



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB BLIDA**



*Département de Chimie Industrielle  
Faculté des Sciences de l'ingénieur*

***Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Master***

*Option : Procédé de traitement des effluents et protection de l'environnement*

***Thème***

**Préparation et Caractérisation d'un Composite blende à base d'une  
montmorillonite pontée à l'aluminium et alginate /PVA  
Application à l'étude cinétique de la décoloration des eaux usées**

***Réalisé par :***

**Mr. ABBAS SAMIR**

***Dirigé par :***

**Mr. MOULOUD LEZEHARI**

**Mr. OMAR BOURAS**

***Promotion: 2010 – 2011***

---

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

---

*A la mémoire de ma mère.*

*A la mémoire de mon très cher frère Yacine.*

*A mon très Cher père.*

*A ma femme et mon fils Nedjmeddine.*

*A tout mes proches.*

---

*A L'Algérie, ma patrie*

---

## **REMERCIEMENTS**

*Au terme de ce modeste travail, je tiens à remercier **Dieu** tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté pour terminer ce travail.*

*Je remercie mon promoteur Monsieur **Lezehari Mouloud**, Chargé de Cours à l'U.S.D.B pour m'avoir encadré et guidé le long de ce travail ainsi que son aide, et sa disponibilité jusqu'au dernier minute.*

*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.*

*Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire 126 au niveau de Département de chimie industrielle de l'U.S.D.B sous la direction de Monsieur **Bouras OMAR** que je le remercie profondément, et aussi au laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire LCPMM, faculté des sciences département de chimie de l'U.S.D.B. Je remercie vivement le directeur du laboratoire LCPMM le professeur **Belal Rachid**.*

*Je remercie Mr **Chouaib**, l'ingénieur du laboratoire mécanique, à l'université de boumerdes pour avoir effectué les analyses des testes mécaniques et pour leur aide précieuse.*

*Mes remerciements à l'équipe du laboratoire des matériaux polymères, faculté de Chimie -USTHB- pour les analyses ATG.*

*Je remercie tous les techniciens au niveau du laboratoire de CDTA à Baba Hassen pour les analyses DRX et MEB.*

*Je présente mes vifs remerciements au Docteur **Amarouche R**, Docteur **Brahmi F**, Docteur **Azouani H** et le Docteur **ALi Mariche M** son oublier Mr **Djaadi N**, Mr **Derouazi D** et Mr **ABED A** et tout l'équipe au du laboratoire d'analyse de leur soutien et encouragements.*

*Je tiens à remercier à toute **ma famille, ma belle famille et ma petite famille**, qui m'ont tous soutenue et encouragée durant la réalisation de ce travail.*

*Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

## ملخص

"خلال هذا العمل قمنا بتحضير مركبا يحوي مزيجا من المونتموريونيت مع سطح الألمنيوم والجيلات الصوديوم مع بولي فينيل الكحول (CIME-AI/ PVA).

في الجزء الأول و لأول مرة يمزج مركب قوي و مقاوم للرطوبة بنسب مختلفة من بولي فينيل الكحول.

PVA, CIME-AI/ 0,5 % PVA, CIME-AI/ 1 % PVA, CIME-AI/ 2 % PVA, CIME-AI/ 3 % PVA.

في الجزء الثاني فقد تطرقنا لمختلف الخصائص المركبات المعدة المحللة بواسطة الأشعة تحت الحمراء الأشعة (FTIR) السينية X - التحليل الحراري (ATG) – المجهر الالكتروني (MEB) و الفحص الميكانيكي للمركبات و تم قياس محتواها من الرطوبة و الكثافة.

الجزء الثالث قمنا باختبار الامتزاز من صبغة المواد المتسرطنة في وسط مائي و ذلك على مركبات معدة بشكل كريات مائعة. الدراسة الحركية للامتزاز تمت لتقييم تأثير الاتصال على ناتج المر بودية هذه الصبغة.

النتائج التجريبية أظهرت أن وقت الاتصال المقدر ب 300-400 دقيقة كافي للوصول الى توازن زائف للممتازات إذا الامتزاز الناتج للازالة هو حوالي 91 % كما أظهرت النتائج الشاملة إن المعطيات التجارب الحركية كانت جد دقيقة بالنسبة لنموذج الزائف المصنف الثاني.

## Résumé

Dans ce présent travail, nous avons procédé à l'élaboration d'un composite blend à base de montmorillonite pontée à l'aluminium et alginate/ poly vinyle alcool (CIME-AI/ PVA).

- Dans la première partie avons d'abord préparé le composite blend (CIME-AI/ PVA) à différents pourcentages de PVA. Les blends considérées sont les suivants :

PVA, CIME-AI/ 0,5 % PVA, CIME-AI/ 1 % CIME-AI/ 2 % PVA, CIME-AI/ 3 % PVA.

- Dans la deuxième partie nous avons procédé à la caractérisation des différents composites préparés, Ceux-ci ont été analysés en spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FTIR), en diffraction des rayons X, en analyse thermogravimétrie (ATG), en microscopie électronique à balayage (MEB). Ainsi, le comportement mécanique des composites a été examiné et leurs taux d'humidité et densité ont été mesurés.

- La troisième partie concerne les tests d'adsorption d'un colorant (vert malachite) en milieu aqueux sur des composites préparés sous formes de billes gélifiées. Une étude cinétique développée d'adsorption a été réalisée pour évaluer l'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de ce colorant. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré qu'un temps de contact de 300 à 400 minutes est suffisant pour atteindre un pseudo équilibre adsorbant – adsorbat et un rendement d'élimination de l'ordre de 91%. De plus les résultats montrent globalement que les données cinétiques expérimentales, sont bien décrites

avec le modèle de pseudo- deuxième ordre.

## ***ABSTRACT***

The main objective of the present work is to prepare and characterize a new blend composite on shape of gel beads from pillars montmorillonites and sodium alginate /PVA (CIME-AI/PVA).

- In the first part we first prepared the composite blend (CIME-AI / PVA) at different percentages of PVA. Blendes considered are:

CIME-AI / 0.5% PVA, CIME-AI / 1% PVA, CIME-AI / 2% PVA, CIME-AI / 3% PVA.

- In the second part we proceeded to characterize the different composites prepared, they were analyzed by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), X-ray diffraction, by thermogravimetric analysis (TGA), electron microscopy (SEM). Thus, the mechanical behavior of composites was examined and their moisture content and density were measured.

- The third part concerns the testing of adsorption of a dye (malachite green) in an aqueous solution of the composites prepared in the form of gelled spherical beads. Developed a kinetic study of adsorption was conducted to evaluate the effect of contact time on the removal efficiency of this dye. The experimental results showed that a contact time of 300 to 400 minutes is sufficient to reach a pseudo equilibrium adsorbent - adsorbate and a removal efficiency of around 91%. In addition the results show overall that the experimental kinetic data are well described with the model of pseudo-first order.

# SOMMAIRE

RESUME	
LISTE DES ABRIVATIONS	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERAL	

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1-Les alginates .....	1
I.1.1-Généralités.....	1
I.1.2-Structure générale .....	1
I.1.3-Mécanisme de gélification.....	2
I.1.4-Techniques de gélification.....	4
I.1.4.1-Gélification externe ou par diffusion.....	4
I.1.4.2-Gélification interne.....	4
I.1.4.3-Gélification par refroidissement.....	5
I.1.5-Les propriétés des gels d’alginate.....	5
I.1.5.1-Solubilité.....	5
I.1.5.2-Viscosité.....	6
I.1.5.3-Stabilité des alginate.....	6
I.1.5.3.1-Influence de la température.....	7
I.1.5.3.2-Influence du pH.....	7
I.2- Polyvinyle alcool (PVA).....	7
I.2.1-Caractéristiques chimiques.....	7
I.3-Application de l’hydrogel d’alginate, PVA et mélange Alginate/PVA aux traitements des eaux.....	8
I.4-Les propriétés mécaniques de billes gélifiées.....	10
I.4.1-Test de compression.....	10
I.4.2-Characterisation du matériau.....	11
I.5-Structure et modification des argiles.....	13
I.5.1-Description des argiles.....	13
I.5.1.1-Définition des argiles.....	13
I.5.1.2-Structure des argiles .....	13
I.5.1.2.1-Structure de la montmorillonite.....	14

I.5.1.2.2-Structure de la kaolinite.....	15
I.5.2-Argiles modifiées.....	16
I.5.2.1-Intercalation et pontage.....	18
I.5.2.2-Activation.....	17
I.5.3-Utilisation des argiles pontées en adsorption.....	17

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX**

II.1-Préparation des matériaux précurseurs .....	20
II.1.1-Procédure de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-Al).....	20
II.1.2-Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées à base des complexes inorgano- montmorillonites et d'alginate (CIME-Al).....	22
II.1.3- Protocole expérimental de préparation des solutions de PVA.....	23
II.1.4-Protocole expérimental de préparation des composites à base des complexes inorgano- montmorillonites et d'alginate/PVA (CIME-Al / PVA).....	23
II.2-Méthodes et techniques de caractérisation.....	24
II.2.1-Mesure de la Densité.....	24
II.2.2- Teneur en eaux.....	25
II.2.3-Etude des composites CIME-Al /PVA par spectroscopie infrarouge FT/IR.....	25
II.2.4-Analysethermogravimétrie (ATG) .....	25
II.2.5-Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) .....	26
II.2.6-Caractérisation par diffraction des rayons X.....	26
II.2.7-Etude des propriétés mécaniques des billes.....	27
II.2.8-Test de compression.....	27
II.3-Application à l'étude de la cinétique d'élimination du vert malachite en réacteur discontinu.....	28

II.3.1-Choix du polluant organique.....	28
II.3.2-Méthodes de dosage .....	28
II.3.3-Cinétique d'adsorption.....	30
II.3.4-Modélisation des cinétiques.....	31
II.3.4.1-Modèle de pseudo premier ordre.....	31
II.3.4.2-Modèle de pseudo second ordre.....	31

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

III.1-Résultats de la préparation des composites CIME-Al/PVA.....	32
III.2-Résultats de la caractérisation des billes CIME-Al et CIME-Al/PVA.....	33
III.2.1-Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier....	34
III.2.2-Analyse thermogravimétrie (ATG) .....	36
III.2.3-Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
III.2.4-Caractérisation des billes par rayon X.....	39
III.2.5-Etude des propriétés mécaniques.....	40
III.3-Etude cinétique d'adsorption .....	43
III.3.1-Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	45
III.3.1.1-Modèle de Pseudo- ordre 2 .....	45
Conclusion.....	48
REFERENCES.....	49
Annexe	



## Listes d'abréviation

- momnt-Na : montmorillonite sodique
- PCBA : solution intercalant à base d'aluminium
- CIMP-Al : complexes inorgano- montmorillonites pontée à aluminium
- CIME-Al : billes gélifiées à base des complexes inorgano- montmorillonites et d'alginate
- AC : d'alginate de calcium
- PVA : poly vinyle alcool
- IRTF : infrarouge à transformer de fourrier
- ATG : Analyse thermogravimétrie
- MEB : microscopie électronique à balayage
- DRX : diffraction des rayons
- VM : Vert Malachite
- UV -VIS : Ultra Violet-visible
- D : densité
- X% : taux d'humidité
- Al<sub>x</sub>(OH)<sub>x</sub> :poly cation hydro aluminique
- CIME-Al / PVA : composites à base des complexes inorgano-montmorillonites et d'alginate/Polyvinyle alcool
- V M : vert malachite.
- Q<sub>e</sub> (mg /g) : la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.
- Q<sub>t</sub> (mg /g) : la quantité de polluant adsorbée à l'instant t.
- K<sub>1</sub> (temps<sup>-1</sup>): constante de vitesse d'ordre 1
- K<sub>2</sub> (L/mg.temps): constante de vitesse d'ordre 2.

## LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 : Caractéristiques structurales des alginates selon :

(a)-chaîne de conformation (b)-distribution des blocs

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 ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Figure 1.3 : Structure chimique du PVA

Figure 1.4 : Principe d'écrasement (avec F, la force exercée sur la bille et D la distance entre

les deux plateaux)

Figure 1.5 : Déformation appliquée à la bille

Figure 1.6 : Types de comportement mécanique caractérisant le matériau

Figure 1.7 Structure de la montmorillonite [21]

Figure 1.8 : Structure de la kaolinite [21]

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

Figure 2.1 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales

Figure 2.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes

d'alginate gélifiées.

Figure 2.3 : Dispositif d'écrasement

Figure 2.4 : Spectre d'absorption dans le visible du Vert Malachite (VM)

Figure 2.5 : Courbe d'étalonnage du VM à  $\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$ .

Figure 3.1 : Photographie numériques des billes gélifiées humides

(A):CA; (B) : CIME-Al ; (C) : CIME-Al/ 3 % PVA

Figure 3.2 : Densités des billes composites CIME-Al/PVA en fonction du % en PVA

Figure 3.3: Spectres IRTF des différentes billes gélifiées étudiées.

(a): CIME-Al ; (b): CIME-Al + 0,5 % PVA ; (c): CIME-Al + 1 % PVA ;

(d): CIME-Al + 2 % PVA ;(e): CIME-Al + 3 % PVA ; (f): CIME-Al ; (g): AC ; (h): PVA

pure

Figure 3.4 : Courbes thermogravimétrie (ATG) :

(a) ; CIME-Al ; (b) ; CIME-Al + 1 % PVA ; (c) : PVA pure

Figures 3.6 : Les diffractogrammes des billes CIME-Al/PVA à  $T = 25 \text{ °C}$

(a) : CIME-Al ; (b) : PVA ; (c) : CIME-Al ; (d) : CIME-Al/ 0,5 % PVA;

(e) : CIME-Al/ 1 % PVA; (e) : CIME-Al/ 2 % PVA ; CIME-Al/ 3 % PVA

Figure 3.7 : Cinétique d'adsorption du vert malachite sur différentes billes gélifiées

$C_0 = 50 \text{ mg/L}$  ;  $\text{pH} = 6,3$  ;  $m_{\text{Bille}} = 1\text{g}$ . et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

Figure 3.9: Cinétique d'adsorption du vert malachite sur différentes billes gélifiées

$C_0 = 50 \text{ mg/L}$  ;  $\text{pH} = 6,3$  ;  $m_{\text{Billes}} = 1\text{g}$

Figure 3.10: Photographies numériques des billes gélifiées CIME-Al/PVA.

(à droite): avant adsorption du VM ; (à gauche) : après adsorption

Figure 3.11 : Cinétique d'adsorption du vert malachite sur différentes billes gélifiées

$C_0 = 50 \text{ mg/L}$  ;  $\text{pH} = 6,3$  ;  $m_{\text{Bille}} = 1\text{g}$ .

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau.2.1 : Conditions opératoires de préparation de la solution pontante (PCBA) et l'intercalation de la montmorillonite sodique.

Tableau 2.2 : Pourcentages de PVA dans les composites CIME-Al /PVA.

Tableau 2.2 : Caractéristiques des colorants utilisés

Tableau 2.6 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption

Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées

Tableau 3.2: Constantes cinétiques d'adsorption du vert malachite pour le modèle du pseudo-deuxième ordre.

# *Introduction*

L'homme produit de plus en plus de composés chimiques qui se retrouvent dans l'eau. Il est urgent de trouver de nouvelles méthodes de décontamination de l'eau, plus écologiques et à faible coût, en particulier pour les pays en voie de développement.

Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles : l'adsorption, l'oxydation et la filtration. Le choix de la technique utilisée dépendra de son coût, ainsi que de la pollution à traiter mais l'adsorption est une technique couramment employée. Il est devenu aussi indispensable d'avoir des adsorbants produits avec de faibles coûts et qui soient capables d'éliminer simultanément des polluants organiques et inorganiques.

Les argiles pontées ont été largement étudiées et ont fait l'objet de nombreux travaux scientifiques relatifs à la dépollution des eaux colorées grâce à leurs grandes propriétés hydrophobiques et organophyliques.

Certains problèmes se posent néanmoins lorsque ces matériaux veulent être utilisés comme adsorbant et en particulier dans leur mise en œuvre avec une difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymères gélifiées permet de pallier ces problèmes. L'alginate est un des polymères les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse.

L'étude des billes gélifiées à base de mélange d'argile pontée/alginate est réalisée au département de chimie industrielle de la faculté des sciences de l'ingénieur à l'université Saad Dahlab (Blida) dans le cadre de la préparation d'une thèse de doctorat de Mouloud Lezehari et finalisé au laboratoire GRESE (Groupement de Recherches Eau-Sol et Environnement) à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges (France) et d'un mémoire de magister de Hamidouche Sabiha sous la direction du docteur Omar Bouras.

Plusieurs classes de billes sphériques gélifiées de différentes tailles et différents mélanges (argile pontée/alginate) ont été préparées, caractérisées et utilisées directement sous forme humide dans l'adsorption en solution aqueuse du pentchlorophenol, de la safranine et du cadmium.

Toutefois, les billes gélifiées d'alginate sont fragiles et ne peuvent pas être utilisées plusieurs fois dans la dépollution des eaux. Afin d'améliorer les propriétés physico mécaniques de ces billes gélifiées d'alginates, le PVA a été choisi pour faire un mélange avec ces derniers.

Le poly (alcool de vinyle) (PVA) est soluble dans l'eau, c'est un polymère synthétique. En raison de la facilité de sa préparation, de sa biodégradabilité, de son excellente résistance et de ses propriétés chimiques et physiques, le PVA a été utilisé pour de nombreuses applications en biomatériaux : par exemple, les membranes en PVA ont été utilisées dans l'implantation des pancréas artificiels, hémodialyse....

En suivant cette approche, ce présent travail, qui s'inscrit globalement dans la continuité des précédents travaux du même laboratoire, a pour objectif principal la préparation et la caractérisation physico-mécanique d'un composite blend à base de la montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate/PVA sous forme des billes sphériques et gélifiées. Afin d'examiner les performances de ce nouveau matériau, des essais de cinétique d'adsorption ont été menés en batch d'un colorant cationique (le vert malachite).

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 :

- Les protocoles de préparation des matériaux précurseurs (montmorillonite pontée à l'aluminium, alginate et PVA) ainsi que le composite blend à base de montmorillonite pontée et d'alginate/PVA.
- Les protocoles de caractérisation physico-mécaniques du composite blend à base de montmorillonite pontée et d'alginate/PVA.
- Procédure expérimentale utilisée dans les tests de la cinétique d'adsorption du vert malachite.

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

- La caractérisation du composite CIME-Al/PVA préparés.
- L'application dans les tests de la cinétique d'adsorption en système discontinu vis-à-vis d'un adsorbat modèle le vert malachite.

En fin une conclusion de l'étude est exposée.

# CHAPITRE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. Les alginates

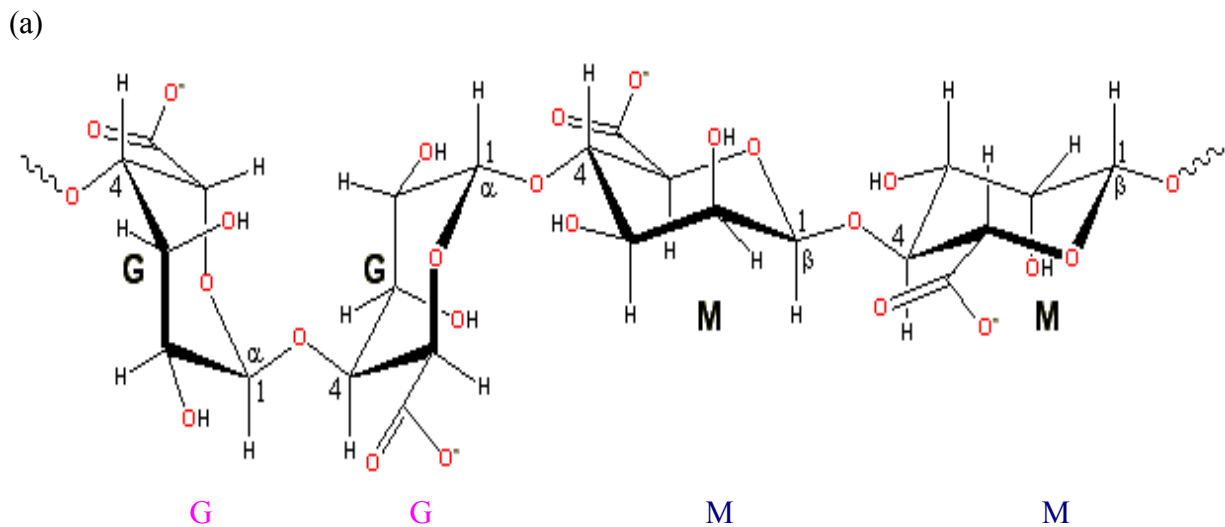
#### I.1.1. Généralités

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 1.1** : Caractéristiques structurales des alginates selon :

(a)- chaîne de conformation

(b)- distribution des blocs

### I.1.3. Mécanisme de gélification

Les propriétés de gélification des alginates 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 alginates, 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 oeufs 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

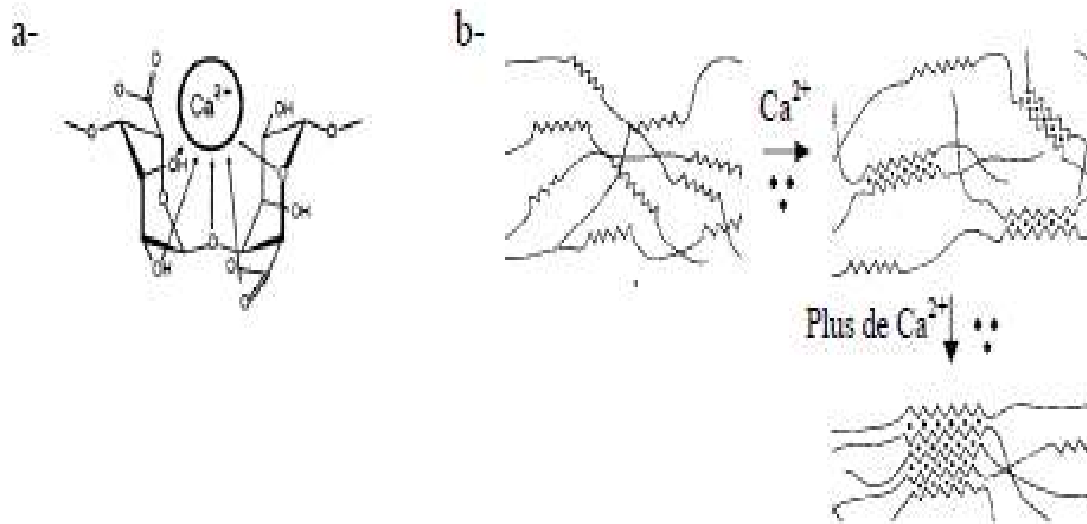
les ions calcium se lient donc préférentiellement aux blocs G. Il a été démontré que ce phénomène est facilité si le bloc guluronate excède 20 résidus.

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'acide guluronique 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 alginate 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.

#### **I.1.4. 2. Gélification interne**

Dans cette technique, le calcium est présent dans la masse du produit et réagit avec l'alginate suivant une cinétique contrôlée. Elle a lieu, tout comme pour la méthode précédente, à température ambiante. Pour obtenir un gel d'alginate homogène, il convient de piéger le calcium du milieu. Une fois le calcium piégé, l'alginate peut se dissoudre. Ensuite, un sel de calcium à dissolution lente libère progressivement le calcium qui peut réagir avec l'alginate pour donner un gel. La source de calcium est principalement du sulfate deshydraté 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 oeuvre à froid [8].

### **I.1.5. Les propriétés des gels d'alginates**

#### **I.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 alginat 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.

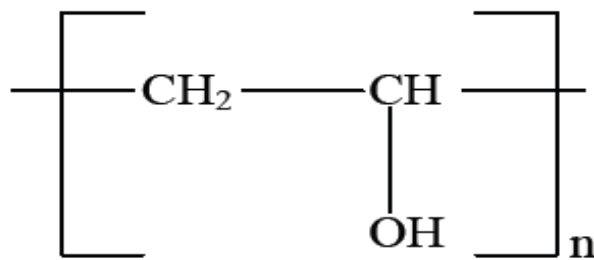
## I.2. Polyvinyle alcool (PVA)

### 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 :  $C_2H_2O$  (isomères)

Masse molaire:  $44,0526 \text{ g.mol}^{-1}$

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

Solubilité dans l'eau : bonne

**\*Propriétés physiques :**

$T^\circ$  (transition vitreuse) :  $85^\circ\text{C}$

$T^\circ$  (fusion) : décomposition  $>200^\circ\text{C}$

Masse volumique :  $(1,19 - 1,31) \text{ g.cm}^{-3}$

### **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, Aysun Ergene et al. [10] ont encapsulé deux biomasses (*Scenedesmus quadricauda*) ; 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'au conditions ( $\text{pH} = 2$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$  et une concentration de  $150 \text{ mg/L}$ ), les capacités d'adsorption de la biomasse activée et inactive encapsulées sont respectivement de l'ordre de  $46$  et  $48 \text{ mg/L}$  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 (*Rhodococcus rhodochrous*) 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, Gurusamy Annadurai 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.

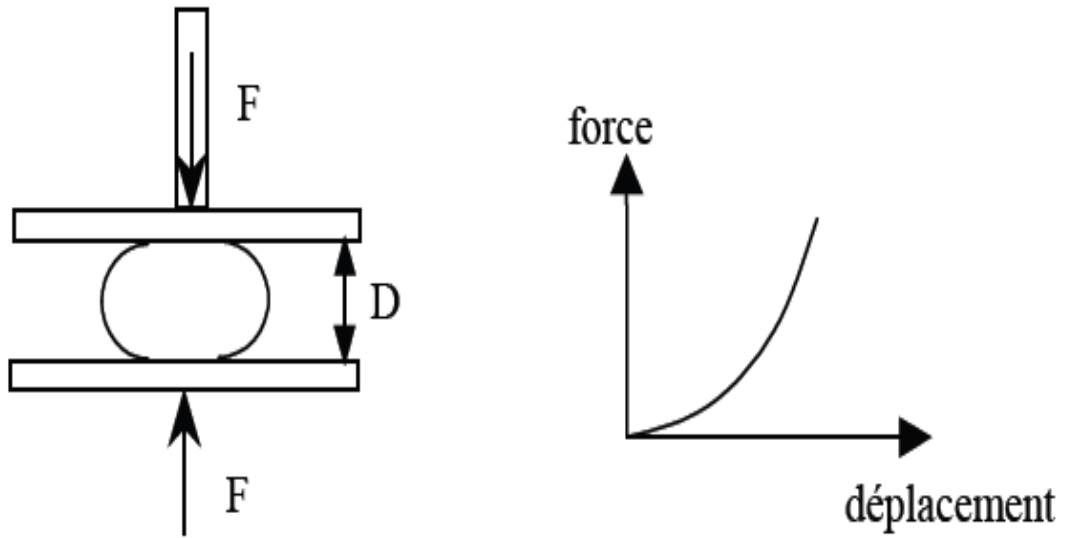
## **I.4. Les propriétés mécaniques de billes gélifiées**

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

Une autre approche est de mesurer la déformation des billes sous un chargement uni axial (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 terme 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.

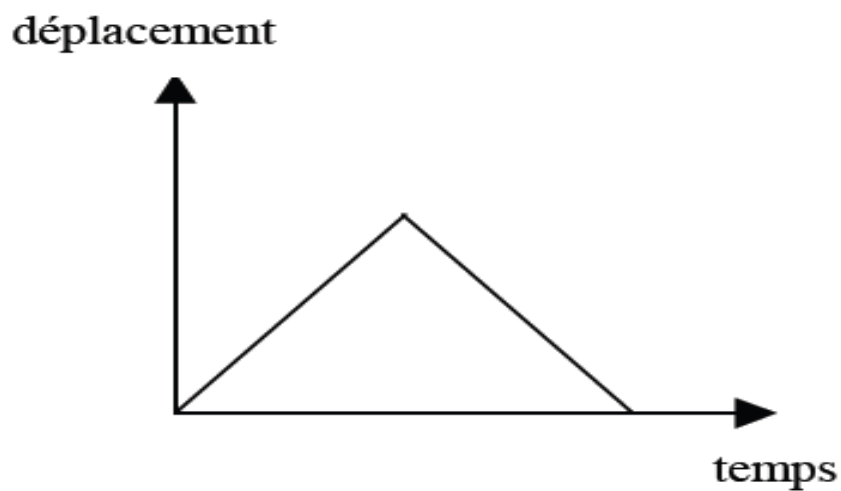
L'évolution de la force  $F$  s'exerçant sur la bille est suivie en fonction de la distance  $D$  comprise entre les plaques. La bille est placée entre deux plaques planes parallèles.



**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

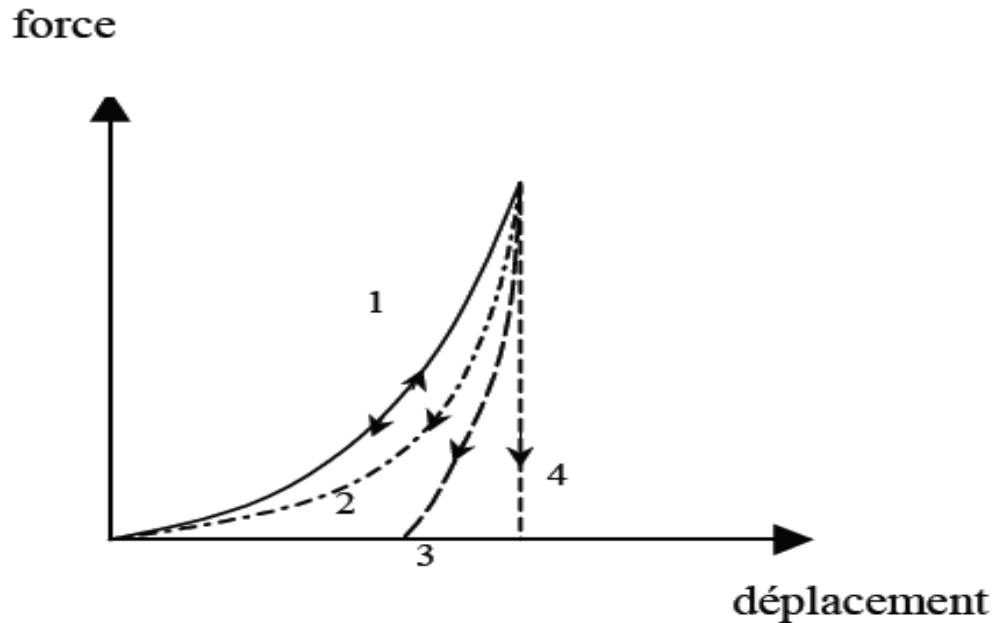
Une déformation à vitesse constante (afin de ne pas prendre en compte les effets d'inertie) est appliquée à la bille selon le cycle suivant (Figure 1.5) :



**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. Structure et modification des argiles**

### **I.5.1. Description des argiles**

#### **I.5.1.1. 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.5.1.2. 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.5.1.2.1. 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  $[\text{Si}_4\text{Al}_{3-x}\text{Mg}_x\text{X}(\text{OH})_2]$  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 contrebalancé 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.

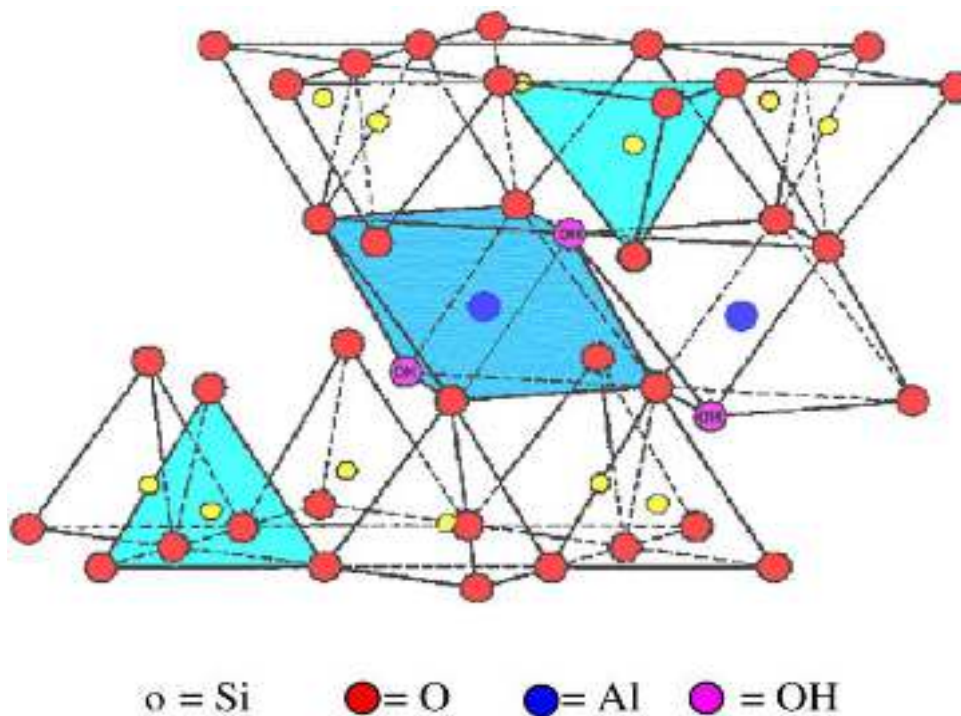
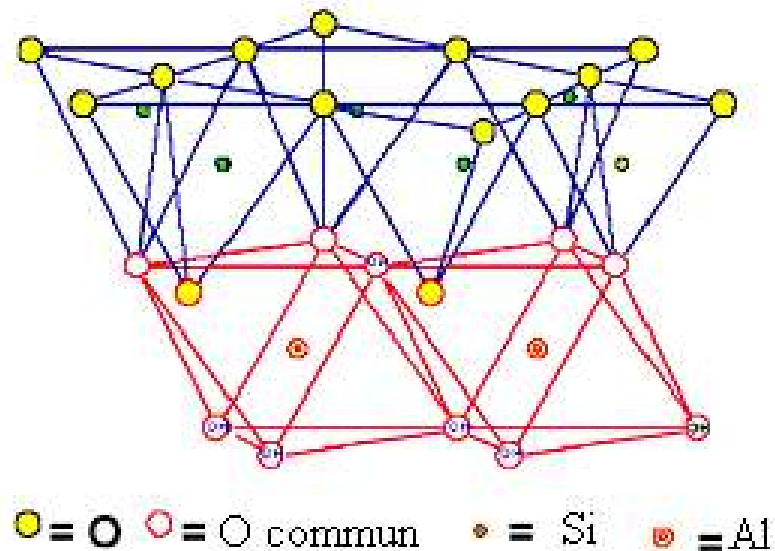


Figure 1.7 : Structure de la montmorillonite [21]

### 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 arrêtes 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].

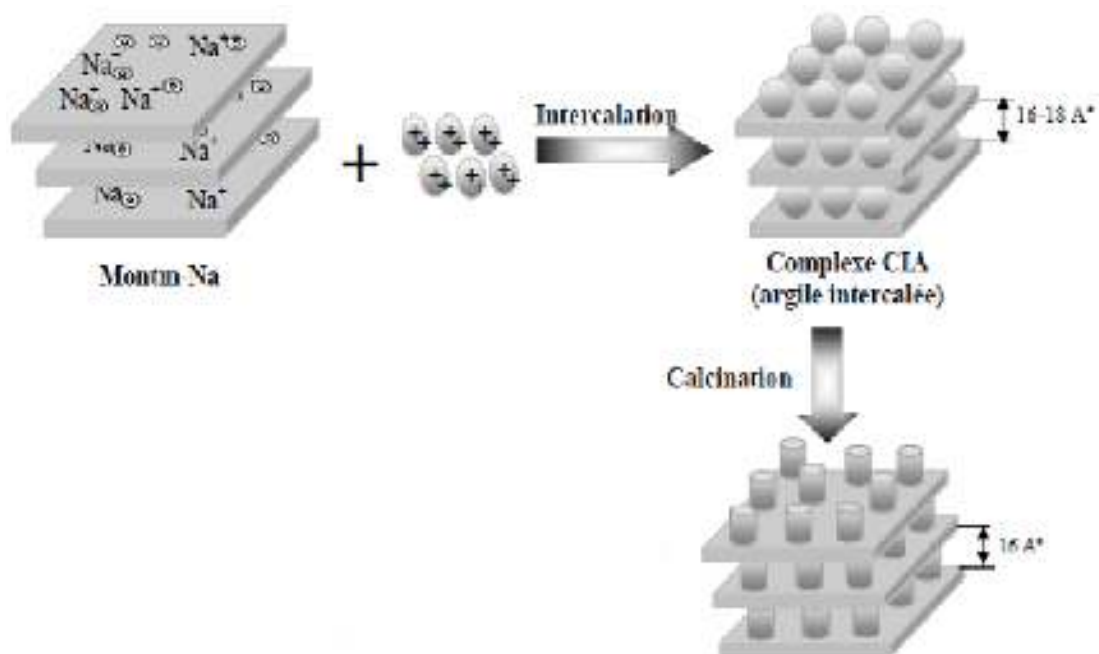
### I.5.2.1. Intercalation et pontage

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

feuillettes (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 avéré très efficace en comparaison avec celle PILC et que le processus d'adsorption est fonction du pH. .

De leur côté, Boubarka et ces collaborateurs [30] ont orienté leurs travaux essentiellement vers l'adsorption de colorant acide (Supranol Yellow 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 ( $\text{Pb}^{2+}$  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, Bibek Dash. [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 adsorbant 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 matériaux précurseurs

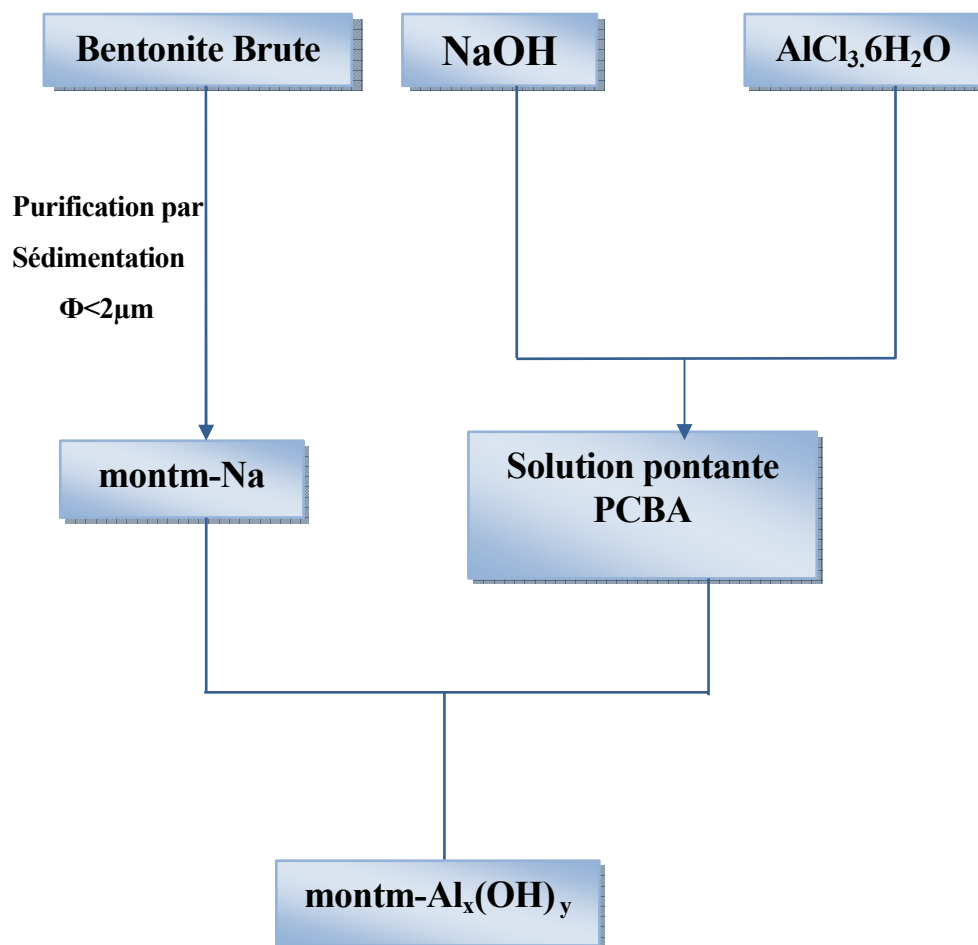
##### II.1.1. Procédure de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-Al).

L'argile utilisée est un lot de bentonite naturelle du gisement de Maghnia fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux, Alger).

Les différentes opérations de traitement préliminaire de la bentonite à travers l'homoionisation sodique, la préparation de la solution pontante (PCBA) fournissant des polycations hydro-aluminiques  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , l'intercalation de l'argile homoionique par les polycations d'aluminium, sont résumés et schématisés par l'organigramme dans la Figure 2.1.

Les conditions opératoires adoptées pour la préparation des complexes inorgano-montmorillonites (CIMP-Al) sont optimisées antérieurement par Bouras et al. [37 ; 25] ; et résumés dans le Tableau 2.1.

Dans ce qui suit, nous désignerons par CIMP-Al la montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium. Ce solide microporeux préparé au laboratoire (CIMP-Al) a été caractérisé et décrit par [25 ; 31].



**Figure.2.1** : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonite (CIMP-Al).

**Tableau.2.1** : Conditions opératoires de préparation de la solution pontante (PCBA) et l'intercalation de la montmorillonite sodique.

<b>PCBA</b>	<b>Intercalation de la montmorillonite sodique</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- [NaOH] = 0.22 M.</li> <li>- Rapport molaire : OH/Al = 2</li> <li>- Concentration finale : [Al]<sub>f</sub> = 0.5 M.</li> <li>- Temps de vieillissement : 48 h.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration de la suspension de montm-Na : 0,5% (m/m)</li> <li>- Rapport molaire ([Al]/montm-Na) = 4 mmoles/g</li> </ul>



## II.1.2. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées à base des complexes inorgano- montmorillonites et d'alginate (CIME-Al).

Pour la préparation des billes gélifiées argile pontée-alginate, un gramme (1g) d'alginate de sodium est ajoutée à 100 mL d'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à l'homogénéisation. Par la suite, deux grammes d'argile pontée à l'aluminium en poudre sont alors ajoutés lentement dans la suspension qui est maintenue sous agitation rapide. Pour former les billes, le mélange montmorillonites-Al -alginate est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0.1 M) sous agitation magnétique faible (Figure 2.2). Après 24h de contact, les billes obtenues sous formes sphériques de diamètre 2,5 mm sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure calcium [15-36].

Nous avons préparé les billes d'alginate contenant les complexes inorgano-montmorillonites sont appelées CIME-Al et sont alors dites gélifiées humides. Des billes témoins d'alginate de calcium ne contenant pas l'argile pontée (appelées AC) ont été synthétisée, elles aussi, en suivant le même protocole.



**Figure.2.2** : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate gélifiées.

### **II.1.3. Protocole expérimental de préparation des solutions de PVA**

Pour la préparation des solutions de PVA (0,5 ; 1 ; 2 et 3 % en poids) on a procédé de la manière suivante : dissolution de 0,5 g de PVA (PM 75 000) dans 99,5 g d'eau distillée, chauffée à une température de 80 °C, sous agitation magnétique durant 4 heures, la solution obtenue (0,5 % en poids) est refroidis à température ambiante.

### **II.1.4. Protocole expérimental de préparation des composites à base des complexes inorgano- montmorillonites et d'alginate/PVA (CIME-AI / PVA)**

Afin de préparer les composites CIME-AI/PVA à partir de plusieurs mélanges montmorillonites AI / alginate ( $r = 2/1$ ) et PVA (0,5 ; 1 ; 2 et 3 % en poids) il faut d'abord :

- \* On prépare d'abord une solution homogène de montmorillonites AI / alginate ( $r = 2/1$ ) comme citée précédemment (chap. 2.1.2) [15].
- \* Puis des solutions de PVA à (0,5 ; 1 ; 2 et 3 % en poids).
- \* En fin préparer les mélanges des deux solutions à différents pourcentages des montmorillonites -AI / alginate ( $r = 2/1$ ) et PVA (0,5 ; 1 ; 2 et 3 % en poids), le mélange des deux solutions sera gardé sous agitation magnétique pendant 24 h.

Pour former les composites sous forme de billes gélifiées CIME-AI/PVA, le mélange montmorillonites- AI /alginate ( $r = 2/1$ ) et PVA est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain contenant du chlorure de calcium (0.1 M) et l'acide borique (6 %) sous agitation magnétique faible (Figure 2.2). Après 24h de contact, les billes obtenues sous formes sphériques de diamètre 2,5 mm sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure calcium [15].

Nous avons préparé les composites sous forme de billes gélifiées contenant les complexes inorgano-montmorillonites, alginate et PVA sont appelées CIME-AI/PVA et sont alors dites gélifiées humides.

**Tableau 2.2** : Pourcentages de PVA dans les composites CIME-Al /PVA

Abréviation	Les pourcentages dans les billes gélifiées	
	CIME-Al	PVA %
CIME-Al	<b>r = 2/1</b>	<b>0</b>
CIME-Al / 0,5 % PVA	<b>r = 2/1</b>	<b>0,5</b>
CIME-Al / 1 % PVA	<b>r = 2/1</b>	<b>1</b>
CIME-Al / 2 % PVA	<b>r = 2/1</b>	<b>2</b>
CIME-Al / 3 % PVA	<b>r = 2/1</b>	<b>3</b>

## II.2. Méthodes et techniques de caractérisation

### II.2.1. Mesure de la Densité

La mesure de la densité réelle des composites CIME-Al /PVA a été réalisée par la méthode de déplacement volumétrique.

La méthode de déplacement volumétrique consiste à peser une quantité (m) de composites sous forme de billes gélifiées et placés dans une éprouvette graduée de volume d'eau mesuré. 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.

### II.2.2 Teneur en eaux

Des échantillons de billes CIME-Al /PVA sont pesés et mis dans l'étuve à 40°C jusqu'à l'obtention de masses constantes. La teneur en eaux est calculée par la formule suivante :

$$X \% = (m_0 - m_f) \times \frac{100}{m_0} \quad (2.1)$$

Où,

$m_0$  : représente la masse initiale des billes humides en g.

$m_f$  : représente la masse finale des billes séchées en g.

### **II.2.3. Etude des composites CIME-Al /PVA par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.**

Les composites CIME-Al /PVA 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.2.4. Analyse thermogravimétrie (ATG)**

L'analyse thermogravimétrie (ATG) ou thermogravimétrie (TG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température.

Les thermogrammes des échantillons ont été réalisés au laboratoire des matériaux polymères de la Faculté de chimie (USTHB) à l'aide d'un appareil TGA-Q500 TA Universel.

Les billes composites séchées (10 à 15 mg) sont placées dans un creuset en platine parallèlement à un autre creuset vide qui sert de référence pour la balance de l'appareil.

Le creuset est ensuite introduit dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de températures (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. L'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1000 °C suivant une rampe allant de 10 °C par minute sous un flux d'azote de 10 mL.min<sup>-1</sup>.

### **II.2.5. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)**

L'analyse de la morphologie et la structure de la surface des billes gélifiées séchées (CIME-Al /PVA) ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage de type Jeol- JSM 6360 LV (Japon) incorporé d'une camera type EPMA SX 100 au laboratoire CDTA (Centre de Recherches de Technologie Avancé) de Douira. Les billes gélifiées ont été séchées dans une étuve sous vide à 50 °C pendant 48 heures.

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.

## **II.2.6. 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 CDTA (Centre de Recherches de Technologie Avancé) de Douira..

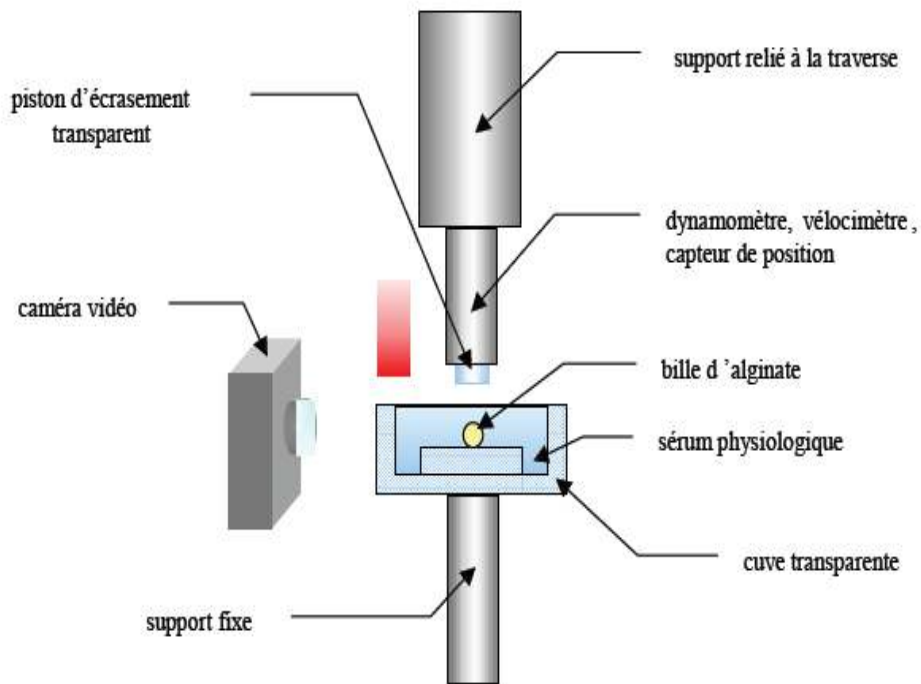
L'enregistrement des spectres est effectué à une vitesse de (1 degré/seconde), la plage  $2\theta$  balayée de  $2\theta$  à  $10^\circ$ .

## **II.2.7. Etude des propriétés mécaniques des billes**

L'étude des propriétés mécaniques des billes est réalisée afin de pouvoir optimiser le processus de fabrication des billes et garantir ainsi la bonne utilisation dans la dépollution des eaux en système discontinu et en dynamique sur lit fixe.

## **II.2.8. Test de compression**

Le banc expérimental se compose d'une machine de traction compression (Zwick/Roel) (Figure 2.3) sur laquelle est fixée une cuve transparente remplie d'un volume déterminé de milieu de conservation des billes (l'eau distillée). Un piston connecté aux capteurs de force (force maxi 2N, résolution 10<sup>-4</sup>N) et de déplacement (résolution de 0,01 mm) de la machine vient écraser la bille (gamme de vitesses va de 0,0001 à 99,999 mm/min avec une précision de  $\pm 0,1\%$  de la vitesse d'essais à charge nulle ou constante (Figure 2.3). La visualisation du profil est obtenue par un système d'acquisition d'images constitué d'une caméra vidéo CCD Imasys et d'un logiciel permettant la digitalisation des images et leur stockage. Le traitement d'images est accompli à l'aide de procédures de détection de contour (Scion Image, version Beta4.0.2, Scion Corporation, Maryland, USA).



*Figure 2.3 : Dispositif d'écrasement*

## **II.3. Application à l'étude de la cinétique d'élimination du vert malachite en réacteur discontinu**

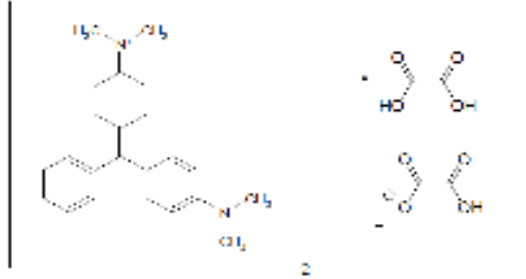
### **II.3.1. Choix du polluant organique**

Pour évaluer l'efficacité des nouveaux supports adsorbants, sous formes de billes gélifiées CIME-Al/PVA à base de mélanges d'argiles pontées à l'aluminium et d'alginate/PVA dans le traitement des eaux usées, le colorant basique (Vert Malachite (VM)) a été choisis comme molécule modèle.

Les études ont été réalisées en régime discontinu. Le choix de ce colorant résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries textiles algériennes.

Les principales caractéristiques du Vert Malachite (VM) ainsi que sa formule semi développées sont regroupées dans le Tableau 2.2 suivant :

**Tableau 2.2 : Caractéristiques des colorants utilisés**

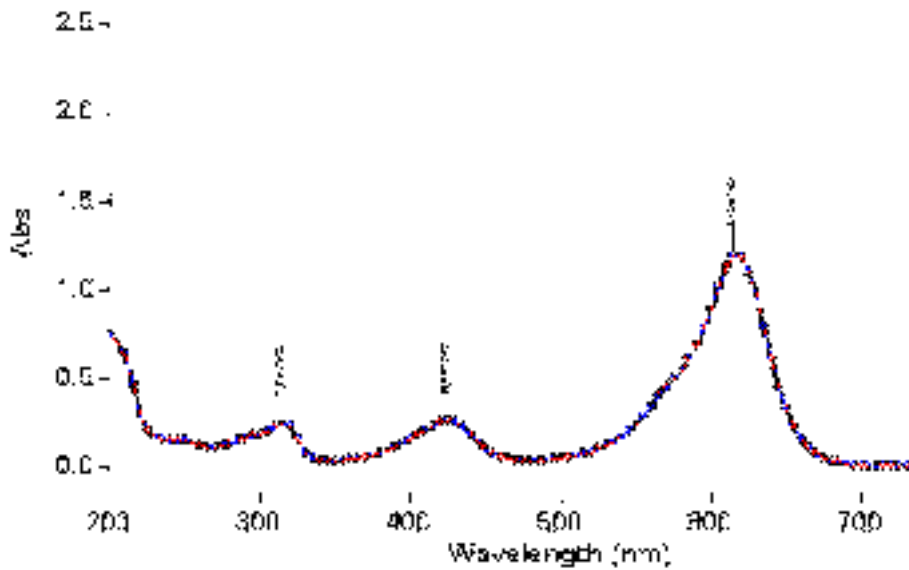
Code	Structure moléculaire	$\lambda_{\max}$ (nm)	Masse molaire $\text{g.mol}^{-1}$
Vert Malachite (VM)		618	420

### II.3.2. Méthodes de dosage

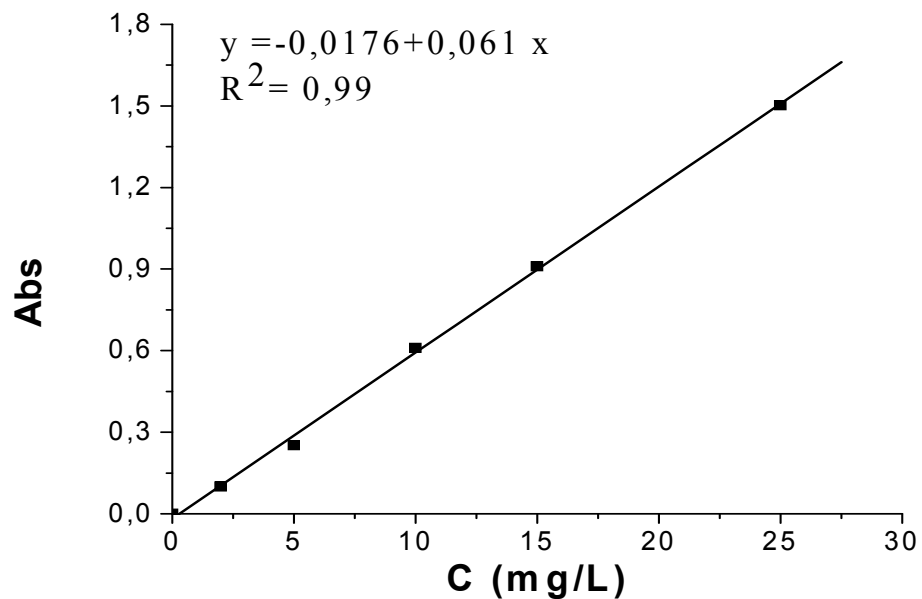
Toutes les solutions de VM sont préparées à des concentrations inférieures à sa solubilité obtenue. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration  $1 \text{ g.l}^{-1}$  à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations 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 Vert Malachite (618 nm) (Figure 2. 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 laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution du Vert Malachite (VM) (Figure 2.5).



**Figure 2.4 :** Spectre d'absorption dans le visible du Vert Malachite (VM)  
C = 10 mg/l et pH = 6,3.



**Figure 2.5 :** Courbe d'étalonnage du VM à  $\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$ .

### II.3.3. 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 composite (CIME-Al / 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 200 cpm, sur une table oscillante (B.Braun.Meisingen 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 2.6** : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption

Paramètres	VM
$C_0$ (mg/L)	50
T (°C)	22
pH	6,3
V (mL)	100
$m_{\text{billes}}$ (g)	1
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	618

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

Où :

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

t : temps (minutes).

## II.3.4.Modélisation des cinétiques

### II.3.4.1.Modèle de pseudo premier ordre

Connu sous le nom de modèle cinétique de pseudo premier ordre, l'équation de Lagergren s'écrit :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

La forme linéaire :  $Ln(Q_e - Q_t) = Ln(Q_e) - k_1 t \quad (2.4)$

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

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

$k_1$  (temps<sup>-1</sup>) : constante de vitesse

### II.3.4.2. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle de HO et Mckay en 1999 [38], est un modèle cinétique de pseudo second ordre. Il est défini par la relation suivante:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad (2.5)$$

La forme linéaire :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (2.6)$$

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

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

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

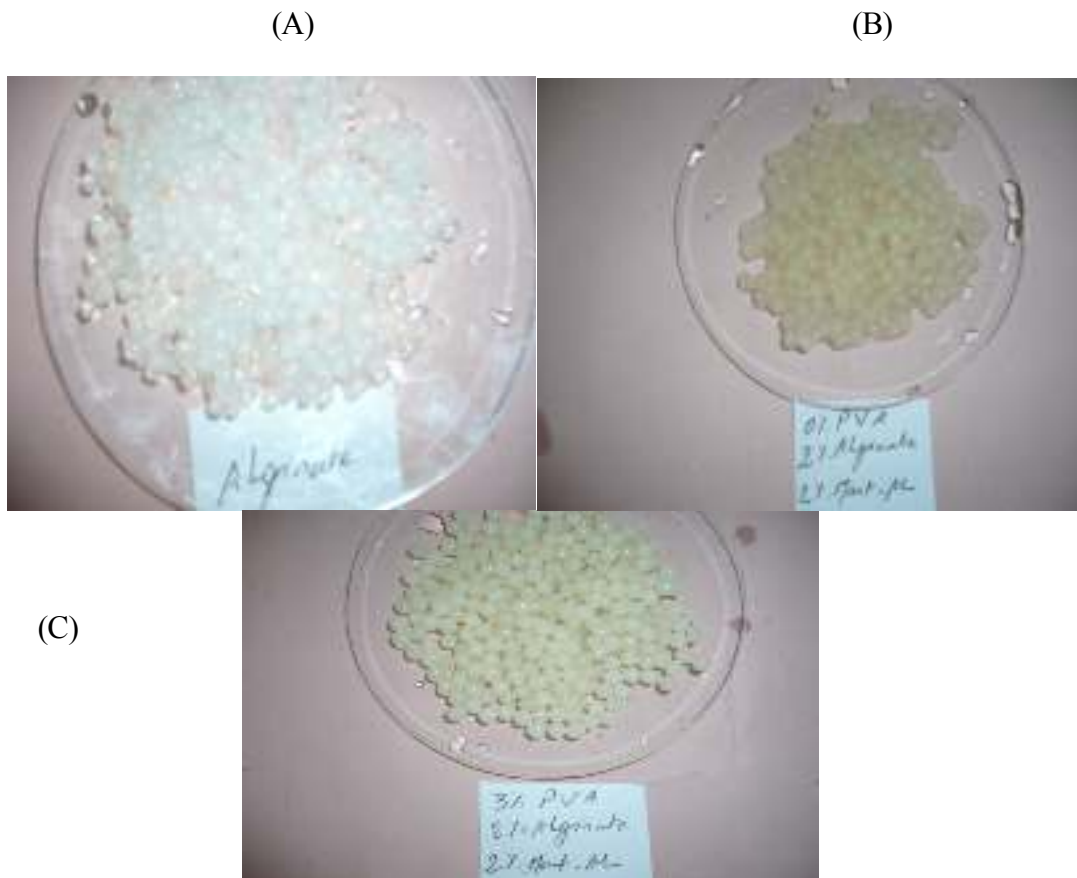
# CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### III.1. Résultats de la préparation des composites CIME-AI/PVA

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.1 montrant que les billes gélifiées humides CIME-AI et CIME-AI/PVA préparées sont toutes sphériques et de taille millimétrique (2,5 mm). Les billes CIME-AI et CIME-AI/PVA sont de couleur jaunâtre et blanche caractéristique de l'argile pontée et PVA respectivement et transparente (pour AC).

Elles révèlent des distributions uniformes et homogènes, indiquent par là, que l'encapsulation des particules d'argile pontée n'est pas localisée par endroit mais plutôt dans tout le volume de la sphère.



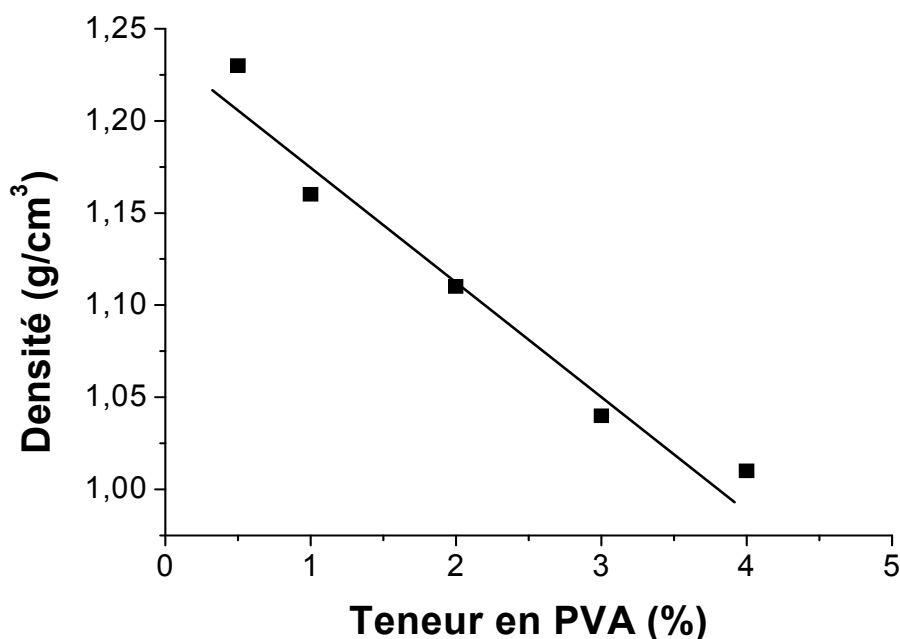
**Figure 3.1 :** Photographie numériques des billes gélifiées humides  
(A):CA ; (B): CIME-AI ; (C) : CIME-AI/ 3 % PVA

### III.2. Résultats de la caractérisation des billes CIME-AI et CIME-AI/PVA

Le Tableau 3.1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de densité et taux d'humidité en fonction du pourcentage du PVA.

**Tableau 3.1** : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées

Types de billes Gélifiées	D ( $\text{g/cm}^3$ )	H (%)
CA	1,01	96,20
CIME-AI / 0 % PVA	1,25	95,39
CIME-AI / 0,5 % PVA	1,16	94,21
CIME-AI / 1 % PVA	1,11	93,61
CIME-AI / 2 % PVA	1,04	93,11
CIME-AI / 3 % PVA	1,02	93,01



**Figure 3.2** : Densités des billes composites CIME-AI/PVA en fonction du % en PVA

La Figure 3.2 montre les densités des composites CIME-AI/PVA en fonction de la teneur en PVA. On remarque que la linéarité des densités augmente avec la l'augmentation de la teneur en PVA indiquant que la cristallisation n'a pas augmenté par l'ajout du PVA. Pour confirmer cette tendance, des mesures aux rayons X ont été effectuées.

Au vu du tableau 3.1 nous constatons que la densité et le taux d'humidité des billes CIME-Al contenant de l'argile pontée et d'alginate sont supérieurs à celles des billes CIME-Al/PVA. De plus, la densité et le taux d'humidité diminuent lorsque la teneur de PVA dans les billes augmente.

### **III.2.1. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.**

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées de types (CIME-Al ; CIME-Al/PVA et CA) ainsi que la poudre du complexe CIMP-Al sont présentés sur la Figure 3.3.

De fortes et larges bandes à  $3416 \text{ cm}^{-1}$  sont observées dans toutes les sphères gélifiées. Elles correspondent à la vibration de valence des groupements  $\text{-OH}$  caractéristiques des polysaccharides naturels (Pongjanyakul et al, [39]) et aux groupements OH attribué aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  de la poudre CIMP-Al (Bouras, [25]).

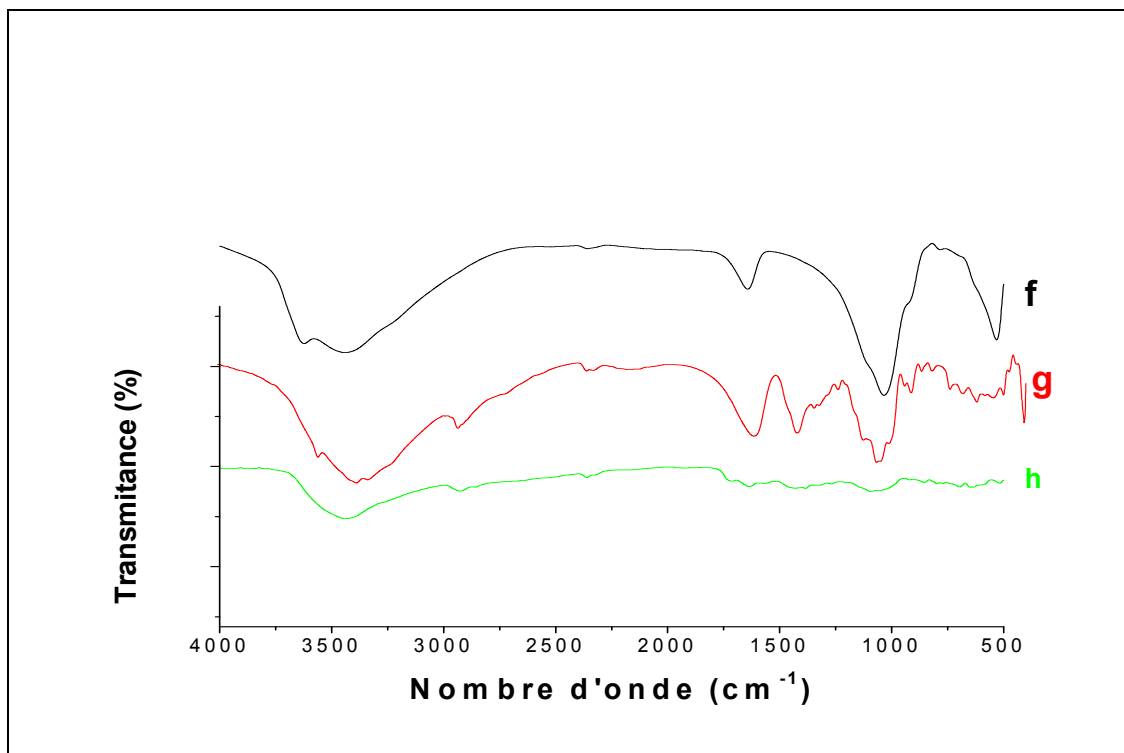
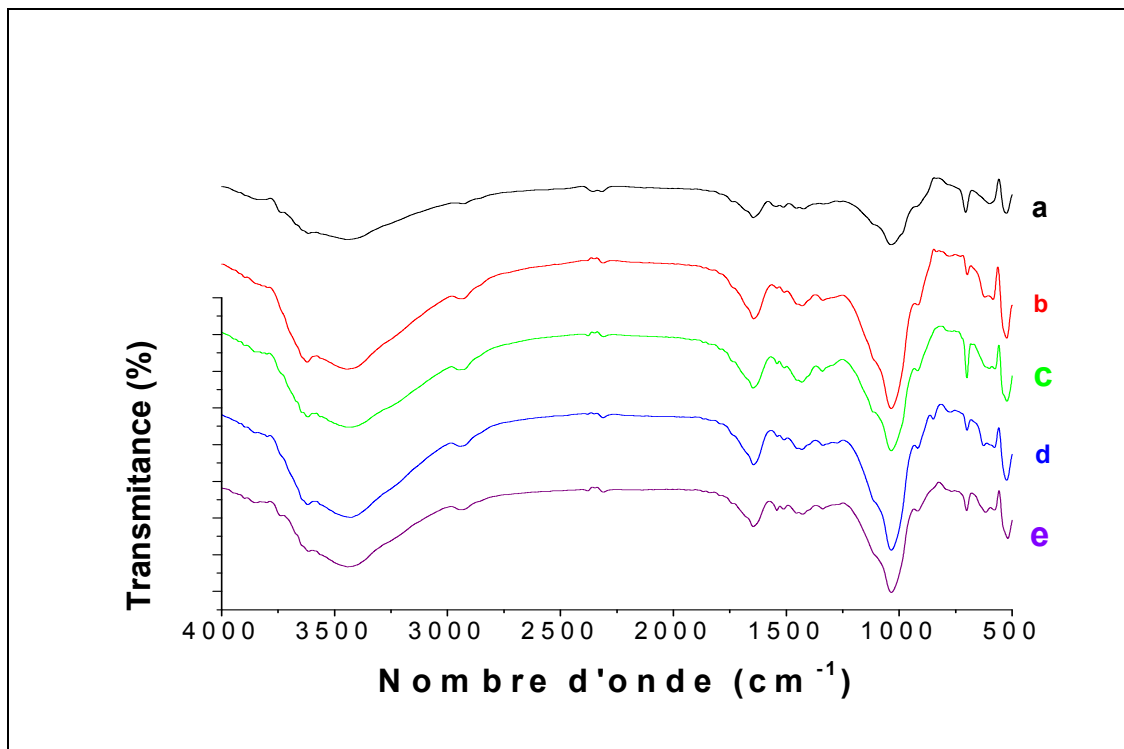
Le spectre des billes gélifiées (CIME-Al) (Figure 3.3c) fait apparaître un ensemble de bandes à  $1623 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1428 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant la liaison carboxylate asymétrique/symétrique et à  $1118 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant la vibration de liaison  $\text{-C-O}$  du groupe éther ; ces bandes sont attribuées à l'alginate (Pongjanyakul et al. [39]).

Les bandes situées à  $1020 \text{ cm}^{-1}$  (vibration de liaison  $\text{Si-O-Si}$ ) et à  $510 \text{ cm}^{-1}$  (liaison  $\text{Si-O}$ ) peuvent être associées à la structure de la montmorillonite (Figure 3.3f).

Les bandes situées aux alentours  $1534$  et  $1093 \text{ cm}^{-1}$  dans le PVA sont attribuées aux vibrations de valence de  $\text{C-H}$  et  $\text{C-C}$  respectivement.

D'après ces résultats, on peut donc en déduire qu'il n'y a pas de réaction entre l'argile pontée et l'alginate et le PVA. Ces derniers conservent, en effet, ses principaux groupes fonctionnels. Par conséquent, le complexe CIMP-Al est encapsulé avec succès dans la matrice

d'alginate. De plus, les résultats ont montré une très bonne miscibilité entre l'alginate et le PVA .



**Figure 3.3:** Spectres IRTF des différentes billes gélifiées étudiées.

(a): CIME-Al ; (b): CIME-Al + 0,5 % PVA ; (c): CIME-Al + 1 % PVA ; (d): CIME-Al + 2 % PVA ;  
 (e): CIM-Al + 3 % PVA ; (f): CIMP-Al ; (g): AC ; (h): PVA pure.

### III.2.2 Analyse thermogravimétrie (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) a été utilisée afin de suivre la décomposition ainsi que le processus de la cinétique de dégradation des matériaux solides qui se produisent au cours d'un procédé thermique. Le but étant d'évaluer la stabilité thermique des billes préparées. Les résultats d'analyses (ATG) des différentes billes gélifiées étudiées (CIME-Al, CIME-Al/ 1% PVA et PVA pure) représentés par les différentes courbes de la Figure.3.4 suivante :

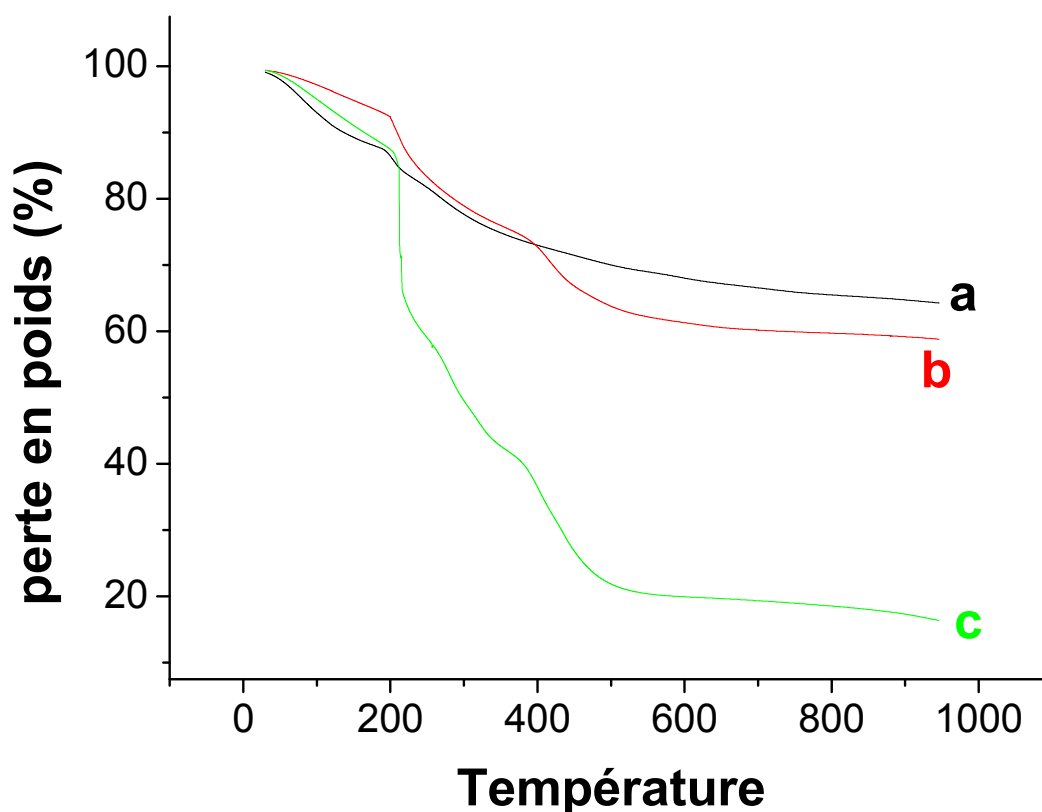


Figure 3.4 : Courbes thermogravimétrie (ATG) :  
(a) : CIME-Al ; (b) ; CIME-Al + 1 % PVA ; (c) : PVA pure

L'examen de ces Figures thermogravimétriques (ATG) montre que les billes CIME-Al présentent un profil avec trois pertes massiques consécutives (Figure 3.4.a).

-La première perte de masse observée entre 50 - 200 °C est dû à la perte en eau libre (vaporisation de l'humidité). Après séchage, ces matériaux présentent encore une forte hygroscopicité par leur nature polysaccharidique et réadsorbent de l'eau au contact de l'air ambiant. Le pourcentage de la perte de masse due à cette élimination est de l'ordre de 10 % à 140 °C.

-La deuxième perte de masse observée dans l'intervalle 200 à 450 °C correspond, en général, à une désorption suivie d'une oxydation de l'alginate ainsi qu'à la déshydroxylation (-OH) de la montmorillonite pontée à l'aluminium. Le pourcentage de la perte de masse due à cette étape est d'environ 29 % à 450 °C.

- La troisième perte de masse localisée entre 450 et 900 °C est attribuée à l'oxydation supplémentaire de l'alginate et à la formation des carbonates. Le pourcentage de la perte de masse due à cette étape est environ 40 % à 800 °C.

Dans les courbes ATG du PVA pure (Figure 3.4.c) on observe trois pertes de poids :

- La première perte de masse à 50 – 200 °C est dû à la vaporisation de l'humidité Le pourcentage de la perte de masse due à cette étape est d'environ 6 % à 120 °C.

- La deuxième perte de masse est localisée entre 200 – 300°C correspond à la dégradation du PVA. Le pourcentage de la perte de masse due à cette étape est d'environ 35 % à 270 °C.

- La troisième perte de masse localisée entre 300 et 500 °C est dû à la génération de sous produit de PVA pendant le processus de dégradation thermique.

La courbe ATG des composites (CIME-Al/ 1% PVA) montre une caractéristique de mélange des billes (CIME-Al) et du PVA selon l'observation sur la Figure 3.4b.

De plus, les propriétés thermiques du composite montmorillonite pontée à l'aluminium - alginate/PVA ont montré que l'alginate, PVA et montmorillonite pontée à l'aluminium sont compatibles.

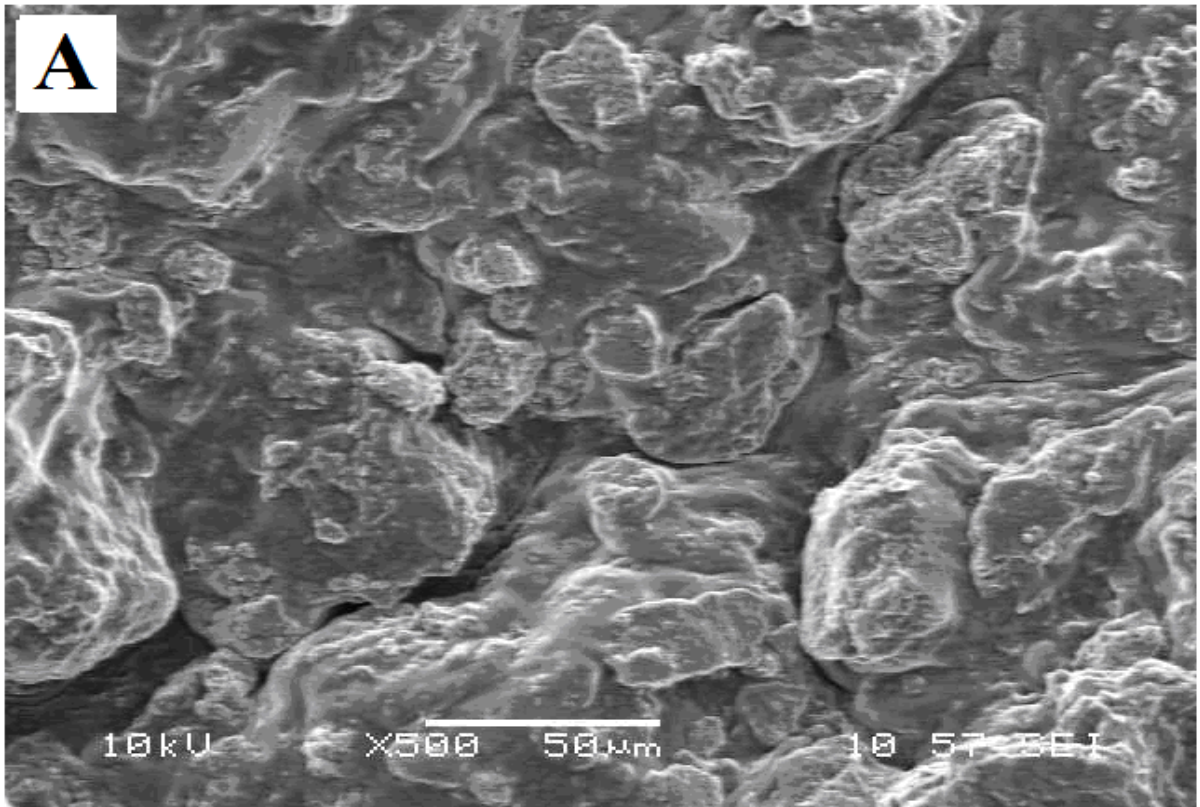
### **III.2.3. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les billes gélifiées de types (AC ; CIME-Al et COIME-Al) ont été séchées sous vides dans une étuve spécifique puis observés au microscope électronique à balayage à faible grossissement (X 500) et (X2, 000) (Figure 3.5 A).

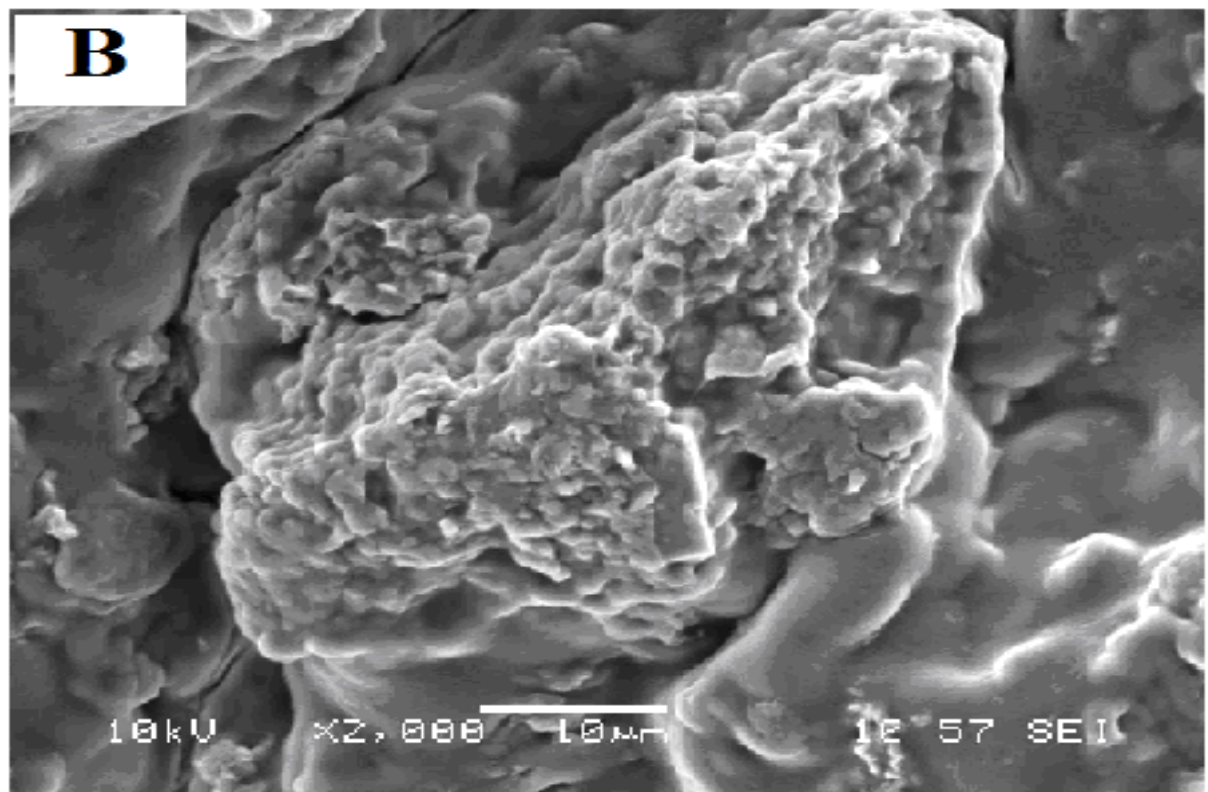
Les billes composites (CIME-Al/PVA) ont une structure poreuse et de surfaces qui comportent une multitude de cavités dues à la présence de la poudre de montmorillonite pontée à l'aluminium.

On observe de plus, une structure similaire à celle d'une éponge avec de nombreuses alvéoles et l'argile pontée semble parfaitement dispersée dans la bille du composite (Figure 3.5B).





**Figure 3.5 :** Images de microscopie électronique à balayage des composites (CIME-Al/ 1% PVA)  
(A): X500

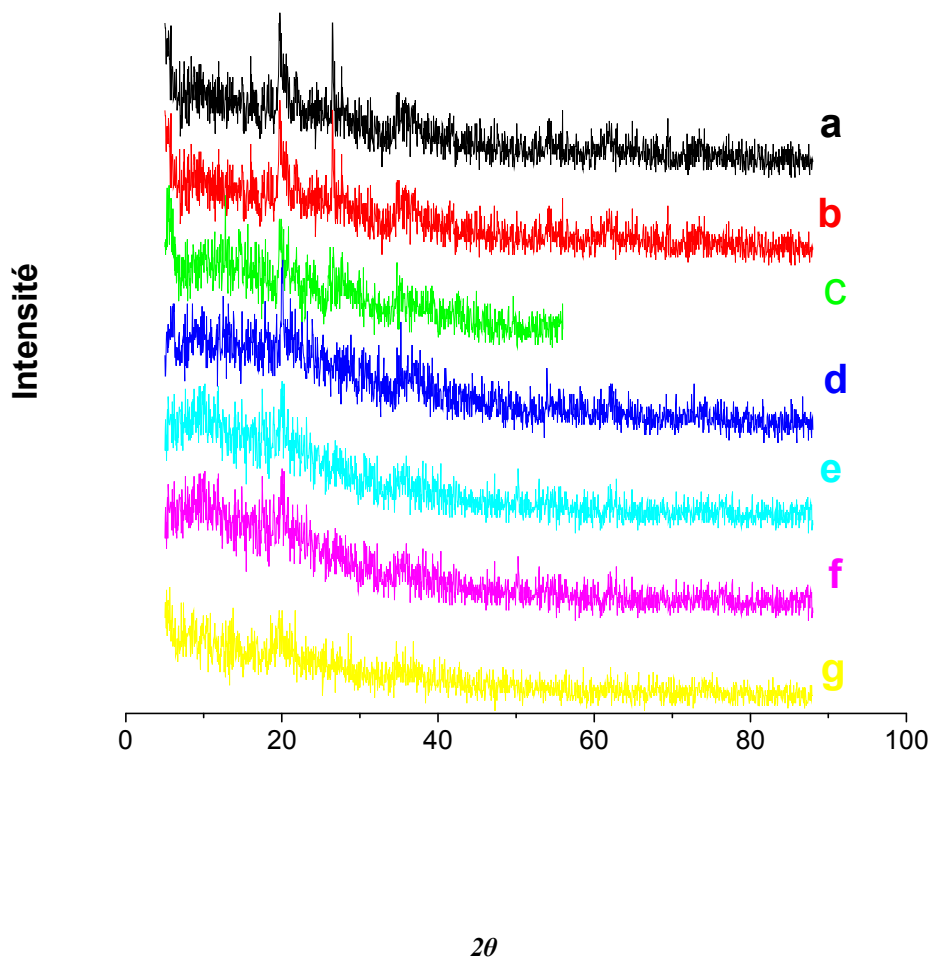


**Figure 3.6 :** Images de microscopie électronique à balayage des composites (CIME-Al/ 1% PVA)

(B): X2, 000

### III.2.4 Caractérisation des billes par rayon X

La Figure 3.6 montre les diffractogrammes des billes CIME-Al et les composites CIME-Al/ PVA.



**Figures 3.6 :** Les diffractogrammes des billes CIME-Al/PVA à T = 25 °C  
(a) : CIMP-Al ; (b) : PVA ; (c) : CIME-Al ; (d) : CIME-Al/ 0,5 % PVA ;  
(e) : CIME-Al/ 1 % PVA ; (f) : CIME-Al/ 2 % PVA ; (g) : CIME-Al/ 3 % PVA

Les résultats montrent clairement qu'aucun changement des pics de diffraction au rayon X n'est obtenu avec les compositions CIME-Al/ PVA comparé avec CIME-Al cela indique que les composites préparés n'ont pas d'effet sur la cristallisation des deux polymères.

### III.2.5 Etude des propriétés mécaniques

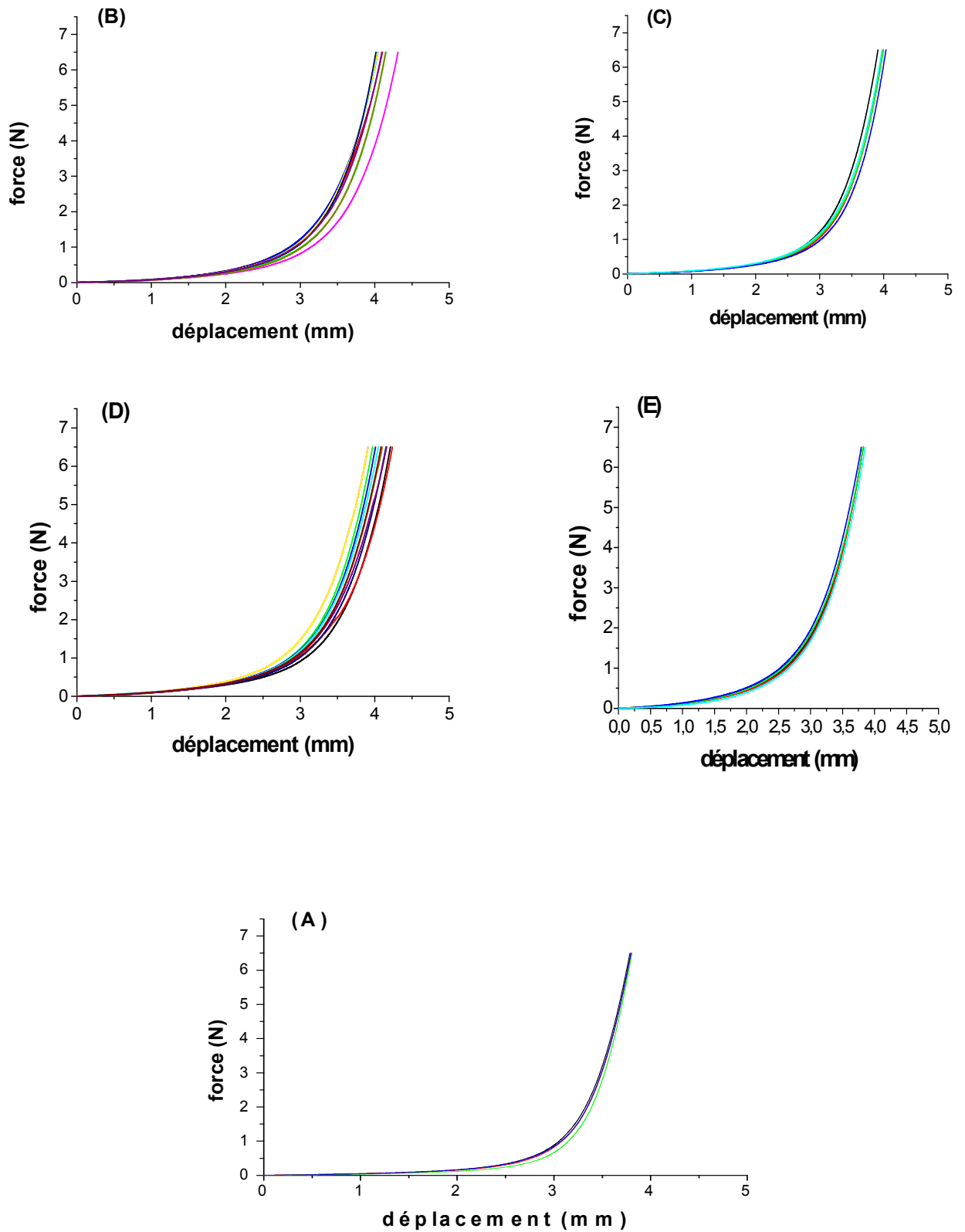
L'opération consiste donc à caractériser le comportement mécanique d'une bille soumise à un test de compression. En effet, comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1.4 l'analyse des courbes force/déplacement permet de mettre en évidence différents types de comportement mécanique caractérisant le matériau étudié.

Deux séries de manipulations sont menées, l'une avec des billes CIME-Al et l'autre avec des billes CIME-Al/PVA pour différents teneurs en PVA. On réalise des essais de compression (taux de compression de 50 %, vitesse d'écrasement de 1 mm/min) sur plusieurs billes différentes (Figure 3.7 et 3.8). La cuve est remplie du même milieu que celui servant à l'adsorption sur les billes au sein du réacteur discontinu.

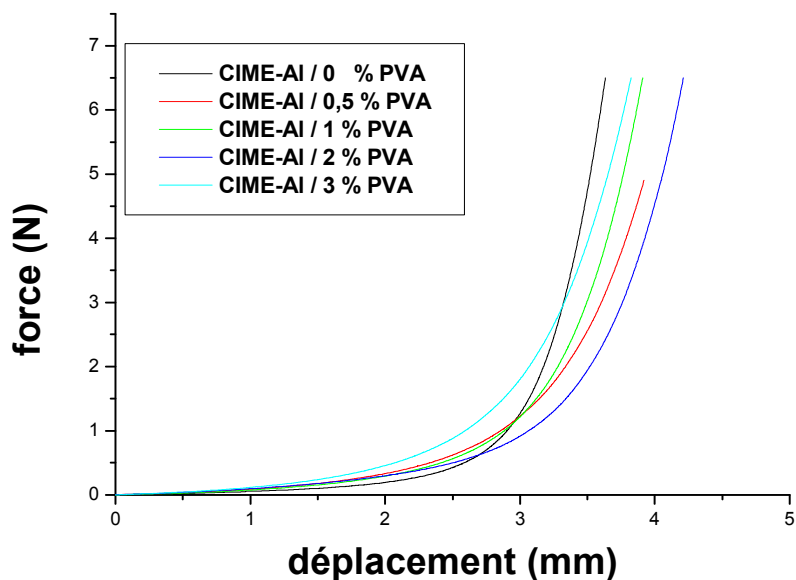
On a enregistré dans ce cas les phases de descente du piston sous une vitesse constante (Figure 3.7 et 3.8).

Les courbes illustrent un comportement qui correspond au cas 2 décrit dans le chapitre 1 paragraphe 1.4.2. On se trouve donc en présence d'un matériau viscoélastique. Ce pendant, la viscoélasticité est la conséquence d'une dissipation d'énergie au sein d'un matériau sans que la structure soit affectée (cette dissipation est proportionnel à l'aire comprise entre les deux courbes).

De plus, les résultats de la Figure 3.7 montrent qu'il apparaît que les 8 compressions réalisées sont superposables pour un écrasement de l'ordre de 50%. La fatigue semble donc avoir peu d'influence sur le matériau de la bille pour un tel taux. De plus, nous nous situons bien dans le domaine viscoélastique du matériau dans le sens où il n'y a pas apparition de déformation plastique de la bille.



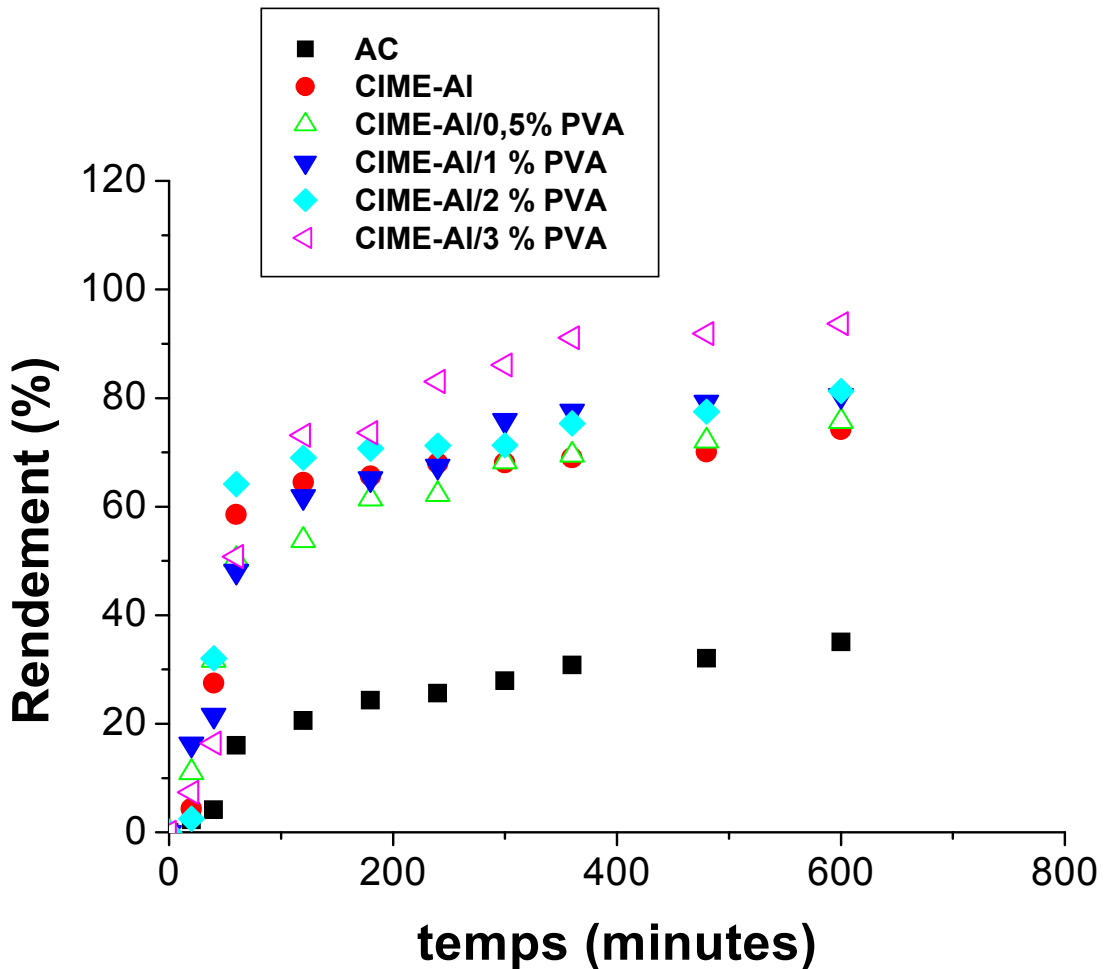
**Figure 3.7 :** Influence du nombre de compressions subies par une bille de 2,5 mm sur sa résistance mécanique ; vitesse de compression : 1 mm/min ; taux de compression de 50 %  
 (A) : 0 % PVA ; (B) : 0,5 % PVA ; (C) : 1 % PVA ; (D) : 2 % PVA ; (E) : 3 % PVA



**Figure 3.8:** Essai de compression obtenu pour une bille de 2,5 mm sur sa résistance mécanique ; vitesse de compression : 1 mm/min ; taux de compression de 50 % (A) : 0 % PVA ; (B) : 0,5 % PVA ; (C) : 1 % PVA ; (D) : 2 % PVA ; (E) : 3 % PVA.

### III.3. Etude cinétique d'adsorption

Les courbes représentant les cinétiques d'adsorption du vert malachite, obtenues sur les billes gélifiées CA, CIME-AI, CIME-AI/0,5 % PVA, CIME-AI/1 % PVA, CIME-AI/2 % PVA et CIME-AI/3 % PVA sont données sur les Figure 3.4. Ces courbes représentent le rendement d'élimination à l'équilibre du colorant en fonction du temps pour une concentration initiale de 50 mg/L.



**Figure.3.9:** Cinétique d'adsorption du vert malachite sur différentes billes gélifiées

$C_0 = 50 \text{ mg/L}$  ;  $\text{pH} = 6,3$  ;  $m_{\text{Billes}} = 1 \text{ g}$  et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus ont montré que l'allure des courbes met en évidence deux zones :

\*La première partie des courbes révèle une adsorption rapide avec des rendements d'élimination de l'ordre de 69 % (CIME-AI/0,5 % PVA), 75 % (CIME-AI/1 % PVA), 79 % (CIME-AI/2 % PVA) et 91 % (CIME-AI/3 % PVA) atteints respectivement en 300, 320, 350 et 390 min. A titre comparatif, les rendements d'élimination obtenus sur les billes CA et CIME-AI sont de l'ordre 24 % et 67 % atteints en 180 et 240 minutes respectivement.

\* Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

La Figure 3.10 permet d'apprécier les états et la couleur de la composite blende sous forme des billes gélifiées CIME-Al/PVA après et avant adsorption du vert malachite.



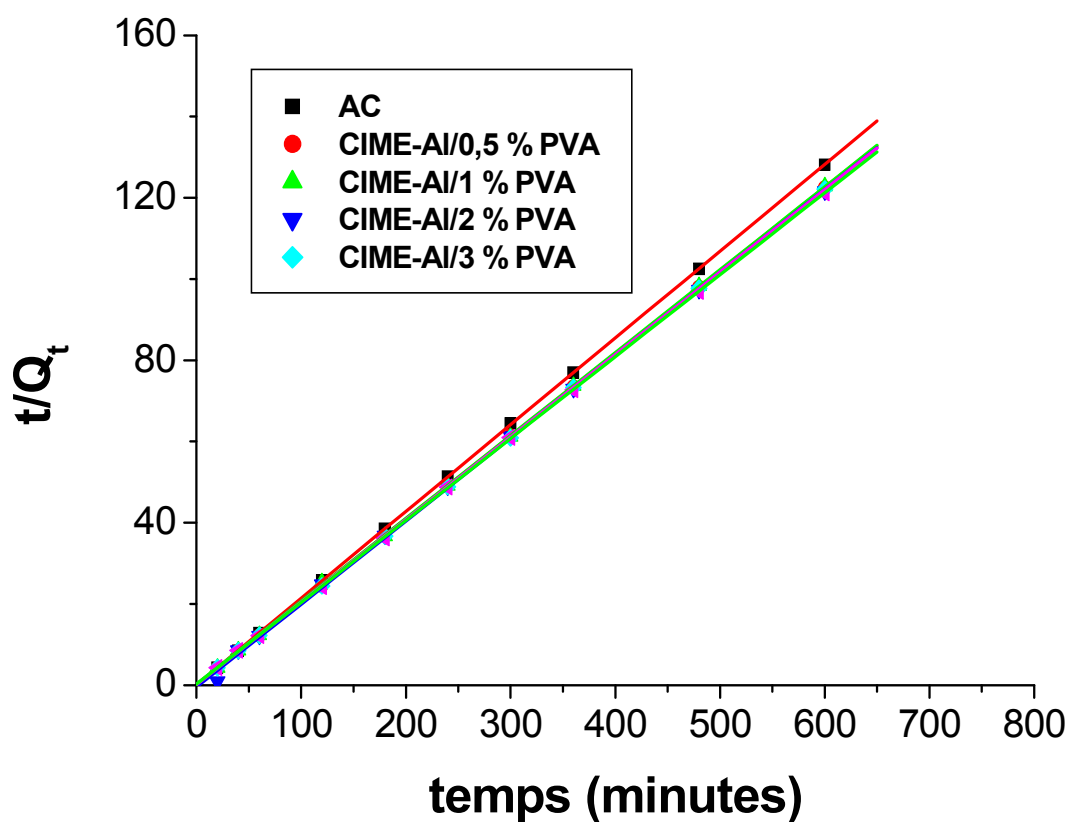
**Figure 3.10:** Photographies numériques des billes gélifiées CIME-Al/PVA.  
(à droite): avant adsorption du VM ; (à gauche) : après adsorption

### III.3.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

#### III.3.1.1 Modèle de Pseudo- ordre 2

La Figure 3. Présente les courbes  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$  pour différentes billes gélifiées (AC, CIME-AI,

CIME-AI/0,5 % PVA, CIME-AI/1 % PVA, CIME-AI/2 % PVA, CIME-AI/3 % PVA). La représentation de ces résultats donne des droites avec de très bons coefficients de corrélation ( $R^2 > 0,99$ ). Ceci indique que nos résultats expérimentaux peuvent être modélisés avec le modèle pseudo ordre 2.



**Figure 3.11** : Cinétique d'adsorption du vert malachite sur différentes billes gélifiées

$$C_0 = 50 \text{ mg/L} ; \text{ pH} = 6,3 ; m_{\text{Bille}} = 1 \text{ g.}$$

Les résultats des paramètres  $k_2$  ainsi que ceux relatifs aux coefficients de corrélation des différentes billes préparées sont regroupés dans le Tableau 3. Ci-dessous.



Tableaux 3.2 : Constantes cinétiques d'adsorption du vert malachite pour le modèle du pseudo-deuxième ordre.

Pseudo-deuxième Ordre		
Billes gélifiées	$K_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
CA	0,01169725	0,99
CIME-AI	0,39299309	0,99
CIME-AI/0,5% PVA	0,30662955	0,99
CIME-AI/1% PVA	0,21582158	0,96
CIME-AI/2% PVA	0,10770527	0,99
CIME-AI/3% PVA	0,06326225	0,99

A titre comparatif la cinétique sur les billes CIME-AI est plus rapide que celles obtenues sur les composites CIME-AI/PVA.

Il est à remarquer tout de même que la constante de vitesse diminue lorsque la teneur en PVA augmente dans les composites.

# Conclusion

Le présent travail a pour objectif de formuler et caractériser un composite blend à base de la montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate/PVA sous forme des billes sphériques et gélifiées. Afin d'examiner les performances de ce nouveau matériau, des essais de cinétique d'adsorption ont été menés en batch d'un colorant cationique (la verte malachite).

Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- \* Dans la première partie de ce travail, les mélanges montmorillonite pontée à l'aluminium - alginate/PVA ont été effectués pour préparer le composite à différents pourcentages en PVA dans lesquels les particules PVA sont bien incorporées et réparties dans la matrice d'alginate.

- \* L'analyse par spectroscopie IR-TF a montré qu'il n'y a pas d'interactions spécifiques entre la montmorillonite pontée à l'aluminium – alginate et PVA dans le mélange. Cependant, le composite à différents pourcentages en PVA ont pu être réalisés jusqu'à 3 % de PVA grâce à la qualité d'émulsifiant de l'alginate. De plus, les résultats ont montré une très bonne miscibilité entre l'alginate et le PVA.

- \* Les propriétés thermiques et mécaniques du composite montmorillonite pontée à l'aluminium - alginate/PVA ont montré que l'alginate, PVA et montmorillonite pontée à l'aluminium sont compatibles.

- \* L'observation par microscopie électronique environnementale (MEB) du composite préparée montre une structure poreuse et une multitude de cavités dues à la présence de l'argile pontée (bien visible dans les échantillons séchés).

- \* Les cinétiques d'adsorption de vert malachite sur le composite préparé à différents pourcentages (CIME-Al/ PVA) révèlent un rendement d'élimination de l'ordre de 91% et un temps de contact d'environ 300 à 400 minutes. De plus, les résultats de la cinétique expérimentale sont bien décrits avec le modèle du pseudo d'ordre 2.

## Annexe

### PRODUITS ET APPAREILS

#### A.1. produits

- \* Chlorure de sodium NaCl cristallisé purs (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- \* Chlorure d'aluminium hydraté  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (95.0-101%) (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

- \*Pompe à vide (PHYWE, de type WIDER STANDS DEKAD
- \*Secoueur (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).
- \*Pompe péristaltique (ACHTUNG)
- \*pH mètre (EUTECH PH 510.)
- \* Table oscillante (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).
- \*Etuve (MEMMERT model 100-800) .
- \*Spectrophotomètre UV/VIS CARY 50 Scan marque VARIAN.
- \*Spectrographe infrarouge marque (JASCO, série : FT/IR-4100).
- \*Microscopie électronique à balayage (MEB) type Jeol- JSM 6360 LV  
avec camera type EPMA SX 100
  
- \*Thermogravimétriques ATG Type TGA-Q500 TA
- \*Diffraction de rayon X (DRX) type Bruker D8 Advance
- \*Test Mécanique type ZWICK Type 50 avec capteur 10 N