billes augmentent au fur et à mesure que les quantités d'argiles pontées encapsulées augmentent.

Cette augmentation dans la taille est dû aussi à la viscosité élevée de la solution. A ce titre, il est bon de préciser que le diamètre des billes est principalement tributaire de la viscosité de la solution.

Ainsi donc, un mélange contenant une teneur plus élevée en argile donnerait une viscosité plus élevée. Dans de telles conditions, les gouttes séjournent beaucoup plus longtemps à la sortie de l'embout avant de se détacher et forment ainsi des billes plus grosses.

Nous signalons à ce passage que les densités de toutes les billes obtenues sont supérieures à celle de l'eau ( $0,998 \text{ g.cm}^{-3}$ ) ce qui explique leur immersion dans la solution aqueuse. De façon plus globale, les billes gélifiées à base d'argiles pontées sont plus denses que celles composées uniquement d'alginate.

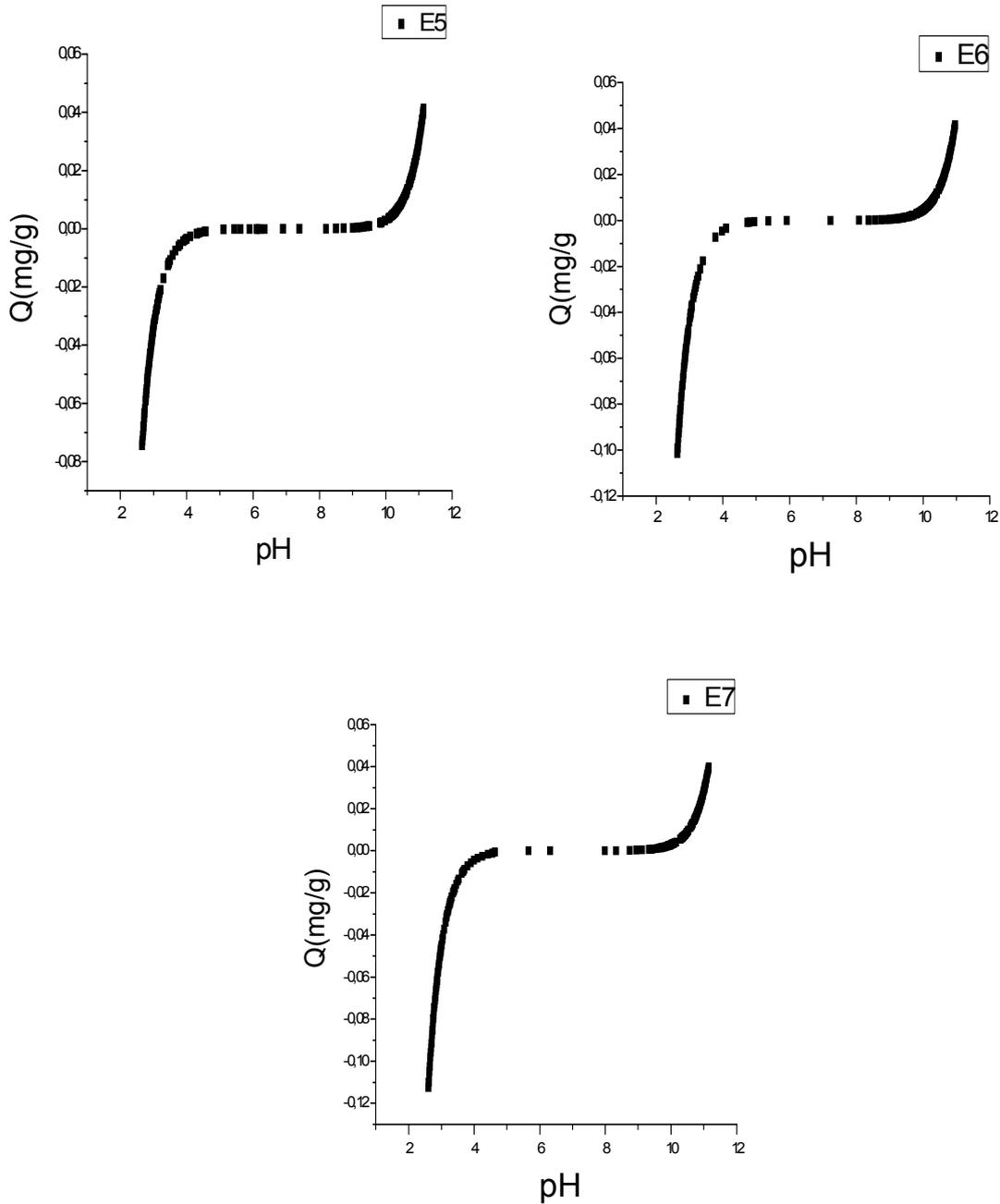
De plus, il a été constaté que le taux de gonflement des billes séchées reste constant dans les billes ayant encapsulé une grande quantité d'argile pontée.

Les mêmes observations ont été soulevées par Ely et al. [39] dans leurs travaux sur L'encapsulation d'une montmorillonite mauritanienne.

### **III.3. Propriétés acido-basiques de surface ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )**

La connaissance du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  permet de déterminer le caractère acide ou basique de des billes utilisées.

La figure.III.3 montre l'évolution de la charge de surface en fonction du pH de la billes gélifiées optimisées E5.E6. E7. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe  $Q=f(\text{pH})$  et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité  $Q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) est nulle ( $Q=0$ ).

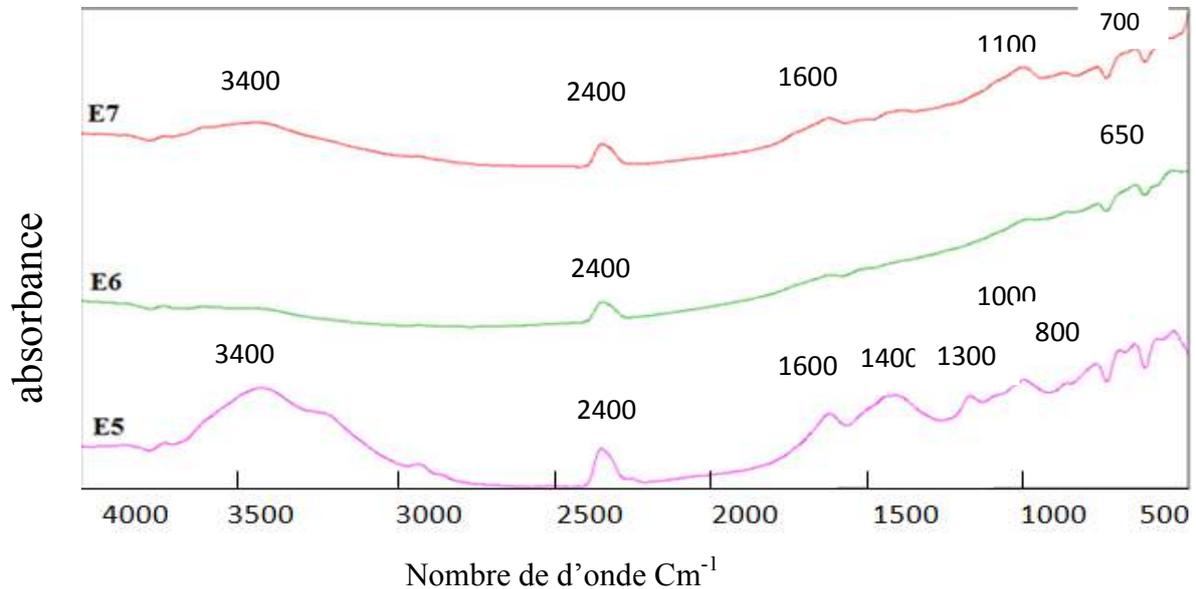


**Figure III.3 :** point de charge nulle (PZC) des billes gélifiées (E5,E6,E7).

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de pH pzc sont : 7,150 ; 6,575 ; 7,155 pour E5, E6, E7 respectivement. Ces valeurs varient selon les constituants qui forment les billes gélifiées. De plus on peut conclure que les billes possèdent une charge positive pour des pH inférieur à pH pzc trouvée.

### III.3. Étude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées Échantillons (E5; E6 et E7) sont présentés sur la Figure III.4.

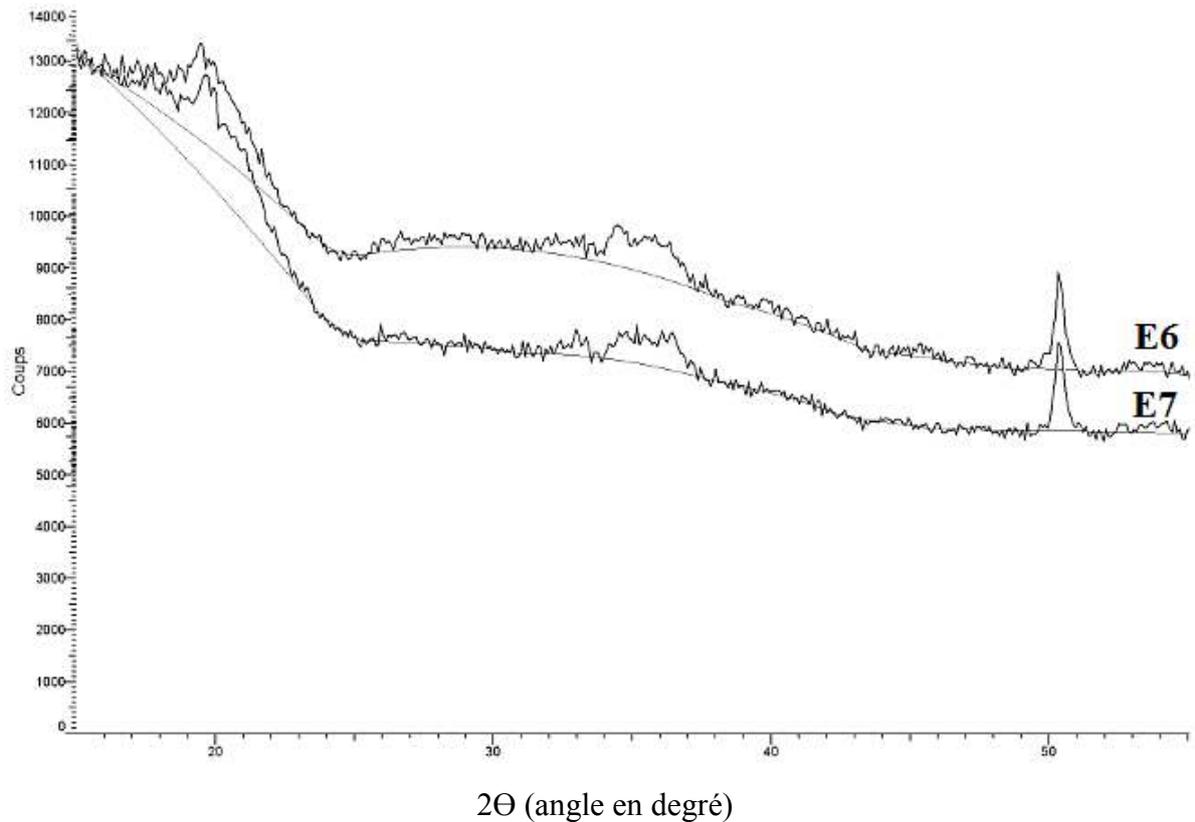


**Figure III.4.** Spectres IRTF des billes gélifiées (E7 ; E6 ; E5)

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes:

- La bande intense localisée aux environ  $2400\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison.
- La disparition de la bande d'absorption située entre  $1000$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de déformation du groupement  $\text{CH}_3$ .
- La bande centrée vers  $1615\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuillettes.

### III.4.Spectre DRX

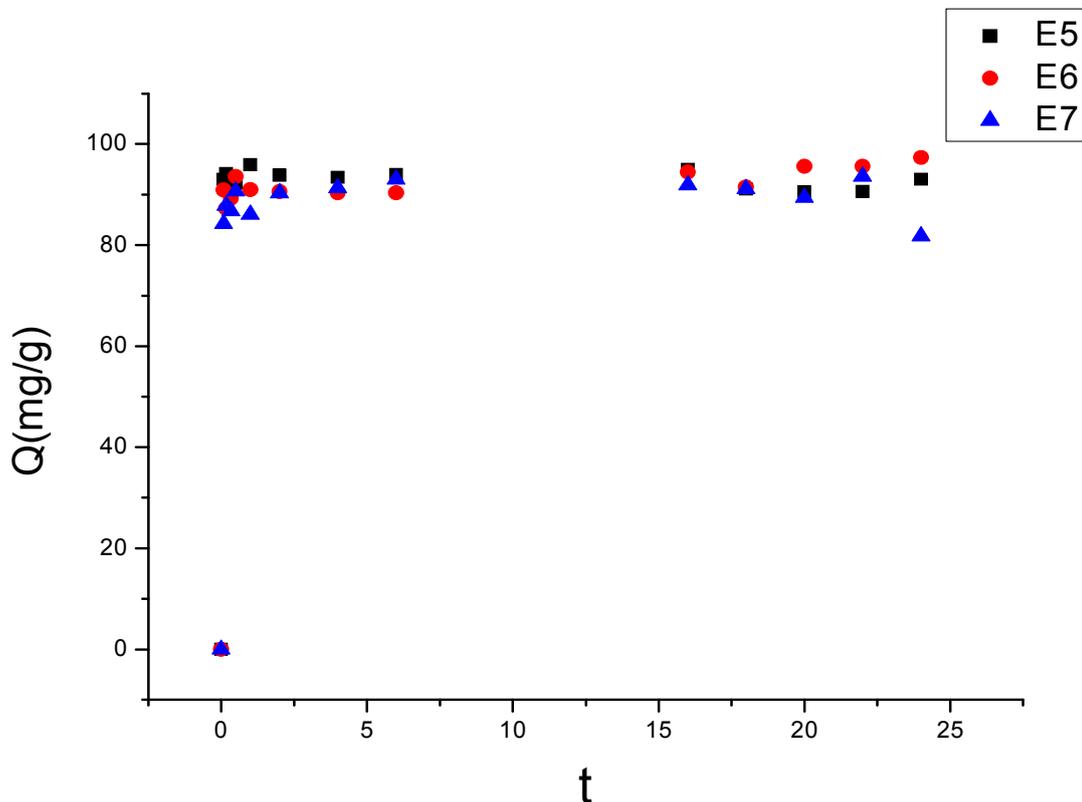


Les résultats montrent clairement qu'aucun changement des pics de diffraction au rayon X n'est obtenu avec les billes gélifiées poreuses contenant le PVA (E7) comparé avec les billes gélifiées poreuses en absence de PVA (E6) cela indique que le PVA n'influe pas sur la cristallisation des constituants formant les billes gélifiées.

#### III.4. Adsorption en systèmes monocomposés simples

##### III.4.1. Cinétique d'adsorption

Huit échantillons des billes gélifiées à base d'argile pontée en fer, d'alginate et de polyvinyle alcool successivement utilisées dans les tests d'adsorption du Vert Malachite de concentration initiale égale à 100 mg/L. Les courbes représentant la cinétique d'adsorption du VM, sont présentées sur la Figure III.6



**Figure III.6.** Cinétique d'adsorption du vert malachite sur différentes billes gélifiées.

Pour l'ensemble des billes utilisées, ces courbes montrent clairement que la concentration du soluté décroît exponentiellement au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante caractérisant l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbé. Ainsi au bout d'environ 6h.

Nous avons trois échantillons (E<sub>7</sub> ; E<sub>5</sub> ; E<sub>6</sub>) qui prouvent que le facteur d'absorption plus efficace par rapport aux autres échantillons, un Cela est dû à l'effet de CaCO<sub>3</sub> qui réagit avec l'attaque l'acide Hcl, et cette interaction se produit après la préparation de l'adsorbant à l'avance avec le PVA et la taille des billes joué le rôle plus important de la cohésion et augment la rigidité et le processus de l'adsorption.

Cette différence est due aux phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption. D'une manière générale, les cinétiques d'adsorption semblent être gouvernées, pour les huit échantillons études à différent masses constitue de (PVA, CaCO<sub>3</sub>) , par les phénomènes suivants :

- Transfert de matière externe,
- Transfert de matière interne macroporeux,
- Transfert de matière interne microporeux,

- Adsorption physique.

Dans ces conditions, il est clairement montré dans le cas des billes gélifiées à des faibles tailles, moins la limitation au transfert externe est importante et plus l'accès à la totalité des pores deviennent plus facile.

On a choisi ces trois échantillons optimisé (E7 ; E5 ; E6) pour l'étude d'autres influences telles que :

- isotherme d'adsorption
- L'effet de pH
- L'effet de concentration

### III.4.2. Isotherme d'adsorption

Les résultats des isothermes d'adsorption réalisés sur les trois types de capsules gélifier avec différent pH donnée sur le figure III.

Ces résultats sont traduits sous forme de courbes  $Q = f(C_e)$

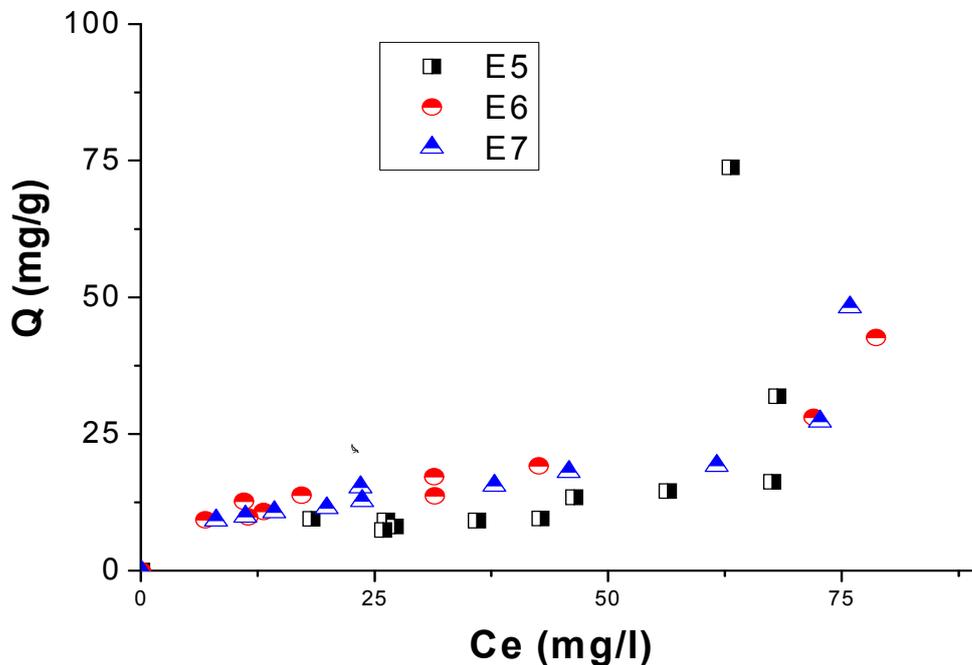


Figure III.7. Isotherme d'adsorption pH =4

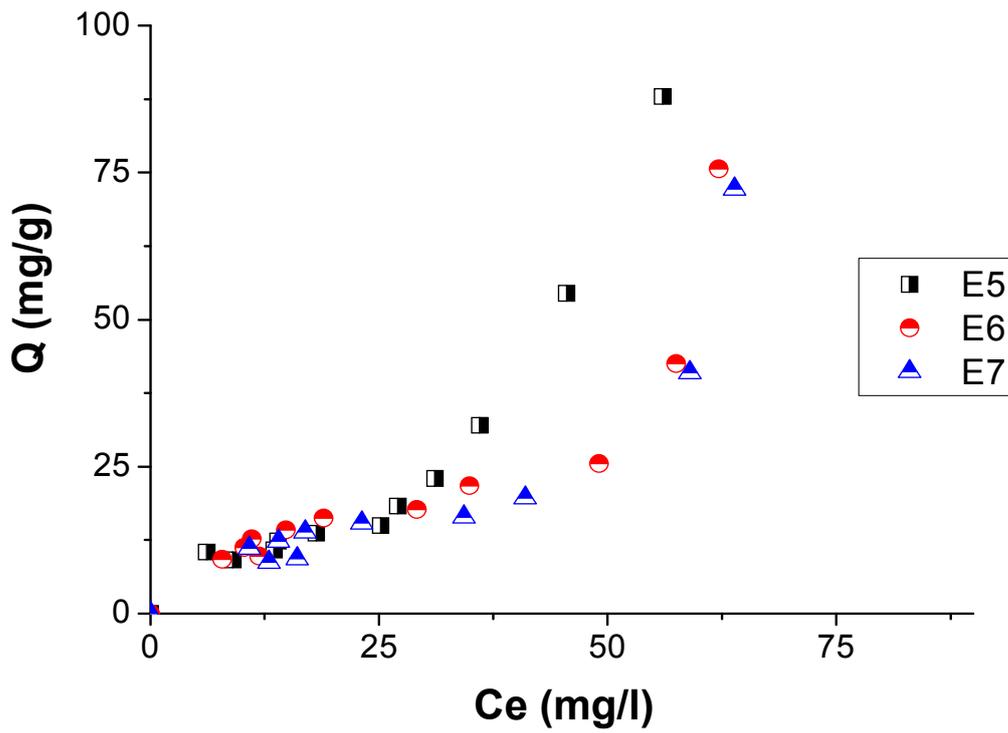


Figure III.8. Isotherme d'adsorption pH =6

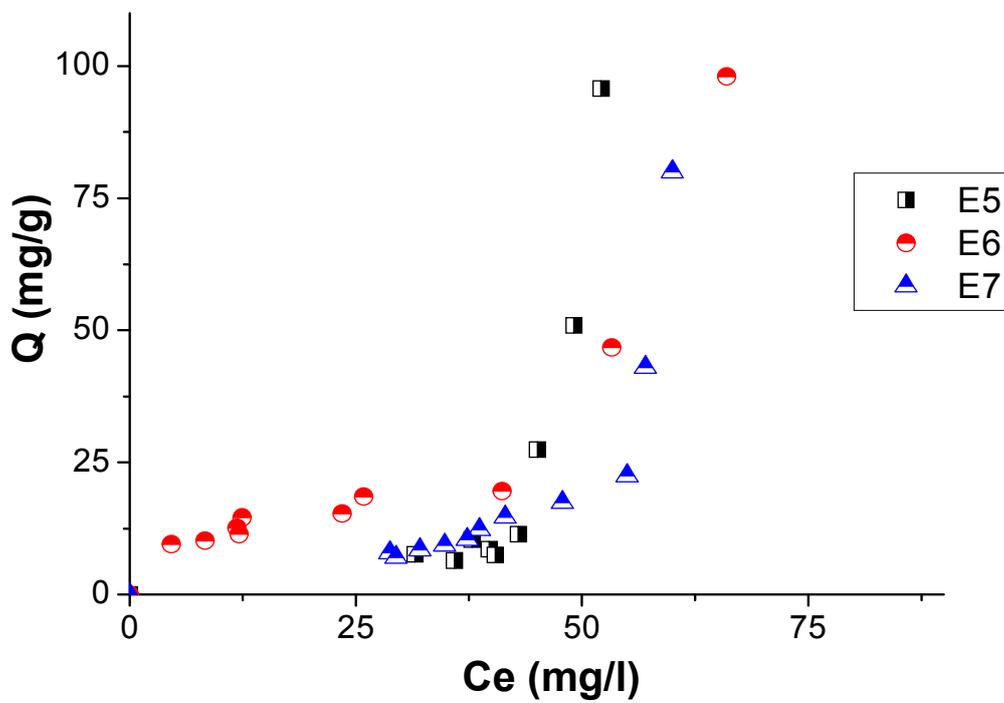


Figure III.9. Isotherme d'adsorption pH =8

L'examen de ces résultats montre clairement que l'évolution de l'adsorption de VM envers ces différentes capsules gélifiées suit l'ordre séquentiel suivant :

$$QE7 < QE6 < QE5$$

La représentation graphique montre que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type S selon la classification de Giles [40]. Ce qui montre que l'adsorption de VM sur les différentes billes poreuse, peut être réalisé sous forme des polycouches.

### III.4.2.L'effet de pH

La figure III.9 montre l'évolution de la capacité d'adsorption du VM à l'équilibre par les billes gélifiées poreux (E5, E6, E7) en fonction du pH du milieu. L'étude a été effectuée dans la gamme de pH allant de 3 à 9

L'analyse de ces résultats montre de façon claire que la quantité adsorbée du VM sur les trois supports adsorbants gélifiés poreux augmente avec l'augmentation du pH.

En milieu acide, cette adsorption est faible et les quantités adsorbées représentent environ 25 et 30 mg/g des quantités maximales adsorbées respectivement par les billes gélifiées (E7 ;E6 ;E5). Cette adsorption augmente par la suite pour atteindre des quantités maximales de l'ordre de 68, 66 et 65 mg.g<sup>-1</sup> respectivement par les billes gélifiées (E7 ;E6 ;E5).

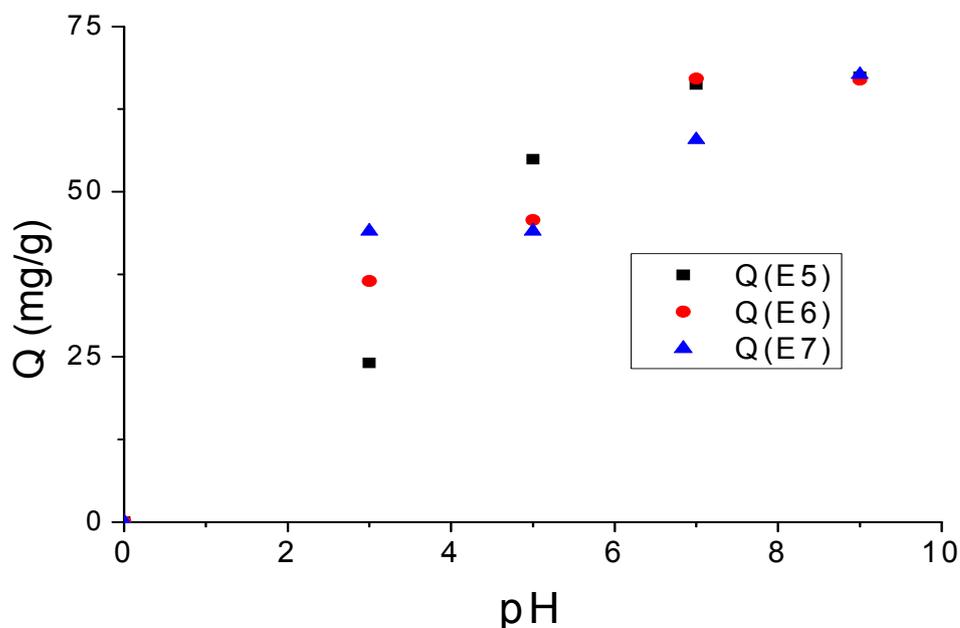


Figure III.10. L'effet de pH

L'élimination de VM en fonction de pH peut être expliquée de la manière suivante :

L'ajout des cations  $H^+$  pour baisser le pH entraîne la neutralisation de la charge négative de l'argile pontée et les groupements carboxyliques de l'alginate. Ceci défavorise l'adsorption d'un colorant cationique en milieu acide. Par ailleurs, lorsque le pH augmente il y a une diminution des cations  $H^+$  et la charge de l'argile pontée ainsi que celles des groupements carboxyliques de l'alginate sont négatives ce qui favorise l'adsorption du VM.

### III.4.3. Effet de la concentration sur l'adsorption du VM par les billes gélifiées poreuses

Dans cette dernière partie de notre travail, nous avons étudié l'effet de la concentration sur l'adsorption du VM, en variant ce paramètre de 10-50mg/L ; et en gardant les paramètres suivants constants :

- pH=4
- T=25°C
- $S_{\text{solution traitée}} = 100\text{mL}$

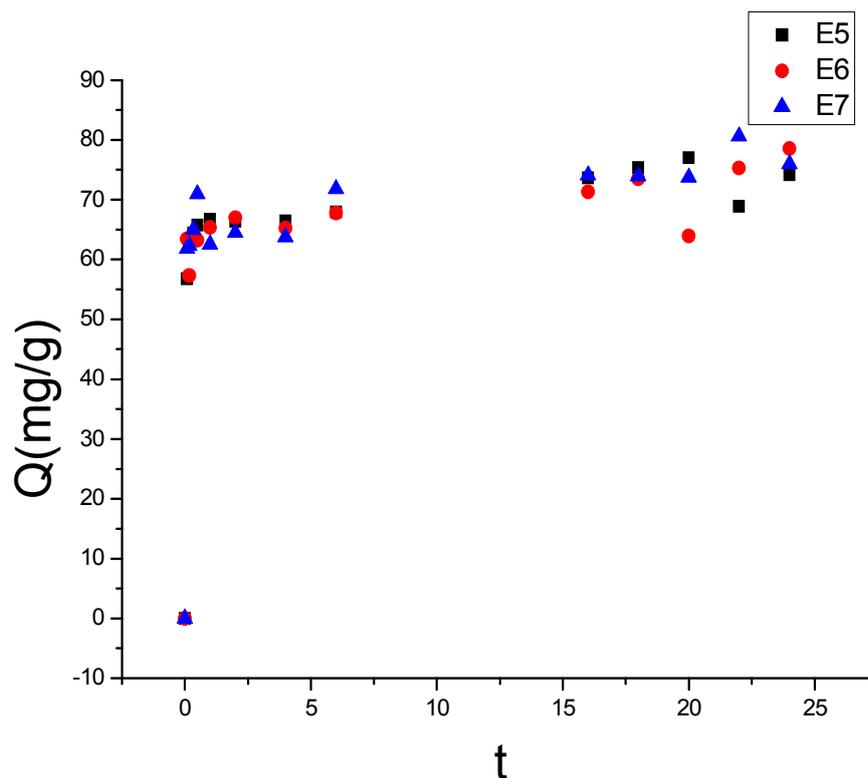


Figure III.11. Effet de concentration  $C_0=10$  (mg/l).

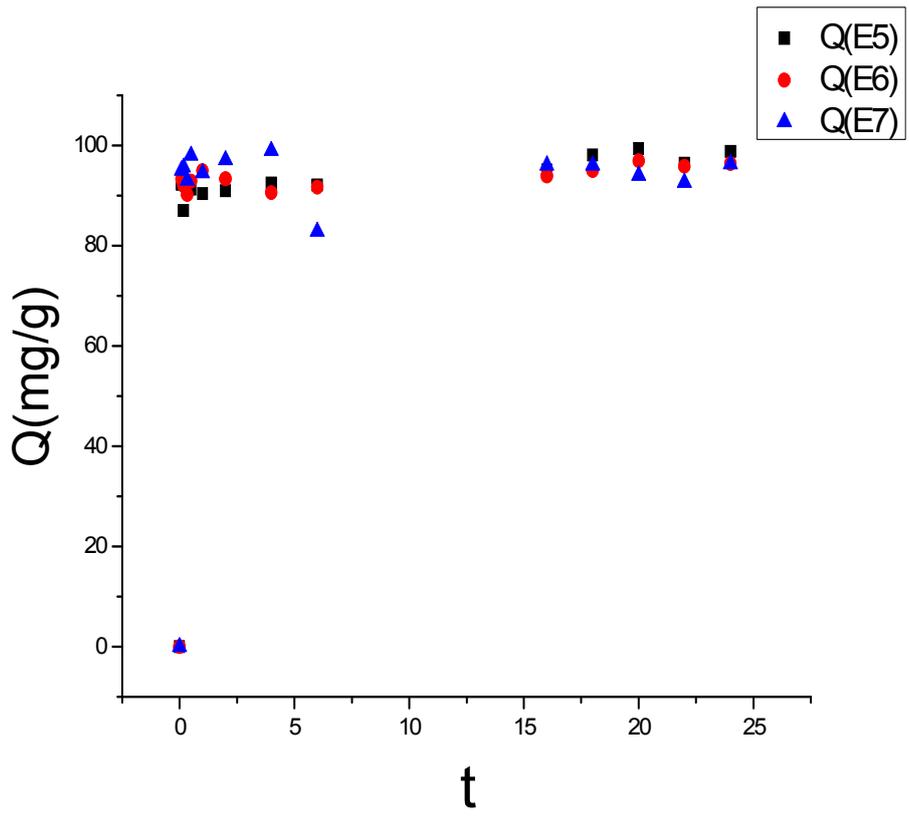


Figure III.12. Effet de concentration  $C_0=25(\text{mg/g})$ .

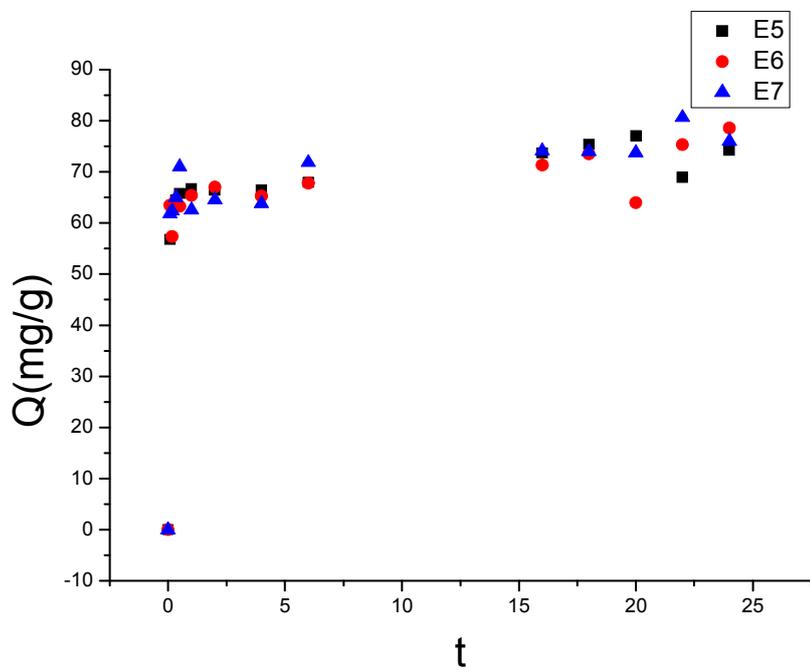


Figure III.13. Effet de concentration  $C_0=50(\text{mg/l})$ .

Ces résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale et tend à nouveau, comme pour l'adsorption en fonction du temps, vers une valeur maximal.

Cela est dû probablement au fait que la concentration initiale contribue à l'augmentation de la force résistance de transfert de la masse des ions de VM entre l'adsorbant et la phase fluide. En outre de la concentration initiale des ions de VM augmente le nombre de collisions entre les ions de VM et l'adsorbant ce qui renforce le processus d'adsorption.

## CONCLUSION

L'objectif du présent travail est de préparer des billes gélifiées poreuses à base d'argile pontée en fer, d'alginate et carbonate de calcium et de polyvinyle alcool, et ce pour une utilisation dans le domaine de dépollution des eaux issues de l'industrie de textile.

Nous avons montré, qu'il était possible de préparer par le procédé de synthèse par extrusion et à partir de différents mélanges (argile pontée, d'alginate de sodium, carbonate de calcium, Poly vinyle alcool), plusieurs classes de billes sphériques gélifiées. Celles-ci ont été utilisées directement après leurs préparations sous forme humides.

La caractérisation de ces différentes billes gélifiées par différentes méthodes nous a conduites aux conclusions suivantes :

- La densité, la porosité et leteneur en eaux diminuent lorsque la teneur de PVA dans les billes augmente. Et leteneur en eauxlorsque la teneur de l'argile pontée augmente.

- L'analyse par spectroscopie IR-TF a montré qu'il n'y a pas d'interactions spécifiques entre la montmorillonite pontée au fer, alginate de sodium,  $\text{CaCO}_3$  et PVA dans le mélange.

- L'étude des propriétés acido-basique de surface montre que les valeurs de  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  des différents billes préparées n'est pas influence par la formulation de ces dernières. Par contre la charge de surface des billes (AS/mont-Fe/  $\text{CaCO}_3$ /PVA) est fortement influencé par le pH de milieu, de façon générale et qu'il que soit la nature des billes préparées.

- Les résultats de la cinétique d'adsorption en système monocomposés simple nous a permis de déterminer un temps de contact de 6 h pour les billes gélifiées.

- Cette étude nous a permis de sélection trois formulation à savoir (E5 ;E6 ;E7) caractérisées par des capacités d'adsorption très importantes par rapport d'autre échantillon.

- L'étude de l'effet de pH sur les différentes Isotherme d'adsorption révèle que la capacité d'adsorption de VM augmente dans le même sens que le pH dont les rétentions maximales sont obtenues pour des pH allant de 6 à 8

## References

- [1]. 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.
- [2] Diliiana, 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. Kliment Ohridsky."
- [3]. MacLde, W. and Preston R. D. "Cell wall and intercellular region polysaccharides. In: Stewart WDP, editor. *Algal physiology and biochemistry*. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications ". (1974), 58-64.
- [4]. Percival, E. G. V. and McDowell R. H. " Chemistry and Enzymology of Marine Algal polysaccharides". London. UK: Academic press. (1967).
- [5] Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. " Alginate based new materials International ". *Journal of Biological Macromolecules*, 21, p. 47-55, 1997.
- [6]. Algorithme n° 55 3ème trimestre 2001 p 5 Dossier: " Les alginates: hydrocolloïdes incontournables dans la fabrication des produits alimentaires restructurés " .
- [7]. Desprairies M. Société Degussa- texturant systems. " Les hydrocolloïdes autres que l'amidon " ..Septembre 2002.
- [8]. Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. " Alginate based new materials". *International Journal of Biological Macromolecules*, 21, p. 47-55, 1997.
- [9]. Colwell R.R., Pariser ER, Sinskey Anthony J. *Biotechnology of marine polysaccharides*. Proceedings of the third annual MIT Sea Grant College program lecture and seminar, 1984
- [10]. Aysun Ergene, Kezban Ada, Sema Tan, Hikmet Katircioğlu. "Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies ". *Desalination* 2009.
- [11]. Charlene Choraio, Franck Channanray, Pascale Besse-Hoggan, Martine Sancelme, Angela Cincilei, Mounir Traïkia, Gilles Mailhot, Anne-Marie Delort. " 2 Aminobenzothiazole degradation by :free and Ca-alginate immobilized cells of *Rhodococcus rhodochrous* ". *Chemosphere* 75, (2009), 121-128.
- [12]. 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.

- [13].Jodra, Y. F. Mijangos, "Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels". *Sep. Sci. Technol.* 38 (2003) 1851-1867.
- [14]. Vincent Rocher., Jean-Michel Siaugue, Vale'rieCabuil, Agne's Bee." Removal of organic dyes by magnetic alginate beads".*Water Research.* (2008) 42. 1290- 1298.
- [15].MouloudLezehari, Jean-PhilippeBasly, MichelBaudu, OmarBouras. «Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye ( safranine) from aqueous solution » *Colloids and: Physicochem.Eng.Aspects*, Volume 366, Issues 1-3, 20 August 2010, Pages 88-94
- [16].Caillère S., Henin S .etRautureau M.," *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2)* " Ed. Masson, (1982), Paris.
- [17]Laribi,S., Fleureau, J,M., grossiord. J.L., and Kbir-Ariguib, N. "comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol. Acta.*, 44, (2005), 262-267.
- [18]. Brindly G.W., Brown G., *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical society (1980).
- [19]. Jouenne C.A., "Traité de céramique et matériaux minéraux" Ed.Septima (1990), Paris
- [20]. Le Pluart L. "Nanocompositesépoxyde/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux" thèse de doctorat, (2002), institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [21]. Krishna G. B., Susmita S. G. "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review" *Advances in Colloid and Interface Sei.*, 140, (2008), 114-131.
- [22]. Bich. C., (2005), "Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: Evolution de la structure de cristallographique et activité pouzzolanique "thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [23]. Figueras, F., "Pillaredclays as catalysts" .*Catal. Rev. Sei. Eng.*, 30, (1988), 457-499.
- [24]. Klopogge, J.T., Frost, R.L., "Infraredemissionspectroscopy of Al-pillared beidellite". *Appl. Clay Sei.*, 15, (1999), 431-445.
- [25]. Bouras. O., (2003) "Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles:synthèse et caractérisation" thèse de doctorat, université de Limoges.

- [26]. Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., "Adsorption of Co(II) from aqueous medium on natural and acid activated kaolinite and montmorillonite", *Separation Sci Technol.*, 42, (2007), 3391-3418.
- [27]. Jozefaciuk G, Bowanko G. "effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals" *Clays Clay Miner.*, 50, (2002), 771-783.
- [28]. Christidis GE, Scott PW, Dunham AC. "Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece" *Appl Clay Sci.*, 12, (1997), 329-347.
- [29]. Vinod V. P. and T. S. Anirudhan. " Adsorption Behaviour of Basic Dyes on the Humic Acid Immobilized Pillared Clay". *Water, Air, Soil Pollution.* 150, (2003), 1-4, 193-217.
- [30]. Boubberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche. " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays". *Journal of Hazardous Materials.* B119, (2005), 117 -124.
- [31]. Shaubin.W et Ariyanto. *Journal of Colloid and Interface Science* (2007) Volume: 314, Issue: 1, Pages: 25-31
- [33]. N. Barka A, A. Assabbane, A. Nounah, A. Albourine Y. Ait-Ichou. "Dégradation photocatalytique de deux colorants séparés et en mélange binaire par TiO<sub>2</sub>-Supporté ". *Sciences & Technologie A- N°27 Volume-B, Juin.* (2008), pp. 09-16
- [34]. Omar Bouras, Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu. "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites". *Applied Clay Science.* 50, (2010), 58-D3.
- [35]. Zermane, F., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J.-P." Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay". *Journal of Colloid and Interface Science.* 350, (1), (2010), 315- 319.
- [36]. matériau inerte: Application a la mobilité et à l'adsorption dynamique". Thèse de Doctorat, selon Chaknane 2009. Université Saad Dahlab de Blida. 221-227.

- [37].Jodra, Y. F.Mijangos, "Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels". *Sep. Sci. Technol.* 38, (2003), 1851–1867.
- [38]. Vincent, Rocher., Siaugue J.M., Cabuil V. and Bee A. " Removal of organic dyes by magnetic alginate beads". *Water Res.* 42, (4-5), (2008), 1290-1298.
- [39]. Ely, A. Baudu M., Basly J. P., Kankou M.O.S.O. " Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules". *J.Hazard. Mater.* 171, (2009), 405-409.
- [40]. C.H CILES A.PDSILVA ; A.J.EASTON, *Colloid*, V.47 , PP.775-765.1974.
- [41]. Lezehari M. "préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants à base d'argile pontée et d'alginate". Thèse de doctorat, (2011) , Université Saad Dahlab de Blida.

# **Introduction**

**Chapitre I**

**Synthèse**

**Bibliographique**

# **Chapitre II**

## **Partie**

### **Expérimentales**

# Conclusion

# Références

# **Annexe**

# **Chapitre III**

## **Résultat**

### **et Discussions**

## **Annexe**

### **PRODUITS ET APPAREILS**

#### **A.1. produits**

- \* Chlorure de sodium NaCl cristallisé purs (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- \* Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- \* 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 PVA. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  (97,5-99.5%) (Marque FLUKA QUIMICA).

#### **A.2.Appareils**

- \* Secoueur (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).
- \* Pompe péristaltique (ACHTUNG)
- \* pH mètre (EUTECH PH 510.)
- \* Etuve (MEMMERT model 100-800) .
- \* Spectrophotomètre UV/VIS CARY 50 Scan marque VARIAN.
- \* Spectrographe infrarouge marque (JASCO, série : FT/IR-4100).
- \* Diffraction de rayon X (DRX) type Bruker D8 Advance.