

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**



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

*Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention*  
*Du Diplôme de Master en Chimie Industrielle*  
*Option : PTEPE*

# **THEME**

**Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur des billes gélifiées séchées à base d'une montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate**

***Réalisé par :***

BOUKHIT Fatma z

***Dirigé par :***

M. LEZEHARI

O. BOURAS

**Promotion 2010/2011**

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**



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

*Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention*  
*Du Diplôme de Master en Chimie Industrielle*  
*Option : PTEPE*

# **THEME**

**Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur des billes gélifiées séchées à base d'une montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate**

***Réalisé par :***

BOUKHIT Fatma z

***Dirigé par :***

M. LEZEHARI

O. BOURAS

**Promotion 2010/2011**

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire 126 au niveau de Département de chimie industrielle de l'université Saad DAHLEB de BLIDA.

Je tiens à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir la force le courage et la patience pour accomplir mon travail.

Je remercie mes très chers parents, pour leur tendresse, leur encouragement et leurs sacrifices dans le but d'assurer mon réussite.

Je remercie mon promoteur Monsieur M. Lezehari pour m'avoir encadré et guidé le long de ce projet, pour son aide précieuse, sa patience, sa générosité, qu'ils nous soient permis de lui exprimer notre profond gratitude ainsi que notre reconnaissance pour son aide précieuse et surtout son soutien morale .

Je remercie le Dr O.Bouras Maître de Conférences à l'institut de Chimie Industrielle de l'université de Blida, pour m'avoir encadré et guidé . Je respecte énormément ses remarques pertinentes.

Enfin un grand merci à mes collègues du laboratoire et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes chers parents pour leurs conseils, leur soutien, leur tendresse, et surtout leurs sacrifices.*

*A mes chers frères : Abdelhak, Amine et Abdellah.*

*A mes chères sœurs : Siham, Amina et Soumia.*

*A ma chère sœur Asma, son mari Aissa et leur fils Yasser.*

*A mes grandes mères, mon grand père, à tous mes oncles et mes tantes, cousines et cousins,*

*A toute ma belle famille sans exception.*

*A mes amies chacune par son nom surtout Zhira , K'hiera , K'hadija , Zineb , Nacira.*

*Tous ceux qui me sont chères.*

## LISTE DES ABREVIATIONS

**AC** : Alginate de calcium.

**A.P** : Argile pontée.

**AP/AC** : Rapport Argile Pontée / Alginate de Sodium

**BM** : Bleu de méthylène .

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de BM (mg/l).

**C** : Concentration résiduelle de BM (mg/l).

**CIMP-AI** : complexes inorgano- montmorillonites poudre.

**CIME-AI** : Complexe inorgano –montmorillonities

**d** : densité.

**I.R.T.F** : Infrarouge.

**montm-Na** : Montmorillonite sodique.

**PCBA** : polycation à base d'aluminiume

**UV-VIS** : Ultra Violet –Visible.

**K<sub>F</sub>** : Constante d'adsorption de Freundlich (mg/l).

**k<sub>1</sub>** : constante de vitesse du modèle pseudo-ordre 1.

**k<sub>2</sub>** : constante de vitesse du modèle pseudo-ordre 2.

**k<sub>d</sub>** : représente la constante de diffusion.

**n** : Constante d'adsorption de Freundlich.

**t** : temps (min).

**T** : Température ambiante (°C).

**H%** : Taux d'humidité.

**Q<sub>e</sub>** : la quantité adsorbée à l'équilibre de la solution du bleu de méthylène.

**Q<sub>t</sub>** : la quantité de polluant adsorbée à l'instant t.

**r** : rapport massique (argile pontée/alginate).

**Q<sub>m</sub>** : la capacité maximale d'adsorption e .

**λ<sub>max</sub>** : longueur d'onde maximale d'absorption.

## TABLE DES MATIERES

RESUMES

REMERCIEMENTS

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....1

### CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Alginate de Sodium .....	4
1.1.1. Généralités.....	4
1.1.2. Structure générale.....	4
1.1.3. Mécanisme de gélification.....	5
1.1.4. Techniques de gélification.....	7
1.1.4.1. Gélification externe ou par diffusion.....	7
1.1.4.2. Gélification interne .....	7
1.1.4.3. Gélification par refroidissement.....	8
1.1.5. Les propriétés des gels d’alginate.....	8
1.1.6 Applications dans le traitement des eaux.....	11
1.2 Les argiles.....	12
1.2.1. Description des argiles.....	12
1.2.1.1. Définition des argiles.....	12
1.2.1.2. Structure des argiles.....	13
1.2.1.2.1. Structure de la montmorillonite.....	13
1.2.1.2.2. Structure de la kaolinite.....	14
1.2.2. Argiles modifiées.....	15
1.2.2.1. Intercalation et pontage.....	16
1.2.2.2. Activation.....	17
1.2.3. Utilisation des argiles pontées en adsorption.....	18

## CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

2.1. Préparation des adsorbants.....	19
2.1.1. Procédure de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-Al).....	19
2.1.2. Protocole expérimentale de préparation des billes gélifiées séchées à base des complexes inorgano- montmorillonite et d'alginate (CIME-Al).....	21
2.2. Méthodes et techniques de caractérisation.....	22
2.2.1 Mesure de la Densité.....	22
2.2.2 Taux d'humidité .....	22
2.2.3 Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier.....	22
2.3. Application à l'adsorption du bleu de méthylène en réacteur discontinu.....	23
2.3.1 Choix du micropolluant organique.....	23
2.3.2 Méthode de dosage du bleu de méthylène.....	24
2.3.3. Influence du rapport massique.....	26
2.3.4. Influence du pH .....	27
2.3.5. Protocole expérimental d'adsorption en réacteur discontinu.....	27
2.3.5.1. Cinétique.....	27
2.3.5.2. Isothermes.....	29
2.4. Modélisation de l'adsorption.....	30
2.4.1. Modélisation des cinétiques.....	30
2.4.1.1 Modèle de pseudo premier ordre.....	30
2.4.1.2 Modèle de pseudo second ordre.....	30
2.4.1.3 Modèle de diffusion intraparticulaire.....	31
2.4.2. Modélisation des isothermes.....	31
2.4.2.1. Le modèle de Freundlich.....	31
2.4.2.2. Modèle de Langmuir.....	32

## CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Résultats de la caractérisation des billes gélifiées séchées CIME-Al .....	33
3.2. Effet du rapport massique (argile pontée/alginate) sur la capacité d'adsorption.....	36
3.3. Effet de pH.....	37
3.4. Cinétiques d'adsorption .....	39
3.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	41
3.6. Isothermes d'adsorption .....	45
3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	46
<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>47</b>
<b>Références</b> .....	<b>48</b>
<b>Annexe</b> .....	<b>52</b>



## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Caractéristiques structurales des alginates.....	5
Figure 1.2 : Représentation schématique de la formation d'egg-box.....	6
Figure 1.3 : Structure de la montmorillonite.....	14
Figure 1.4 : Structure de la kaolinite.....	15
Figure 1.5 Méthode de préparation des argiles pontées.....	17
Figure.2.1 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonite (CIMP-Al).....	20
Figure.2.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate gélifiées.....	21
Figure 2.3 : Spectres d'absorption dans le visible du bleu de méthylène.....	24
Figure 2.4 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	25
Figure 3.1 : Photographie numériques des billes gélifiées humides.....	34
Figure 3.2 : Photographie numériques des billes gélifiées séchées (CIME-Al).....	34
Figure 3.3 : Spectres IRTF des billes gélifiées (AC, CIME-Al) et la poudre (CIMP-Al) étudiées.....	36
Figure 3.4 : Effet de rapport massique sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène.....	37
Figure 3.5: Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par les billes gélifiées (CIME-Al).....	38

Figure 3.6: Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur les billes (CA et CIME-Al) et la poudre (CIMP-Al).....	39
Figure 3.7: Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur les billes séchées (CIME-Al) pour différentes concentrations initiales .....	40
Figure 3.8: Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par les billes gélifiées séchées (AC ; CIME-Al) et la poudre CIMP-Al : modèle pseudo-ordre1.....	42
Figure 3.9: Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par les billes gélifiées séchées (AC ; CIME-Al) et la poudre CIMP-Al : modèle pseudo-ordr.....	43
Figure 3.10: Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par les billes gélifiées séchées (AC ; CIME-Al) et la poudre CIMP-Al : modèle de diffusion intraparticulaire....	43
Figure 3.11: Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les billes gélifié (CIME- Al ,AC ) et CIMP-.....	45
Tableau.2.1 : Conditions opératoires de préparation de la solution pontante (PCBA) et l'intercalation de la montmorillonite sodique. ....	20
Tableau 2.2 : caractéristiques physico-chimiques du le bleu de méthylène.....	23
Tableau 2.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du rapport massique.....	26
Tableau 2. 4 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du pH.....	26
Tableau 2.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption.....	28
Tableau 2.6 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des équilibres d'adsorption.....	29
Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées.....	33
Tableaux 3.2 : Résultats relatifs à la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur	

les billes gélifiées séchées (CA et CIME-AI) et la poudre CIMP-AI.....	41
Tableaux 3.3 : Constantes cinétiques d'adsorption du BM pour le modèle du pseudo-ordre 1, du pseudo-ordre 2 et modèle de diffusion intraparticulaire.....	44
Tableau 3.4 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.....	46

## Introduction

Les rejets industriels colorés constituent un problème de résistance des polluants et d'impact dans l'environnement. En effet, la présence, dans ces rejets, des substances organiques ou minérales non biodégradables, voire toxiques, engendre un impact négatif sur le milieu récepteur (sol, cour d'eau, mer...), Ce qui impose leur traitement avant de les évacuer dans ce milieu.

En particulier, les colorants contenus dans les effluents de textile sont non biodégradables et nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader (coagulation-floculation, oxydation, ultrafiltration, les résines échangeuses d'ions, adsorption sur charbon actif...). Cependant, l'utilisation de ces techniques reste limitée à cause du coût de traitement élevé ou des difficultés de gestion des boues qui en résultent.

Dans le domaine d'adsorption, plusieurs études et recherches ont tenté d'utiliser des adsorbants naturels abondants et bons marchés tels que les argiles et en particulier les argiles à piliers hydroxy métalliques (surtout à l'aluminium), désignée par complexe inorgano-montmorillonites (CIMP-Al).

Ces matériaux ont été largement étudiées et ont fait l'objet de nombreux travaux scientifiques relatifs à la dépollution des eaux colorées en raison de leur potentiel d'applications technologiques. Grâce à leurs grandes propriétés hydrophobiques et organophyliques et leurs grandes surfaces spécifiques.

Néanmoins, leur utilisation reste limitée par la mise en œuvre plus ou moins difficile en plus de la perte de masse constatée au cours de la séparation solide/liquide. En effet, les petites particules se révèlent très difficiles à séparer de l'effluent traité une fois l'adsorption effectuée à cause de leurs faibles densité, force mécanique et rigidité.

L'encapsulation des particules d'argiles pontées au sein des billes d'alginate permet de palier ces problèmes. Les billes pourraient ainsi être séparées facilement de l'effluent à traiter, diminuant les coûts d'extraction des polluants et la formation de déchets secondaires.

L'alginate est un co-polymère naturel extrait des algues brunes, biodégradable, non toxique et compatible qui a la capacité de former des billes lors de la gélification. L'alginate est largement utilisé dans le domaine de l'encapsulation en particulier dans l'élimination des polluants en solutions aqueuses.

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 (Hamidouche, 2008) 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.

Dans ce travail de mémoire, nous sommes proposés de préparer des billes sphériques gélifiées **séchées** à base d'argile pontée à l'aluminium et d'alginate de sodium. L'objectif principal réside dans leur éventuelle utilisation dans le traitement par adsorption discontinu d'un colorant (bleu de méthylène).

Ce mémoire est composé de 3 chapitres.

Dans le chapitre 1, sont présentés une synthèse bibliographie plus ou moins riche et actualisée sur les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatifs aux argiles pontées et à l'encapsulation des différents supports solides et leurs applications dans le domaine de traitement des eaux usées.

Le chapitre 2, présente la préparation du matériau précurseur employé. Le protocole de préparation et caractérisation physique et chimique des billes gélifiées séchées sont ensuite présentées. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption du bleu de méthylène par les billes gélifiées séchées, de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Dans le chapitre 3, l'ensemble des résultats de ce travail est présenté en deux parties. La première est consacrée à la caractérisation des billes gélifiées séchées préparées. La partie suivante concerne l'étude de l'adsorption par les billes gélifiées séchées d'un colorant, le bleu de méthylène, comme polluant modèle.

Enfin, une conclusion de l'étude est exposée.

## ملخص

الهدف الأساسي من هذا العمل هو تحضير مميزات على شكل كبسولات هلامية جافة على أساس خلائط من المونتموريلونيت المعمّدة بالالمنيوم و ألجينات الصوديوم, لامتزاز ازرق الميتيلان في محلول. \* الأنواع المختلفة من الكبسولات ميزت بعدة طرق مثل طريقة التحليل IRTF , pH قياس نسبة الانتفاخ، الكثافات

\*حركيات امتزاز ازرق الميتيلان المجربة على مختلف الكبسولات الهلامية الجافة لتقييم تاثير وقت التماس، التركيز pH

على مردود نزع ملون و على قدرة امتزاز الكريات.

\* النتائج التجريبية المحصل عليها بينت أن امتزاز ازرق الميتيلان يتناسب طرديا مع التركيز الاولي, حيث على الامتزاز ترتفع مع ارتفاع التركيز الاولي النسبة المونتموريلونيت/ ألجينات pH إن القدرة

\*وقت التماس ثلاث الى اربع ساعات كافية للحصول على حالة شبه التوازن .

\* النتائج التجريبية الحركية تتناسب مع نموذج Pseudo ordre 1 .

\*نموذجه ازوتارم الامتزاز Freundlich بينت بصفة عامة انطباعات جيدة مع النتائج التطبيقية.

## Abstract

This work is a contribution to the study of the removal of methylene blue in aqueous solution by adsorption on gel-dried beads containing a mixture of montmorillonite deck to aluminum and sodium alginate.

Previously, a kinetic study and determination of adsorption isotherms were also performed to assess the effect of contact time, initial concentration, pH of the solution and the mass ratio (Mont-Al / alginate) on the removal efficiency of the dye and the ability adsorptionelle balls.

The experimental results showed that the adsorption of the dye increases in the same direction as the initial concentration, pH of the solution and the mass ratio (Mont-Al / alginate). A contact time of 3 to 4 hours is sufficient to achieve a state of pseudo-equilibrium adsorbate adsorbent. In addition the results show overall that the experimental kinetic data, based on the initial concentration, are well described with the model of pseudo-first order and intraparticle diffusion model does not allow a good approach to all the experimental results. The results also show that the balance adsorptionelle can be represented by the Freundlich mod.

## Résumé

Le présent travail est une contribution à l'étude de l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse, par adsorption sur des billes gélifiées séchées à base de mélanges d'une montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate de sodium.

Au préalable, une étude cinétique et la détermination des isothermes d'adsorption sont aussi réalisés pour évaluer l'effet du temps de contact, de la concentration initiale, le pH de la solution et le rapport massique (mont-Al/ alginate) sur le rendement d'élimination du colorant et la capacité adsorptionnelle des billes.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que l'adsorption du colorant augmente dans le même sens que la concentration initiale, le pH de la solution et le rapport massique (mont-Al/ alginate). Un temps de contact de 3 à 4 heures est suffisant pour atteindre un état de pseudo équilibre adsorbant-adsorbat. De plus les résultats montrent globalement que les données cinétiques expérimentales, en fonction de la concentration initiale, sont bien décrites avec le modèle de pseudo- premier ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité des résultats expérimentaux. Les résultats montrent également que l'équilibre adsorptionnelle peut être représenté par le modèle de Freundlich.



# CHAPITRE 1

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1.1 Les alginates

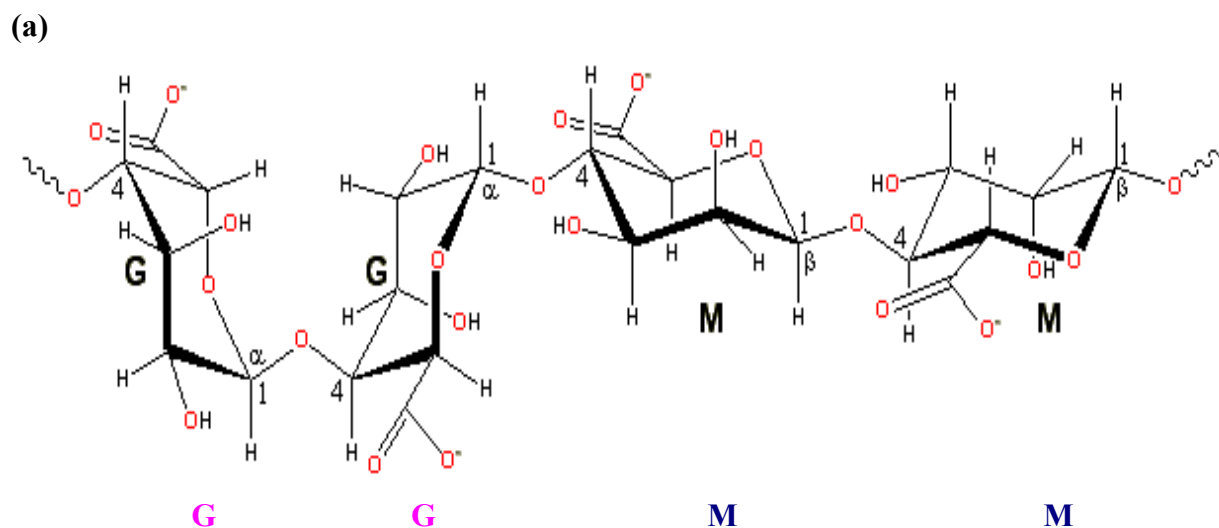
#### 1.1.1 Généralités

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.

#### 1.1.2 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*.



(b) **MMM GMGGGMGM GGGGGGMMGMGMGM**

**Figure 1.1** : Caractéristiques structurales des alginate selon :

(a)- chaîne de conformation

(b)- distribution des blocs

### 1.1. 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'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:  $\text{Mg} \ll \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ .

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

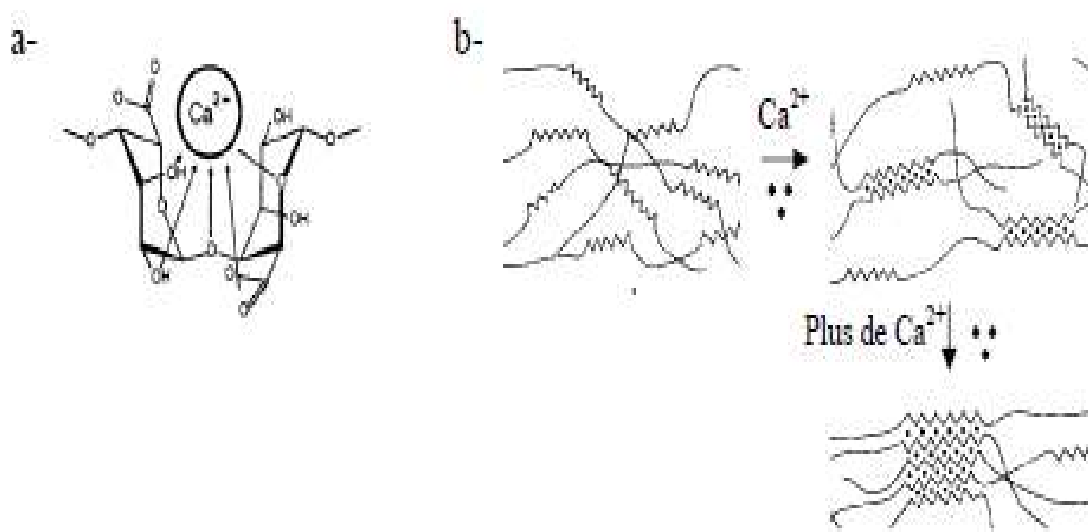


Figure 1.2 : Représentation schématique de la formation d'egg-box. a) site de liaison des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans les monomères guluroniques (G). b) formation des « egg-boxes » au niveau des monomères guluroniques (G) en présence des ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

#### **1.1.4. Techniques de gélification**

On distingue en fait trois techniques de gélification.

##### **1.1.4. 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 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].

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

### **1.1.5.1. Solubilité**

Les alginate sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. Grâce à sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé bien qu'insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques [7].

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

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

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

Une chute brutale du pH va entraîner la précipitation des molécules d'acide alginique, 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].

### **1.1.5.2. 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].

### **1.1.5. 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 alginate commerciaux. La dégradation des alginate 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.

### **1.1.5. 3. 1. Influence de la température**

Les gels d'alginate sont thermoirréversibles [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 alginate dépolymérisés ont alors un comportement rhéologique presque Newtonien (tension de cisaillement proportionnelle à la vitesse de cisaillement; viscosité constante quel que soit le cisaillement).

### **1.1.5. 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.

## **1.1.6 Applications dans le traitement des eaux**

Des alginate 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 alginate, 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 (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 (*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'alginates 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.

## **1.2. Structure et modification des argiles**

### **1.2.1. Description des argiles**

#### **1.2.1.1. 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].

#### **1.2.1.2. 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.

#### **1.2.1.2.1. 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  $[\text{Si}_4\text{A}_{13+} (2-x)\text{Mg}_2+\text{X}(\text{OH})_2]$  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 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.

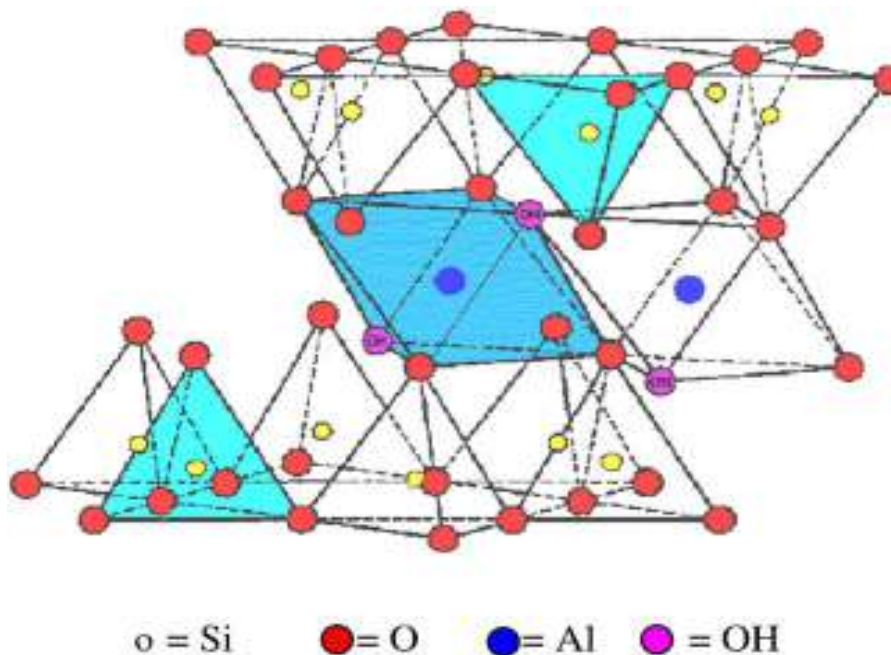


Figure 1.3 : Structure de la montmorillonite [21]

### 1.2.1.2.2. 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].

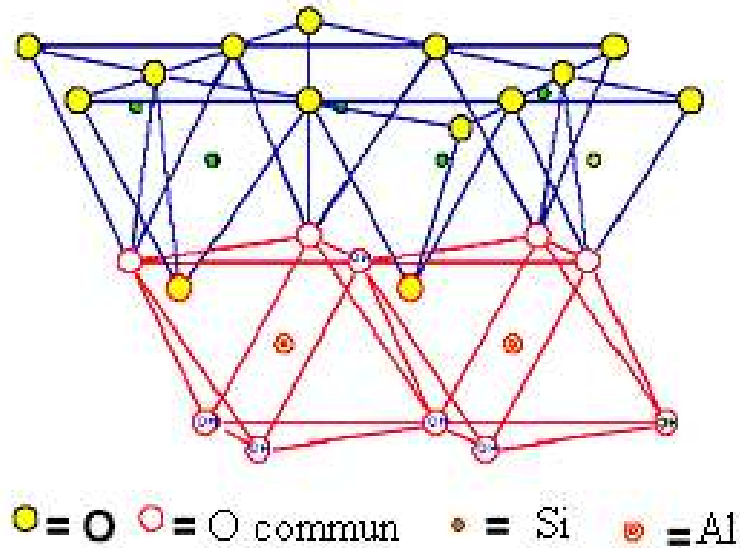


Figure 1.4 : Structure de la kaolinite [21]

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.

## 1.2.2. 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].

### 1.2.2.1. 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).

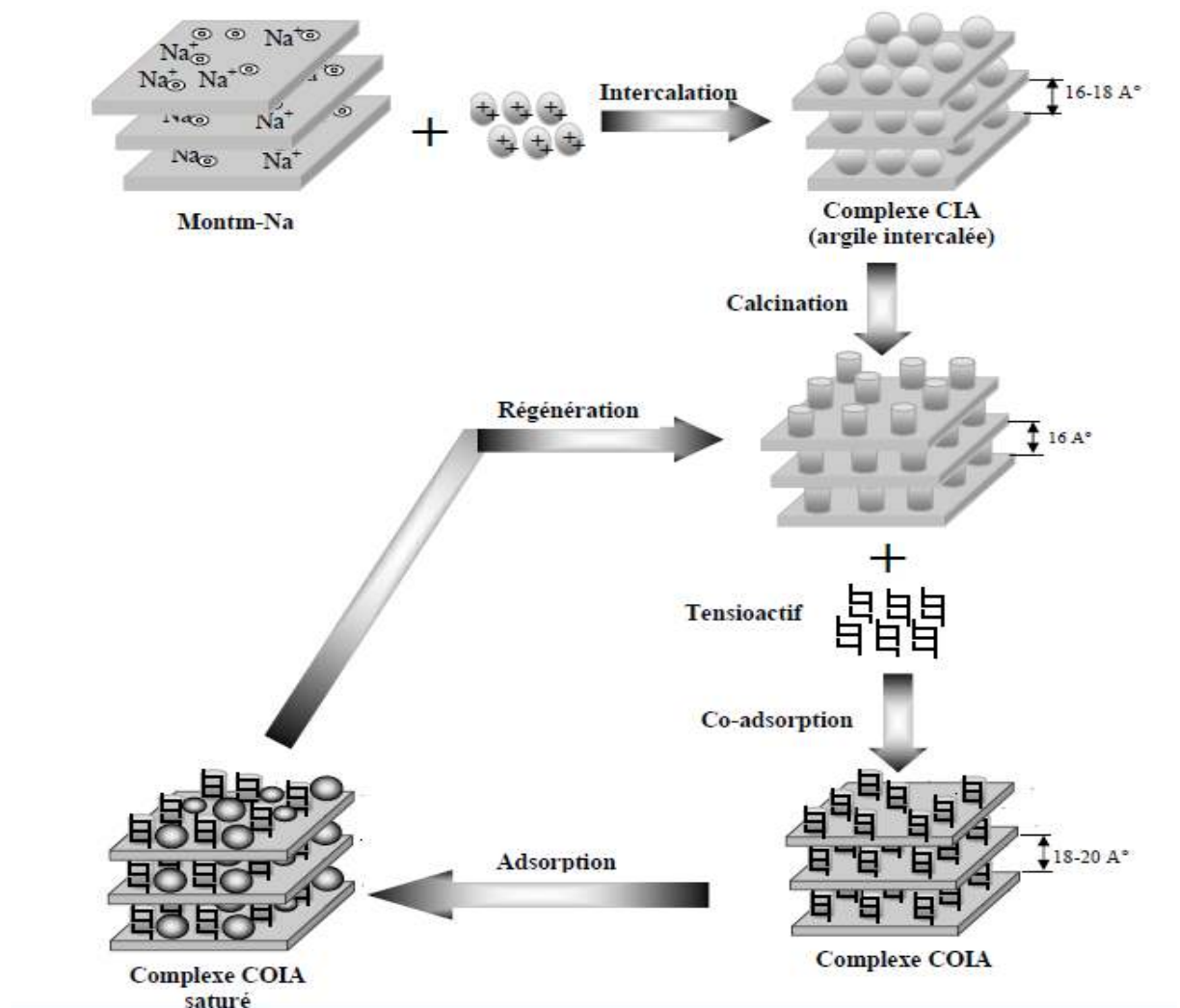


Figure 1.5 Méthode de préparation des argiles pontées [25]

### **1.2.2.2. 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.

### **1.2.3. 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, Boubberka 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.

# **CHAPITRE 1**

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **CHAPITRE II**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX**



## **CHAPITRE III**

# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

# **CONCLUSION**

# **BIBLIOGRAPHIE**

# **ANNEXES**

## **CHAPITRE II**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX**

#### **2.1. Préparation des adsorbants**

##### **2.1.1. 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. [32 ; 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].

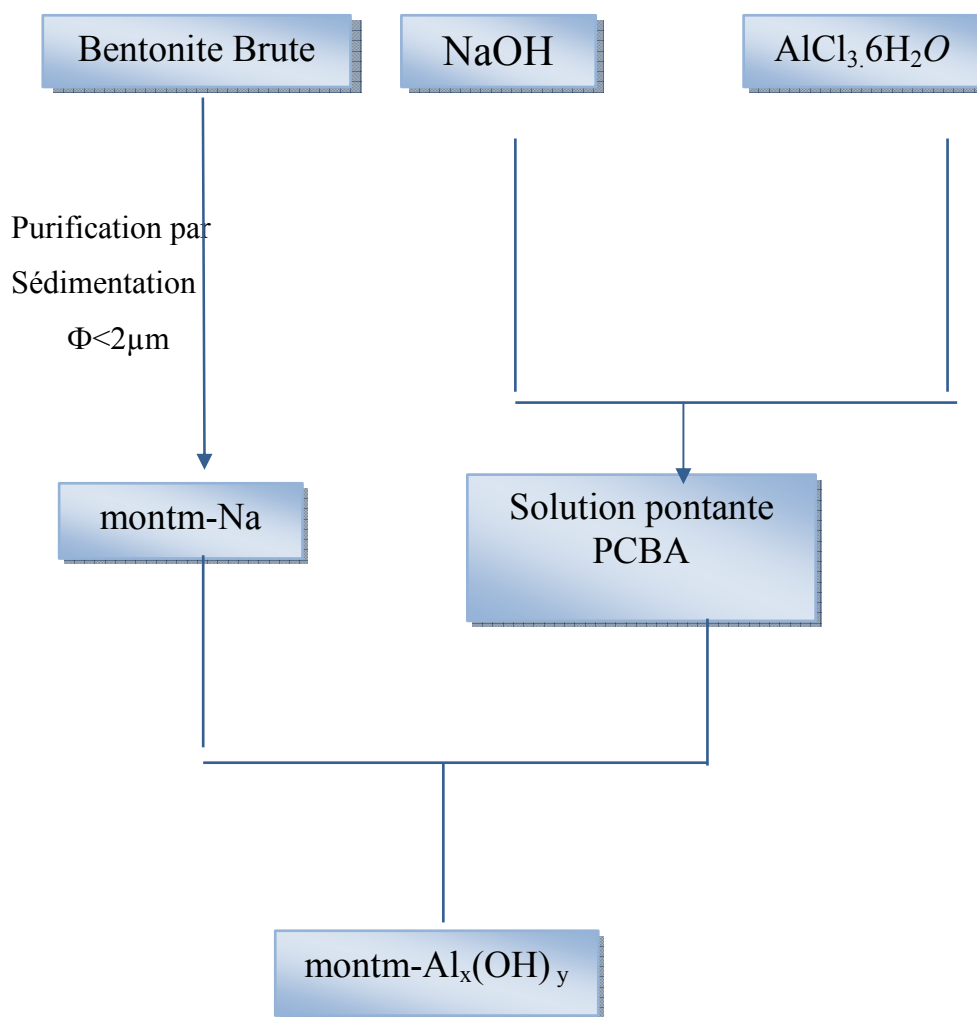


Figure.2.1 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonite (CIMP-Al).

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

PCBA	Intercalation de la montmorillonite sodique
<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>

### 2.1.2. Protocole expérimentale de préparation des billes gélifiées séchées à base des complexes inorgano- montmorillonite et d'alginate (CIME-AI)

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 ce qu'elle soit homogène, puis des quantités variables d'argiles pontées à l'aluminium en poudre (0,25 à 2 g) sont ensuite ajoutées lentement dans la suspension qui est maintenu sous agitation rapide. Pour former les billes, le mélange argile pontée - alginate est introduite 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 forme sphériques de diamètre 2,5 mm sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure calcium.

Après lavage, les billes sont séchées à l'air (25 °C) pour obtenir des billes dites **séchées**.

Nous avons préparé les billes d'alginate contenant les complexes inorgano-montmorillonites sont (appelées **CIME-AI**) et elles sont alors dite gélifiées séchées. Des billes témoins d'alginate de calcium ne contiennent pas l'argile pontée (appelées **AC**) ont été synthétisées avec le même protocole.

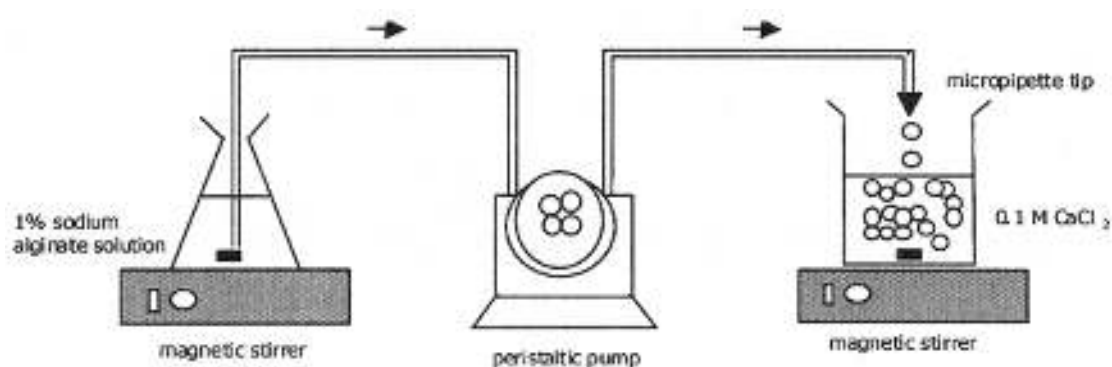


Figure.2.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate gélifiées.

## **2.2. Méthodes et techniques de caractérisation**

### **2.2.1 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 séchées et placées 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.

### **2.2.2 Taux d'humidité**

Les billes dites sèches contiennent encore un pourcentage d'eau. Pour déterminer le taux d'humidité (H) les billes dites « sèches » sont chauffées à 105°C. Des échantillons sont pesés et mis dans l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention de masses constantes. Le taux d'humidité est calculé par la formule suivante :

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

Où,

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

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

### **2.2.3 Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.**

Les billes d'argiles pontée- alginate 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 (SHIMADZU, série : FTIR-8900). 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).

## 2.3. Application à l'adsorption du bleu de méthylène en réacteur discontinu

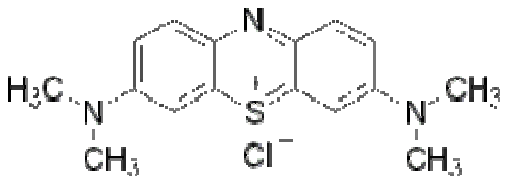
### 2.3.1 Choix du micropolluant organique

Pour évaluer l'efficacité des nouveaux supports adsorbants, sous formes de billes gélifiées séchées à base de mélanges d'argiles pontées à l'aluminium et d'alginate dans le traitement des eaux usées, le bleu de méthylène a été choisit comme micropolluant organique modèle.

Les études ont été réalisées, en régime discontinu. Ce colorant a été choisi car il absorbe la lumière dans le domaine visible, et peut donc être dosé simplement par spectrophotométrie UV-visible. De plus, l'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoirs adsorbants des solides, et pour déterminer leur surface spécifique [33].

Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène sont regroupées dans le Tableau 2.2 suivant :

Tableau 2.2 : caractéristiques physico-chimiques du le bleu de méthylène.

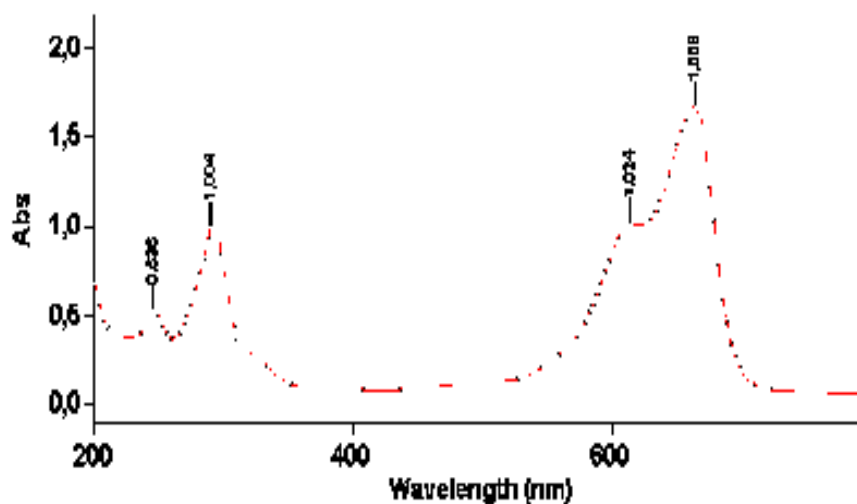
<p style="text-align: center;"><b>Blue de méthylène</b></p> 	Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$
	Masse molaire	373,90 g/mol <sup>-1</sup>
	Limite de solubilité	50 g/l <sup>-1</sup>

### 2.3.2 Méthode de dosage du bleu de méthylène

Toutes les solutions du bleu de méthylène sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1 g/L, 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.

Les mesures de concentrations en bleu de méthylène sont réalisées à la longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$  (Figure 2.3) à l'aide d'un appareil de marque SHIMADZU-1700. La Figure 2.3 présente le spectre d'adsorption du bleu de méthylène.

Fig  
ure  
2.3  
:  
Spe  
ctre  
s  
d'a  
bsor  
pti



on dans le visible du bleu de méthylène

Nous avons établi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en bleu de méthylène (Figure 2.4).

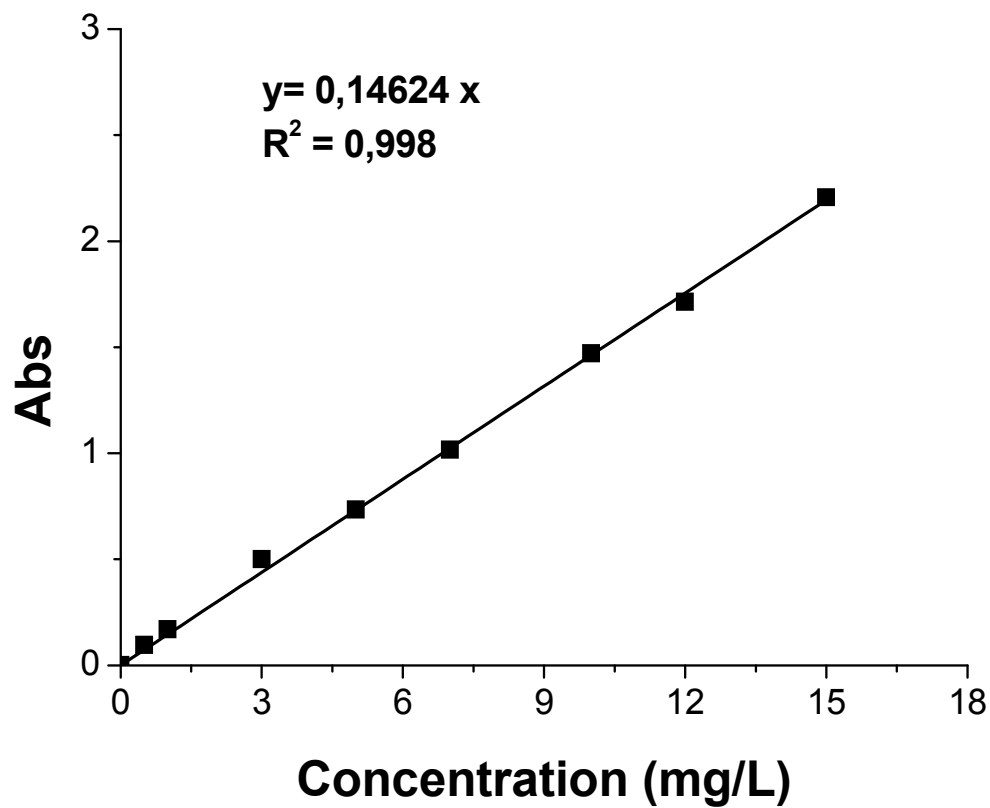


Figure 2.4 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

### 2.3.3. Influence du rapport massique

Dans cette partie de notre étude, nous avons examiné l'effet du rapport massique (argile pontée/alginate) sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Pour ce faire, une cinétique d'adsorption de bleu de méthylène, est réalisée en faisant varier le rapport massique allant de (0,25 à 2) avec des billes gélifiées séchées (CIME-AI).

Toutes les conditions opératoires utilisées sont données dans le Tableau 2.3 suivant :

Tableau 2.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du rapport massique.

Paramètres	Bleu de méthylène
$C_0$	10 mg/L
T (°C)	22
pH	6,3
V (mL)	100
$m_{\text{billes sèches}}$ (g)	0,1
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	663
r	0,25 à 2
temps d'agitation	24 h

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

Où :

$Q_e$  : représente la quantité adsorbée à l'équilibre de la solution du bleu de méthylène.

r : rapport massique (argile pontée/alginate).

#### 2.3.4. Influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène par les billes CIME-Al est réalisée en faisant varier le pH de 2 à 9. L'ajustement du pH est effectué goutte à goutte avec quelques gouttes de solutions d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou d'hydroxyde de sodium (0,1 N).

Les conditions opératoires adoptées dans cette partie de notre étude sont données dans le Tableau 2.4 suivant :

Tableau 2. 4 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du pH.

Paramètres	Bleu de méthylène
$C_0$	10 mg/L
T°C	22
Ph	[2 à 9]
V (mL)	100
$m_{\text{billes sèches}}$ (g)	0,1
Temps d'agitation	24h
R	1,25

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes  $Q_e = f(\text{pH})$ .

Où :

$Q_e$  : représente la quantité adsorbée à l'équilibre de la solution du bleu de méthylène.

$r$  : rapport massique (argile pontée/alginate).

### **2.3.5. Protocole expérimental d'adsorption en réacteur discontinu.**

#### **2.3.5.1. Cinétique**

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 séchées d'alginate auxquelles sont ajoutés séparément des mêmes volumes ( $V$ ) de la solution de bleu de méthylène de concentration initiale ( $C_0$ ).

Puisque tous les essais ont été réalisés à des valeurs de pH initiale imposés par l'adsorbant et la solution du polluant, les mesures de pH de tous les échantillons ont été mesuré à l'aide d'un pH mètre de type EUTECH PH 510. 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 bleu de méthylène sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

Dans un but purement comparatif, une série d'échantillons de ( $V$ ) d'une solution de bleu de méthylène de concentration initiale ( $C_0$ ) ont été préparés et mis en contact avec des mêmes quantités ( $m$ ) de complexes CIMP-Al en poudre non encapsulée. Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps. La séparation solide-liquide est assurée grâce à la filtration sur des membranes Sartorius de porosité  $0,45 \mu\text{m}$ . Les filtrats sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV-Visible selon la méthode décrite précédemment.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau 2.5

Tableau 2.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption

Paramètres	Bleu de méthylène
$C_0$	10 mg/L
T (°C)	22
pH	6,3
V (mL)	100
$m_{\text{billes sèches}} \text{ (g)}$	0,1 g
$\lambda_{\text{max}} \text{ (nm)}$	663
R	1,25
$m_{\text{CIM-Al}}$	0,05g
$m_{\text{AC}}$	0,04g

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 du bleu de méthylène.

t : temps (minutes).

### 2.3.5.2. Isothermes

Les capacités d'adsorption des différents supports adsorbants les billes(CIME-Al , AC) et la poudre (CIMP-Al) pour le colorant sont déterminées en réacteur discontinu.

Le principe expérimental de ce protocole consiste à placer une masse d'adsorbant (variant entre 0 à 280 mg) dans des flacons en verre sombre contenant des volumes identiques de la solution du colorant de concentration initiale fixe. Ces flacons sont fermés hermétiquement et soumis à des vitesses d'oscillation de 200 coups par minute à la température ambiante à l'aide d'un secoueur mécanique de type (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).

Après un temps de contact moyen de 24 h, les solutions sont filtrées et analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau 2.6 suivant :

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

Paramètres	Bleu de méthylène
$C_0$	10 mg/L
T (°C)	22
pH	6,3
V (mL)	100
$m_{\text{billes sèches}}$ (g)	0 à 280 mg
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	663
R	1,25
$m_{\text{CIM-Al}}$	0 à 70 mg
$m_{\text{AC}}$	0 à 200 mg

Afin de comparer avec l'argile pontée à l'aluminium non encapsulée, une série d'échantillons de (V) d'une solution de bleu de méthylène de concentration initiale ( $C_0$ ) ont été préparés et mis en contact avec des mêmes quantités différentes de complexes CIMP-Al en poudre allant de 0 à 70 mg . Après 24 heures de contact, les filtrats des différentes suspensions utilisées sont analysés dans les mêmes conditions citées précédemment et résumées dans le Tableau 2.6.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes :  $Q_e = f(C_e)$ .

## 2.4. Modélisation de l'adsorption

### 2.4.1 Modélisation des cinétiques

#### 2.4.1.1 Modèle de pseudo premier ordre

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

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2.2)$$

La forme linéaire :  $\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t$  (2.3)

Où :

$Q_e$  (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

### 2.4.1.2 Modèle de pseudo second ordre

Le modèle de HO et Mckay en 1999 [34], est un modèle cinétique de pseudo second ordre. Il est défini par la relation suivante:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad (2.4)$$

La forme linéaire :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (2.5)$$

$Q_e$  (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

### 2.4.1.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

Weber et al. [35], ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t (équation 2.6)

$$Q_t = K_d . t^{1/2} \quad (2.6)$$

$k_d$  est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée,

ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.



## 2.4.2 Modélisation des isothermes

### 2.4.2.1 Le modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [36]. Ces sites ainsi que leur densité obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Adsorption de nature physique en sites localisés,
- Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante:

$$Q_e = K C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

Le coefficient K donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que  $1/n$  est relié à

l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $1/n$  ( $0,1 < 1/n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < 1/n < 1$ ) ou faible ( $1/n > 1$ ) [37].

### 2.4.2.2 Modèle de Langmuir

Tout comme le modèle de Freundlich, il s'agit d'un modèle prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté sur la surface de l'adsorbant [38].

Ce modèle repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- Adsorption d'une seule molécule de soluté par site localisé,
- Adsorption de soluté en couche monomoléculaire,
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,
- Absence d'interaction à la surface entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.8)$$

où

$Q_m$  représente la capacité maximale d'adsorption et  $K_L$  correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption.

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1. Résultats de la caractérisation des billes gélifiées séchées CIME-AI

Le Tableau 3.1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées séchées en termes de densité et taux d'humidité en fonction du rapport massique (argile pontée/alginate). Ainsi, des photographies numériques de billes préparées sont présentées dans la Figure 3.1.

Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées

Types de billes Gélifiées	r	d (g/cm <sup>3</sup> )	H (%)
CIME-AI	0,25	1,02	4,57
	0,5	1,92	4,63
	0,75	1,11	5,79
	1	1,19	6,03
	1,25	1,25	7,37
	1,5	1,66	7,57
	1,75	1,78	7,72
	2	1,92	8,01
AC	-	1,01	4,31

Au vu du tableau, nous constatons que la densité et le taux d'humidité des billes contenant de l'argile pontée est supérieur à celles des billes composées uniquement de la matrice d'alginate de calcium seul. De plus, la densité et le taux d'humidité augmentent lorsque les billes encapsulent une plus grande quantité d'argile pontée.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.1 montrent que les billes gélifiées humides préparées sont toutes sphériques et de taille millimétrique. Le

diamètre des billes gélifiées diminue significativement après 24 h de séchages à l'air comme le montre la Figure 3.2.



Figure 3.1 : Photographie numériques des billes gélifiées humides (à gauche) : alginate de calcium (AC) ; (à droite): CIME-Al



Figure 3.2 : Photographie numériques des billes gélifiées séchées (CIME-Al) (à gauche) : avant adsorption ; (à droite): après adsorption

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées séchées de types (AC ; CIME-Al) 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 séchées. 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) 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. D'après ces résultats, on peut donc en déduire qu'il n'y a pas de réaction entre l'argile pontée et l'alginate. Ce dernier conserve, en effet, ses principaux groupes fonctionnels. Par conséquent, le complexe CIME-Al est encapsulé avec succès dans la matrice d'alginate.

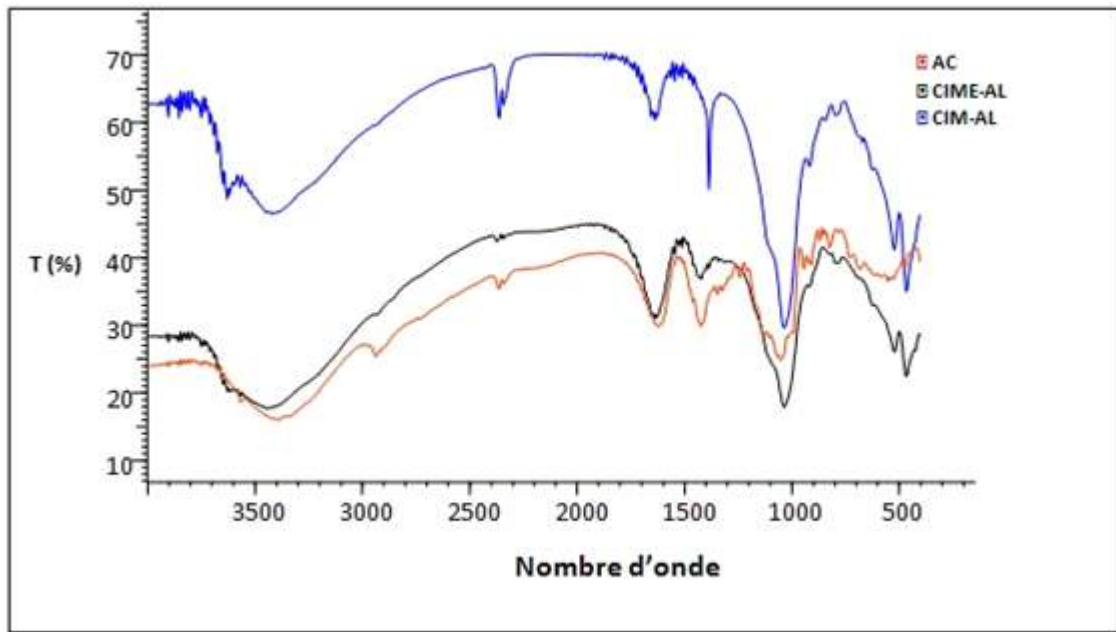


Figure 3. 3 : Spectres IRTF des billes gélifiées (AC, CIME-AL) et la poudre (CIMP-AL) étudiées.

### 3.2. Effet du rapport massique (argile pontée/alginate) sur la capacité d'adsorption

Sur la Figure 3.4, nous avons représenté les variations des quantités du bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre par gramme de billes séchées en fonction du rapport réel massique (argile pontée / alginate).

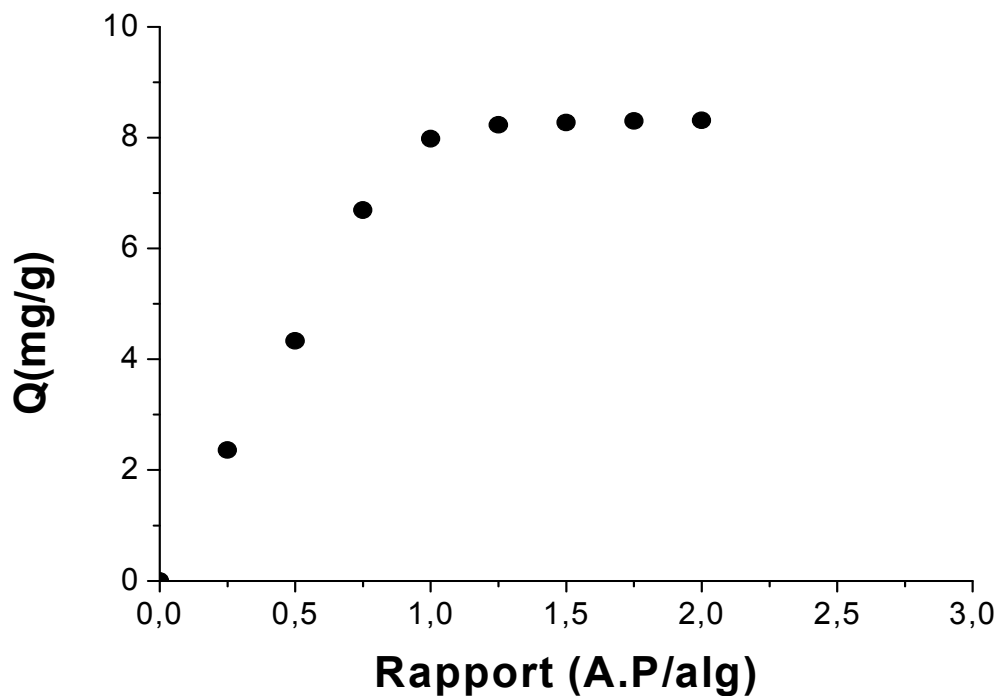


Figure 3.4 : Effet de rapport massique sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène

Les résultats montrent que les quantités du colorant adsorbé augmentent avec l'augmentation du rapport massique. En effet, la capacité d'adsorption des billes gélifiées séchées augmente de 2,31 à 8,3 mg./g lorsque le rapport massique varie de 0,25 à 2, suivis par une stabilisation de la quantité adsorbée. Et enfin, le maximum d'adsorption (83 %) n'est obtenu que lorsque le rapport massique (argile pontée/alginate) des billes atteint 1,25. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles est d'autant plus important que le rapport massique est grand, ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité du colorant.

### 3.2. Effet de pH

La Figure 3.5 présente la variation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène à l'équilibre en fonction du pH du milieu.

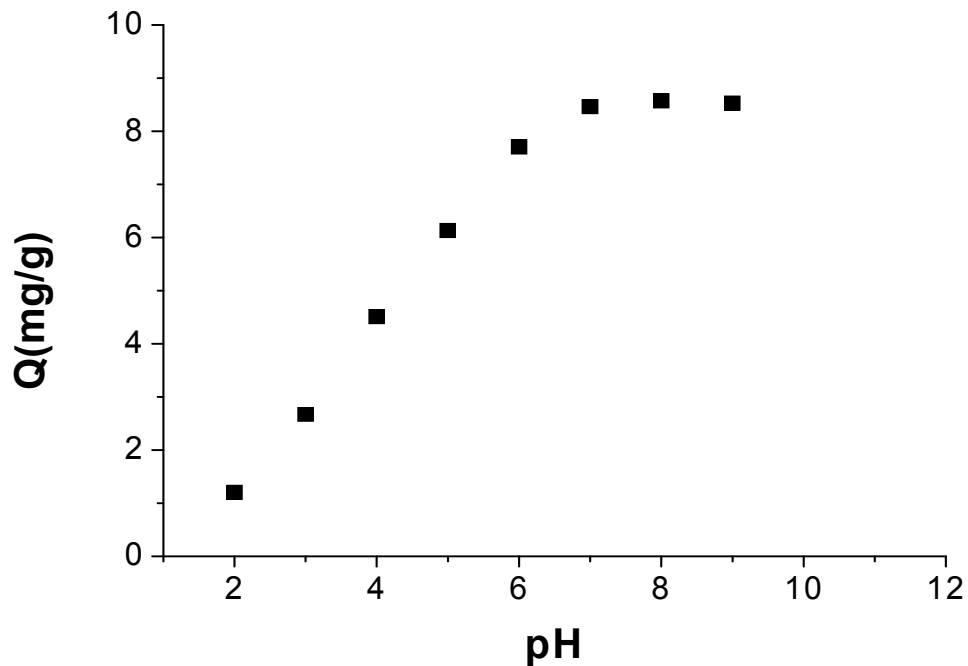


Figure 3.5: Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par les billes gélifiées (CIME-Al),  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $m = 0,1 \text{ g}$  ;  $T = 22^\circ\text{C}$  ,  $r = 1,25$  .

Les courbes de cette Figure 3.5 montrent que, pour le bleu de méthylène, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH. Quand le pH varie entre 2 et 9 la quantité du bleu de méthylène adsorbé varie de 1.2 à 8.53 mg/g.

Le point de charges nulles de l'argile pontée (CIMP-Al) est de  $\text{pHpzc} = 5$  (Bouras. [25]). Ainsi donc pour des valeurs de pH supérieures à 5, la surface des particules de l'argile pontée se charge négativement. Pour des valeurs de pH inférieures à 5, la surface se charge positivement.

D'autre part, les groupements carboxyliques de l'alginate sont protonés aux pH inférieurs au  $\text{pKa}$  ( $\text{pKa} = 4,2$  Lagoa et al. [40]). Pour des pH supérieurs au  $\text{pKa}$ , les groupements carboxyles deviennent chargés négativement.

On peut expliquer l'augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène avec l'augmentation du pH comme suit :

L'ajout des cations  $\text{H}^+$  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 du 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 bleu de méthylène.

### 3.3. Cinétiques d'adsorption

Les courbes représentant les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène, obtenues sur les billes gélifiées séchées CA et CIME-Al ainsi que celles obtenues sur l'adsorbant en poudre de type CIMP-Al, sont données sur les Figure 3.6. et 3.7. Ces courbes représentent la quantité adsorbée du colorant en fonction du temps pour une concentration initiale de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

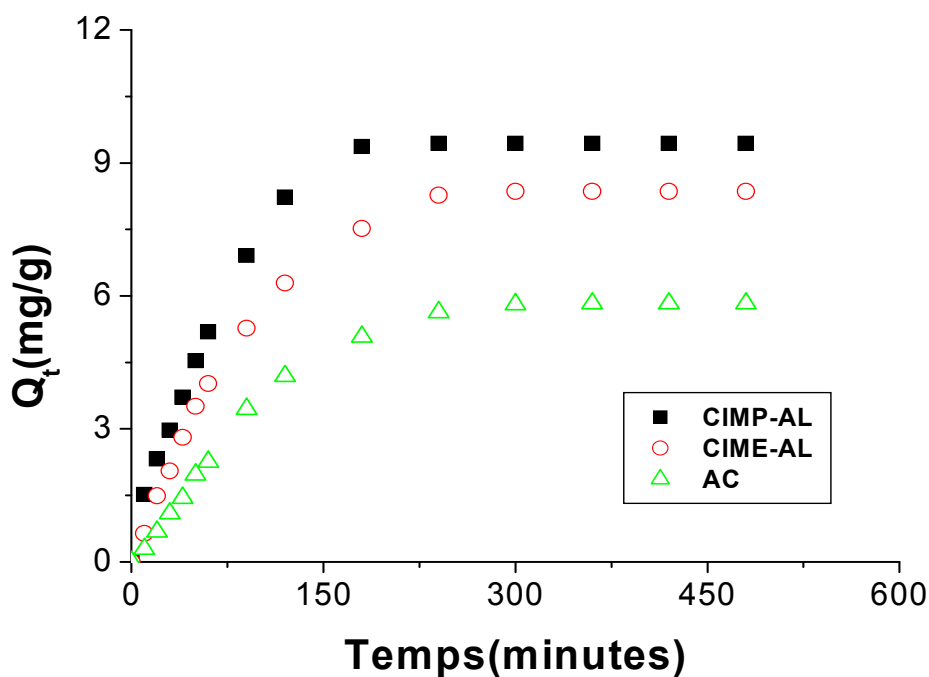


Figure 3.6: Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur les billes (CA et CIME-Al) et la poudre (CIMP-Al) à  $\text{pH} = 6, 3$  et  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ .

Les résultats obtenus ont montré que :

L'allure des courbes (Figure 3.6) met en évidence deux zones :

- La première partie des courbes révèle une adsorption rapide avec des rendements d'élimination de l'ordre de 84 % et 58 atteints respectivement en 220 et

140 minutes sur les billes gélifiées séchées (CIME-Alet AC). A titre comparatif, cette adsorption augmente pour atteindre 95% de bleu de méthylène sur la poudre du complexe CIMP-Al dès les 160 premières minutes. Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

Le processus de rétention est réellement influencé par la concentration initiale. La Figure 3.7 présente les évolutions des quantités adsorbées de colorant par les billes en fonction du temps de contact ( $t$ ) à différentes concentrations initiales ( $C_0$ ). Les résultats de cette étude sont représentés dans le Tableau 3.2 ci-après.

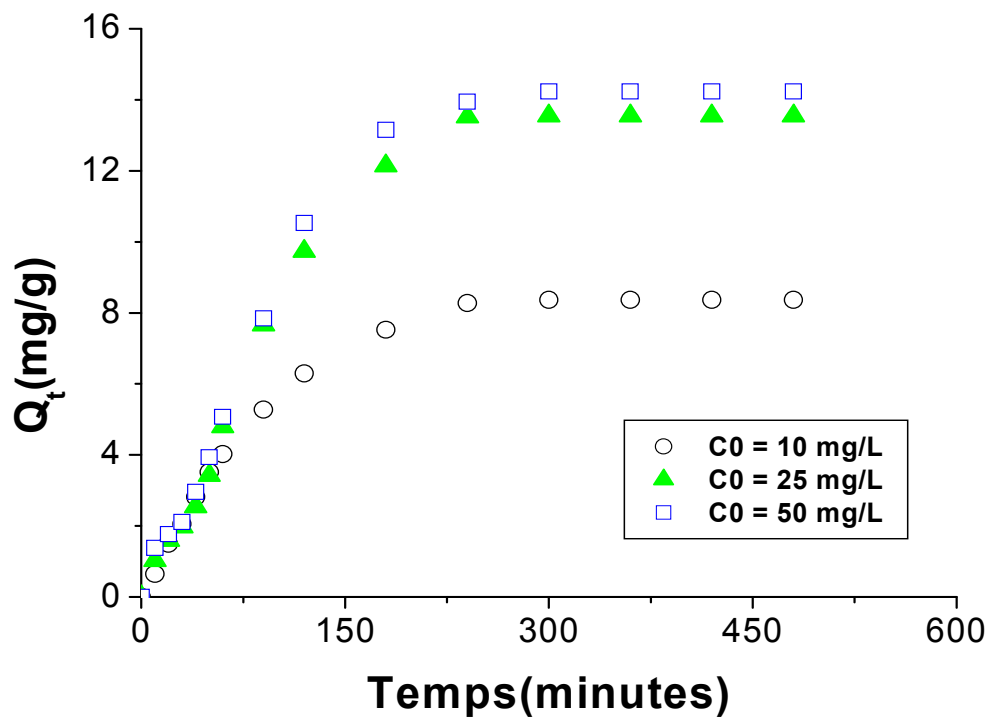


Figure 3.7: Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur les billes séchées (CIME-Al) pour différentes concentrations initiales à pH = 6,3 .

Tableaux 3.2 : Résultats relatifs à la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les billes gélifiées séchées (CA et CIME-AI) et la poudre CIMP-AI.

<b>Support adsorbant</b>	<b>C<sub>0</sub> (mg/L)</b>	<b>t<sub>eq</sub> (min)</b>	<b>R %</b>	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g)</b>
<b>CIME-AI</b>	10	220	83,91	8,36
	25	220	54,23	13,56
	50	220	28,45	14,23
<b>CIMP-AI</b>	10	160	94,47	9,44
<b>AC</b>	10	140	58,3	5,83

L'examen de ces courbes montre globalement que l'augmentation de la concentration initiale engendre une élévation de la quantité adsorbée du polluant. Les résultats des Tableaux 3.2 montre que les taux de rétention déjà importants pour les faibles concentrations continuent à augmenter jusqu'à l'apparition de plateaux indiquant la saturation. Ainsi donc le rendement d'élimination est de l'ordre de 84 % pour une concentration de 10 mg/L au bout de 220 minutes de contact. Il diminue à 54 % lorsque la concentration initiale est de 25 mg/L et à 28 % lorsqu'elle passe à 50 mg/L. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre support [33].

### 3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Divers modèles cinétiques sont donnés dans la littérature pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Nous avons utilisé, dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo ordre 1 et du pseudo-ordre 2 et le modèle de diffusion intraparticulaire.

Les équations et leurs formes linéarisées sont les suivant :

#### **Pseudo-ordre 1**

$$dQ_t/dt = K_1(Q_{eq,1} - Q_t) \quad ; \quad \text{linérisation : } \ln(Q_{eq} - Q_t) = -K_1 t + \ln Q_{eq}$$

#### **Pseudo-ordre 2**

$$dQ_t/dt = K_2(Q_{eq,2} - Q_t)^2 \quad ; \quad \text{linérisation : } t/Q_t = 1/Q_{eq} t + 1/K_2 Q_{eq}^2$$

#### **Diffusion intraparticulaire**

$$Q_t = K_d \cdot t^{0,5}$$

Où

$Q_e$  (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 du modèle pseudo-ordre 1

$k_2$  (temps<sup>-1</sup>) : constante de vitesse du modèle pseudo-ordre 2

$k_d$  : représente la constante de diffusion

Les Figures 3.8 , 3.9 et 3.10 présentent respectivement les courbes  $\ln(Q_e-Q_t)$  = f(t),  $t/Q_t = f(t)$  et  $Q_t = f(t^{0,5})$ .

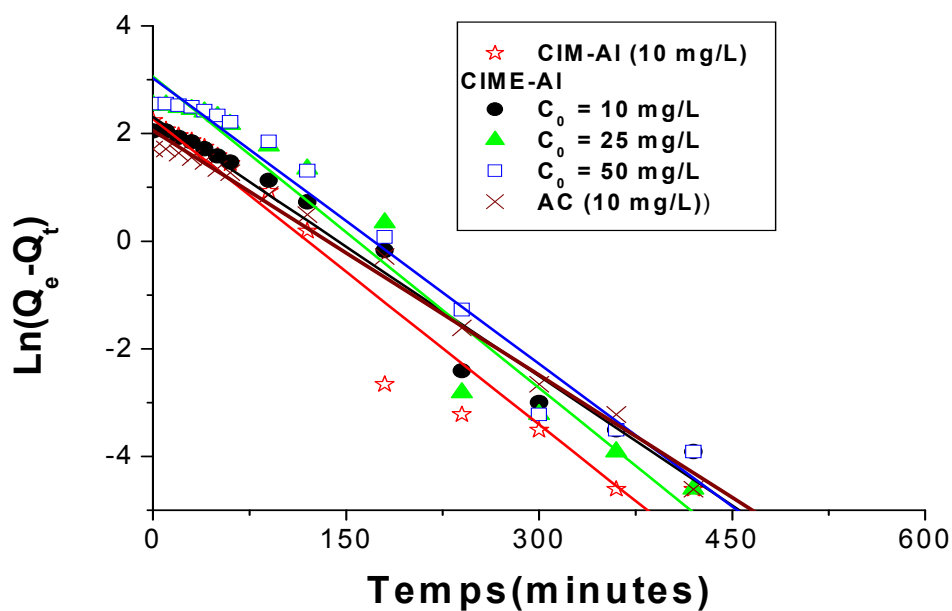


Figure 3.8: Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par les billes gélifiées séchées (AC ; CIME-AI) et la poudre CIMP-AI : modèle pseudo-ordre1

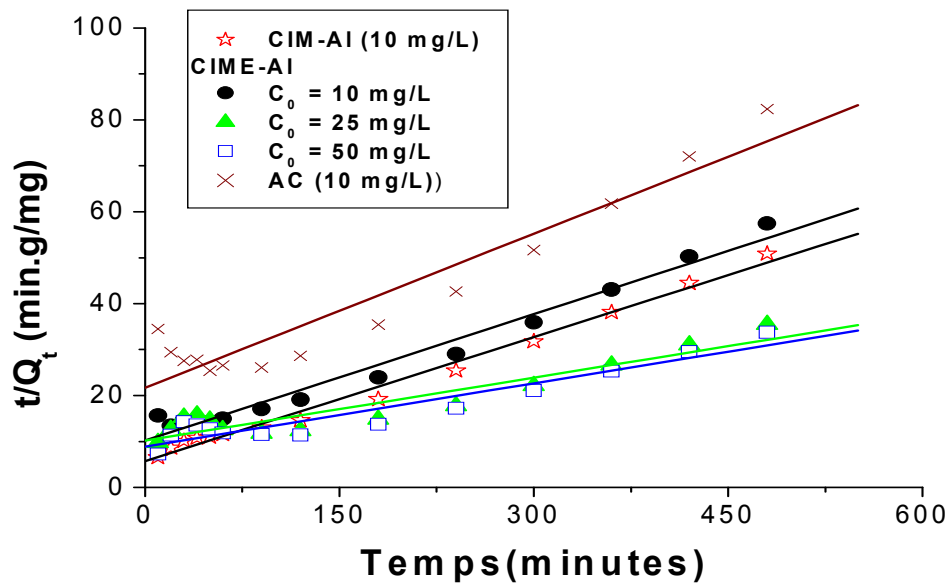


Figure 3.9: Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par les billes gélifiées séchées (AC ; CIME-AI) et la poudre CIME-AI : modèle pseudo-ordre2

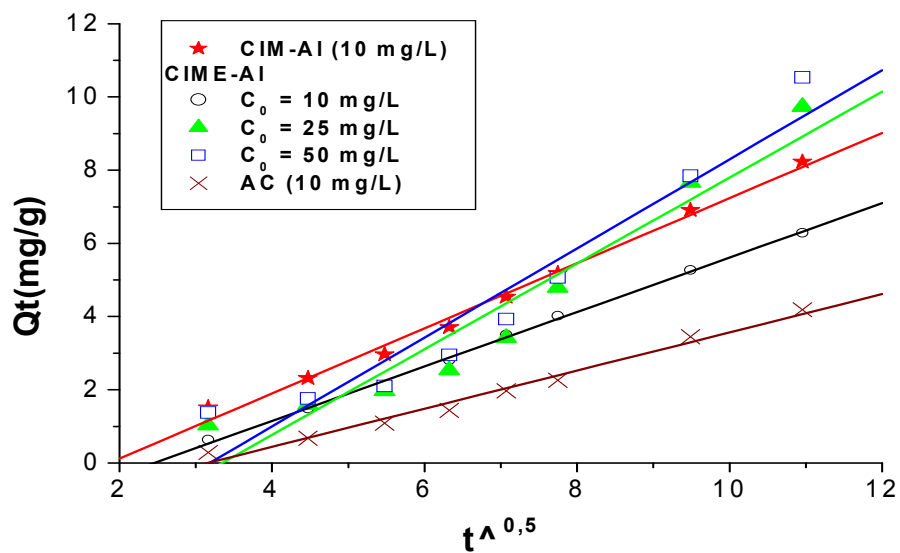


Figure 3.10: Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par les billes gélifiées séchées (AC ; CIME-AI) et la poudre CIME-AI : modèle de diffusion intraparticulaire.

D'après ces linéarisations, le modèle de type pseudo-ordre 1 se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux, les coefficients de corrélation des droites  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$  étant supérieurs à 0,97. Les paramètres  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_d$  calculés à partir des pentes ainsi que les coefficients d'ajustement sont regroupés dans le tableau 3.3.

Tableaux 3.3 : Constantes cinétiques d'adsorption du BM pour le modèle du pseudo-ordre 1, du pseudo-ordre 2 et modèle de diffusion intraparticulaire.

Supports adsorbants	$C_0$ (mg/l)	pseudo-ordre 1		pseudo-ordre 2		Diffusion intra particulaire	
		$K_1$ min <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_2$ g. mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_d$	$R^2$
A.C	10	0,0151	0,991	$5,17. 10^{-3}$	0,953	0,889	0,99
CIM-AI	10	0,0118	0,970	$1,57. 10^{-2}$	0,990	0,743	0,99
CIME-AI	10	0,0160	0,980	$8,95.10^{-3}$	0,987	1,172	0,96
	25	0,0192	0,984	$4,48.10^{-3}$	0,943	1,21	0,96
	50	0,0117	0,987	$5,19.10^{-3}$	0,964	0,520	0,98

Le modèle de diffusion ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe, seuls des domaines situés au début des courbes de cinétique montrent une variation linéaire avec  $t^{0,5}$ .

### 3.5. Isothermes d'adsorption

La Figures 3.10 représente les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les billes (CIME-AI et AC) et l'argile pontée en poudre (CIMP-AI). Ces isothermes sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption précédemment citées (chapitre 2.4.2.2). Les constantes caractérisant chacun des systèmes ont été déterminées et données au tableau 3.4.

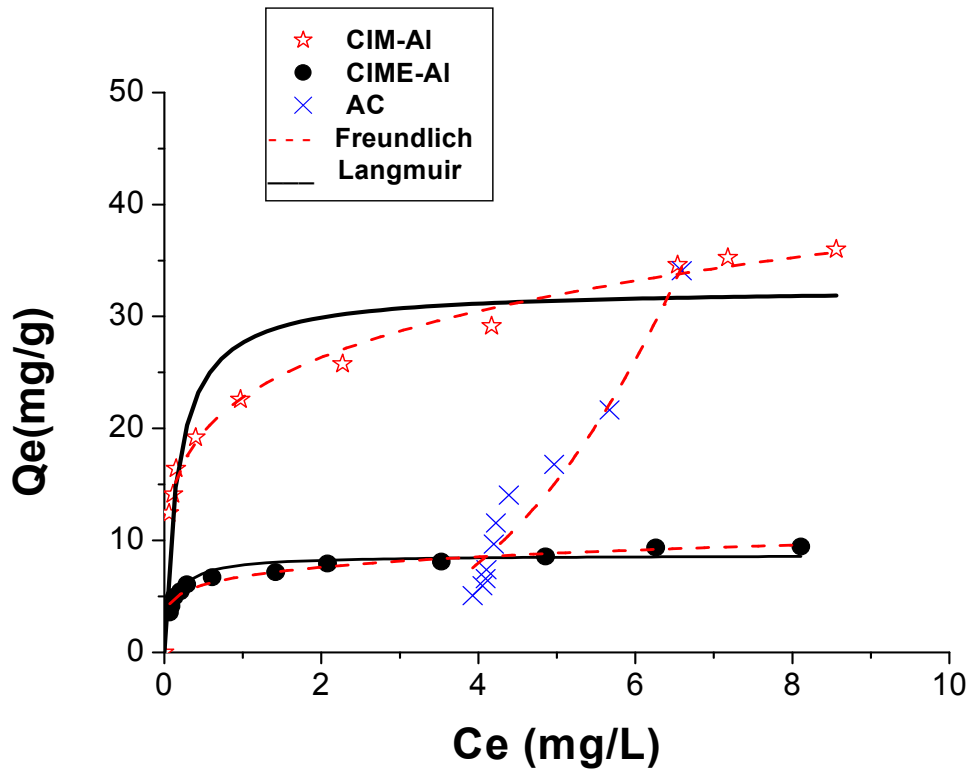


Figure 3.11: Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les billes gélifiées (CIME-AI , AC ) et CIMP-AI ,  $T = 22^{\circ}\text{C}$  ,  $r = 1,25$  et  $\text{pH} = 6,3$  et  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  .

D'une façon globale, l'examen de ces différentes isothermes d'adsorption montre que :

La quantité du bleu de méthylène adsorbée sur les billes gélifiées séchées et la poudre des complexes (CIMP-AI) apparaît importante à concentration très faible du soluté dans la solution. Donc, les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. Ce sont des isotherme du type H. Par contre sur les billes d'alginate séchées les résultats montrent qu'au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, la quantité adsorbée augmente rapidement C'est une isotherme de type S dans la classification de Giles et al. [41]

### 3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'analyse des isothermes modélisées a été effectuée en utilisant les ajustements basés sur des régressions non linéaires par emploi du logiciel Microcal (TM) d'origine (version 7.5, Microcal TM Origin software).

Les Figures 3.11 montre les ajustements non linéaires des données expérimentales des équilibres par le modèle de Freundlich et Langmuir obtenue lors de l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes gélifiées séchées et la poudre des complexes (CIMP-AI). Les constantes caractérisant les modèles ont été déterminées et sont regroupées dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

Support adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	Q max (mg/g)	B	R <sup>2</sup>	K	1/n	R <sup>2</sup>
AC	–	–	–	0,136	2,927	0,94
CIM-AI	32,50	5,720	0,91	22,75	0,211	0,99
CIME-AI	8,683	8,756	0,93	6,761	0,163	0,97

Au vu de ce Tableau, pour les billes gélifiées (CIME-AI) séchées et la poudre (CIMP-AI), il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R<sup>2</sup> du modèle de Freundlich sont proches de 1. Celles-ci confirment, en effet, d'une part, la bonne corrélation de ces résultats avec les points expérimentaux et d'autre part l'accord avec le fondement du modèle de Freundlich qui implique une hétérogénéité de surface et/ou aux facteurs stériques voire électrostatiques quand le taux d'adsorption augmente avec la présence de sites relatifs aux alginates et à l'argile pontée.



De plus, les valeurs de  $(1/n)$  relatifs aux billes gélifiées (CIME-A1) séchées et la poudre (CIMP-A1), sont toutes inférieurs à 1 ( $1/n < 1$ ), ce qui indique une adsorption favorable.

## Annexe (B)

### B.1. L'effet de rapport :

r	Abs	C (mg /l)	Q (mg /g)	R(%)
0	0	0	0	0
0,25	1,127	7,64	2,36	23,6
0,5	0,842	5,67	4,33	43,3
0,75	0,501	3,31	6,69	66,9
1	0,315	2,02	7,98	79,8
1,25	0,279	1,77	8,23	82,3
1,5	0,273	1,73	8,27	82,79
1,75	0,269	1,7	8,3	83,02
2	0,268	1,69	8,31	83,17

### B.2. L'effet de pH :

PH	Abs	C (mg /l)	Q(mg /g)	R(%)
2	1,207	8,29	1,54	15,4
3	1,082	7,33	2,67	26,7
4	0,817	5,49	4,51	45,1
5	0,582	3,87	6,13	61,3
6	0,356	2,3	7,7	77
7	0,246	1,54	8,46	84,6
8	0,23	1,43	8,57	85,7
9	0,22	1,42	8,59	85,9

**B.3. Résultats des cinétiques d'adsorption de BM :**

Types de billes	R(%)				
	CIME-AI			CIMP-AI	AC
t (min)	C=10mg/l	C=25mg/l	C=50mg/l	C=10mg/l	C=10mg/l
10	6,40	4,12	2,76	19,20	2,90
20	14,90	6,36	3,53	23,20	6,80
30	20,50	7,80	4,21	29,70	10,90
40	28,10	10,10	5,91	37,10	14,40
50	35,10	13,60	7,87	45,40	19,70
60	40,20	19,10	10,14	51,90	22,60
90	52,70	30,60	15,69	69,10	34,50
120	62,90	38,90	21,07	82,30	41,90
180	78,50	48,56	26,31	93,70	50,80
240	82,70	54,08	27,91	94,00	56,30
300	83,10	54,20	28,06	94,10	58,16
360	83,30	54,23	28,21	94,30	58,29
420	83,41	54,39	28,39	94,31	58,30
480	83,61	54,43	28,45	94,47	58,36

**B.4. Isothermes d'adsorptions :**

**B.4. 1. Isothermes d'adsorptions expérimentales du BM pour (CIME-AI) :**

m (mg)	Qe (mg /g)	R(%)
0,02	9,45	18,90
0,04	9,35	37,40
0,06	8,56	51,40
0,08	8,08	64,70
0,1	7,92	79,20
0,12	7,15	85,80
0,14	6,7	93,90
0,16	6,06	97,10
0,18	5,43	97,90
0,2	4,93	98,70
0,24	4,12	99,10
0,28	3,54	99,30

**B.4. 2. Isothermes d'adsorptions expérimentales du BM pour (CIMP-AI) :**

m (mg)	Qe (mg /g)	R(%)
0,004	36	14,4
0,008	35,25	28,2
0,01	34,60	34,6
0,02	29,15	58,3
0,03	25,76	2,27
0,04	22,57	77,3
0,05	19,20	96
0,06	16,41	97,5
0,07	14,27	98,2
0,08	12,42	99,1

**B.4. 3. Isothermes d'adsorptions expérimentales du BM pour (CA) :**

m(g)	Qe (mg /g)	R(%)
0,02	7,04	14,1
0,04	5,8225	23,3
0,06	4,89	29,4
0,08	4,13875	33,2
0,1	4,075	40,8
0,12	4,0025	48,1
0,14	3,92642857	55
0,16	3,623125	58
0,18	3,24888889	58,5
0,2	3,05	61









## **Annexe (A)**

### **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).
- \* Nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  (>99%) (Marque SELECTRA).

#### A.2.Appareils

- \*Centrifugeuse (BAUJAHR de type : 00702.)
- \*Pompe péristaltique (ACHTUNG)
- \*pH mètre (EUTECH PH 510.)
- \* Table oscillante (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).
- \*Etuve (ICHOR salgatoryan).
- \*Spectrophotomètre UV/VIS marque (SHIMADZU-1700).
- \*Spectrographe infrarouge marque (SHIMADZU, série : FTIR-8900).

## Bibliographie

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 I Et de l'Université de Sofia ”. St. Kliment Ohridsky."
3. Mackie, W. and Preston R. D. “ Cell wall and intercellular region polysaccharides. In : Srewart WDP, editor. *Algal physiology and biochemistry*. Oxford, UK : Blackwell Scientific Publicatioins ”. (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. Algorythme 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 anual MIT Sea Grant College program lecture and seminar,1984
10. Aysun Ergene, Kezban Ada, Sema Tan, Hikmet Katırcıoğlu. “ Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies “. *Desalination* 43 (2009) 107–112.
11. Charlène Choroa, Franck Charmantray, 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´rie Cabuil, Agne`s Bee. “ Removal of organic dyes by magnetic alginate beads”. *Water Research.* (2008) 42. 1290 - 1298
15. Mouloud Lezehari, Jean-Philippe Basly, Michel Baudu, Omar Bouras. « 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. et Rautureau M., “ Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2) ” Ed. Masson, (1982), Paris.
17. Laribi, S., Fleureau, J.M., Grossiord. J.L., and Kbir-Arighuib, 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. “ *Nanocomposites époxyde/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 Sci.*, 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., “ *Pillared clays as catalysts* ”. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30, (1988), 457-499.
24. Klopogge, J.T., Frost, R.L., “ *Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite* ”. *Appl. Clay Sci.*, 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. "Acide 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. Bouberka, 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. 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), 58–63.
32. Bouras, O., Houari, M., Khala, H., "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite". *Toxico. Envi. Chemical.*, 70, (1999), 221-227.
33. Kaewprasit. C, Hequet. E, Abidi. N, Gurlot.J.P, Quality measurements. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurements. Part I. Methodology, *The Journal of Cotton Sciences*, 2, pp 164-173, 1998.
34. Ho Y.S., Mackay G. " Pseudo-second order model for sorption processes ". *Process Biochemical*. (34), (1999), 451-465.
35. Weber, W.J., Morris, J.C, , "Kinetics of adsorption of carbon from solutions", *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89 ,(1963) , 31-63.
36. Freundlich .H, (1909), *Kapillarchemie*. Akademische verlagshesellschaf, Leipzig, Germany.
37. Hamdaoui O., Naffrechoux E., "Modiling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parametre models and equations allowing determination of thermodynamic parameters" *J. Hazard. Mater.*, 147, (2007a), 381-394.
38. Langmuir I., "theadSORPTION of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *J. American Chemical Society.*, 40, (1918), 1361-1403.
39. Pongjanyakul Thaned., Satit Puttipipatkachorn. " Xanthan–alginate composite gel Beads ". Molecular interaction and in vitro characterization ". *Int. J. Pharm.*331, (2007), 61-71.

40. Lagoa. R., J.R. Rodrigues, “ Evaluation of dry protonated calcium alginate beads for biosorption applications and studies of lead uptake ”. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 143, (2007), 115 - 128.
41. Giles, O., H., P. D'silva et A. Easton. “ A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm “ . *Journal colloid, Inst.* 47, (1974), p755.

## Conclusion

L'objectif principal de cette étude a été de tester l'efficacité des billes gélifiées séchées à base d'une montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate (CIME-Al) dans l'adsorption du bleu de méthylène en milieu aqueux.

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avançons les conclusions suivantes :

- \* La capacité d'adsorption du bleu de méthylène augmente dans le même sens que le rapport massique (montm-Al/alginate), le maximum d'adsorption n'est obtenue que lorsque le rapport massique (montm-Al/alginate) atteint 1,25.

- \* La capacité d'adsorption du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation du pH.

- \* Les cinétiques d'adsorption des colorants, révèle des temps de pseudo-équilibre relativement courts de l'ordre de 240, 160 et 140 minutes respectivement sur les billes gélifiées séchées (CIME-Al), l'argile pontée en poudre (CIMP-Al) et l'alginate de calcium (AC).

- \* Les cinétiques expérimentales en fonction de la concentration initiale sont globalement bien décrites par le modèle de pseudo-ordre 1.

- \* Le modèle de diffusion intra-particulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe. Seuls les domaines situés au début des courbes de cinétique montrent des variations linéaires avec  $t^{1/2}$ .

- \* Les isothermes d'adsorption du colorant sur les billes gélifiées séchées l'argile pontée en poudre (CIMP-Al) sont de type H. La modélisation mathématique nous a permis de conclure que le modèle de Freundlich s'applique bien aux points expérimentaux par rapport à celui de Langmuir.