

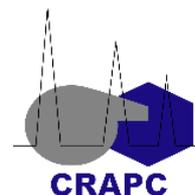
**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'enseignement supérieur de la recherche scientifique**

**UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB BLIDA 1**

Faculté de science

Département de chimie



## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN SCIENCE DE LA MATIÈRE

Spécialité : chimie analytique

### **Intitulé du mémoire**

**ÉTUDE ET CARACTÉRISATION D'UNE NOUVELLE GÉNÉRATION  
D'ADSORBANTS PHOTOCATALYTIQUES**

**Présenté par :**

BELLAHSANE dounia Lamis  
REDDJEMI mounia

**Encadré par :**

Mme. CHIKHI Sara

**Co-encadré :**

Mr. BOUMESSAIDIA selman

**Soutenu publiquement le 25-06-2024 devant le jury :**

Nom & Prénom

Mr. AITYAHIA ahmed

Mr. CHINI zine abidine

Grade

MCB

MCB

Qualité

Présidente

Examineur

***Année Universitaire 2023/2024.***

## Remerciements

On commence par remercier notre Allah d'avoir eu la bonté de nous entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de notre cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce mémoire de Master.

Ce travail a été réalisé au centre de recherche CRAPC. Nous exprimons nos remerciements à Mme S. CHIKHI, ingénieure de recherche (doctorat en génie des procédés) à CRAPC pour avoir dirigé ce mémoire. Ses compétences scientifiques, ses encouragements et la confiance qu'elle nous a témoigné en nous donnant une liberté d'action dans la réalisation de notre projet de fin d'étude. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur S. BOUMESSAIDIA, professeur à l'université Blida 1 et Co-promoteur pour son aide, ses discussions enrichissantes, ses orientations et ses encouragements. Qu'il nous soit permis de remercier Mr. AIT YAHIA, chef de département de la chimie à l'université Blida 1, pour sa gentillesse, ses qualités scientifiques et son aide, qu'ils trouvent ici l'expression de nos profondes gratitude.

Nos profondes reconnaissances et sincères remerciements s'adressent à Mr. TADJER ingénieur de recherche à CRAPC et Melle F. ATI, enseignante à l'université pour leurs nombreux et précieux conseils.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de nous honorer de leur présence pour juger ce travail. Nous exprimons nos profondes reconnaissances envers tous ceux et celles qui ont assisté dans la réalisation de ce mémoire, en particulier Monsieur BALLMERI, Ingénieur au Laboratoire de Matériaux à CRAPC Une attention toute particulière aux membres du Département de chimie pour l'aide technique et le travail administratif qu'ils nous ont apportés.

# Dédicace

Avec tout honneur et fierté, on dédie ce modeste travail à :

## À mon cher père

A mon cher père **MAHFOUD** : aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour puisse dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorde santé, longue vie et bonheur.

## À ma chère mère

A ma très chère mère, honorable, aimable **ZOHRA** tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Ta prière et ta bénédiction m'ont été un grand secours pour mener à bien mes études, aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

## À mes chers frères

A mes chers frères **MOHAMED AMINE FAYAZE HICHAM** en témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous, vous êtes toujours dans mon cœur, je vous remercie d'être l'épaule sur laquelle je peux toujours compter.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

## À mes chers amis

À mes chers amis **HIND NOUHA HOUDA YASMINE ASSIA MOUNIA SARA SAMRA SARA IKRAM KARIMA SOUAD SOUMIA RIHAB SABRINA** je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Je vous aime beaucoup.

**BELLAHSENE DOUNIA LAMIS**

# Dédicace

Tout d'abord, je remercie Dieu de m'avoir aidé à chaque étape de mon parcours universitaire.

Je dédie ce modeste travail à :

## À ma mère,

Mon amante qui m'accompagne sur ce chemin, ma mère qui m'a fortifié par ses prières constantes parce qu'elle connaissait les difficultés que j'ai rencontrées pour créer ce succès.

Mon succès est votre succès. Sans toi, je ne serais pas là où je suis aujourd'hui.

## À mon cher père,

Qui me considère comme une source de gloire et de fierté, je te remercie, mon père, pour ton soutien continu à mon égard et pour tous les sacrifices que tu as consentis pour le bien de m'enseigner.

Votre fille est là grâce à vos efforts.

## À mes frères,

Mes frères **HAMZA**, **AICHA** et **AMINE**, merci d'être à mes côtés, ma joie est incomplète sans vous.

## À moi-même,

Qui me suis battue et qui ai lutté pour réussir et qui ai défié toutes les circonstances.

**Redjemi Mounia**

## Résumé

L'objectif principal de ce présent travail consiste à préparer et à caractériser une nouvelle génération de supports adsorbants destinés au traitement et à la purification des eaux. Cette nouvelle matrice est préparée sous forme de billes photo composites à base de l'alginate, charbon actif, et oxyde de zinc (Alg/ZnO/CA).

Les billes ainsi obtenues subissent une caractérisation approfondie sur les plans morphologique et de composition. Pour ce faire, une série de techniques analytiques de pointe sont utilisées, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et l'analyse thermogravimétrique (ATG), analyse de surface et porosité, Analyse par spectroscopie UV-solide, Points isoélectriques, et l'effet de pH sur la stabilité chimique des billes. Ces méthodes permettent d'explorer et de comprendre en détail la structure et les propriétés physico-chimiques des billes composites, ainsi que d'identifier la combinaison optimale des matériaux utilisés, aussi la capacité et limites des billes composites proposés.

**Mots clés :** caractérisation morphologie, caractérisation composition, CA, ZnO, Alg.

## الملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل الحالي هو إعداد وتوصيف جديد توليد دعائم المتميزات المخصصة لمعالجة وتنقية المياه. هذه يتم تحضير مصفوفة جديدة على شكل خرزات مركبة ضوئياً تعتمد على الجينات، الكربون المنشط وأكسيد الزنك .  
(Alg/ZnO/CA)

وبالتالي فإن الخرزات التي تم الحصول عليها تخضع لتوصيف متعمق في الخطط المورفولوجية والتكوين. للقيام بذلك، سلسلة من التقنيات التحليلية المتطورة وتستخدم، على وجه الخصوص، حيود الأشعة السينية (XRD)، والمجهر الإلكتروني المسح (SEM)، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، والتحليل قياس الوزن الحراري (ATG)، تحليل السطح والمسامية، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية النقاط الصلبة المتساوية الكهربائية وتأثير الرقم الهيدروجيني على الثبات الكيميائي للخرز. هذه الأساليب السماح باستكشاف وفهم التفاصيل الهيكلية والخصائص الفيزيائية المواد الكيميائية للكرات المركبة، وكذلك تحديد التركيبة الأمثل للمواد المستخدمة، وكذلك سعة وحدود الكرات المركبة

المقدمة.

**الكلمات المفتاحية:** التوصيف المورفولوجي، توصيف التركيب، الفحم، الجينات، أكسيد الزنك.

## **Abstract**

The main objective of this present work is to prepare and characterize a new generation of adsorbent supports intended for the treatment and purification of water. This new matrix is prepared in the form of photo composite beads based on alginate, activated carbon, and zinc oxide (Alg/ZnO/CA).

The beads thus obtained undergo in-depth characterization on the plans morphological and composition. To do this, a series of cutting-edge analytical techniques are used, in particular X-ray diffraction (XRD), electron microscopy scanning (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and analysis thermogravimetric (ATG), surface and porosity analysis, UV spectroscopy analysis solid, isoelectric points, and the effect of pH on the chemical stability of the beads. These methods allow to explore and understand in detail the structure and physic-properties chemicals of composite balls, as well as identify the optimal combination of materials used, also the capacity and limits of the composite balls offered.

**Key words:** morphology characterization, composition characterization, CA, ZnO, Alg.

# Table des matières

**Remerciements**

**Dédicacé**

**Résumé**

**Table des matières**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des abréviations**

**Introduction Générale** ..... 1

## **Chapitre I : pollution et procédés de traitements**

**I.1. La pollution des eaux** ..... 3

**I.2. Généralités sur les paramètres de pollution des eaux usées** ..... 5

**I.3. Normes de rejet d'eau usée** ..... 9

**I.4. Les traitements des eaux usées** ..... 10

**I.5. Généralité sur l'adsorption En chimie**..... 11

**I.5.1. Définitions de L'adsorption** ..... 11

**I.5.2. Importance de l'adsorption**..... 12

**I.5.3. Domaine d'application de l'adsorption**..... 12

**I.5.4. Types d'adsorption**..... 12

**I.5.5. Les facteurs influencent des paramètres d'adsorptions** ..... 13

**I.5.6. Mécanisme d'adsorption** ..... 14

**I.5.7. Les paramètres de l'adsorption** ..... 15

**I.5.8. Les bio-adsorbants** ..... 16

**I.6. Définition de la photocatalyse** ..... 17

**I.6.1. Domaines d'application de la photocatalyse**..... 17

**I.6.2. Les Types de la photocatalyse** ..... 18

**I.6.3. Principe de la photocatalyse**..... 18

**I.6.4. Aspect cinétique de la photocatalyse**..... 20

I.6.5. Principaux paramètres influençant la photocatalyse .....	20
I.6.6. Le photocatalyseur d'oxyde de zinc .....	22
I.6.8. Comparaison entre ZnO et TiO <sub>2</sub> .....	23
I.6.9. Avantages et inconvénients de la photocatalyse .....	24
I.7. Définition L'encapsulation.....	24
I.7.1. Procédés d'encapsulation .....	24
I.7.2. Les matériaux bio-adsorbants encapsulés .....	25
I.8. Les alginates .....	25

## **Chapitre II : les méthodes de caractérisation**

II.1. Les méthodes de Caractérisation de la Morphologie .....	29
II.1.2. Caractérisation de la Composition .....	35
II.1.3. Caractérisation thermique.....	41

## **chapitre III : matériels et méthodes**

III.1. Matériel utilisé.....	43
III.2. Préparation des matériaux adsorbants.....	45
III.2.1. Synthèse des billes gélifiées composite alginate-charbon actif-ZnO (Alg/Zn/CA) .....	45
III.3. Les méthodes de caractérisations.....	47
III.3.1. Les méthodes de caractérisations morphologie .....	47
III.3.2. Les méthodes de caractérisations de composition .....	51
III.3.3. Les méthodes de caractérisations thermiques .....	57

## **chapitre V : résultats et discussions**

V.1. Résultats de caractérisation morphologie .....	59
V.1.1. Microscope Optique .....	59
V.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	60
V.1.3. Analyse de surface et porosité.....	61
V.2. Résultats de Caractérisation de la Composition .....	62
V.2.1. Analyse par spectroscopie UV solide, détermination du gap.....	62
V.2.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	64
V.2.3. Diffraction des rayons X .....	66
V.2.4. Points isoélectriques .....	68

<b>V.2.5. Effet de pH sur la stabilité chimique des billes.....</b>	<b>69</b>
<b>V.3. Les méthodes de caractérisations thermiques.....</b>	<b>71</b>
<b>V.3.1. Analyse Thermogravimétrique/Analyse Thermique Différentielle/Calorimétrie Différentielle à Balayage.....</b>	<b>71</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>74</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>60</b>

## Liste des figures

FIGURE I .1 : PHOTO REPRESENTANT LA POLLUTION NATURELLE DES EAUX USEES .....	4
FIGURE I .2 : PHOTO REPRESENTANT.LA POLLUTION INDUSTRIELLE DES EAUX USEES .....	5
FIGURE I .3 : PHOTO REPRESENTANT LA STATION DES TRAITEMENTS DES EAUX .....	11
FIGURE I .5. SCHEMA DU MECANISME DE TRANSPORT D'UN ADSORBAT .....	15
FIGURE I .6. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE .....	19
FIGURE I .7 : ÉTAPES D'UN PROCEDE CATALYTIQUE .....	20
FIGURE I.8 : STRUCTURES CRISTALLINES POSSIBLES DU ZNO .....	23
FIGURE I.9 : PRESENTATION D'UNE STRUCTURE D'ALGINATE (SMIDSRD ET DREGET 1996) .	26
FIGURE II .1 : APPAREILLE MICROSCOPE OPTIQUE .....	29
FIGURE II .2 : SCHEMA D'UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE .....	31
FIGURE II .3 : INTERACTIONS ELECTRONS-MATIERE EN MEB .....	32
FIGURE II.4: IMAGES MEB DES NANOPARTICULES ZNO-ALGINATE.....	32
FIGURE II.5 : EXEMPLES D'ISOTHERME D'ADSORPTION DE L'AZOTE D'APRES [IUPAC (1985) ; IUPAC (1994)].....	34
FIGURE II .6 : SPECTRES IRTF D'ALGINATE DE SODIUM PUR.....	36
FIGURE II .7 : SCHEMA D'UN TUBE A RAYONS X .....	38
FIGURE II .8 : SCHEMA DU PRINCIPE LA DIFFRACTION DES RAYONS X .....	39
FIGURE II .9 : PRINCIPE DE LA LOI DE BRAGG .....	40
FIGURE II .10 : POINTS ISOELECTRIQUES DE L'ALGINATE DE SODIUM .....	41
FIGURE II .11 : APPAREIL DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) .....	42
FIGURE III .1 : SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL ILLUSTRANT LA PREPARATION DES BILLES GELIFIEES .....	46

FIGURE III.2 : PHOTOGRAPHIES DE BILLES : A HUMIDES, B SECHEES (CRAPC) .....	46
FIGURE III.3 : LOUPE OPTIQUE STEMI 350 (CRAPC) .....	48
FIGURE III.4 : APPAREILLE DE MEB COUPLE A L'EDX « FEI CUTOMER OWRSHIR » (CRAPC)48	
FIGURE III.5 : DES BILLES INSTALLEES SUR UN SUPPORT SOLIDE. (CRAPC) .....	49
FIGURE III.6 : ANALYSEUR DE SURFACE ET POROSITE L'ASAP 2020 (CRAPC) .....	50
FIGURE III.7 : REPRESENTE UN DIFFRACTOMETRE « BRUKER D8 » (CRAPC) .....	51
FIGURE III.8 : PORTE-ECHANTILLON D'UN DIFFRACTOMETRE (BRUKER D8 ADVANCE) (CRAPC) .....	52
FIGURE III.9 : PLANS RETICULAIRES D'UN DIFFRACTOMETRE (BRUKER D8 ADVANCE) (CRAPC) .....	52
FIGURE III.10 : APPAREILLE DE IRTF (INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER) (CRAPC). .....	54
FIGURE III.11 : ACCESSOIRES POUR ANALYSE UV SOLIDE (CRAPC).....	54
FIGURE III.12 : PROTOCOLE DE PREPARATION LES SOLUTION HCL ET NAOH. (CRAPC).....	55
FIGURE III.13 : REPRESENTER LA PREPARATION D'UNE SERIE DES SOLUTIONS AVEC DIFFERENTS PH INITIAL. (CRAPC).....	56
FIGURE III.14 : REPRESENTER LES FLACONS CONTENANT DES SOLUTIONS DE PH AJUSTE. (CRAPC) .....	56
FIGURE III.15 : UNE SERIE D'IMAGES REPRESENTER LES ETAPES POUR ETUDIE EFFET DE PH SUR LA STABILITE CHIMIQUE DES BILLES D'ALGINATES .....	57
FIGURE III.16 : LA CANNE DE MESURE DE MODELE PERKIN ELMER STA6000 (CRAPC) .....	57
FIGURE III.17 : APPAREIL ATG PERKINELMER STA6000 (CRAPC) .....	58
FIGURE V.1 : LES PHOTOS PRISE PAR LA LOUPE OPTIQUE (CEAPC) .....	59
FIGURE V.2. IMAGES MEB DES BILLES PHOTO COMPOSITES (CRAPC).....	60

FIGURE V .3 : ISOTHERMES D'ADSORPTION DESORPTION DES BILLES ALG/ZNO/CA.....	61
FIGURE V .4 : (A) REPRESENTER LA COURBE THEORIE ET (B) REPRESENTER LA COURBE D'ANALYSE TEST 18. ....	63
FIGURE V .5 : LES SPECTRES ATR DES BILLES PHOTO COMPOSITES ALG/ZNO/CA. ....	64
FIGURE V .6 : (A) DIFRACTOGRAMME DRX DE ZNO [93] ET (B) DIFRACTOGRAMME DRX DES BILLES COMPOSITES .....	67
FIGURE V .7 : POINT ISOELECTRIQUE DES BILLES ALG/ZNO/CA. ....	68
LA FIGURE V .8 : PRESENTE LES MASSES DES BILLES PHOTO COMPOSITE SECHEES EN FONCTION DU PH DU MILIEU. ....	69
FIGURE V .9 : THERMOGRAMME POIDS ET DERIVEE DU POIDS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .....	71
FIGURE V .10 : LA COURBE DE FLUX DE CHALEUR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. ....	72

## **Liste des tableaux**

<b>TABLEAU I .1 :</b> ECHELLE DE VALEURS DE DBO5 .....	7
<b>TABLEAU I .2 :</b> CARACTERISTIQUES DES EAUX USEES URBAINES .....	9
<b>TABLEAU I .3 :</b> PARAMETRES CARACTERISANT CHAQUE TYPE DE POLLUTION .....	9
<b>TABLEAU I .4 :</b> NORMES DE REJET D'EAU USEE .....	9
<b>TABLEAU I .5.</b> LES FACTEURS PRATIQUES QUI PEUVENT DEFINIR LES DEUX TYPES D'ADSORPTION .....	13
<b>TABLEAU I .6.</b> LES PROPRIETE PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES ADSORBANTS .....	16
<b>TABLEAU I .7 :</b> QUELQUES EXEMPLES DE BIO-ADSORBANTS .....	17
<b>TABLEAU I .8:</b> CARACTERISTIQUES DE PHTOCATALYSEUR ZNO .....	22

<b>TABLEAU I .9 :</b> COMPARAISON ENTRE ZNO ET TiO <sub>2</sub> .....	23
<b>TABLEAU I .10 :</b> AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA PHOTOCATALYSE .....	24
<b>TABLEAU I .11 :</b> COMPARAISON DES CAPACITES D'ADSORPTION DES BILLES D'ALGINATE AVEC DIFFERENT POLLUANT. ....	26
<b>TABLEAU II .1 :</b> L'INTERPRETATION D'UN SPECTRE IRTF (INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER) D'ALGINATE DE SODIUM .....	37
<b>TABLEAU III.1 :</b> PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALGINATE DE SODIUM.....	43
<b>TABLEAU III.2 :</b> PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'OXYDE DE ZINC .....	43
<b>TABLEAU III.3 :</b> CARACTERISTIQUES DE CHLORURE DE BARYUM ET L'EPICHLOROHYDRINE...	44
<b>TABLEAU V.1 :</b> LES RESULTATS D'ANALYSE DE SURFACE ET POROSITE DES BILLES ALG/ZNO/CA ET AUTRES MATERIAUX ETUDIES. ....	61
<b>TABLEAU V.2 :</b> LES DEFERENTS CONCENTRATION DES COMPOSANTS DES BILLES .....	62
<b>TABLEAU V.3 :</b> INTERPRETATION DE LA COURBE FTR DES BILLES PHOTO COMPOSITES ALG/ZNO/CA.....	65
<b>TABLEAU V.4 :</b> LES POINTS ISOELECTRIQUES DES MATERIAUX ETUDIES. ....	69

### **Liste des abréviations**

- MES : Les Matières en suspension.
- MEST : La quantité de matières en suspension totale.
- MVS : Les matières volatiles sèches.
- NTU : La turbidité.
- pH : potentiel hydrogène.
- MO : La matière organique.
- DBO5 : Demande biologique en oxygène en 5 jours.

DCO : Demande chimique en oxygène.

COT : Carbone Organique Total.

NTK : Azote de Kjeldahi.

Pt : Le phosphore totale.

NIU : unité de turbidité.

BV : la bande de valence.

e- : Les électrons.

MEB : Microscope électronique à balayage.

ZnO : oxyde de zinc.

Alg : algenate de sodium.

CA : charbon actif.

BET : Brunauer-Emmett-Teller.

UV : Ultraviolet.

IR : Le rayonnement infrarouge.

DRX : Diffraction des rayons X.

pH<sub>pzc</sub> : Le point isoélectrique.

ATG : thermogravimétrie.

FTIR-ATR : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.

CRAPC : centre des recherches scientifique et l'analyses physico-chimique.

Eg : La bande interdite optique.

## Introduction Générale

Les activités humaines génèrent de plus en plus de substances chimiques présentes dans l'eau, ce qui nécessite la recherche de nouveaux matériaux pour la décontamination de l'eau plus respectueuse de l'environnement et à moindre coût. Il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux polluées : l'adsorption et la photocatalyse. La sélection de la méthode utilisée sera influencée par son prix et la quantité de pollution à traiter, mais l'adsorption demeure la méthode la plus fréquemment utilisée [1]

De nos jours, il est devenu essentiel d'avoir des adsorbants fabriqués à des prix abordables et capables d'éliminer le maximum de polluants possible. Pourtant, l'utilisation de ces matériaux comme adsorbant présente quelques difficultés, notamment dans leur installation, où il est difficile de les séparer de l'eau traitée. Cette problématique peut être résolue en encapsulant les billes de divers biopolymères et de photocatalyseurs.

Dans ce contexte l'alginate en tant que polymère est les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation et la réalisation de matériaux pouvant être mis en œuvre dans des procédés du traitement des eaux.

La caractérisation de ces matériaux est nécessaire dans le domaine de la chimie analytique. Elle consiste à analyser et à déterminer les propriétés structurales et la composition d'un matériau afin de comprendre son comportement et ses performances potentielles.

Pour ce travail, nous avons encapsulé le charbon actif et l'oxyde de zinc dans l'alginate, l'étude proposée se concentre sur l'amélioration de la préparation des billes photocomposites.

Cette évaluation est réalisée pour caractériser la composition et la morphologie des billes d'alginate /charbon actif/oxyde de zinc par différentes méthodes, et identifier la combinaison des matériaux de cette nouvelle génération de matrice utilisée, aussi pour définir la capacité et limites des composites proposés.

Ce mémoire est composé de deux parties chaque partie contient 2 chapitres.

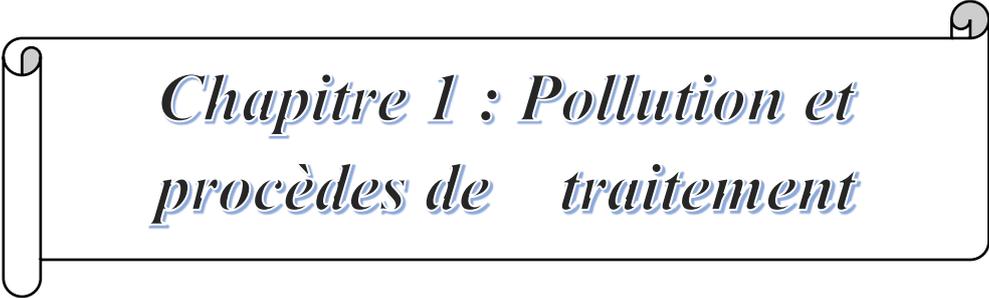
La première partie, chapitre I présente une bibliographie qui commence par la présentation de la problématique de la pollution du milieu aquatique et place l'adsorption parmi les méthodes

traditionnelles de traitement des effluents contaminés, ainsi que la photocatalyse et l'encapsulation. Les caractéristiques principales des matériaux précurseurs (alginate, oxyde de zinc) sont rappelées. À la suite d'une description des caractéristiques de gélification des alginates, les différentes méthodes d'encapsulation possibles, et les matériaux encapsulés.

Le chapitre II, présente les différentes méthodes de caractérisation des matériaux précurseurs employés, définitions et principes et quelques exemples sur les résultats antérieurs.

La deuxième partie, chapitre I présente différents matériaux utilisés et leurs propriétés chimiques et le protocole de préparation des billes photocomposites ainsi que les procédures expérimentales utilisées pour la caractérisation de ces différents matériaux. Le chapitre II, se focalise sur la présentation et la discussion des résultats des billes qui sont caractérisées par différentes méthodes.

Enfin une conclusion de l'étude est exposée à la fin de ce mémoire.



*Chapitre 1 : Pollution et  
procèdes de traitement*

La pollution des eaux est un problème majeur qui menace la santé humaine et les écosystèmes aquatiques à travers le monde. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) estime que près de 1,8 milliard de personnes boivent de l'eau contaminée par des matières fécales, entraînant chaque année la mort de millions de personnes en raison de maladies liées à l'eau insalubre [1]. De plus, selon une étude publiée dans la revue Science, environ 80% des eaux usées dans le monde sont rejetées dans l'environnement sans être traitées, contribuant ainsi à la pollution des cours d'eau et des océans [2].

La pollution des eaux peut être causée par une variété de sources, notamment les activités industrielles, agricoles et domestiques. Les produits chimiques toxiques, les déchets organiques, les métaux lourds et les nutriments provenant des engrais agricoles sont autant de contaminants qui se retrouvent souvent dans les ressources en eau. Cette eau polluée contient généralement des composés organiques et/ou inorganiques en concentrations élevées qui peuvent être toxiques. Dans certains cas, elles peuvent aussi contenir des micro-organismes pathogènes. Ces polluants peuvent avoir des effets dévastateurs sur les écosystèmes aquatiques. Aussi, ces eaux doivent être traitées par des techniques appropriées avant rejet.

### **I.1. La pollution des eaux**

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

#### **➤ La pollution naturelle**

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc.

Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [3].



**Figure I.1** : Photo représentant la pollution naturelle des eaux usées [4].

### ➤ **La pollution industrielle**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [5].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des Matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...).
- Des Hydrocarbures (industries pétrolières, transports).
- Des Métaux (traitements de surface, métallurgie).
- Des Acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).
- Des Eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).
- Des Matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agroalimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir.



**Figure I.2 :** Photo représentant la pollution industrielle des eaux usées [6].

## **I.2. Généralités sur les paramètres de pollution des eaux usées**

### **I.2.1. Les paramètres physiques**

**1. La température :** La température est un paramètre dont le contrôle est indispensable surtout en présence d'effluents industriels. C'est un paramètre important pour le bon fonctionnement des systèmes d'épuration dans la mesure où il peut influencer de différentes manières surs : La solubilité des sels et des gaz. Il est établi que la solubilité d'un gaz diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas de l'oxygène dissous. Aussi, plus l'eau est chaude, plus la concentration de saturation de l'oxygène devra diminuer, ce qui conduit à la diminution de la réserve d'oxygène mis à la disposition des micro-organismes intervenants dans les processus d'autoépuration, la multiplication des micro-organismes, affectant ainsi l'épuration biologique [7].

**2. La conductivité :** Elle donne une idée sur la salinité de l'eau. Des variations de cette dernière peuvent influencer le traitement biologique et la décantation. La mesure en  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ou  $\text{mS}/\text{cm}$  (micro ou milli Siemens par cm) de la conductivité électrique d'une eau s'effectue à l'aide d'un conductimètre. Celui-ci mesure le passage de l'électricité entre deux électrodes plongées dans l'eau [7].

**3. Les Matières en suspension (MES) :** On appelle matières en suspension les très fines particules en suspension (sable, argile, produits organiques, particules de produits polluants, micro-organismes...) qui donnent un aspect trouble à l'eau, (turbidité) et s'opposent à la pénétration de la lumière nécessaire à la vie aquatique [8].

En trop grande quantité elles constituent donc une pollution solide des eaux. La quantité de matières en suspension totale (MEST) se mesure par filtration d'un litre d'eau et pesage des résidus séchés. Le résultat s'exprime en mg/l. (On estime qu'un habitant rejette environ 90 grammes par jour de MES dans ses eaux usées) [8].

**4. Les matières décan tables :** Leur mesure donne la quantité de solides non dissous présents dans l'eau. Pendant 30 minutes on laisse un échantillon d'eau au repos déposer dans un cône d'Imhof. Ceci permet de mesurer la quantité de sédiments en mg par litre [9].

**5. Les matières volatiles sèches (MVS) :** Les matières volatiles en suspension sont celles qui sont susceptibles d'être volatilisées par test de laboratoire à une température de 550° C. Les MVS sont généralement assimilées aux matières organiques en suspension, elles constituent environ 70-80 % de MES. Les MVS se mesurent en mg/l [9].

**6. La couleur et l'odeur :** Dans les eaux usées brutes la couleur est due à la présence de matières organiques dissoutes ou colloïdes par des composés chimiques solubles qui sont colorés. L'odeur est due à une fermentation des matières organiques [10].

**7. La turbidité :** C'est un paramètre qui varie en fonction des composés colloïdaux (argiles) ou les acides humiques (dégradation des végétaux) mais aussi elle tient compte de la présence plus ou moins importante des matières en suspension d'origine minérale ou organique qui troublent l'eau.

NTU < 5 => eau claire.

NTU < 30 => eau légèrement trouble.

NTU > 50 => Eau trouble.

Une importante turbidité de l'eau entraîne une réduction de sa transparence qui réduit la pénétration du rayonnement solaire utile à la vie aquatique (photosynthèse) [11].

### **I.2.2. Les paramètres chimiques**

**1. Le pH (potentiel hydrogène) :** Le pH joue un rôle capital dans le traitement biologique .il exprime le degré d'acidité ou d'alcalinité des eaux usées. Ce paramètre joue un rôle primordial [12] :

- dans les propriétés physico-chimiques (acidité, agressivité).

- dans les processus biologiques, dont certains exigent des limites de pH très étroites se situant entre 6,5 et 8,5.

**2. La matière organique (MO) :** contenue dans les eaux est la partie non encore décomposée de la pollution organique (matières vivantes mortes ou déjections des organismes vivants). Elles sont donc naturellement présentes dans l'eau, mais à faible concentration. S'il y en a plus, il y a pollution provenant de rejets d'eaux usées domestiques mal épurés, d'effluents agricoles, etc. La MO peut se rencontrer dans l'eau soit dissoute, soit sous forme particulaire visible. La charge de pollution organique est quantifiable par des techniques normalisées : la DCO, la DBO5 [12].

**3. Demande biologique en oxygène en 5 jours (DBO5) :** La DBO5 ou Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours, représente la quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes pour oxyder (dégrader) l'ensemble de la matière organique présente dans un échantillon d'eau maintenu à 20°C, à l'obscurité, pendant 5 jours. Pour mesurer la DBO5, on réalise une première mesure de la concentration en dioxygène dans l'échantillon d'eau. On répète cette mesure 5 jours plus tard. La DBO5 représente la différence entre les deux concentrations mesurées. La valeur obtenue, représente environ 80% de la pollution biodégradable totale. La mesure de la DBO5 est très utilisée pour surveiller les rejets et le fonctionnement des stations d'épuration. (Elle est trop peu précise pour qualifier les eaux naturelles) (Tableau. I.1) [13].

**Tableau. I.1 :** Echelle de valeurs de DBO5 [13].

Situation	DBO5 (mg/l d'O <sub>2</sub> )
Eau naturelle pure et vive	< 1
Rivière légèrement polluée	1 < DBO5 < 3
Egout	100 < DBO5 < 400
Rejet station d'épuration efficace	20 < DBO5

**4. Demande chimique en oxygène (DCO) :** Elle représente la quantité d'oxygène qu'il faut fournir par des réactifs chimiques puissants (bichromate de potassium et Permanganate de potassium) pour oxyder totalement les matières organiques contenues dans l'effluent. Contrairement à la DBO5, qui ne prend en compte que les matières organiques biodégradables, la DCO est une mesure globale des matières organiques et de certains sels minéraux oxydables (pollution organique totale) présents dans l'eau.

Cette technique mesure en laboratoire la quantité d'oxygène consommée par l'oxydation chimique (à l'aide d'un oxydant et à chaud, pendant 2 heures) des matières organiques ou minérales présentes dans l'eau. La mesure de la DCO est surtout utilisée pour la surveillance des eaux usées urbaines et industrielles.

Le rapport DCO/DBO5 donne une estimation de la biodégradabilité des eaux usées. La notion de la biodégradabilité représente la capacité d'une substance ou son aptitude à être décomposée par les micro-organismes (bactéries, champignons...).

Si  $DCO/DBO5 < \text{ou} = 2$  : Le traitement se fait biologiquement.

Si  $2 < DCO/DBO5 < 3$  : Traitement biologique avec adaptation de souches.

Si  $DCO/DBO5 > 3$  : Traitement physico-chimique.

L'eau est pratiquement non traitable par voie biologique. Pour quantifier la matière organique dans l'eau on peut aussi à l'aide d'analyses mesurer [14] :

**1. Carbone Organique Total (COT) :** C'est la concentration en mg/l de carbone organique total dissous dans l'eau. On parle aussi parfois de COD, carbone organique dissous. Pour une eau de surface. La concentration du COT d'une eau de surface varie de 2 à 10 mg/l et de 0,5 à 1 mg/l. pour une eau souterraine.

**2. Eléments toxiques :** La présence des métaux lourds (plomb, mercure, ...) et des substances toxiques (phénols) dans l'eau usée peut la rendre toxique, ils sont évalués par les tests biologiques.

**3. Azote de Kjeldahi (NTK) :** Azote total de Kjeldahi est une appellation qui désigne la somme de l'azote ammoniacal et de l'azote organique ( $N_{org} + N_{NH_4}$ ). Par la méthode Kjeldahi, l'azote ammoniacal et l'azote organique sont dosés simultanément. Ces deux formes d'azote sont présentes dans les détritiques organiques soumis aux processus biologiques naturels.

La présence d'azote organique dans les eaux résiduaires provient des abattoirs, de certaines usines chimiques utilisant de l'azote organique dérivé des protéines animales, de la décomposition de la matière organique et l'épandage d'engrais.

**4. Le phosphore (Pt) :** Le phosphore total est la somme du phosphore organique et le phosphore minéral. En d'autres termes c'est l'ensemble du phosphore présent dans un échantillon sous forme de phosphates ou de composé organophosphorés. La présence du phosphore dans les effluents industriels provient surtout des détergents, des engrais et de la

décomposition de la matière organique. Le tableau ci-dessous montre les caractéristiques des eaux usées urbaines.

**Tableau. I.2 : Caractéristiques des eaux usées urbaines [15].**

Paramètres	Echelles de variation
Ph	7,5 à 8,5
MES total	mg/ l 150 à 500
DBO5	mg/ l 100 à 400
DCO	mg/ l 300 à 1000
COT	mg/ l 100 à 300
NTK	mg/ l 30 à 100
N-NH4+	mg/ l 20 à 80
N-NO2-	mg/ l <1
N-NO3-	mg/ l <1
Détergents	mg/ l 6 à 13
P	mg/ l 10 à 25

En somme, toutes les formes de pollution dans l'eau sont quantifiées avec les paramètres cités ci-dessus dans le tableau suivant :

**Tableau. I.3 : Paramètres caractérisant chaque type de pollution [16].**

Paramètres	Type de pollution
DBO5, DCO	Pollution organique carbonée
MES, MVS, turbidité	Pollution particulaire
NTK, NO3 -, NO2 -, NH4 +	Pollution azotée
PT, PO4 -	Matières phosphorées

### I.3. Normes de rejet d'eau usée

**Tableau I.4 : Normes de rejet d'eau usée [17].**

Paramètres	Valeurs limites (mg/l)
Ph	6.5-8,5
MES	30
DBO5	35
DCO	120
Azote Kjeldahl	25
Phosphore total	02
Aluminium	0,1
Fer	0,2
Manganèse	03
Plomb total	0,5
Cuivre total	0,5
Huiles et Graisses	03
Hydrocarbures totaux	20
Fluor et composés	0,3
Détergents	0,001

#### **I.4. Les traitements des eaux usées**

Sont des processus qui vise à éliminer les contaminants et les polluants présents dans les eaux usées avant de les rejeter dans l'environnement. Cela implique plusieurs étapes et technologies pour nettoyer et purifier les eaux usées afin de les rendre moins nocives pour l'écosystème.

Les principales étapes du traitement des eaux usées comprennent [18]

1. **Prétraitement** : Cette étape consiste à éliminer les gros débris et les matières solides présents dans les eaux usées. Cela peut inclure l'utilisation de grilles, de tamis et de dégrilleurs pour filtrer les déchets solides.
2. **Traitement primaire** : Dans cette étape, les particules solides plus fines sont éliminées en utilisant des processus de sédimentation et de flottation. Les solides se déposent au fond des réservoirs de décantation, formant une couche de boues, tandis que les matières grasses et légères sont éliminées à la surface.
3. **Traitement secondaire** (biologique) : Cette étape utilise des microorganismes pour décomposer et éliminer les substances organiques présentes dans les eaux usées. Les eaux usées sont aérées dans des bassins d'aération où les bactéries dégradent les matières organiques et les convertissent en boues activées.
4. **Traitement tertiaire** : Le traitement tertiaire est une étape supplémentaire qui peut être utilisée pour éliminer les contaminants restants. Cela peut inclure des procédés tels que la filtration avancée, adsorption, l'ozonation, la désinfection aux UV ou l'utilisation de produits chimiques pour éliminer les nutriments indésirables tels que l'azote et le phosphore.



**Figure I.3 :** Photo représentant la station des traitements des eaux [18].

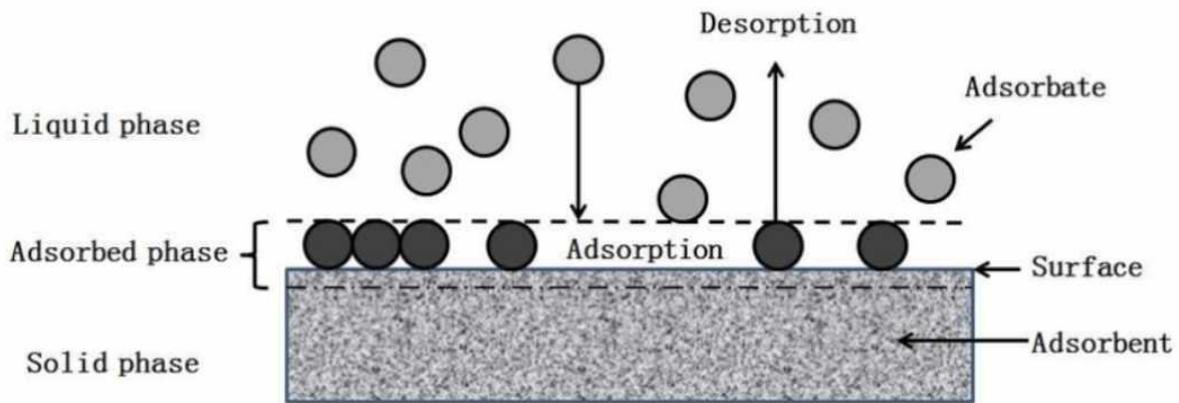
## **I.5. Généralité sur l'adsorption En chimie**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Dans le cas d'un atome adsorbé, on parle d'atome. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec l'absorption dans lequel un fluide ou le composant d'une solution solide est absorbé dans le volume d'une autre phase liquide ou solide [19].

Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption [19].

### **I.5.1. Définitions de L'adsorption**

L'adsorption est le processus par lequel des molécules ou des ions se fixent à la surface d'un matériau, formant ainsi une couche adsorbée. Ce phénomène se produit généralement à la surface d'un solide ou d'un liquide. Les interactions impliquées dans l'adsorption peuvent être de nature physique (forces de Van der Waals) ou chimique (liaisons chimiques). Cette définition s'inspire des travaux de Irving Langmuir, qui a développé la théorie de l'adsorption en 1916. Il a décrit la formation d'une monocouche adsorbée sur une surface solide et a introduit le concept de sites actifs sur la surface qui favorisent l'adsorption [20].



**Figure I.4 :** Schéma représentant le phénomène d'adsorption [21].

### **I.5.2. Importance de l'adsorption**

Le phénomène d'adsorption a une importance capitale dans de nombreuses applications industrielles et environnementales. En effet, il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents également en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces solides [22].

### **I.5.3. Domaine d'application de l'adsorption**

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [23]

- Traitement des huiles.
- Traitement des gaz.
- Industrie textile et séchage.
- Décoloration et traitement des eaux.

### **I.5.4. Types d'adsorption**

Lors de l'adsorption, les forces mises en jeu sont des interactions de nature physique ou chimique selon la nature de l'adsorbant et du mélange adsorbé. Dans ce cas, on distingue deux types d'adsorption selon les mécanismes mis en jeu [22,23].

#### **1. Adsorption physique**

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Ce type d'adsorption est caractérisé par une faible énergie de liaison de type Van Der Waals. Dans ce cas, il n'y a pas de modification dans la structure moléculaire (les espèces adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur associées). Ces types de liaison permettent la migration du liquide par capillarité au niveau des pores de l'adsorbant et donc la répartition du soluté de son solvant (eau). Généralement, l'adsorption physique est facilement réversible.

## 2. Adsorption chimique

Appelée également chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ionique ou métallique entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible). Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie et à courte distance, la chimisorption engendre la formation d'une couche mono moléculaire.

**Tableau I.5.** Les facteurs pratiques qui peuvent définir les deux types d'adsorption [24].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal/mol	15 à 25 Kcal/mol
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaisons	Forces de Van Der Waals	Liaison chimique
Cinétique	Rapide et pratique indépendante de la température	Lente
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Peut être mise en jeu dans la procède

### I.5.5. Les facteurs influencent des paramètres d'adsorptions

**1. Température :** Le phénomène d'adsorption est souvent exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid dans le cas de la physisorption, or dans le cas de la chimisorption qui est un phénomène activé, une activation thermique à une certaine température est nécessaire [24].

**2. La Concentration :** Plus la concentration du substrat est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [24].

**3. Nature de l'adsorbant :** L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. La porosité est liée à la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [24].

**4. Nature d'adsorbât :** Moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [24].

**5. Polarité l'adsorption :** Elle va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), donc un soluté aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...), induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués [24].

**6. Surface spécifique :** La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [24].

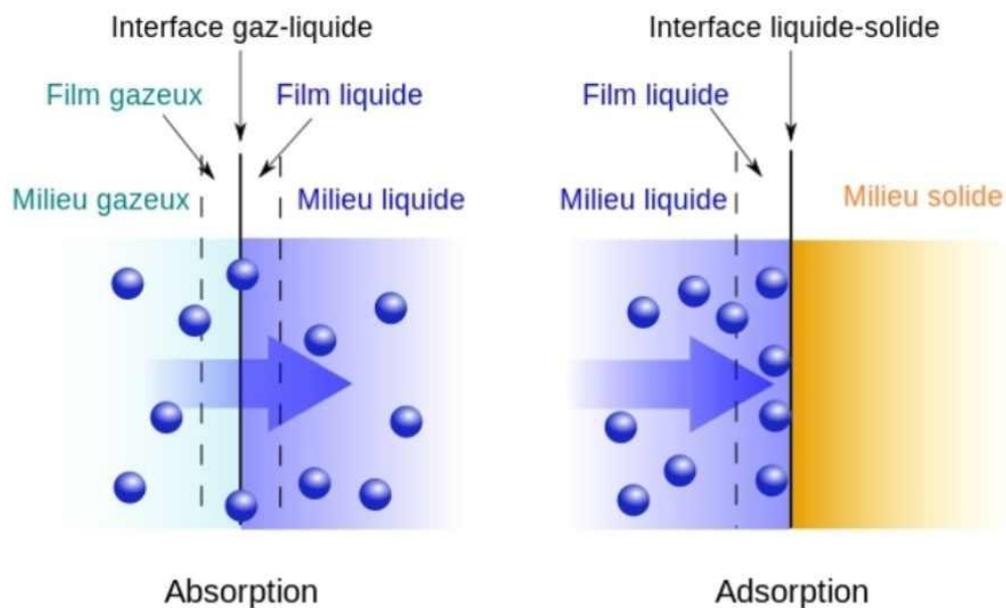
**7. Le pH :** Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [24].

### **I.5.6. Mécanisme d'adsorption**

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant, ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [25].

- 1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté de la solution à la surface externe des particules.

- 2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- 3- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.
- 4- Fixation des molécules d'adsorbat sur les sites d'adsorption (adsorption des molécules).



**Figure I.5.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat [25].

### I.5.7. Les paramètres de l'adsorption

L'adsorption est un processus de partage de la substance chimique (appelée adsorbat) et le solide, appelé adsorbant (ou bio adsorbant) le terme bio adsorbant est (réservé) à des solides issus du monde du vivant comme les bio polymères les algues ou encore la biomasse d'origine fongique. Les trois paramètres de l'adsorption sont l'adsorbant, l'adsorbat, et la solution : c'est un système ternaire à trois composants ou chacun possède ces caractéristiques propres [26].

#### 1. Les adsorbants

Généralement, Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les

suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés Physico-chimiques absorbant, et ainsi que l'adsorbat les conditions extérieures [27].

- **Les propriétés des adsorbants**

**Tableau I.6.** Les propriété physique et chimique des adsorbants [27].

<i>Propriétés chimiques</i>	<i>Propriétés physiques</i>
Affinités polaires (hydrophile/hydrophobe)	Dimensions
Teneur en eau	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Teneur en composés solubles	Distribution des diamètres de pores
Taux de cendres	Volume poreux
Tenue aux gaz vecteurs (O <sub>2</sub> ...)	Densités (apparente, réelle...)
Désirabilité	Tenue mécanique
Propriétés catalytiques, etc.	Tenue en température, etc.

## 2. Les adsorbats

L'adsorbat est la substance dont les molécules sont retenues par l'adsorbant, généralement sous forme gazeuse ou dissoute dans un liquide [27].

- **Propriétés des adsorbats :**

- Masse moléculaire réactivité chimique.
- Structure moléculaire désirabilité.
- Point d'ébullition solubilité dans l'eau.
- Température critique limites d'explosivité.
- Chaleur d'adsorption caractère corrosif, etc.

### I.5.8. Les bio-adsorbants

Est une substance d'origine naturelle qui a la capacité d'adsorber des composés, c'est-à-dire d'attirer et de retenir des particules, des molécules ou des ions à sa surface. L'adsorption se

produit généralement à la surface d'un matériau solide ou liquide, formant une fine couche de molécules adsorbées [28].

**Tableau I.7 : Quelques exemples de bio-adsorbants**

Bio adsorbants	Adsorbat	Capacité maximale (mg/g)	La date	Reference
Luffa brute	Bleu méthylène (C <sub>0</sub> =300mg/L)	49.46	03-02-2016	Boudechiche et al. (2016) [29]
Coquille de noix	Bleu méthylène (C <sub>0</sub> =100 mg/L)	53,6	11-05-2018	Mingyu et al. (2018) [30]
Pelure de banane	Methylene blue	111,11	14-01-2019	Guanyu ding et al. (2019) [31]
Coque d'arachide	Le cadmium	7,05	03-02-2019	Masoud et al. (2019) [32]

## I.6. Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé, utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation. La photocatalyse repose sur l'irradiation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieur à 387 nm [33].

Cette technique présente l'avantage de permettre la dégradation des polluants organiques à une température ambiante et une pression atmosphérique sans ajout des réactifs chimiques.

### I.6.1. Domaines d'application de la photocatalyse

La photocatalyse se trouve dans multiples applications [34].

- Dépollution de l'eau : purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets chargés en composés toxiques ;
- Dépollution de l'air : destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain ;

- Surfaces dites autonettoyantes : augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.

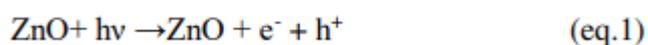
## I.6.2. Les Types de la photocatalyse

La photocatalyse peut être classée en plusieurs types, notamment :

1. **La photocatalyse homogène** : est un processus catalytique où le catalyseur est en solution dans le milieu réactionnel, et son activation se fait par l'absorption de lumière, déclenchant ainsi des réactions chimiques. Cette approche est souvent utilisée dans des systèmes de réaction en solution pour des applications telles que la synthèse organique ou la dégradation de composés polluants [35].
2. **La photocatalyse hétérogène** : est un exemple de catalyse hétérogène, induite par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs (WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc.), avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à minéralisation complète, de nombreux composés organiques, azotés, chlorés, en contact avec le catalyseur [36].

## I.6.3. Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur à l'aide d'un apport énergétiques (photons) supérieure ou égale à celle de la bande interdite, Ces photo-excitations permettent les électrons (e<sup>-</sup>) de la bande de valence (BV) de passer à des orbitales vacantes de la bande de conduction (BC) ce qui conduit à la formation de paires électrons/trous (eq.1) [37]



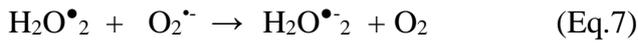
A la surface du semi-conducteur Les paires électron-trou peuvent se recombiner pour réagir avec les espèces adsorbées. Ainsi que les h<sup>+</sup> (trous positifs) peuvent réagissent avec l'H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup> adsorbés, donnant un radical OH<sup>•</sup> (Eq.2, Eq.3).



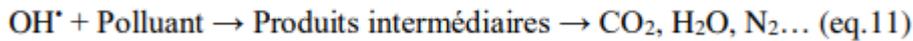
D'autre part, Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (Eq.4)



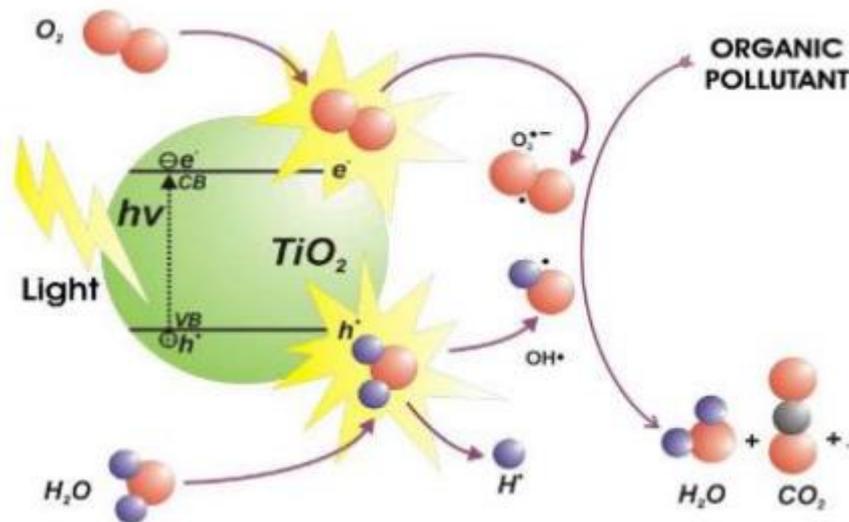
En parallèle, ces anions superoxydes vont mener à la formation de  $H_2O_2$ , soit via l'éq.5 et l'éq.6, soit via les réactions.7 et 8. Les radicaux  $OH^\bullet$  sont alors générés à partir de  $H_2O_2$  suivant les équations. 9 et/ou 10.



En revanche, Ces radicaux  $OH^\bullet$  très oxydants sont responsables de la dégradation du polluants organiques dans les eaux usées, en formant des produits non toxiques tels que le  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $N_2$  comme le montre l'équation 11.



Le schéma suivant se montrer le principe de la photocatalyse hétérogène et l'importance de ces réactions pour la dégradation du polluants organiques.



**Figure I.6.** Principe de la photocatalyse hétérogène [37].

#### I.6.4. Aspect cinétique de la photocatalyse

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. On peut décrire la cinétique de ce processus en étapes suivantes [38]

- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.
- Adsorption de polluants sur le catalyseur.
- Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées).
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique).
- Désorption du produit de la réaction.
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

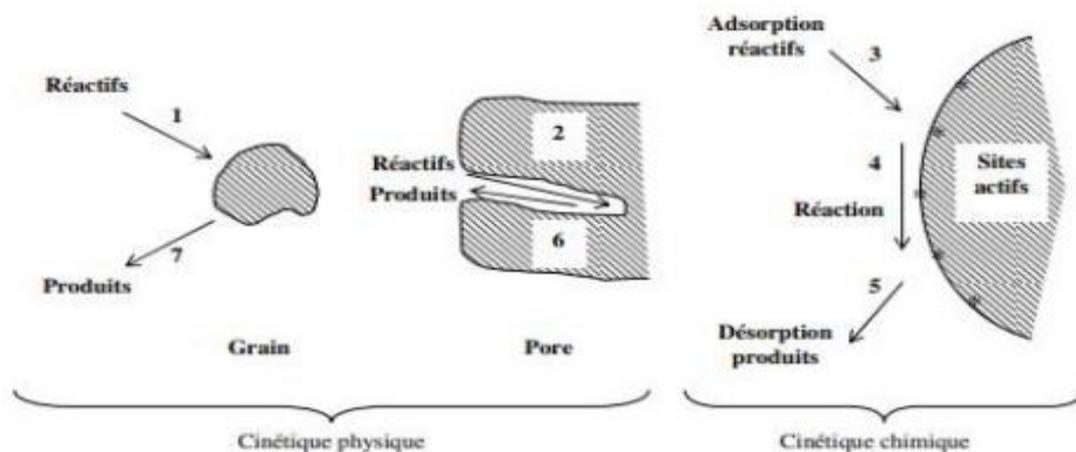


Figure I.7 : Étapes d'un procédé catalytique [38].

#### I.6.5. Principaux paramètres influençant la photocatalyse

1. **L'oxygène :** est un élément majeur, pour la dégradation photocatalytique des composés organiques. La recombinaison des charges ( $h^+ / e^-$ ) étant un facteur limitant l'efficacité photocatalytique la présence d'oxygène (accepteur d'électrons) favorise la séparation des charges. L'équation de Langmuir-Hinshelwood permet de décrire en général la dépendance de la constante apparente de vitesse de dégradation des molécules organiques en fonction de la pression partielle de l'oxygène ( $P_{O_2}$ ) présent dans le milieu réactif [39]

$$K_{app} = \frac{K_{O_2} * P_{O_2}}{1 + k_{O_2} * p_{O_2}}$$

Où  $K_{app}$  est la constante de vitesse apparente.

$K_{O_2}$  est la constante de vitesse d'adsorption de l'oxygène.

**2. La température :** Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du  $TiO_2$  est faible. 'Cependant, de forts changements de température entraineront des modifications des propriétés adsorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation [39].

### **3. La turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO)**

- **La turbidité :** est causée par la présence de particules et matières en suspension. C'est l'état plus ou moins trouble d'une eau causée par la présence de matières fines en suspension (limons, argiles, micro-organismes, etc.) et de colloïdes, gênant le passage de la lumière. La turbidité dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. Il est donc conseillé de filtrer l'eau à traiter avant de l'envoyer dans le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive [39].

- **La demande chimique en oxygène (DCO) :** est la consommation en oxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées. Seul des rejets avec des valeurs de la DCO inférieure à 5,0 g/L peuvent être aisément traités par photocatalyse, car les grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs [39].

**4. Le pH :** L'influence du pH sur la vitesse de dégradation du polluant pendant une réaction photocatalytique est souvent difficile à interpréter car il va interférer sur différents paramètres. En solution, le pH agit sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur et sur la taille des agrégats formés quand il s'agit de  $TiO_2$  en suspension.  $TiO_2$  est un amphotère, le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro ou point isoélectrique ( $pH_{pzc}$ ) [39].

**5. La concentration initiale des réactifs :** La vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration des réactifs, jusqu'à une certaine valeur puis elle

devient indépendante. Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des réactifs mène à une saturation de la surface du photocatalyseur (sites actifs saturés) [40].

- 6. L'adsorption :** L'adsorption est une technique de séparation qui consiste à réaliser un transfert fluide-solide (le catalyseur hétérogène). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et la molécule. Elle est donc favorisée par les matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques [40].

### I.6.6. Le photocatalyseur d'oxyde de zinc

Le photocatalyseur est bon quand il est stable, activé sous lumière visible et/ou proche UV, génère des paires électrons-trous hautement énergétiques et de durée de vie élevée. Il résiste à la photocorrosion, est non toxique, économique et facilement disponible [41].

ZnO est un photo-catalyseur très utilisé pour la photo-dégradation des polluants organiques, soit sous l'irradiation UV, ou sous la lumière solaire, en raison de ses avantages attractifs : sa structure cristallographique de type hexagonale compacte stable, sa large bande gap (3.2 eV), sa grande énergie de liaison d'excitation (60MeV), ainsi sa surface BET (50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Grâce à son énergie de bande, l'oxyde de zinc est devenu une alternative appropriée au TiO<sub>2</sub>. ZnO est un matériau très abondant sur Terre qui ne produit pas des sous-produits toxiques. ZnO a connu beaucoup d'attention dans le domaine de la recherche scientifique grâce à sa faible toxicité, de sa haute stabilité chimique et thermique [41].

### I.6.7. Les caractéristiques de catalyseur ZnO

**Tableau I.8:** Caractéristiques de photocatalyseur ZnO [42].

Formule brute	ZnO
Masse molaire (g/mole)	81.38
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	5.6
Pureté	99
Etat physique	Poudre blanche
pH en solution aqueuse	8-9
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	50.5

### Structure cristalline :

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [43].

ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. Il se cristallise selon hexagonale compacte Wurtzite stable dans les conditions normales, et aussi peut exister selon structure cubique (Rock-Salt), et la structure blende qui apparaissent sous des pressions très élevées.

ZnO cristallise selon la structure la plus stable, c'est-à-dire la structure wurtzite, dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [57], et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.8). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.



Figure I.8 : Structures cristallines possibles du ZnO [43].

### I.6.8. Comparaison entre ZnO et TiO<sub>2</sub>

Tableau I.9 : Comparaison entre ZnO et TiO<sub>2</sub> [44].

Propriétés	STRUCTURE CRISTALLINE	Band Gap (ev)	Conductivité électrique	Applications	Stabilité chimique
ZnO	Wurtzite	3,37	Semi-conducteur	Ecrans solaires, capteurs	Stable
TiO <sub>2</sub>	Rutile, Anatase	3,2 (ruile), 3,0 (anatase)	Isolant, Semi-conducteur	Photocatalyse, Pigments	Stable

### I.6.9. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse a beaucoup d'avantages et peu d'inconvénients par rapport aux autres procédés de traitements ceci est illustré dans le tableau suivant [45]

**Tableau I.10 :** avantages et inconvénients de la photocatalyse [45].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"><li>-Installation simple.</li><li>-C'est une technologie destructive et non sélective.</li><li>-Minéralisation totale possible : formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces.</li><li>-Elle fonctionne à température et pression ambiante.</li><li>-Elle est efficace pour des faibles concentrations en polluants.</li><li>-Elle nécessite une faible consommation d'énergie.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Nécessité d'utiliser des procédés de séparation (filtration ou centrifugation) du catalyseur en suspension peuvent augmenter Cout de traitement.</li><li>-Eventuelle formation de sous-produit.</li></ul>

### I.7. Définition L'encapsulation

L'encapsulation est une technique qui consiste à piéger ou enrober une substance ou un mélange de substances spécifiques à l'aide de matériaux adaptés. Les substances à encapsuler peuvent être liquides, solides ou gazeuses. Ce sont souvent des principes actifs sensibles ou instables à certains facteurs environnementaux ayant une action ciblée (vectorisation), ou bien des substances dont on souhaite modifier l'état (transformation d'un liquide en solide par exemple) [46].

Dans le domaine d'encapsulation 2 types de particules peuvent être obtenues selon leurs tailles

✓ Microparticules

✓ Nanoparticules

#### I.7.1. Procédés d'encapsulation

- 1- **Les procédés mécaniques** : sont basés sur le séchage ou la solidification de gouttelettes contenant tous les constituants de la future particule [47].
- 2- **Les procédés chimiques** : sont caractérisés par un déclenchement simultané de la synthèse de la membrane (ou de la matrice) et de l'encapsulation du principe actif. Les procédés chimiques n'utilisent donc pas de matrices enrobantes préformées [47].

### 3- **Les procédés physico-chimiques** : sont dépendants :

1. De la solubilité des agents enrobant sous l'effet de variations des conditions physiques (température, pH, ajout d'un non solvant ou d'un polymère incompatible...).
2. De changements d'état (fusion et solidification) des agents enrobants [47].

## **I.7.2. Les matériaux bio-adsorbants encapsulés**

- **Cellulose** : La cellulose est un polymère naturel abondant dérivé des parois cellulaires des plantes. Elle est biodégradable, biocompatible et possède une grande surface spécifique, ce qui la rend idéale pour l'encapsulation de molécules. L'alginate est un autre polymère naturel dérivé d'algues marines. Il est également biodégradable, biocompatible et peut former des gels lorsqu'il est mélangé à des ions calcium. La cellulose et l'alginate peuvent être utilisés pour encapsuler une large gamme de substances actives, telles que des médicaments, des pesticides et des enzymes. Ils peuvent être utilisés sous forme de films, de microsphères ou de nanofibres pour une libération contrôlée des substances encapsulées [48].
- **Chitosane** : Le chitosane est un polymère dérivé de la chitine. Il est biodégradable, biocompatible et possède des propriétés antimicrobiennes. Le chitosane peut être utilisé pour encapsuler des médicaments, des acides nucléiques et des nanoparticules. Aussi utilisé dans divers domaines d'application, notamment la livraison de médicaments, la réparation des tissus et la purification de l'eau [48].
- **Cyclodextrines** : Les cyclodextrines sont des sucres cycliques dérivés de l'amidon. Elles ont une structure en forme d'anneau qui peut piéger des molécules de taille et de forme appropriées. Les cyclodextrines sont biodégradables, biocompatibles et solubles dans l'eau. Sont utilisées pour encapsuler une large gamme de substances actives, telles que des médicaments, des arômes et des parfums. Elles peuvent être utilisées pour améliorer la solubilité, la stabilité et la biodisponibilité des substances encapsulées [49].
- **Liposomes** : Les liposomes sont des vésicules sphériques constituées d'une bicouche phospholipidique. Ils peuvent encapsuler des substances actives hydrophobes et hydrophiles. Les liposomes sont biodégradables et biocompatibles. Les liposomes sont utilisés pour la livraison de médicaments, la vaccination et la thérapie génique [50].

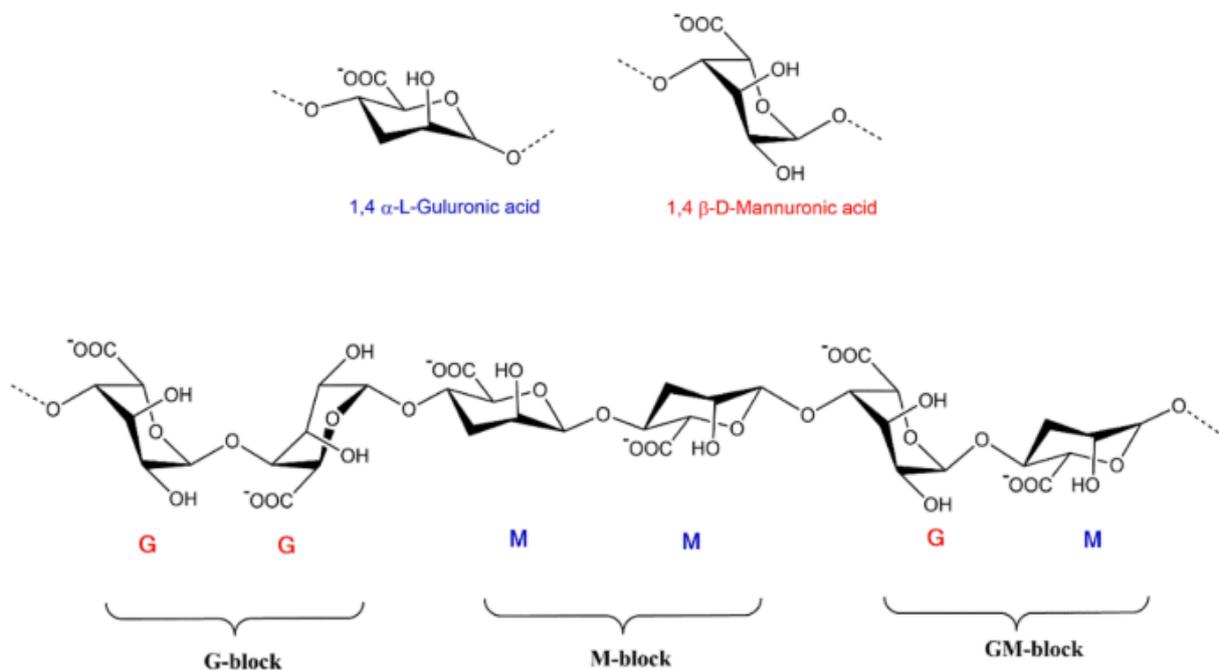
## **I.8. Les alginates**

### **I.8.1. Définition**

L'alginate de sodium est un sel sodique de l'acide alginique, un polymère naturel dérivé d'algues brunes. Il se présente sous forme d'une poudre blanche inodore et insipide, soluble dans l'eau. C'est un composé biodégradable, biocompatible et non toxique, et un des biopolymères les plus polyvalents. Il est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique [51] car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant, gélifiant.

### I.8.2. 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. 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 Gul A appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (figure I.9) [52].



**Figure I.9 :** Présentation d'une structure d'alginate (Smidsrod et Dreget 1996) [52].

### I.8.3 Quelques applications d'encapsulation dans l'alginate de sodium

**Tableau I.11 :** Comparaison des capacités d'adsorption des billes d'alginate avec différent polluant.

Adsorbant	Adsorbat	Capacité de sorption (mg/g)	Référence
Charbon actif–billes de bentonite–alginate	Bleu méthylène	756.97	Ben Houria et al., 2015 [53]
Biochar-alginate	Cd (II)	9.73	Roh et al., 2015 [55]
Alginate de sodium- Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Vert malachite	47.84	Mohammadi et al., 2014 [54]
Alginate de sodium- n-TiO <sub>2</sub>	Acid vert	151.5	Mahmoodi et al., 2011 [56]

#### **I.8.4. Méthodes d'encapsulation**

Dans la pratique, la gélification des alginates peut être effectuée par plusieurs méthodes [57]

##### ➤ **La gélification par diffusion**

Le produit contenant l'alginate en solution est immergé dans un bain contenant les ions calcium. Il se forme alors instantanément en surface une pellicule gélifiée permettant de figer la forme qui reste cependant très fragile puisque la structure interne n'est pas assurée. Toutefois, cette pellicule reste perméable aux ions calcium qui peuvent diffuser vers le centre si le temps d'immersion est suffisant.

Ce procédé n'est utilisé que pour les formes de tailles assez petites et permet une gélification dans un temps raisonnable.

##### ➤ **La gélification dans la masse**

Ce procédé nécessite le recours à un réactif réticulant, capable de créer progressivement dans toute la masse des zones de jonction de façon à réaliser un gel homogène. Vu que le gel ne doit se former qu'après la mise en forme, il importe que le réticulant ne réagisse pas trop rapidement c'est pourquoi, on incorpore aux solutions d'alginate des sels retardateurs. Le réticulant le plus utilisé est le sulfate de sodium alors que le sel retardateur n'est autre que le sulfate de calcium.

##### ➤ **La synthèse par extrusion**

Consiste à introduire une solution de sel d'alginate ou l'alginate contenant le matériau encapsulé goutte à goutte à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation.

➤ **La gélification d'un aérosol**

Repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille.

➤ **L'émulsion**

Zhao et al. 2007 Propose une méthode reposant sur la réticulation de l'alginate au sein d'une émulsion. Une solution d'alginate et de calcium lié ( $\text{CaCO}_3$  par exemple) est émulsionnée dans une huile. Le pH est ensuite abaissé pour libérer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui gélifient les gouttes d'alginate. La méthode d'émulsion permet une production massive mais une répartition des tailles moins homogène.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a slight shadow effect.

## *Chapitre II : Les méthodes de caractérisations*

Les méthodes de caractérisation morphologique, compositionnelle et mécanique jouent un rôle fondamental dans la compréhension et l'optimisation des matériaux, offrant des outils essentiels pour étudier leurs structures, leurs compositions et leurs propriétés mécaniques. En particulier, l'encapsulation des oxydes et du charbon dans l'alginate suscite un intérêt croissant en raison de ses nombreuses applications potentielles dans des domaines tels que la pharmacie, l'agroalimentaire, et la catalyse, entre autres [58].

## II.1. Les méthodes de Caractérisation de la Morphologie

### II.1.1. Microscope Optique

La microscopie optique est une méthode d'observation des objets à une échelle microscopique en utilisant la lumière visible. Elle repose sur l'utilisation de lentilles pour focaliser la lumière qui passe à travers ou est réfléchi par l'échantillon, formant ainsi une image agrandie de celui-ci. L'échantillon, placé sur une platine, est illuminé par une source de lumière, puis la lumière transmise ou réfléchi est collectée par un objectif. L'image ainsi formée est ensuite agrandie par un oculaire, permettant à l'observateur de visualiser les détails de l'échantillon. La mise au point et la résolution de l'image peuvent être ajustées pour obtenir une visualisation claire et précise. La microscopie optique est largement utilisée en biologie, en médecine, en science des matériaux et dans de nombreux autres domaines pour l'observation et l'analyse de structures microscopiques [58].

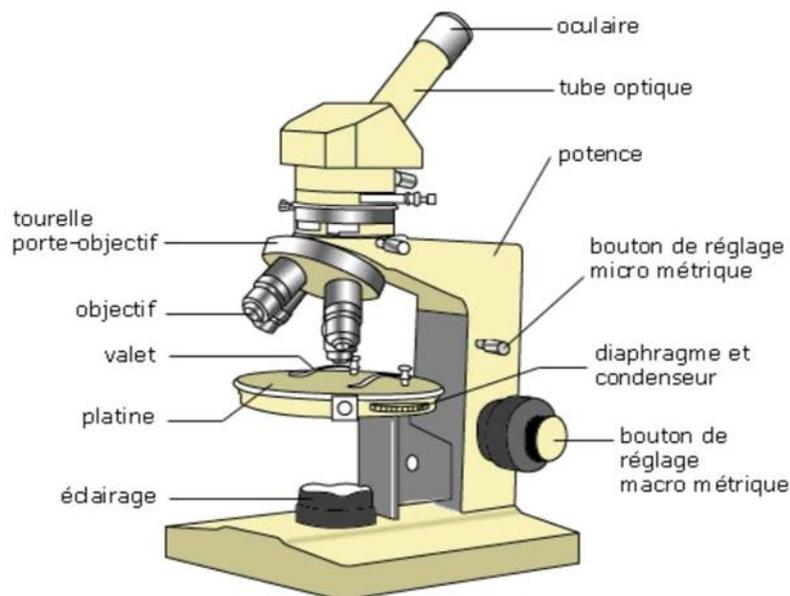


Figure II.1 : Appareille microscope optique [58].

### II.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopie) est une technique de caractérisation permettant d'obtenir des images de la surface d'un échantillon en haute résolution. Utilisant le principe des interactions électron-matière, le MEB offre une bien meilleure résolution que les microscopes optiques traditionnels, limités par la longueur d'ondes de la lumière visible ainsi que par la qualité des lentilles optiques.

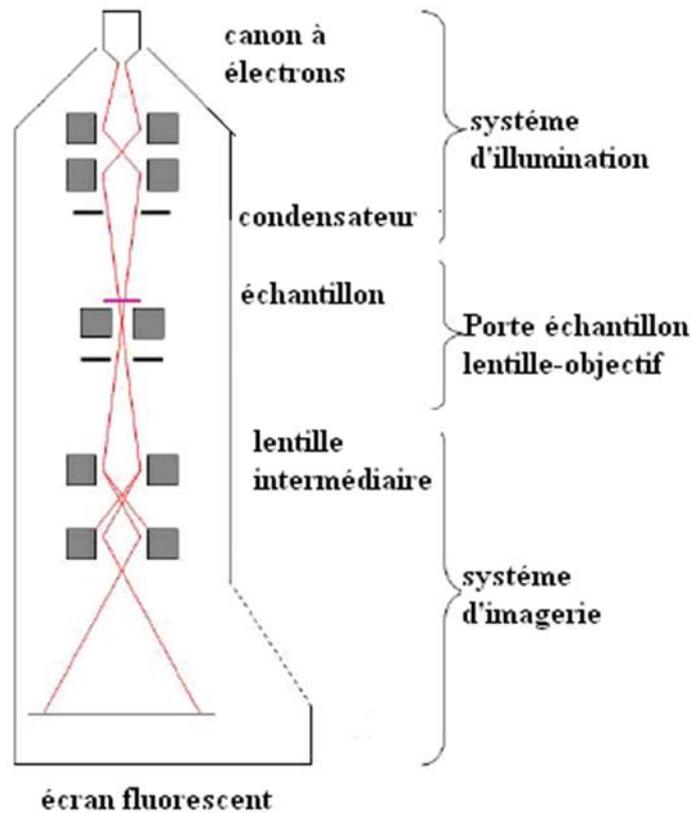
Un MEB est composé d'une colonne électronique, d'un canon à électrons (un canon à électrons permettant de frapper la surface de l'échantillon), de détecteurs et d'une platine permettant de déplacer l'objet à analyser [59].

### **II.1.2.1. Principe**

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). Est ensuite placé sur le porte-objet. [59]

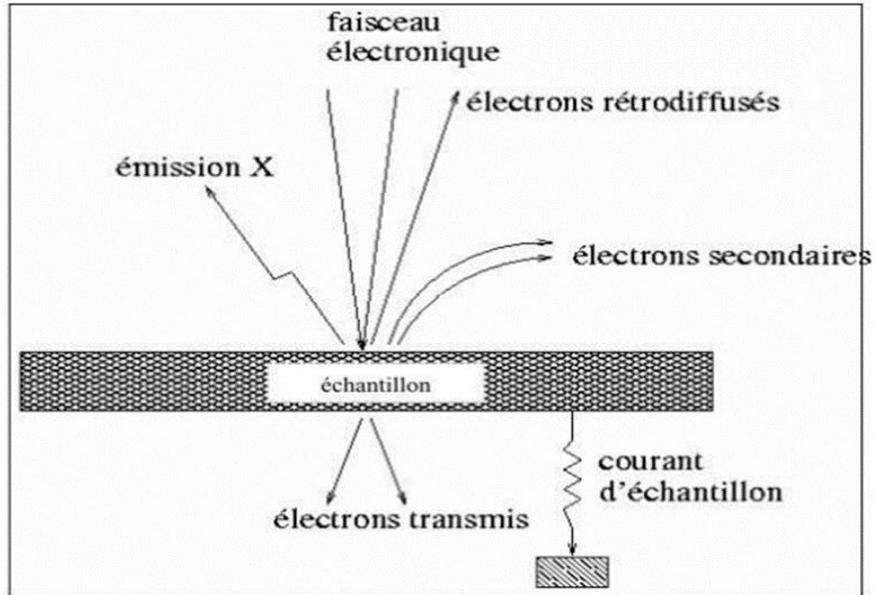
Grâce au MEB, il est possible de voir la surface d'objets, de bactéries, de matériaux... La grande profondeur de champ est un atout de ce microscope. La résolution (1 nanomètre) est en revanche moins bonne que celle du microscope électronique en transmission (0,1 nanomètre).



**Figure II.2 :** Schéma d'un microscope électronique à balayage [59].

Le microscope électronique comprend

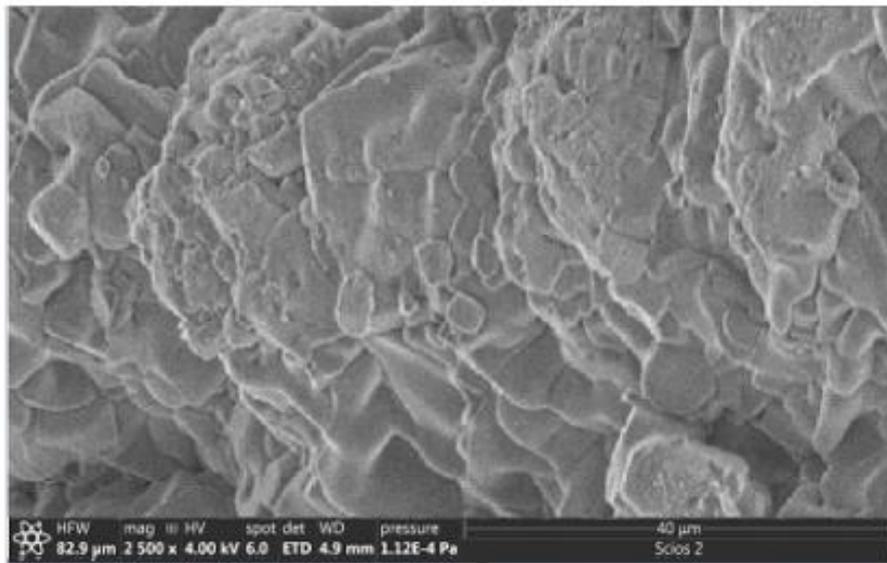
- Une colonne qui est composée d'un canon à électron, d'un diaphragme et d'une chambre contenant le porte échantillon dans lequel est introduit l'échantillon à analyser.
- Un ensemble électronique qui est composé de détecteurs permettant de capter les électrons provenant de l'échantillon, ainsi que d'un système d'observation et d'enregistrement.
- Un système de pompage qui permet de maintenir le vide absolu dans la colonne.
- Le faisceau d'électrons généré par le canon à électrons traverse l'échantillon en interagissant avec la matière. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence (figure II.3).



**Figure II.3 :** Interactions électrons-matière en MEB [60]

**Exemple**

La caractérisation par MEB des nanoparticules d'alginate de nano-ZnO (Figure 4) a clairement montré la présence et la dispersion des nanoparticules de ZnO dans toute la matrice. Il a également été observé que ces nanoparticules de ZnO sont légèrement agglomérées et présentes à la surface et intégrées dans la matrice d'alginate [61].



**Figure II.4:** Images MEB des nanoparticules ZnO-alginate [61].

### II.1.3. Analyse de surface et porosité

Le procédé d'analyse BET est une méthode utilisée pour mesurer l'aire spécifique d'un matériau, le nombre des pores, le volume de pores, le diamètre moyen de pores, etc.

C'est-à-dire la surface totale disponible pour l'adsorption de gaz. Cette méthode repose sur le principe de l'adsorption physique de gaz sur la surface du matériau poreux [62].

#### ➤ Principe de la méthode

Tout d'abord, l'échantillon doit être préparé. Il est généralement nécessaire de le broyer ou de le réduire en poudre fine pour augmenter sa surface spécifique et assurer une distribution uniforme des pores, puis en faire l'analyse en 2 étapes [63]

#### 1. Dégazage

Avant de commencer l'analyse, l'échantillon est soumis à un processus de dégazage pour éliminer toute impureté ou gaz adsorbé à la surface de l'échantillon qui pourrait fausser les résultats, puis pesé échantillon avant et après dégazage.

#### 2. Mesure de l'adsorption

Une fois que l'échantillon est prêt et que l'appareil est correctement configuré, l'analyse proprement dite peut commencer (Habituellement, de l'azote liquide est utilisé comme gaz d'adsorption). L'échantillon est exposé à des doses croissantes d'azote liquide, et la quantité d'azote adsorbée à chaque étape est mesurée.

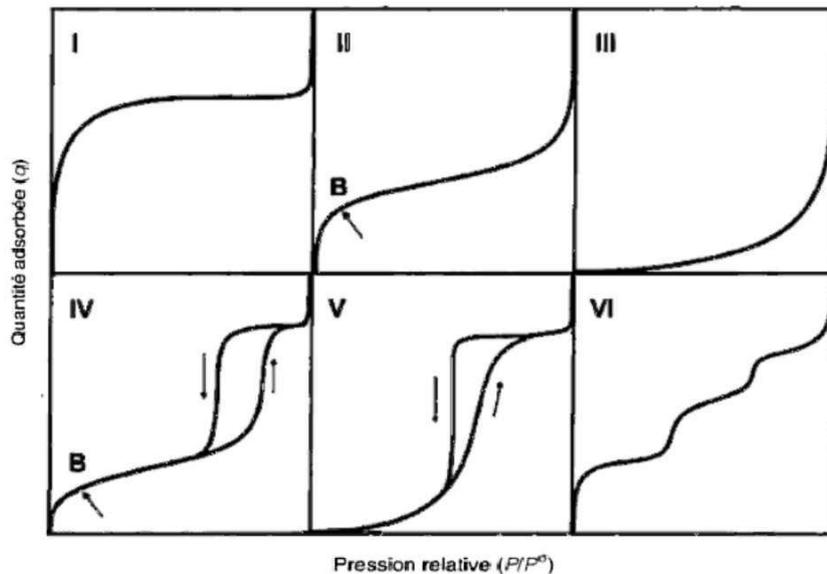
En fin les données recueillies sont utilisées pour construire une isotherme d'adsorption, qui représente la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression partielle de l'azote. Cette isotherme permet de visualiser la manière dont l'échantillon adsorbe le gaz à différentes pressions. Cette l'isotherme d'adsorption obtenue est utilisée pour interpréter les propriétés de la surface de l'échantillon. La pente de la portion linéaire de l'isotherme est utilisée pour calculer l'aire spécifique du matériau à l'aide de l'équation de BET.

La détermination de la porosité d'un matériau se fait en mesurant deux grandeurs caractéristiques En utilisant l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [64]

- la surface spécifique : exprimée en  $m^2.g^{-1}$ , c'est la surface totale développée par un matériau, c'est-à-dire la somme de sa surface extérieure et de la surface délimitant ses pores ouverts.

- le volume poreux : exprimé en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ou  $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , cette grandeur désigne le volume disponible à l'intérieur des pores ouverts du matériau.

Ces deux grandeurs sont calculées à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K qui reportent le volume de gaz adsorbé ( $v$ ), en fonction de sa pression relative  $P/P_0$ . Les différents types d'isothermes pouvant être obtenus sont présentés sur la figure



**Figure II.5 :** Exemples d'isotherme d'adsorption de l'azote d'après [IUPAC (1985) ; IUPAC (1994)] [64].

Chaque forme d'isotherme représente des mécanismes d'adsorption différents :

- Type I : adsorption monocouche sur la surface des pores ouverts
- Type II : adsorptions multicouches, avec interactions favorables entre le gaz et la surface du matériau
- Type III : adsorptions multicouches, les interactions entre le gaz et la surface sont défavorables.
- Type IV et V : adsorption dans un matériau mésoporeux, le gaz interagissant préférentiellement avec la surface (type IV) ou les autres molécules de gaz (type V).
- type VI : est un type d'isotherme d'adsorption de gaz caractéristique des matériaux poreux avec une surface hétérogène et une distribution de pores non uniforme

## II.1.2. Caractérisation de la Composition

### II.1.2.1 Analyse par spectroscopie UV solide, détermination du gap

La spectroscopie UV (Ultraviolet) des solides est une technique analytique puissante utilisée pour étudier les interactions entre la lumière ultraviolette et les matériaux solides, y compris les poudres [65].

#### ➤ Principe

La spectroscopie UV repose sur le principe de l'absorption de photons par les électrons des liaisons chimiques des molécules constituant les poudres. De façon générale Lorsqu'un échantillon de poudre est exposé à une source de lumière UV, les photons de cette lumière sont absorbés par les électrons, qui passent alors à des niveaux d'énergie plus élevés. Cette absorption d'énergie entraîne des transitions électroniques au sein des molécules de la poudre, créant ainsi un spectre d'absorption caractéristique [65].

Alors l'appareil de spectroscopie UV solide est conçu pour analyser les interactions entre la lumière ultraviolette et les matériaux solides.

#### ➤ Détermination du gap

Le gap est l'écart d'énergie entre la plus haute bande d'énergie occupée par les électrons (bande de valence) et la plus basse bande d'énergie vide (bande de conduction) dans la structure électronique du matériau. Dans un matériau isolant ou semi-conducteur, cette bande interdite empêche la conduction d'électrons à température ambiante.

Lorsqu'un échantillon de poudre est exposé à une source de lumière ultraviolette, les photons de lumière UV sont absorbés par les électrons des liaisons chimiques présentes dans le matériau. Cette absorption d'énergie provoque des transitions électroniques des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

En mesurant l'absorption de la lumière UV à différentes longueurs d'onde, il est possible de déterminer la transition électronique associée au gap du matériau. Les transitions électroniques les plus importantes se produisent à des énergies proches de la valeur du gap. En traçant un graphique de l'absorbance en fonction de l'énergie des photons, il est possible d'identifier la position du gap et d'estimer sa largeur.

Une fois le spectre d'absorption obtenu, l'emplacement du pic d'absorption maximale est associé à l'énergie du gap du matériau en poudre [66].

### II.1.2.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes.

La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 780 nm et 1 000 000 nm (ou encore entre 0,78 $\mu$ m à 1 000 $\mu$ m). L'infrarouge est subdivisé en [67]

- IR proche (PIR : de 0,78 $\mu$ m à 1,4 $\mu$ m).
- IR moyen (MIR : de 1,4 à 3 $\mu$ m).
- IR lointain (de 3 $\mu$ m à 1 000 $\mu$ m).

#### ➤ Principe de la technique

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment.

C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements [68].

#### Exemple

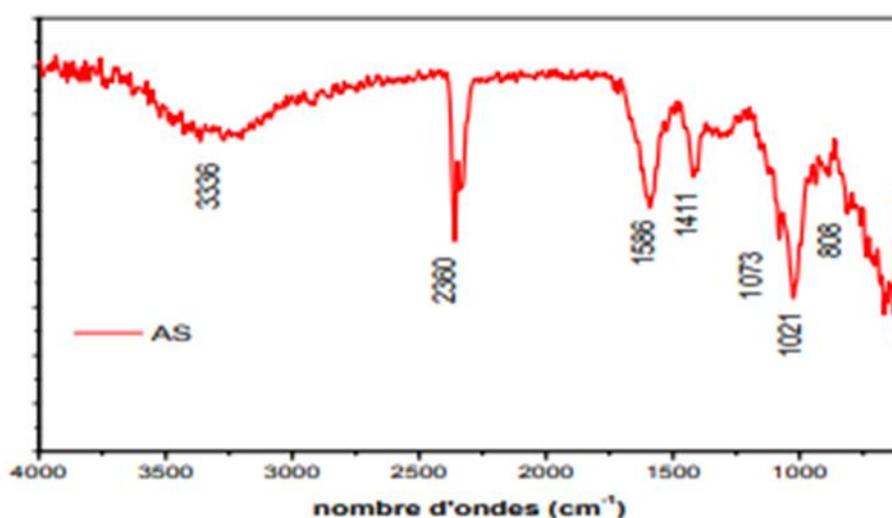


Figure II.6 : Spectres IRTF d'alginate de sodium pur [70].

**Tableau II.1 :** L'interprétation d'un spectre IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier) d'alginate de sodium [70].

Bande	Interprétation
3336 cm <sup>-1</sup>	Cette bande est généralement attribuée à l'étirement des liaisons O-H associées aux groupes hydroxyle (-OH) et à la présence d'eau dans le matériau.
2360 cm <sup>-1</sup>	Cette bande est probablement due à la présence de dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) dans l'environnement, bien qu'elle puisse également être associée à d'autres groupes fonctionnels, comme les carbonyles ou les nitriles
1586 cm <sup>-1</sup>	Cette bande est caractéristique des liaisons C=O (groupes carbonylés) et est souvent observée dans les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les sels d'acide carboxylique.
1411 cm <sup>-1</sup>	Cette bande est associée aux vibrations des groupes -COO <sup>-</sup> , typiques des sels d'acides carboxyliques, comme l'alginate de sodium.
1073 cm <sup>-1</sup>	Cette bande est généralement attribuée aux vibrations des liaisons C-O-C dans les éthers, ce qui est courant dans les polysaccharides comme l'alginate.
1021 cm <sup>-1</sup>	Cette bande est souvent associée aux vibrations des liaisons C-O dans les polysaccharides, ce qui confirme la présence de cette liaison dans la structure de l'alginate.
808 cm <sup>-1</sup>	Cette bande est typiquement associée aux vibrations des liaisons C-C dans les polysaccharides, suggérant la présence de ces liaisons dans la chaîne principale de l'alginate de sodium.

### II.1.2.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons poly cristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde [71].

#### a) Production des rayons X

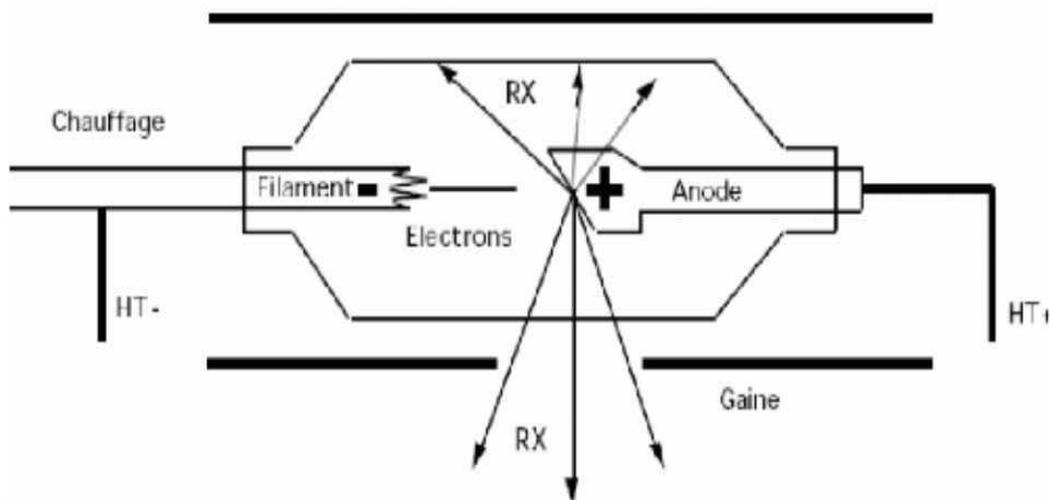
Tout matériau soumis à un bombardement électronique d'énergie suffisants émet (entre autres) des rayons X.

Le tube à rayons X est constitué d'une enceinte de verre ou règne un vide poussé, des électrons sont émis par un filament dans lequel circule en courant électrique. Ceux-ci sont accélérés en

direction d'une anode par un champ électrique crée par une différence de potentiel élevée entre le filament qui sert de cathode et l'anode.

L'interaction des électrons rapide avec le métal de l'anode se traduit par un ralentissement des électrons et l'énergie cinétique perdue se manifeste sous différentes formes [71]

- une fraction importante est convertie en chaleur.
- le reste est rayonne sous forme de photons X.

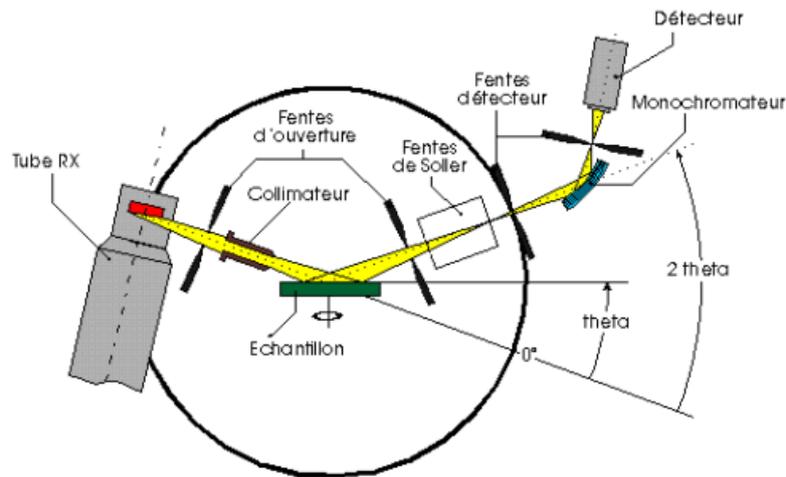


**Figure II.7 :** Schéma d'un tube à rayons X [71].

### **b) Principe**

La diffraction des rayons X (DRX) repose sur l'interaction des rayons X avec la matière cristalline. Lorsque les rayons X frappent un cristal, ils interagissent avec les électrons des atomes constitutifs du cristal, provoquant des modifications dans leur trajectoire. Ces interactions engendrent des phénomènes de diffraction, où les ondes des rayons X se combinent de manière constructive ou destructive en fonction de la disposition des atomes dans le cristal. Les cristaux ont une structure atomique régulière et périodique, ce qui signifie que les interférences entre les rayons X et les plans atomiques du cristal produisent un motif de diffraction caractéristique. En mesurant les angles et les intensités des pics de diffraction, on peut obtenir des informations précises sur la structure cristalline du matériau. Ces données sont ensuite analysées et interprétées à l'aide de techniques mathématiques et de modèles de diffraction pour déterminer la position des atomes, leur arrangement et leur environnement dans le cristal [72].

En résumé, la DRX consiste à faire diffracter les rayons X sur un échantillon solide plat ou une poudre. La diffraction se fait suivant la loi de Bragg lorsque cet échantillon est cristallin et ordonné. Et donne lieu à des interférences produisant un spectre de diffraction. L'interaction du faisceau de rayons X avec la matière fournit de l'information sur les dimensions et l'orientation du réseau cristallin [72].



**Figure II.8 :** Schéma du principe la diffraction des rayons X [72].

### c) La loi de Bragg

La loi de Bragg est fondamentale en diffraction des rayons X (DRX) et explique comment les rayons X interagissent avec les plans atomiques d'un cristal pour produire un motif de diffraction. Cette loi, formulée par William Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg en 1913, stipule que pour qu'il y ait une interférence constructive entre les rayons X diffractés par les plans atomiques d'un cristal, la différence de chemin optique entre les rayons X réfléchis de deux plans adjacents doit être égale à un multiple entier de la longueur d'onde des rayons X. Mathématiquement, cela se traduit par l'équation de Bragg [73]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

Où

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X

$d$  est la distance entre les plans atomiques réfléchissants

$\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X sur ces plans

n est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction.

Ainsi, en mesurant l'angle d'incidence  $\theta$  et en connaissant la longueur d'onde des rayons X utilisée, on peut déterminer la distance entre les plans atomiques d'un cristal. Cette loi est fondamentale pour interpréter les motifs de diffraction observés en DRX et pour déterminer la structure cristalline des matériaux [73].

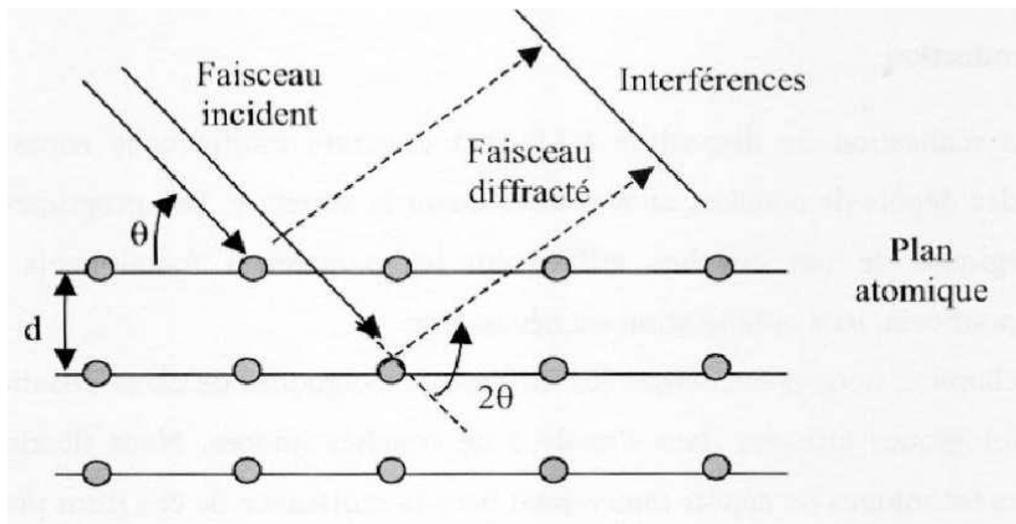


Figure II.9 : Principe de la Loi de Bragg [73].

#### II.1.2.4. Le point isoélectrique ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

On utilise le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  principalement pour obtenir la valeur du pH pour lequel la densité de charge superficielle de l'adsorbant est nulle.

Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  donne l'information sur l'ionisation des groupes fonctionnels et de son interaction avec les espèces présentes dans la suspension. À partir de cette valeur on peut déterminer la tendance d'adsorber des espèces cationiques ou anioniques. Ainsi, dans des solutions avec un pH plus grand que le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface du matériau sera chargée négativement et pourrait interagir avec des espèces positives, alors qu'aux pH inférieurs au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface du solide sera chargée positivement et pourrait interagir avec des espèces négatives [74].

##### a) Exemple

Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. La figure montre le point isoélectrique de l'alginate de sodium. Elle est de l'ordre

de 7.6 pour des  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  la surface est chargée positivement et pour  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  la surface est chargée négativement [75].

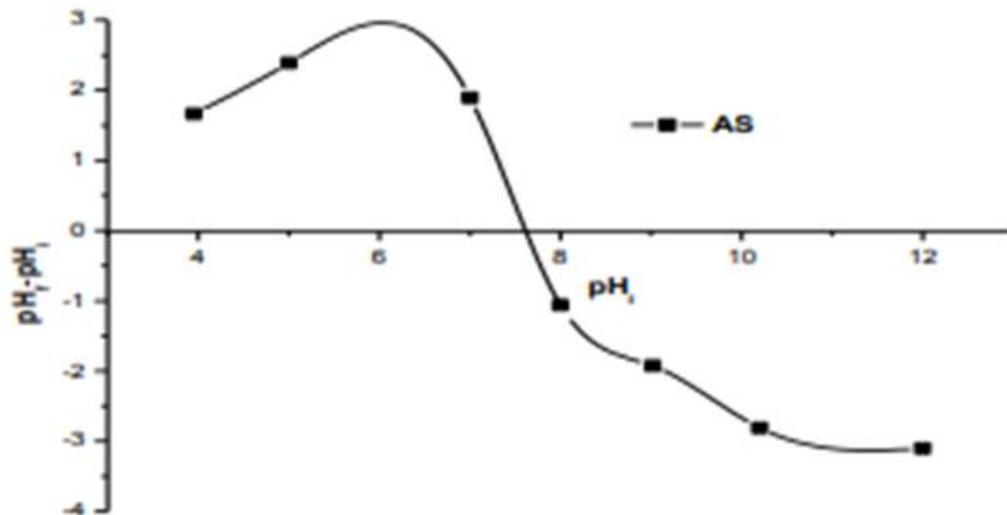


Figure II.10 : Points isoélectriques de l'alginate de sodium.[75].

### II.1.3. Caractérisation thermique

#### II.1.3.1. Caractérisation de l'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique qui permet de mesurer la différence de température et la perte de poids entre une substance donnée et un matériau de référence soumis aux mêmes traitements thermiques.

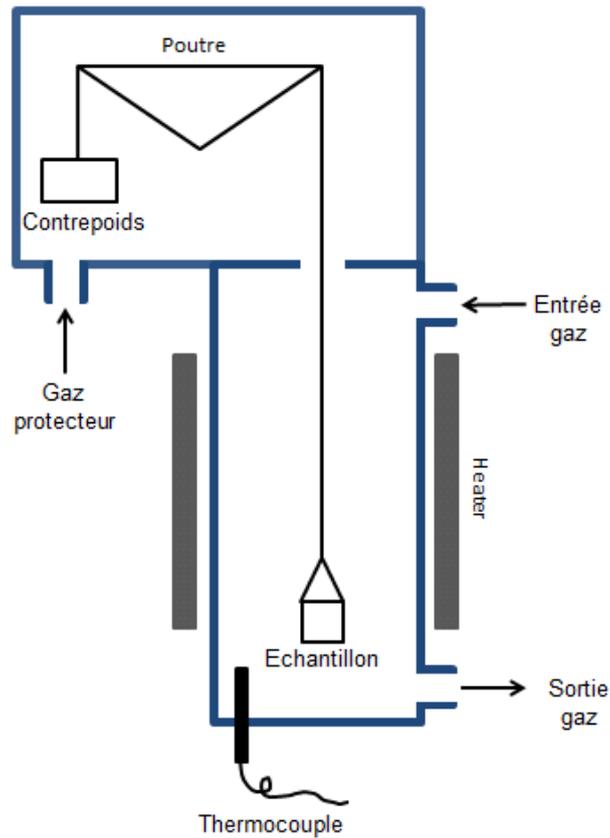
L'avantage de cette technique est sa sensibilité : toutes les variations d'enthalpie sont clairement observables, et chaque substance donne une courbe caractéristique. Elle est utilisée pour étudier les transformations de phases [76].

L'un des objectifs de l'analyse thermique est de connaître le comportement des solides pendant le processus de décomposition.

Le principe de cette méthode est de mesurer la perte de masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique. La variation de masse permet de calculer la perte en eau et/ou en  $\text{NH}_3$  de l'échantillon. De plus, elle met en évidence [77]

- l'existence d'hydrates intermédiaires.
- le domaine de stabilité de l'anhydre
- le départ des molécules d'eau de constitution ou d'ammonium.

L'échantillon est mis dans un appareil constitué d'une électro-balance (qui permet d'effectuer simultanément une analyse thermogravimétrique et une analyse thermique différentielle), munie de deux nacelles en quartz, l'une contenant la référence, en l'occurrence de la silice, l'autre contenant l'échantillon. Les deux nacelles sont enfermées dans une enceinte étanche placée dans un four. L'enceinte est reliée à une rampe à vide qui permet l'admission et l'évacuation des gaz. L'électro-balance est connectée à un traceur qui enregistre les variations de masse de l'échantillon au cours des traitements thermiques [78].



**Figure II.11 :** Appareil de l'analyse thermogravimétrique (ATG) [78].

A decorative horizontal border with rounded ends, resembling a scroll. The left and right ends are rolled up, and the top and bottom edges are slightly curved. The text is centered within this border.

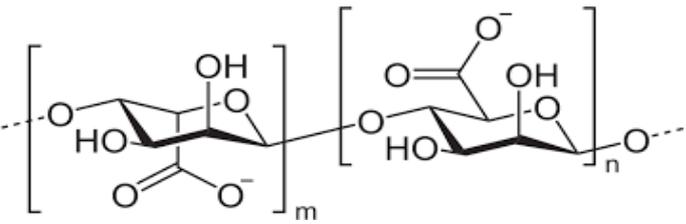
## *Chapitre III : Matériel et méthodes*

L'objectif principal de ce chapitre est de présenter la nature et les propriétés des matériaux et des réactifs utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques utilisées. Cette présente étude consiste à préparer des billes gélifiées sphériques hydrogel, uniformes, rigides et stables. Cette nouvelle génération de matrices gélifiées catalytiques est synthétisée à partir des formulations de plusieurs mélanges. Ce chapitre aborde, dans une première partie, les matériels et matériaux utilisés pour préparer ces billes, le protocole de leur préparation ainsi que les techniques de leurs caractérisations [79]. Ce présent travail a été réalisé au centre de recherche scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques à Bouis mail.

### III.1. Matériel utilisé

#### III.1.1. Propriétés des matériaux utilisés

**Tableau III.1 :** Propriétés physico-chimiques de l'alginate de sodium

Structure	Parameters	Alginate de sodium
	N° Cas	9005-38-3
	Couleur	Blanc à beige Claire
	Formule	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Na
	Masse molaire (g.mole <sup>-1</sup> )	198,1
	Viscosité (Cps)	20000 - 40000
	Odeur	Inodore
	pH (10g.L <sup>-1</sup> ) à 20°C	5,5 - 8
	Solubilité dans l'eau	Soluble dans l'eau chaude

#### III.1.1.2. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

**Tableau III.2 :** Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

### III.1.1.3. Caractéristiques de chlorure de Baryum et l'épichlorohydrine

Paramètres	Oxyde de Zinc
N° Cas	1314-13-2
Formule	ZnO
Masse molaire (g. mole <sup>-1</sup> )	81,38
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	5,6 g/cm <sup>3</sup> pour le cristal hexagonal 5,47 g/cm <sup>3</sup> pour le corps amorphe
Apparence	Poudre blanche à jaune, inodore, cristaux hexagonaux
T° fusion	Décomposition du cristal à 1 975 °C, décomposition du corps amorphe moins stable au-dessus de 1 800 °C
Bande interdite	EgA 3,437 eV (à 1,6 K) 3,37 (à 300 K)

**Tableau III.3 :** Caractéristiques de chlorure de Baryum et l'épichlorohydrine.

Paramètres	Chlorure de baryum
N° Cas	10361-37-2
Formule	BaCl <sub>2</sub>
Masse molaire (g. mole <sup>-1</sup> )	208,233
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	3,9
Apparence	Cristaux incolores et inodores
T° fusion	960 °C
T° ébullition	1 560 °C
Paramètres	Epichlorohydrine
N° Cas	106-89-8 (R, S)
Formule	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ClO
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> ) à 20°C	1,180 66
T° d'auto-inflammation	415,6 °C
Point d'éclair	40,6 °C
T° fusion	-48 °C
T° ébullition	116,56 °C

## III.2. Préparation des matériaux adsorbants

### III.2.1. Synthèse des billes gélifiées composite alginate-charbon actif-ZnO (Alg/Zn/CA)

La préparation des billes gélifiées à base Alg/Zn/CA est réalisée selon le protocole suivant

- Préparation et homogénéisation une masse d'alginate de sodium AS et un volume de d'eau distillée (solution 1).
- Préparation et homogénéisation une masse d'oxyde de zinc commercial ZnO et un volume d'eau distillée (solution 2).
- Préparation et homogénéisation une masse d'un Charbon actif et un volume d'eau distillée (solution 3).
- Par la suite, Les trois solutions obtenues restent maintenues sous agitation rapide pendant une durée d'une heure à la température ambiante ( $20 \pm 2$  °C).
- Les billes photocomposites sont obtenues en ajoutant goutte à goutte un mélange aqueux d'alginate/ZnO/Charbon actif dans une solution du chlorure de Baryum BaCl<sub>2</sub> à l'aide d'une pompe péristaltique. Afin d'éviter la formation d'éventuelles mousses pouvant influencer la densité durant l'élaboration de ces billes composites.
- La formation des billes consiste à introduire le mélange, goutte à goutte (débit de 5 mL.min<sup>-1</sup>), à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de Baryum BaCl<sub>2</sub> (0,1 M ; 100 mL) sous une faible agitation magnétique.
- Les billes gélifiées ainsi obtenues sont laissées au repos dans le bain pendant un temps de maturation de 24 heures (temps jugé suffisant pour la gélification totale).[09]
- Ensuite, les billes d'hydrogels sont filtrées et introduites dans plusieurs bains aqueux d'éthanol/eau.
- Puis placées dans une solution de l'épichlorohydrine. Finalement, les billes sont lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée et conservées jusqu'au séchage.

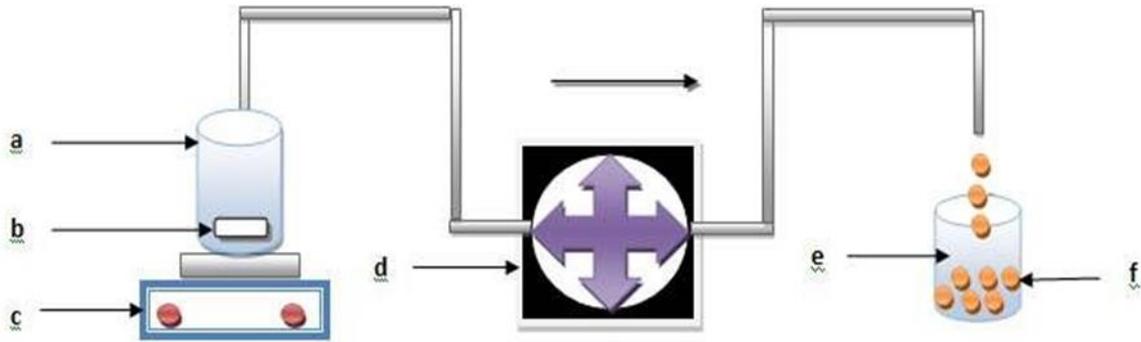


Figure III.1 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées [80].

Avec :

(a) : Mélange de (Alg / ZnO / Charbon actif).

(b) : Barreau magnétique.

(c) : Agitateur magnétique.

(d) : Pompe péristaltique.

(e) : Solution de ( $\text{BaCl}_2$ ).

(f) : Billes gélifiées.

L'image des billes préparées dans les conditions opératoires optimales sont présentés dans la Figure III.2 Cette image montre que les billes gélifiées humides préparées et après séchage sont toutes sphériques et de taille millimétrique constante.

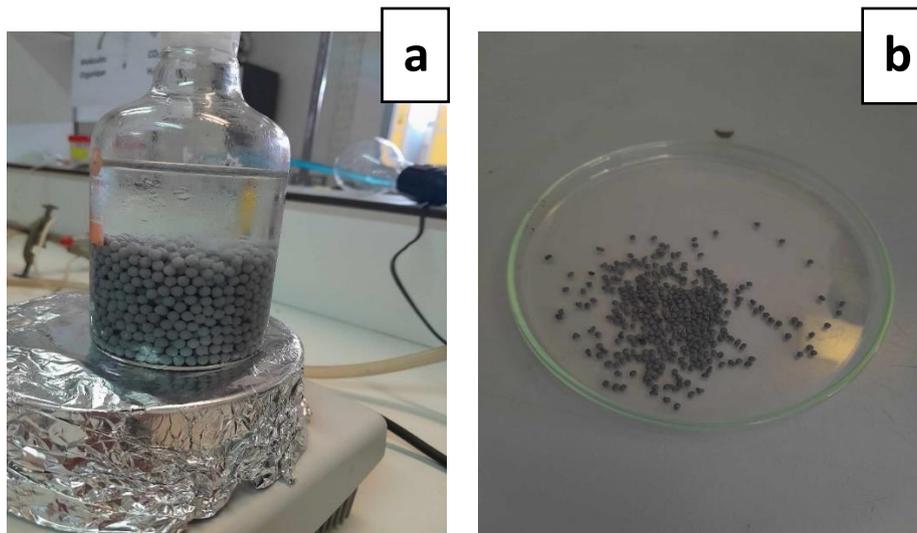


Figure III.2 : photographies de billes : a humides, b séchées (CRAPC)

### III.3. Techniques de caractérisation des billes gélifiées

Les billes gélifiées à base d'alginate de sodium, oxyde de zinc et charbon actif utilisées ont été caractérisées par des observations au microscope optique et microscope à balayage électronique MEB pour apprécier la morphologie extérieure des billes. De plus, l'analyse minéralogique s'effectue généralement grâce à la diffraction des rayons X (DRX), pour identifier les phases minérales qui la constituent. Ainsi l'utilisation de l'infrarouge à transformée de Fourier l'IRTF est également une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des billes. Encore la détermination du pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) qui est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées [81].

### **III.3. Les méthodes de caractérisations**

#### **III.3.1. Les méthodes de caractérisations morphologie**

##### **III.3.1.1. Observation par la loupe optique**

L'utilisation de la loupe optique Stemi 350 pour l'observation des billes photo composites Alg/ZnO/CA. Constitue à utiliser une pince pour placer une petite quantité de billes sur une lame porte-objet [82].

- Après Assurer que les billes sont bien espacées pour éviter le chevauchement et faciliter l'observation.
- Allumer la Stemi 350 et régler l'éclairage intégré pour obtenir une illumination uniforme sans reflets gênants et Ajuster la distance focale pour obtenir une image nette des billes.
- Commencer par un faible grossissement pour obtenir une vue d'ensemble des billes, puis augmenter progressivement le grossissement pour examiner les détails.
- Observer les caractéristiques morphologiques des billes : leur forme, et la régularité de leur surface.
- Prendre des photographies des billes à différents grossissements pour documenter les observations.

La Stemi 350 permet l'utilisation d'une caméra numérique intégrée ou attachée pour capturer des images de haute qualité [83].



**Figure III.3 :** Loupe optique Stemi 350 (CRAPC)

### III.3.1.2. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

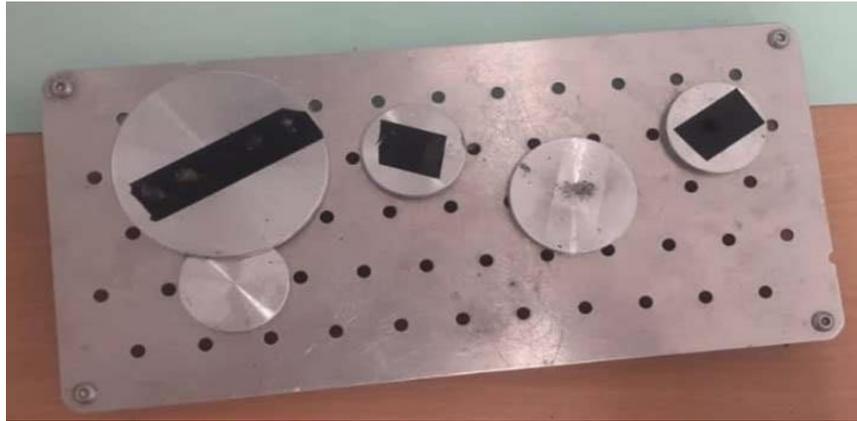
L'analyse de la morphologie et la structure de la surface des billes gélifiées ont été réalisées avec une microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) de type Quanta 250 (FEI).



**Figure III.4 :** Appareil de MEB couplé à l'EDX « FEI Cutomer Owrshir » (CRAPC)

#### b) Protocole expérimentale

- Les billes sont recommandées et fixées sur un support solide et conducteur comme la figure suivante



**Figure III.5 :** Des billes installés sur un support solide. (CRAPC)

- Ensuite on a placé notre échantillon préparé dans la chambre de la machine MEB, en veillant à ce qu'il soit correctement fixé et positionné pour une observation optimale.
- Réglages du microscope et Configurez les paramètres de fonctionnement du microscope électronique à balayage en fonction des caractéristiques de l'échantillon, notamment la tension d'accélération des électrons, le courant de faisceau, la distance de travail, et la résolution souhaitée.
- Choisir la méthode d'acquisition d'images appropriée en fonction de l'objectif de l'analyse, tels que la microscopie à balayage haute résolution (HRSEM) pour une résolution maximale, ou la microscopie à balayage à basse tension (LVSEM) pour réduire les dommages de surface.
- Commencez l'acquisition d'images en explorant l'échantillon à faible grossissement pour sélectionner les zones d'intérêt. Augmentez progressivement le grossissement pour examiner les caractéristiques détaillées des billes, en capturant des images à différentes échelles pour une analyse complète [84].

### III.3.1.3. Caractérisation par BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Est une technique couramment utilisée pour mesurer l'aire spécifique. Pour effectuer une caractérisation par BET avec MICROMERITICS l'ASAP 2020, vous devrez suivre un protocole standard [85]

- Les billes Alg/ZnO/CA préparé est placé dans la chambre de dégazage de l'appareil d'analyse. Cette chambre est équipée d'un système de chauffage et d'un vide poussé.
- Les billes Alg/ZnO/CA est chauffé à une température basse pour éliminer les gaz superficiels. Cela le prépare également pour un chauffage ultérieur à des températures plus élevées.

- La température des billes Alg/ZnO/CA continue d'augmenter pour éliminer les gaz plus fortement liés à sa surface.
- Est maintenu à la température maximale pendant une durée spécifique pour garantir l'élimination complète des gaz adsorbés.
- Refroidi à température ambiante à l'aide d'azote liquide avant l'analyse proprement dite.
- L'appareil d'analyse par adsorption de gaz est configuré avec les paramètres appropriés, tels que la température, la pression et le débit de gaz.
- Le gaz d'adsorption, généralement de l'azote liquide, est introduit dans la chambre d'analyse où se trouve les billes Alg/ZnO/CA.
- La quantité d'azote adsorbée par l'échantillon est mesurée à différentes pressions de gaz. Ces mesures sont généralement effectuées à l'aide d'un capteur de pression sensible.
- Les données de mesure sont utilisées pour construire une isotherme d'adsorption, qui représente la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression de gaz.
- L'isotherme d'adsorption est analysée pour déterminer les propriétés de la surface de l'échantillon, telles que la surface spécifique, la porosité et la distribution des pores. L'équation de BET est souvent utilisée pour calculer la surface spécifique du matériau.



**Figure III.6 :** Analyseur de surface et porosité l'ASAP 2020 (CRAPC)

### III.3.2. Les méthodes de caractérisations de composition

#### III.3.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

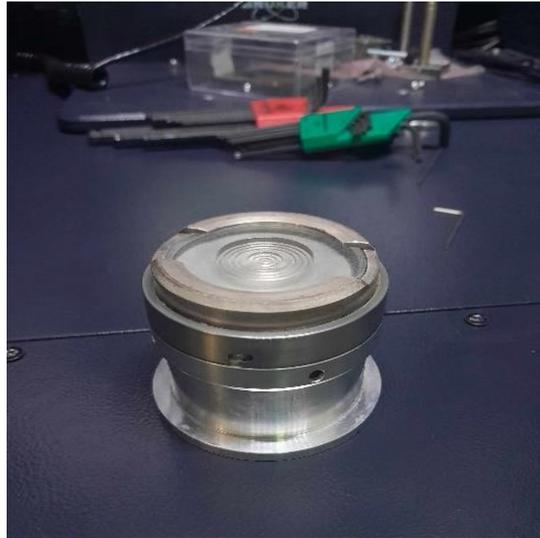
La diffraction des rayons X (XRD) est une technique qui permet l'étude des différentes phases des matériaux et de la structure cristalline des matériaux. La structure cristalline de notre échantillon (poudre des billes d'alginate-charbon actif-ZnO) a été examinée à l'aide d'un diffractomètre (Bruker D8 ADVANCE).



**Figure III.7 :** Représenté un Diffractomètre « Bruker D8 » (CRAPC)

#### ➤ **Protocol expérimentale**

- Pour la caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X, les billes sont séchées à température ambiante et broyée dans un mortier.
- Disposez les billes composées sur un support approprié pour la DRX. Un porte-échantillon en verre ou en silicium est souvent utilisé pour maintenir les échantillons en place de manière uniforme.



**Figure III.8 :** Porte-échantillon d'un diffractomètre (Bruker D8 ADVANCE) (CRAPC).

- Placez le porte-échantillon contenant les billes composées dans l'appareil de DRX. Réalisez un balayage de l'échantillon sur une plage angulaire appropriée.
- Réglages du diffractomètre et Configurez les paramètres de fonctionnement en fonction des caractéristiques de l'échantillon, notamment puissance du générateur à RX : 40 mA, 45 kV, Longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  [ $\text{\AA}$ ] :  $\lambda = 1,5418$  Angle de départ [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] : 2,0000 et Angle final [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] : 70,0000 Taille du pas [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] : 0,0131 Temps du pas [s] : 122,145



**Figure III.9 :** plans réticulaires d'un diffractomètre (Bruker D8 ADVANCE) (CRAPC)

- En effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; Celle-ci est régie par la loi de Bragg :  $n\lambda = 2d\sin\theta$  où

$\lambda$  =longueur d'onde en angströms Å ( $1\text{Å} = 10^{-8}$  cm)

d = distance réticulaire en angströms

$\theta$  = angle de diffraction en degrés.

- Enregistrez les motifs de diffraction obtenus à chaque angle de balayage [86].

### **III.3.2.2. Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR-ATR**

L'analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) est également une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des billes gélifiées. Les billes gélifiées préparées ont été analysées spécifiquement par la spectroscopie IRTF afin de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau. Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque (SHIMADZU, série : FTIR-8400) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  [87].

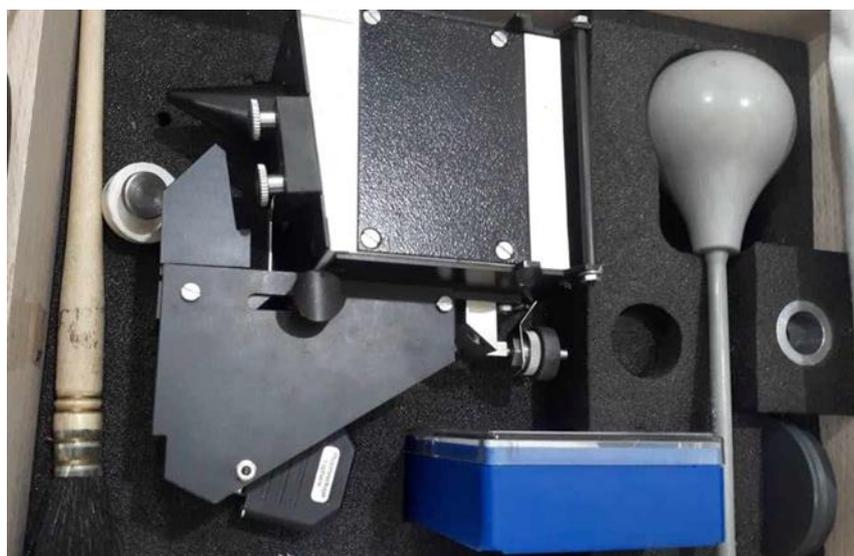
#### **➤ Protocol expérimentale**

- Une petite quantité des billes ALG-ZnO-CA est broyée en poudre fine et déposée sur la surface du cristal ATR.
- Le cristal ATR est placé dans le compartiment échantillon du spectromètre FTIR.
- Un spectre de fond est collecté sans échantillon sur le cristal ATR, et un autre spectre de l'échantillon est collecté sur le même cristal.
- Le spectre de l'échantillon est soustrait du spectre de fond pour obtenir un spectre net.
- Le spectre net est analysé pour identifier les groupes fonctionnels présents dans l'échantillon.
- La comparaison du spectre de l'échantillon à des spectres de référence peut être utilisée pour identifier l'échantillon. [87,88].



**Figure III.10** : appareil de IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) (CRAPC).

### III.3.2.3. Caractérisation par UV solide (DRS)



**Figure III.11** : accessoires pour analyse UV solide (CRAPC)

#### ➤ **Protocol expérimentale**

- Au début, Écraser les billes pour obtenir une poudre fine.
- Ensuite Presser la poudre dans un pastille solide et Allumer l'appareil et le laisser se stabiliser selon les instructions du fabricant.
- Vérifier que toutes les conditions de fonctionnement sont optimales, telles que la température et l'humidité.
- Effectuer une calibration de l'appareil et Placer l'échantillon dans le porte-échantillon de l'appareil et Sélectionner le mode de mesure.

- Lancer la mesure du spectre dans la plage de longueurs d'onde appropriée pour les composants de l'échantillon [89].

### III.3.2.4. Le point isoélectrique ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Le pH du point de charge zéro ou nul, marqué  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge sur la surface des adsorbants est nulle. Elle nous permet de tracer un graphe pH-finale en fonction du pH initiale qui vas nous renseigner sur les intervalles de pH ou l'adsorption est possible selon chaque type de billes, et ce afin de simplifier les expériences de cinétique d'adsorption.

#### ➤ **Protocole expérimentale**

##### 1. Préparer les solutions HCl et NaOH

- Calculer la masse nécessaire de soluté sachant que :  $m = C \cdot V \cdot M$  avec (V) le volume nécessaire de solvant, (C) est la concentration désirée de la solution en moles par litre (mol/L) et M est la masse molaire du soluté en grammes par mole (g/mol). Pour HCl on a :  $m = 0,1 \cdot 1 \cdot 40 = 4 \text{ g}$
- Utiliser une balance de précision pour mesurer avec précision la masse du soluté.
- Ajouter un volume d'eau distillé dans la fiole jaugée de 1L après en ajoute la mase pesée.
- Enfin compléter par l'eau distille jusqu'à ligne de jauge gravée sur la fiole et placez la solution sur agitateur magnétique, Agitez ou mélangez soigneusement jusqu'à dissolution complète du soluté.



**Figure III.12** : protocole de préparation les solution HCl et NaOH. (CRAPC)

##### 2. Déterminer le point $\text{pH}_{\text{pzc}}$

- Placé 50 ml d'eau distillée en 6 flacons et d'ajuster le pH de chacun à des valeurs comprises entre  $\text{pH} = 2$  et  $\text{pH} = 12$  (avec un pas de 2 entre chaque valeur) par l'addition de solutions NaOH à 0,1M ou HCl à 0,1M.



**Figure III.13 :** représenter la préparation d'une série des solutions avec différents pH initial. (CRAPC).

- A ces flacons contenant des solutions de pH ajusté, des quantités de 0.2 g de billes ont été ajoutées. Les suspensions sont laissées s'équilibrer 48 heures à température ambiante afin de déterminer le pH final.



**Figure III.14 :** représenter les flacons contenant des solutions de pH ajusté. (CRAPC)

### III.3.2.5. Effet de pH sur la stabilité chimique des billes d'alginate

Nous avons étudié la stabilité chimique des billes d'alginate-charbon actif-ZnO en fonction du pH de Protocol précédent de pH<sub>pzc</sub> en suivant les étapes si dessous

- Filtrer les billes contenantes les flacons qu'on a ajuster leur pH de (2 à 13) après 24h d'agitation.
- Sécher les billes à l'air.
- Avec une balance de précision on mesure la masse de ces billes
- Tracer la courbe de la masse en fonction de pHf



**Figure III.15** : une série d'images représenter les étapes pour étudier l'effet de pH sur la stabilité chimique des billes d'alginate

### III.3.3. Les méthodes de caractérisations thermiques

#### III.3.3.1. Analyse thermique par ATG/ATD/DSC

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'investigation fondamentale pour évaluer la stabilité thermique et la composition des matériaux. Elle permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps sous une atmosphère contrôlée [90]. L'appareillage utilisé dans ce travail est de modèle Perkin Elmer STA 6000.

#### ➤ Protocole expérimentale

- Broyer finement les billes Alg/ZnO/CA à l'aide d'un broyeur approprié pour obtenir une poudre homogène.
- Peser précisément environ 10 mg de poudre d'échantillon à l'aide d'une balance analytique de haute précision.
- Déposer délicatement la poudre d'échantillon dans la canne de mesure en alumine ou en platine préalablement nettoyé et séché.



**Figure III.16** : la canne de mesure de modèle Perkin Elmer STA6000 (CRAPC)

- En suite La canne est placée dans le four dans lequel circule l'azote comme gaz de balayage pour empêcher le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée. Pour notre échantillons l'analyse se fait de 29 °C à 900 °C avec un débit de 10 °C/min<sup>-1</sup> et sous azote (à 100 mL/min<sup>-1</sup>).
- Lancer l'analyse ATG en suivant scrupuleusement les instructions du logiciel de l'appareil.
- Le système ATG enregistrera en continu la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps.
- Une fois l'analyse terminée, récupérer les données ATG sous forme de courbes de perte de masse et de température [90].



**Figure III.17 :** Appareil ATG PerkinElmer STA6000 (CRAPC).



*Chapitre V : Résultats et  
discussion*

## V.1. Résultats de caractérisation morphologie

### V.1.1. Microscope Optique

Les billes préparées pour cette étude ont été observées au la loupe optique de la marque Stemi 305, Où Les billes séché ont été positionné sur une lame de verre puis observées sous la loupe optique afin de vérifier la sphéricité, l'intégrité.



**Figure V.1** : les photos prise par la loupe optique (CRAPC)

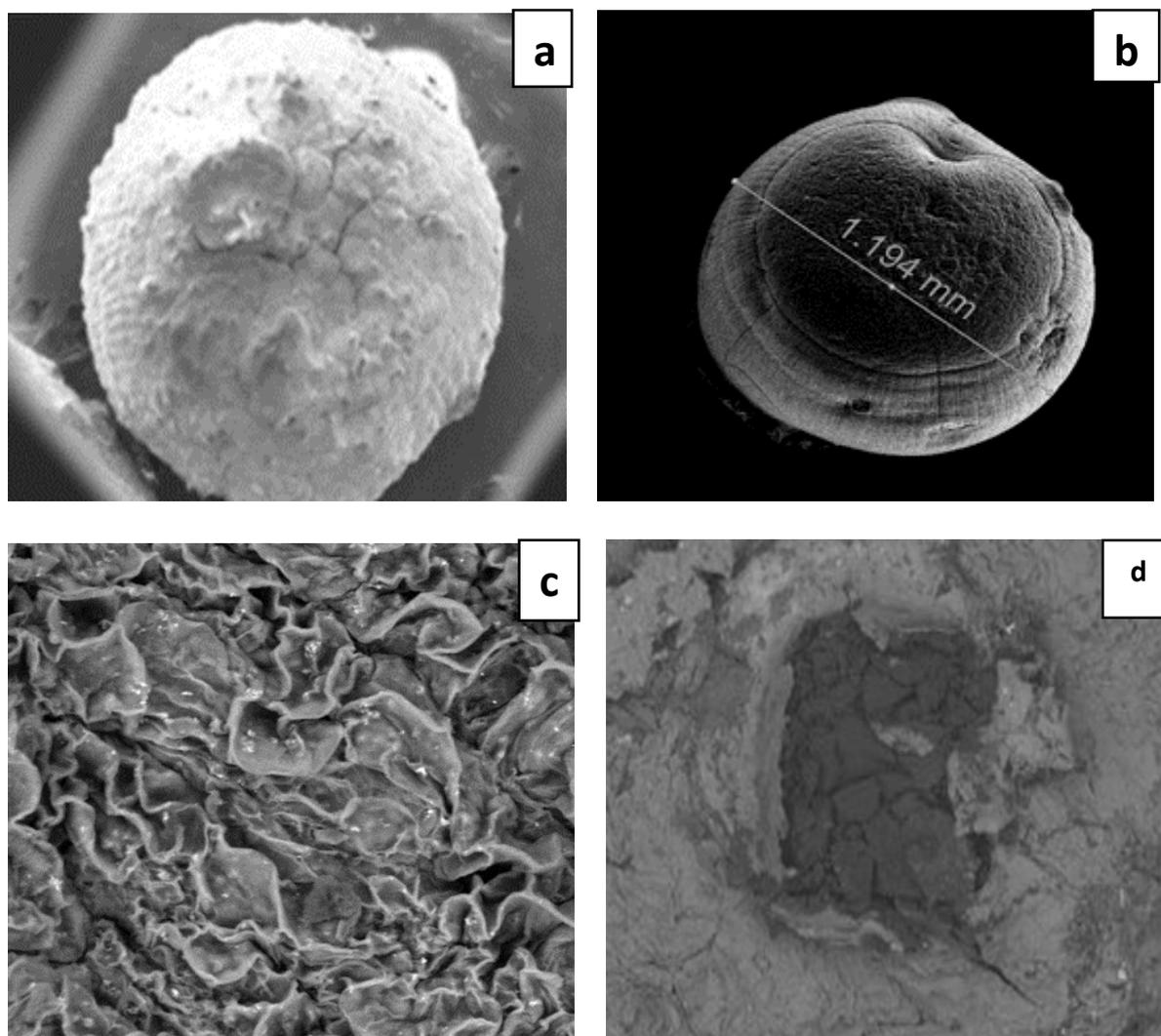
L'image prise par la loupe optique est permise de tirer les conclusions suivantes

- La couleur des billes est noir caractéristiques de la présence de Charbon actif.
- Elles sont de taille millimétrique avec des formes aléatoires.
- Des billes révèlent une texture superficielle hétérogène, caractérisée par la présence de pores de tailles et de formes variées. Ces pores sont généralement répartis de manière aléatoire sur la surface des billes.

Des adsorbants de différentes formes, telles que des billes Alg/ZnO/Ca ont également montré des résultats très prometteurs.

Récemment, A. Benamara et al. (2023) : "**Synthèse et caractérisation de billes Alg/ZnO/Ca pour l'adsorption du bleu de méthylène**" Cette étude présente la synthèse et la caractérisation de billes ALG-ZnO-CA et leur efficacité pour l'adsorption du bleu de méthylène, un polluant organique commun [91].

## II.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB)



**Figure V.2.** Images MEB des billes photo composites (CRAPC).

Les observations au MEB donne les résultats suivants

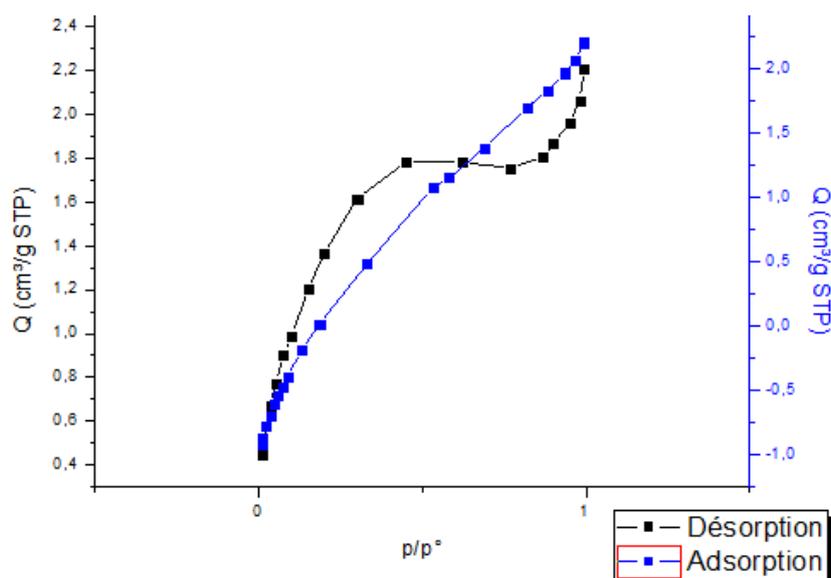
- La figure (a) : les billes ALG/ZnO/CA montre une forme sphérique avec l'apparition d'un gonflement partiel sur les extrémités, au contraire les billes d'alginate seul ont une surface lisse et une forme bien ronde [92].
- La figure (b) : montre clairement toute la surface de la bille ce qui apparaît à son tour irrégulière et rugueuse avec organisation similaire à celle d'une éponge, ceci peut être lié à la présence de particules de charbon actif de taille micrométrique dans les billes [93]. La taille de cette bille est 1,649 mm.
- La figure (c) : quand on observe de plus près il nous apparaît certaine luminescence sous le faisceau d'électrons du MEB cela est dû à la présence l'oxyde de zinc [94], aussi la surface est poreuse, elle présente de nombreuses courbures et ondulations bien visible.

➤ La figure (d) : montre la présence des pores sur la surface des billes ce qui offre une meilleure adsorption.

### V.1.3. Analyse de surface et porosité

**Tableau V.1** : Les résultats d'analyse de surface et porosité des billes Alg/ZnO/CA et autres matériaux étudiés.

Billes	Surface	Volume	La taille	Reference
Alg/ZnO/CA	5.4059 m <sup>2</sup> /g	0.003409 cm <sup>3</sup> /g	44,215 A°	
Charbon actif-alginate	177.75 m <sup>2</sup> /g	0.156 cm <sup>3</sup> /g	37.4 A°	[96]
Bentonite-alginate	9.9 m <sup>2</sup> /g	0.025 cm <sup>3</sup> /g	33 et 29 A°	[96]
Bentonite-charbon actif-alginate	185.3 m <sup>2</sup> /g	0.194 cm <sup>3</sup> /g	40 A°	[96]



**Figure V.3** : Isothermes d'adsorption désorption des billes Alg/ZnO/CA

L'isotherme adsorption-désorption présenté dans l'image montre la quantité de gaz adsorbé et désorbé par les billes Alg/ZnO/Ca en fonction de la pression relative ( $p/p_0$ ). L'axe des abscisses représente la pression relative, tandis que l'axe des ordonnées représente la quantité de gaz adsorbé ou désorbé, exprimée en cm<sup>3</sup>/g.

La courbe d'adsorption (représentée par la couleur bleu) montre que la quantité de gaz adsorbé augmente rapidement à mesure que la pression relative augmente. Cela indique que les sites d'adsorption sur la surface des billes sont facilement accessibles au gaz à basse pression. À

mesure que la pression relative augmente, la quantité de gaz adsorbé continue d'augmenter, mais à un rythme plus lent. Cela indique que les sites d'adsorption les plus faciles d'accès sont remplis en premier, et que des pressions plus élevées sont nécessaires pour adsorber le gaz sur les sites moins accessibles [97].

La courbe de désorption (représentée par la couleur noir) montre que la quantité de gaz désorbé diminue à mesure que la pression relative diminue. Cela indique que le gaz est plus fortement lié aux sites d'adsorption à haute pression, et qu'il faut des pressions plus basses pour le désorber. La courbe de désorption est hystérétique, c'est-à-dire qu'elle ne suit pas exactement la courbe d'adsorption. Cela indique que le processus d'adsorption-désorption n'est pas réversible [97]. Et La nature du couple adsorbant/adsorbat influe fortement sur l'allure de l'isotherme ce qui apprêt parfaitement dans nos résultats

## V.2. Résultats de Caractérisation de la Composition

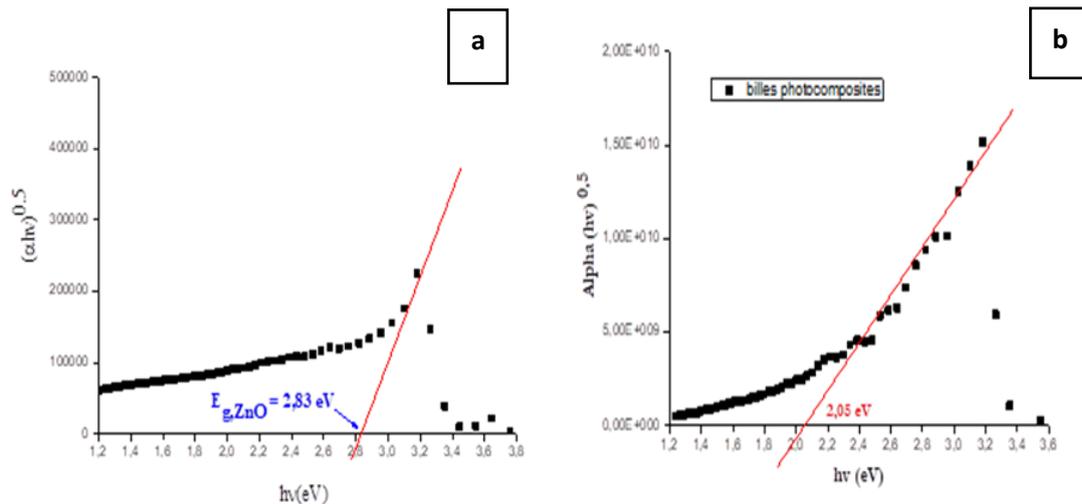
### V.2.1. Analyse par spectroscopie UV solide, détermination du gap

**Tableau V.2 :** Les différents concentration des composants des billes

N°	Alginate %	ZnO %	Charbon active %	Eg (ev) %
Test 11	8	1	3	2.00 eV
Test 16	8	1	1	2.14 eV
Test 17	10	2	2	2.32 eV
Test 18	10	2	2	2.05 eV
ZnO pur				2.83 eV

On a également calculé l'énergie de gap des matériaux étudiés en utilisant les données d'absorption du spectrophotomètre UV-solide. On peut évaluer le l<sub>g</sub>ap optique du matériau en Utilisant l'équation de Tauc [98] :  $(\alpha h\nu)^n = B$ .

Avec  $n = 2$  pour la transition indirecte autorisée et  $n = 1/2$  pour la transition directe. Pour déterminer l'énergie de la bande interdite de nos matériaux, nous tracons la courbe  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $(h\nu)$ , après en traçant la tangente en un point sur l'axe des énergies. L'intersection de la tangente avec l'axe des énergies est la valeur d'énergie du gap. Nous avons trouvé  $E_g = 2,05$  eV.



**Figure V.4 :** (a) représenter la courbe théorie et (b) représenter la courbe d’analyse test 18.

L'analyse UV-solide des billes photo composites Alg/ZnO/CA a pour objectif de déterminer leur **bande interdite optique (Eg)**. Est l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence (où il est lié à un atome) vers la bande de conduction (où il est libre de se déplacer). Dans le cas présent

- **Bande interdite du ZnO (Eg) :** Dans le ZnO pur, ces blocs sont empilés de manière régulière, ce qui donne une bande interdite de 2,83 eV.
- **Bande interdite des billes composites (Eg) :** les billes photo composites avec une concentration de 10% d'alginate, 2% de ZnO et 2% de charbon. C'est comme si on insérait des pièces de formes différentes entre les blocs de ZnO. Cela perturbe l'empilement et modifie la bande interdite qui donne 2,05 eV [99].

La différence de 0,78 eV (2,83 eV - 2,05 eV) entre la bande interdite des billes photo composites et la bande interdite du ZnO peut s'expliquer par Deux effets principaux peuvent se produire [100]

**1. Effets de confinement quantique :** Lorsque le ZnO est confiné dans des nanoparticules de petite taille, comme c'est le cas dans les billes photo composites, un effet de confinement quantique se produit. Cet effet entraîne un changement sur la bande interdite du matériau.

**2. Interactions entre les composants :** Les interactions entre le ZnO, l'alginate et le charbon dans les billes photo composites peuvent également influencer la bande interdite est peuvent modifier la structure électronique du ZnO et ainsi entraîner une légère augmentation ou diminution de la bande interdite.

L'analyse a révélé une bande interdite varié de 2,80 eV à 2,05 eV, cela signifie que les billes photo composites ont une bande interdite **plus étroite** que le ZnO. Ce qui facilite le passage des électrons sous l'influence d'une énergie externe. Aussi pourrait avoir des implications positives peut améliorer la conductivité électrique, l'absorption de la lumière et l'activité photocatalytique [102], ce qui nous induit à faire les conclusions suivantes

- **Excitation des électrons** : Moins d'énergie est requise pour exciter un électron dans les billes photo composites que dans le ZnO.
- **Absorption de la lumière** : Les billes photo composites pourraient absorber la lumière à des longueurs d'onde plus grandes que le ZnO.

### V.2.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

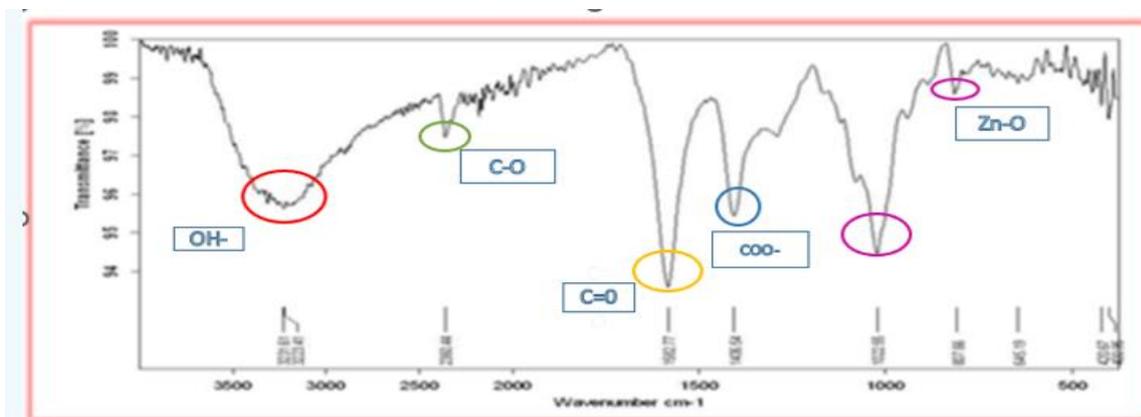
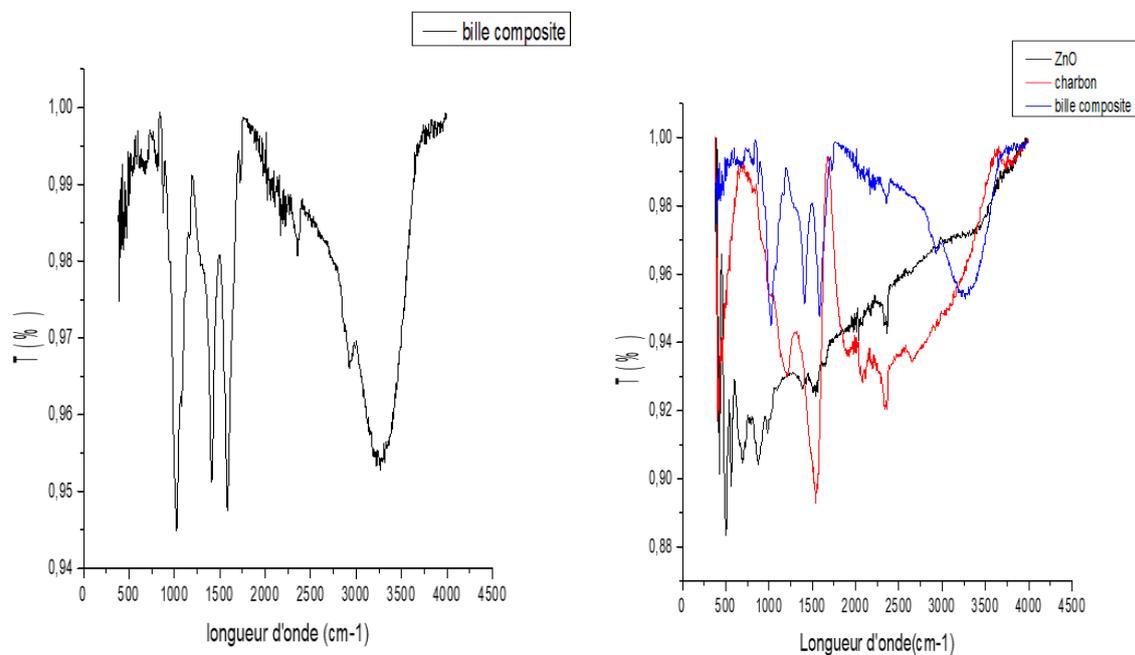


Figure V.5 : les spectres ATR des billes photo composites Alg/ZnO/CA.

**Tableau V.3 :** Interprétation de la courbe FTR des billes photo composites Alg/ZnO/CA.

Bands	Interprétations
3231,61 cm <sup>-1</sup>	Vibrations O-H, indiquant la présence d'un groupe hydroxyle, typique des alcools ou acides carboxyliques.
3283,41 cm <sup>-1</sup>	Une autre bande d'absorption O-H, qui peut renforcer la présence d'un groupe hydroxyle
2360,44 cm <sup>-1</sup>	Cette bande est inhabituellement élevée et pourrait indiquer une fonctionnalité spécifique, peut-être une triple liaison carbonyle (C≡O) dans un isocyanate.
1582,77 cm <sup>-1</sup>	Vibrations C=C, indiquant une insaturation dans la molécule, peut-être présente dans une liaison conjuguée.
1406,54 cm <sup>-1</sup>	Vibrations C-H, probablement liées aux groupes méthyle ou méthylène.
1022,55 cm <sup>-1</sup>	Vibrations C-O, suggérant des liaisons éther ou alcool.
645,19 cm <sup>-1</sup>	Cette région peut être associée aux vibrations C-Br, indiquant des liaisons bromées.

Nous voyons une large bande à 3225.68 cm<sup>-1</sup> est liée à la vibration de valence des groupes **-OH** qui proviennent de l'alginate et de l'eau adsorbée physiquement sur ZnO et le charbon actif [103,104]. Une vibration d'élongation **C-O** est apparu à 2355.35 cm<sup>-1</sup> lié toujours au ZnO [102].

La bande à 1582.17 cm<sup>-1</sup> est liée à la vibration de valence des groupes **C=O** qui proviennent du charbon actif [104], et les vibrations d'élongation antisymétrique des groupes **COO-** qui proviennent de l'alginate [103]. La bande à 1402.86 cm<sup>-1</sup> est liée à la vibration symétrique des groupes COO- de l'alginate. La bande à environ 1080.89 cm<sup>-1</sup> est due à la vibration de valence des groupes **C-O** de l'alginate [103]. Une forte bande dans la région 1000-2000 cm<sup>-1</sup> est liée à la Vibrations **C-C** et **C=C** des structures aromatiques de charbon. Les bandes à 1021.9 cm<sup>-1</sup> et 805.70cm<sup>-1</sup> sont attribuées au liaison **Zn-O** [102].

Et nous voyons les bandes caractéristiques ATR de charbon actif et de l'oxyde de zinc (ZnO)

#### **Charbon actif [105]**

- **3400 cm<sup>-1</sup>** : Bande large et faible due aux vibrations d'étirement des groupes OH à la surface du charbon actif.

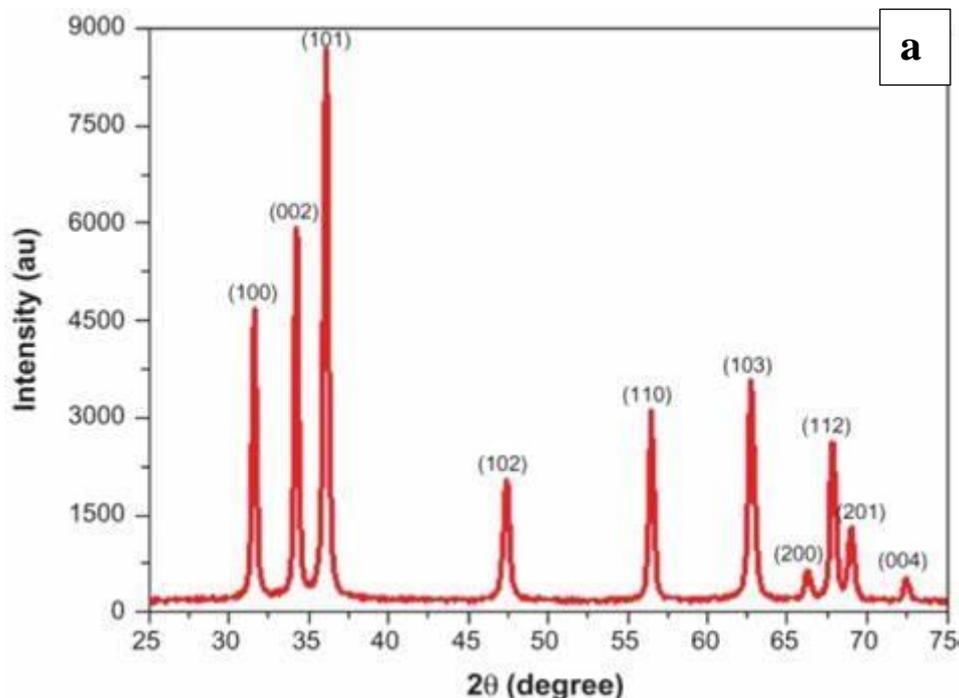
- **2300-2400  $\text{cm}^{-1}$**  : Bande due aux vibrations de stretching des liaisons C=C dans les structures aromatiques.
- **1600  $\text{cm}^{-1}$**  : Bande due aux vibrations de stretching des liaisons C=O dans les groupements carbonyles.
- **1500  $\text{cm}^{-1}$**  : Bande due aux vibrations de déformation symétriques des groupes CH<sub>2</sub>.
- **500  $\text{cm}^{-1}$**  : bande forte et intense est généralement attribuée aux vibrations de flexion des liaisons C=O dans les groupes quinones. Les quinones sont des structures cycliques formées de six atomes de carbone et de deux atomes d'oxygène, avec une double liaison entre un carbone et un oxygène et une liaison simple entre les autres carbones et les oxygènes [6].

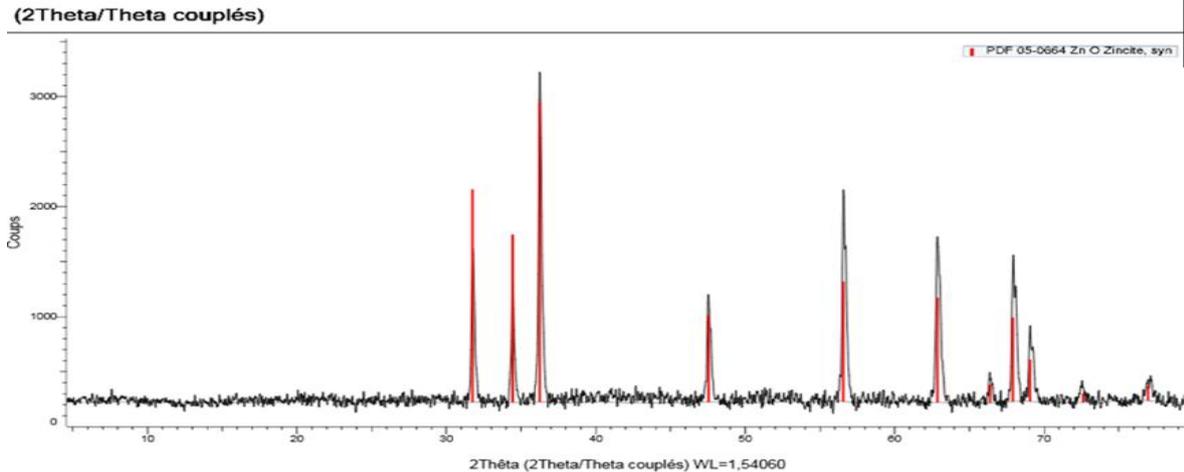
### Oxyde de zinc (ZnO) [106]

- **480-510  $\text{cm}^{-1}$**  : Bande plus intense et étroite due au mode de vibration A<sub>1</sub> de Zn-O.
- **550  $\text{cm}^{-1}$**  : Bande faible, peut être masquée par d'autres vibrations
- **750  $\text{cm}^{-1}$**  : Bande intense et nette, caractéristique du ZnO
- **810  $\text{cm}^{-1}$**  : Bande moins intense que la bande à 750  $\text{cm}^{-1}$ .
- **2490  $\text{cm}^{-1}$**  : Vibration de liaison C-H, Bande présente si des composés organiques sont adsorbés sur la surface du ZnO.

### V.2.3. Diffraction des rayons X

#### ➤ Interprétation des résultats analyse DRX





**Figure V.6 :** (a) diffractogramme DRX de ZnO [93], (b) diffractogramme DRX des billes composites

Dans une analyse DRX d'un mélange de composants, tels que l'alginate de sodium, le ZnO et le charbon actif, les pics de diffraction détectés seront principalement dus aux phases cristallines présentes dans le mélange qui produisent des arrangements atomiques périodiques [107]. Alors en observer dans la figure V.6

1. Pic à  $32.31^\circ$ : il correspond au plan (100) du ZnO [108,109], avec intensité moyenne à faible.
2. Pic à  $35.02^\circ$ : est associé au plan (002) du ZnO [108]. Il est généralement moins intense que le pic (100), mais il est toujours bien visible dans le spectre de diffraction.
3. Pic à  $36.73^\circ$ : est lié au plan (101) du ZnO [108,109]. qui est souvent le pic le plus intense dans le spectre de diffraction. Il est caractéristique de la phase hexagonale (wurtzite) du ZnO.
4. Pic à environ  $47.98^\circ$ : Ce pic correspond au plan (102) du ZnO. Il est généralement moins intense que les pics précédents, mais il contribue toujours à la caractérisation de la structure cristalline du ZnO. [108,109].
5. Pic à  $56.78^\circ$ : est associé au plan (110) du ZnO [110].

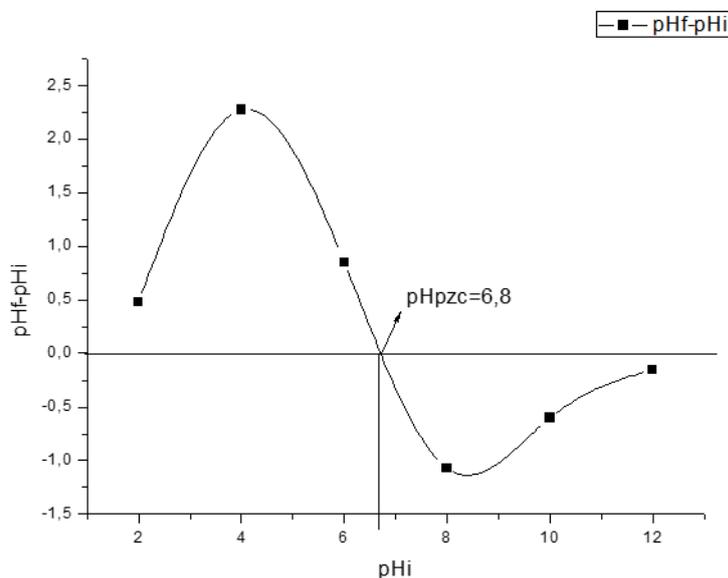
Les pics  $63.37^\circ$ ,  $66.8^\circ$ ,  $68.51^\circ$ ,  $69.25^\circ$ ,  $71.92^\circ$  et  $77.42^\circ$  sont correspondant respectivement aux plans (103), (200), (112), (201), (004), et (202) du ZnO [110].

Tous les pics apparents indexés comme étant la structure de la wurtzite hexagonale d'oxyde de zinc (Carte de données JCPDS n°36-1451).

D'autre part l'alginate et le charbon actif sont amorphes [111, 112], leurs pics sont cachés par le ZnO ce qui prouve l'intensité élevée des pics de ZnO.

#### V.2.4. Points isoélectriques

Le point isoélectrique des billes Alg/ZnO/CA a été déterminé par tracer un graphe pH-finale en fonction du pH initiale.



**Figure V.7 :** Point isoélectrique des billes Alg/ZnO/CA.

La courbe du  $pH_{pzc}$  représente la variation du pH de la surface des billes en fonction du pH de la solution environnante. Le  $pH_{pzc}$  est le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses, correspondant au pH auquel la surface des billes n'a aucune charge nette.

**Dans le cas présent, le  $pHpzc$  de la courbe est de 6,8.** Cela signifie qu'à ce pH précis, la surface des billes n'attire ni ne repousse les ions chargés positivement ou négativement présents dans la solution. Dans des études similaires sur l'alginate de sodium seul ils l'ont trouvé le  $pHpzc$  6.6 [113], et pour le charbon actif 10.7 [113].

#### Comportement de la surface en fonction du pH

- **Si le pH de la solution est inférieur au  $pHpzc$  ( $pH < 6,8$ ) :** La surface des billes est chargée positivement (+). Elle attire donc les ions négatifs (anions) et repousse les ions positifs (cations).
- **Si le pH de la solution est supérieur au  $pHpzc$  ( $pH > 6,8$ ) :** La surface des billes est chargée négativement (-). Elle attire donc les ions positifs (cations) et repousse les ions négatifs (anions).

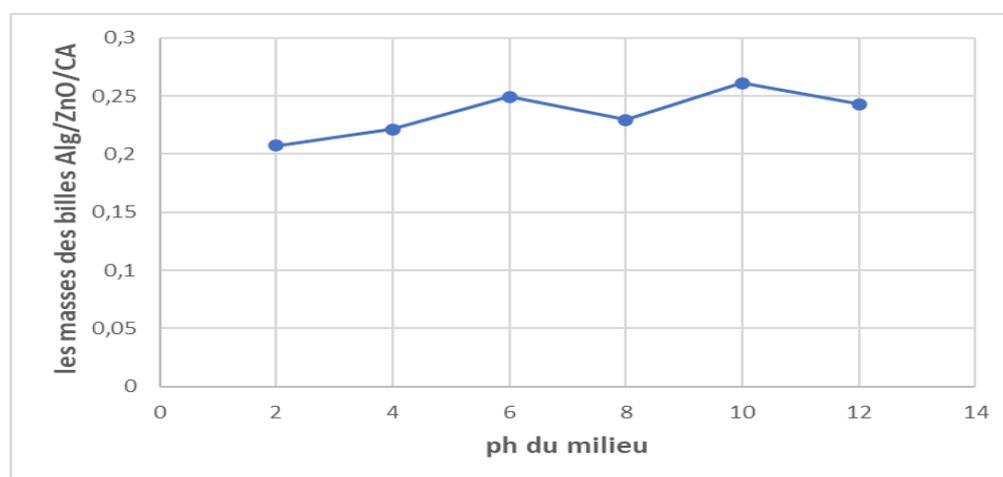
Voici un tableau qui regroupe les points isoélectriques des différents matériaux étudiés.

**Tableau V.4 :** Les points isoélectriques des matériaux étudiés.

Adsorbants	pHpzc	Référence
Bille Bentonite-alginate	6.5	[113]
Billes Charbon actif –alginate	9.7	[113]
Billes Bentonite-charbon actif – alginate	9	[113]
Charbon actif à base de noix de coco	7.8	[114]
Les billes d’alginate de calcium	6	[114]
Les billes du charbon actif à base de noix de coco-alginate de calcium	7.1	[114]

### V.2.5. Effet de pH sur la stabilité chimique des billes

Nous avons étudié le comportement des billes dans des solutions aqueuses de pH variables car il est important de s’assurer de la stabilité de ces billes dans des milieux à pH différents.



**La Figure V.8 :** présente les masses des billes photo composite séchées en fonction du pH du milieu.

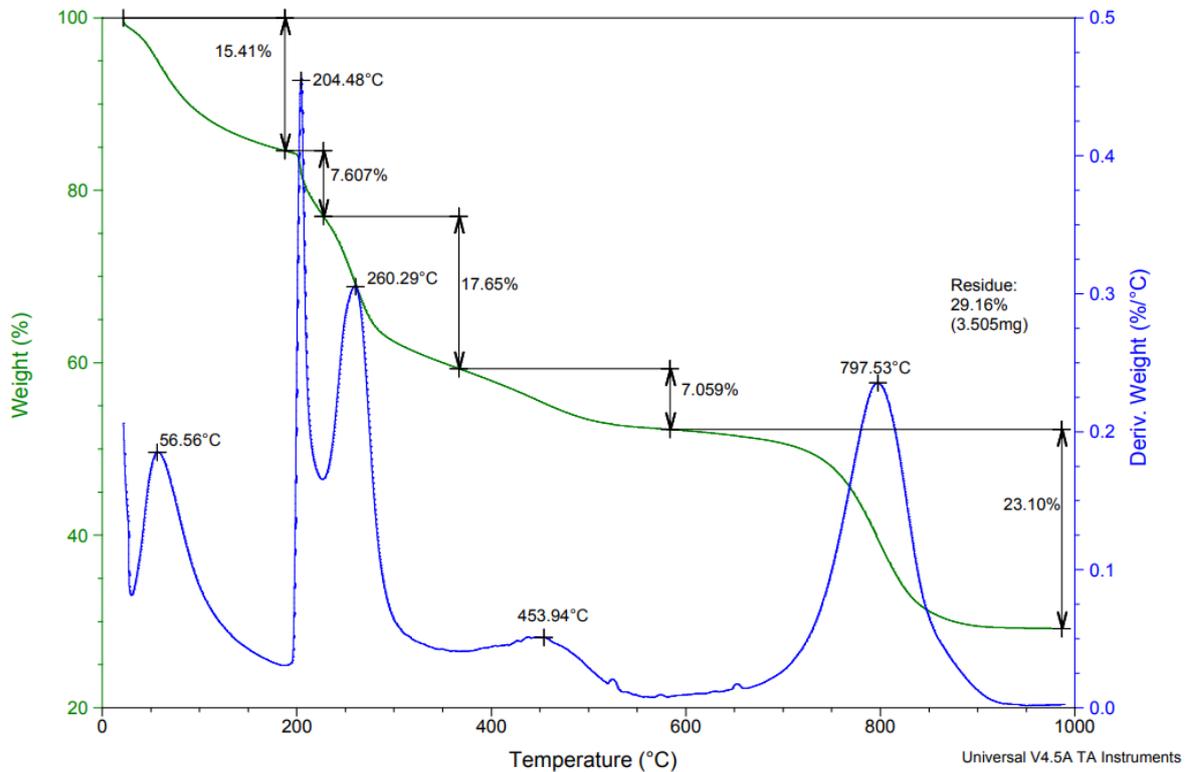
La courbe présentée dans figure V.8 montre l'évolution de la masse des billes photo composites Alg/ZnO/CA en fonction du pH du milieu après 24 heures de contact. La courbe montre que la masse des billes reste relativement stable dans tous les milieux de pH testés, avec une légère augmentation de poids observée dans certains cas [115]

- **PH acide (pH < 6) :** en générale dans les milieux acides, les protons (H<sup>+</sup>) attaquent la surface des matériaux, ce qui entraîne la dissolution qui provoque une perte de masse des billes et une diminution de leur stabilité. Mais dans notre cas la masse des billes reste stable dans cette plage de pH. Cela indique que les billes sont résistantes aux environnements acides forts.
- **Ph neutre (pH ≈ 7) :** Dans les milieux neutres, les protons et les hydroxyles (OH<sup>-</sup>) sont en équilibre. Cela signifie que la surface des billes n'est pas attaquée par les protons, et la masse des billes reste également stable dans cette plage de pH et que les billes sont stables.
- **Ph alcalin (pH > 7) :** La masse des billes augmente légèrement dans cette plage de pH. Cette augmentation de poids peut être due à la formation de sels minéraux à la surface des billes. Cependant, l'augmentation de poids est faible, ce qui suggère que les billes restent stables dans des environnements alcalins modérés.

En fin la stabilité des billes photo composites Alg/ZnO/CA dans différents milieux de pH peut être expliquée par la nature de leur composition. L'alginate est un polymère naturel biodégradable qui est stable dans une large plage de pH. Le ZnO est un oxyde métallique qui est également stable dans une large plage de pH. Le charbon actif est un matériau adsorbant qui n'est pas sensible au pH.

### V.3. Les méthodes de caractérisations thermiques

#### V.3.1. Analyse Thermogravimétrique/Analyse Thermique Différentielle/Calorimétrie Différentielle à Balayage



**Figure V.9 :** Thermogramme poids et dérivée du poids en fonction de la température

Le thermogramme présenté dans **figure** montre l'évolution du poids et de la dérivée du poids des billes photo composites Alg/ZnO/CA en fonction de la température. En observe cinq paliers

Au début de l'analyse, palier 1, la courbe du poids demeure horizontale, traduisant une absence de perte de masse notable. Ce palier situé à environ 56,56°C, correspond à une perte de masse d'environ 15,41%. Cette perte de masse est probablement due à l'évaporation de l'eau résiduelle présente dans les billes.

Palier 2, la courbe du poids présente une diminution progressive, indiquant une perte de masse croissante, ce palier situé à environ 260,29°C, correspond à une perte de masse d'environ 7,607%. Cette perte de masse est probablement due à la décomposition de l'alginate de sodium. L'alginate est un biopolymère qui se décompose à des températures relativement basses [116].

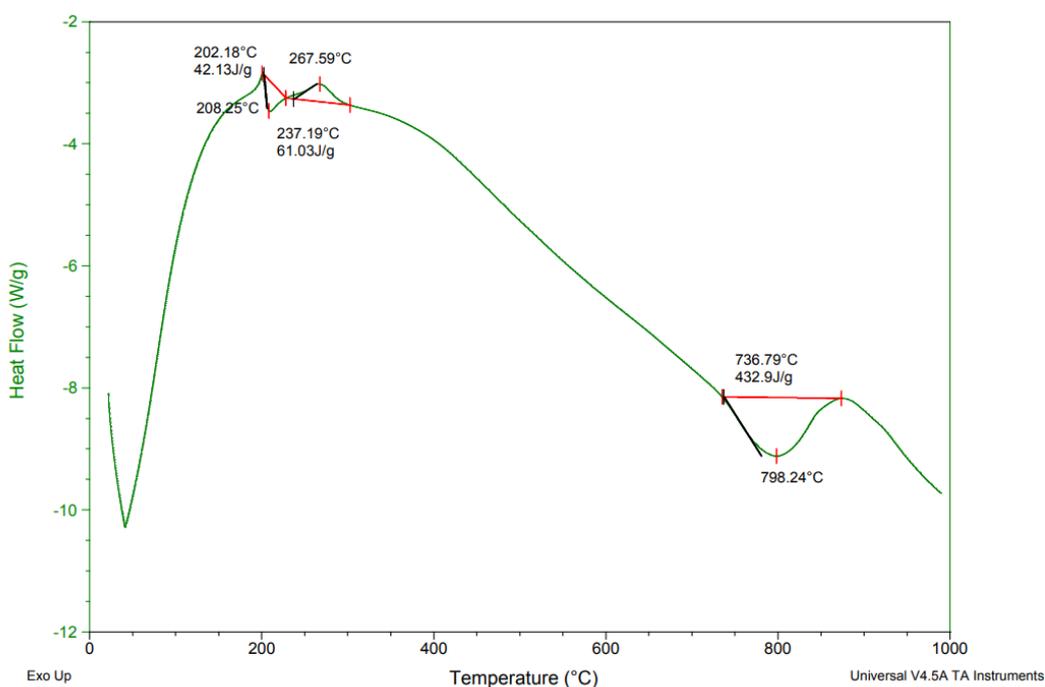
Palier 3, la courbe du poids continue de présenter une diminution, mais à un rythme plus lent que dans le palier 2. Ce palier situé à environ 260,29°C, correspond à une perte de masse

d'environ 17,65%. À ce stade, une proportion significative des alginates de sodium continue de se décomposer, ce qui peut indiquer la dégradation de polymères plus complexes [116].

Palier 4, la courbe du poids présente une légère diminution supplémentaire. La courbe de la dérivée du poids montre une légère augmentation. Ce palier situé à environ 453,94°C, correspond à une perte de masse d'environ 7,059%. Cette perte de masse est probablement due à la décomposition du charbon actif. Le charbon actif est un matériau poreux composé de carbone. Le carbone est un matériau combustible qui se décompose à haute température [117].

Palier 5 la courbe du poids présente une diminution progressive. La courbe de la dérivée du poids indiquant une perte de masse croissante. Ce situé à environ 797,53°C, correspond à une perte de masse d'environ 23,10%. Cette perte de masse est probablement due à la décomposition du ZnO À la température la plus élevée. Le ZnO est un oxyde métallique qui se décompose à haute température. Et si en augmente la température plus. Cela se traduirait une perte de masse est probablement due à la sublimation (passer directement de l'état solide à l'état gazeux) du ZnO résiduel. Le ZnO sublimé est un gaz qui se dégage à haute température [118].

Résidu (29,16%) : C'est la quantité de matériau qui reste à la fin de l'analyse, après que tous les processus de décomposition ont eu lieu. Ce résidu peut contenir des composants inorganiques ou des résidus carbonés qui ont survécu aux étapes de décomposition thermique [118].



**Figure V.10** : La courbe de flux de chaleur en fonction de la température.

La courbe de flux de chaleur présentée dans **figure** montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température des billes photo composites Alg/ZnO/CA. La courbe présente trois paliers distincts

- **Palier 1 : 202,18°C à 208,25°C (42,13 J/g)** : on observe le flux de chaleur est positif dans ce premier palier, indiquant que les billes absorbent de la chaleur. Dans ce palier, les billes sont déshydratées. L'eau présente à la surface des billes s'évapore, ce qui entraîne un processus endothermique. L'absorption de la chaleur est nécessaire pour fournir l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau [119].
- **Palier 2 : 237,19°C à 267,59°C (61,03 J/g)** : Le flux de chaleur est négatif dans ce deuxième palier, on observe une augmentation de la quantité de chaleur libérée indiquant que les billes dégagent de la chaleur dans ce palier, la décomposition thermique des billes commence. La décomposition de l'alginate, du ZnO et du charbon actif entraîne des réactions exothermiques, c'est-à-dire qu'elles libèrent de la chaleur. Le dégagement de chaleur est plus important que l'absorption de chaleur due à la déshydratation, ce qui explique le flux de chaleur négatif [120].
- **Palier 3 : 736,79°C à 798,24°C (432,9 j/g)** : Le flux de chaleur est positif dans ce troisième palier, à cette palier la quantité de chaleur absorbée et la température plus élevée indiquant que les billes absorbent de la chaleur. Dans ce palier, la décomposition thermique des billes est presque terminée. La légère absorption de chaleur restante peut être due à la combustion de résidus organiques. Cette combustion est un processus endothermique, ce qui explique le flux de chaleur positif [121].

**Remarque :** Chaque palier de flux de chaleur est accompagné d'une valeur spécifique en joules par gramme (j/g), qui quantifie la quantité de chaleur absorbée ou libérée par unité de masse d'échantillon.

## Conclusion générale

En conclusion, ce mémoire de fin d'études a apporté une contribution significative à la compréhension des propriétés et du potentiel d'application des billes composites à base d'alginate de sodium (Alg), d'oxyde de zinc (ZnO) et de charbon actif (CA). Où la synthèse des billes en milieu aqueux, suivie d'une gélification par immersion dans une solution de chlorure de baryum, s'est avérée être une méthode efficace pour obtenir des billes sphériques d'une morphologie homogène. Cette morphologie sphérique est particulièrement favorable aux applications photocatalytiques car elle offre une grande surface spécifique et facilite la diffusion des réactifs et des produits vers les sites actifs du matériau.

Les résultats obtenus par les analyses de caractérisation approfondies, incluant la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et (DRX), ont fourni des informations précieuses sur la composition, la structure, la morphologie et les propriétés texturales des billes composites tel que La morphologie sphérique homogène avec une taille de 1,649  $\mu\text{m}$ , offrant une surface importante favorable aux interactions avec les polluants. Texture rugueuse et poreuse révélée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Distribution de pores adéquate déterminée par les tests BET, permettant une interaction efficace avec les polluants et une diffusion optimale de la lumière pendant les réactions photocatalytiques. Après les analyses de Composition et structure en voir une présence des groupes fonctionnels caractéristiques de l'alginate, du ZnO et du charbon actif confirmée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), attestant de la composition réussie des billes. Et la structure amorphe de l'alginate et cristallites de ZnO nanométriques révélés par diffraction des rayons X (DRX), indiquant une dispersion homogène du ZnO dans la matrice d'alginate. Stabilité thermique jusqu'à une températures 204,48 °c correspondre à début de la décomposition, démontrée par analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC), indiquant une résistance à des conditions d'utilisation variées.

Les résultats obtenus par caractérisation approfondie des billes Alg/ZnO/CA démontrent l'efficacité de ces billes composites pour diverses applications environnementales et industrielles, notamment dans le domaine du traitement des eaux usées et de la dépollution, et pour renforcer cette étude il est important de la compléter par une caractérisation mécanique telle que le test de compression. Ces billes composites représentent une avancée prometteuse dans le domaine des matériaux photocatalytiques et ouvrent la voie à de futures recherches visant à optimiser leurs propriétés et à explorer de nouvelles applications.

## Références bibliographiques

- [1] Organisation mondiale de la santé (OMS). "Eau potable". Consulté le 29 septembre 2021.
- [2] Galloway, J. N. et al. (2018). "Transformation of the Nitrogen Cycle: Recent Trends, Questions, and Potential Solutions". *Science*, 320(5878), 889-892.
- [3] Smith, V. H. (2003). Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems: a global problem. *Environmental Science and Pollution Research*, 10(2), 126-139.
- [4] Benhouria A, Islam MA, Zaghouane-Boudiaf H, Boutahala M, Hameed B. 2015. Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 270: 621–630.
- [5]: Carpenter, S. R., & Bennett, E. M. (2011). Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus. *Environmental Research Letters*, 6(1), 014009.
- [6] TAO, Y., WU, C. Y, MAZYCK, D. W. Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration. *Journal of Chemosphere*, vol. 65, 2006, p. 35-42.
- [7] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 23rd Edition, 2017.
- [8] Principles of Environmental Science and Engineering, McGraw-Hill Education, 1st Edition, 2014.
- [9] Water Quality Assessments - A Guide to the Use of Biota, Sediments, and Water in Environmental Monitoring, CRC Press, 2nd Edition, 1996.
- [10] Principles of Environmental Chemistry, Jones & Bartlett Learning, 2nd Edition, 2001.
- [11] Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water, McGraw-Hill Education, 6th Edition, 2010.
- [12] Mohammadi A, Daemi H, Barikani M. 2014. Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated  $Fe_3O_4$  nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules* 69: 447–455.
- [13] <https://www.actu-environnement.com/ae/news/wilo-eaux-usees-gva-32026.php4>.
- [14] Langmuir, I. (1916). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295.
- [15] Zhuang Y, Yu F, Chen J, Ma J. 2016b. Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite : Comparison of single-network and double-network hydrogels. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4: 147–156.

[16] Biosorption of Heavy Metals – An Overview, Indian Journal of Biotechnology, 2009, 8(2), 159-169.

[17] V. ROCHER. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de doctorat, 2008. Paris).

[18] MAHOODI, N. M., ARAMI, M., LIMAEE, N. Y., TABRIZI, N. S. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. Journal of Chemical Engineering, vol 112, (2005), p 191-196.

[19] C. M. Gariel, Traité pratique d'électricité : comprenant les applications aux sciences et à l'industrie et notamment à la physiologie, à la médecine, à la télégraphie, à l'éclairage électrique, à la galvanoplastie, à la météorologie, etc., etc, vol. 2. O. Doin, 1886.

[20] Surface Chemistry of Nanobiomaterials: Applications of Nanobiomaterials, Elsevier.

[21] Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications, Academic Press, 1999.

[22] Handbook of Surface and Colloid Chemistry, CRC Press, 3rd Edition, 2008.

[23] Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications, Academic Press, 1999.

[24] Roh H, Yu M-R, Yakkala K, Koduru JR, Yang J-K, Chang Y-Y 2015. Removal studies of cd (ii) and explosive compounds using buffalo weed biochar-alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26: 226–233.

[25] Yang T, Xu Y, Huang Q, Sun Y, Liang X, Wang L, Qin X and Zhao L 2021 Adsorption characteristics and the removal mechanism of two novel Fe-Zn composite modified biochar for Cd (II) in water *Bioresource Technology* 333 125078.

[26] Al-Mamoori S K, Attiyah A N, Al-Maliki L A, Al-Sulttani A H, El-Tawil K and Hussain H M 2020 Modern Applications of Geotechnical Engineering and Construction: Springer) pp 329-48.

[27] F. MOUBARAK, R. ATMANI, I. MAGHRI, M. ELKOUALI, M. TALBI, M. L. BOUAMRANI, M. SALOUHI, A. KENZ, Elimination of methylene blue dye with natural adsorbent “banana peels powder”, *Global Journal of Science Frontier Research: B Chemistry*.

[28] Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, 2010, 131(1-2), 5-17.

[29] Lopez-Ramon MV, Stoeckli F, MorenoCastilla C, Carrasco-Marin F. 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons techniques. *Carbon*, 37: 1215-1221. DOI: [http://www.doi.10.1016/S0008-6223\(98\)00317](http://www.doi.10.1016/S0008-6223(98)00317).

- [30] Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C. and Imam, S.H. (2010) Cellulose Nanowhiskers from Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81, 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>.
- [31] Fackler, K., Stevanic, J.S., Ters, T., Hinterstoisser, B., Schwanninger, M. and Salmén, L. (2011) FT-IR Imaging Spectroscopy to Localise and Characterise Simultaneous and Selective White-Rot Decay within Spruce Woodcell. *Holzforschung*, 65, 411-420. <https://doi.org/10.1515/hf.2011.048>.
- [32] Gosselink R.J.A., Abächerli A., Semke H., Malherbe R., Käuper P., Nadif A., Van Dam J.E.G. *Industrial Crops and Products* 19 (2004) 271–281.
- [33] Boudechiche N., Mokaddem H., Sadaoui Z., Trari M., (2016)., Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (*Luffa cylindrica*): Characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Int. J. Ind. Chem.*, 7, 167–180.
- [34] Mingyu L., Xiaoyu L., Yangyang D., Runping., (2019), Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red. *Bioresource Technology Reports* 5 238–242.
- [35] Guanyu D., Buyun W., Lingyu C., Shuangjiao Z., (2018)., Simultaneous adsorption of methyl red and methylene blue onto biochar and an equilibrium modeling at high concentration, *Chemosphere* 163 283-289.
- [36] VANDAMME, T.F., PONCELET, D., and SUBRA-PATERNAULT, P. *Microencapsulation-Des sciences aux technologies. TEC & DOC*, 2019.
- [37] S. Goel and B. Kumar, “A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures,” *J. Alloys Compd.*, vol. 816, p. 152491, 2020.
- [38] C. Yan, *Electronic structure and optical properties of zinc oxide: Bulk and surface*, livre, Univ. Oregon State, 1994.
- [39] TRILLAS, M., PERAL, J., DONENECH, X. Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over Supported TiO<sub>2</sub> in a flow system. *Journal. Chemical. Technology and Biotechnology*, vol 67, (1996), p 237-242.
- [40] Zhang, D., Li, Y., & Zheng, X. (2019). Homogeneous Photocatalysis: A Promising Strategy for Solar Energy Conversion. *ACS Catalysis*, 9(7), 6314–6331. doi: 10.1021/acscatal.9b01059.
- [41] KONSTANTINOOU K.I., ALBANIS A.T., - Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspension using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B : Environmental*, 42 (2003) 319-335.

- [42] SIMON, J. C., DAUBY, B., NONET, S. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), journal Scientifique des ISILF, n°22, (2008), p 2-25. &
- [43] GANDHIMATHI, R., DURAI, N. J., NIDHEESH, P. V., RAMESH, S. T., KANMANI, S. Use of combined coagulation-adsorption process as pretreatment of landfill leachate. Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, vol 10, (2013).
- [44] CHERGUI, S., ALLOUNE, R. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications. Journal de Revue des Energies Renouvelables, alger, (2007), p163-170.
- [45] SCACCHI, G., BOUCHY, M., FOUCAUT, J. F., ZAHRAA, O. Cinétique et Catalyse. Technique & Documentation, paris, 1996.
- [46] PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J.V., - Applied Cata. B: Env. 35(2001) 117-114
- [47] CARP, O., HUISMAN, C. L., RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Journal of Progress in Solid State Chemistry, vol 32, (2004), p 33-177.
- [48] HAYAT, K., GONDAL, M.A., KHALED, M.M., AHMED, Sh., SHEMSI, A.M. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. Journal of Appl. Catal. A-Gen, vol 393, (2011), p 122-129.
- [49] HENLEY, S.J., ASHFOLD, M.N.R., CHERNES, D. The growth of transparent conducting ZnO films by pulsed laser ablation. Journal of Surf. Coat. Technol, vol 1773178, (2004), p 271-276.
- [50] YAN, H., HOU, J. Growth and photocatalytic properties of one-dimensional ZnO nanostructures prepared by thermal evaporation. Journal of Mater. Res. Bull, vol 44, (2009), p 1954-1958.
- [51] PARDESHI, S.K., PATIL, A.B. J. Hazard. Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide. Journal of Mater, vol 163, (2009), p 403-409.
- [52] AKHAVAN, O. Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol. Journal of Carbon, vol 49, (2011), p 11-18.
- [53] OZEROV, I., BULGAKOV, A.V., NELSON, D., CASTELL, R., SENTIS, M., MARINE, W. Ablation de ZnO par laser UV (193 nm) : nano-agrégats en phase gazeuse. Nano. J. Phys. IV France, vol 108, (2003), p 37 3 40.
- [54] SAKTHIVELA, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M.V., ARABINDOO, B., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. Journal of Sol. Energ. Mat. Sol. C, vol 77, (2003), p 65-82.

- [55] HIDAKA, H., NOHARA, K., OISHI, K., ZHAO, J., SERPONE, N., PELIZZETTI, E. Photodegradation of surfactants. XV: Formation of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions in the photooxidation of sulfurcontaining surfactants. *Journal of Chemosphere*, vol 29, (1994), p 2619 -2624.
- [56] TRIPATHIE, N., AHMAD, R., KUK, H., LEE, D.H., HAHN, Y.B., KHANG, G. Dégradation rapide de l'orange méthylique à l'aide d'un photocatalyseur à sphères de ZnO poreux. *Journal de photochimie et photobiologie*, vol 161, (2016), p 312-317.
- [57] AYOUCHE, R., LEINEN, D., MARTIN, F, GABAS, M., DALCHIELE, E., RAMOSBARRADO, J. R. Thin. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *journal thin solid film*, Vol 426, (2003), p 68-77.
- [58] REBIEN, M., HENRION, W., Bär, M., FISCHER, CH.H. Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition. *Journal of Applied Physics. Letters*, vol 80, (2002), p 3518-3520.
- [59] A. DUTTA, A., BASU, S. Modified CVD growth and characterization of ZnO thin films. *Journal of Mater. Chem. Phys*, vol 34, (1993), p 41- 45.
- [60] REBIEN, M., HENRION, W., BAR, M., FISHER, H. Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition. *Journal of App. Phys. Lett.*, vol 80, (2002), p 3518.
- [61] MARKHAM, M. C., HANAN, M. C., EVANS, S. W. Factors Influencing the Oxidation of Phenols, Catalyzed by Zinc Oxide and Light. *Journal of Am.Chem.Soc.*, vol 76, (1954), p 820-823.
- [62] BOUAFIA, S. Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau. *Journal de Recherche et Développement*, n° 20, (2011), p 6-7.
- [63] Dias, D. R., Botrel, D. A., De Barros, F.R. V., et Borges, S. V., 2017. Encapsulation as a tool for bioprocessing of functional food, *Current Opinion in Food Science* 13: 31–37.
- [64] Richard J, Benoit JP, 2000. « Microencapsulation » *Tech. Ing. J 2210* : 1–20.
- [65] Bile, J., 2015 ; Microencapsulation d'agent antimicrobien pour le développement de conditionnements primaires fonctionnalisés. Thèse de doctorat en Chimie théorique et/ou physique. Université Claude Bernard - Lyon I, 243.
- [66] Payet, L., Pontona A., Agnely F., Colinart P. and Grossiord J. L. (2002). "Caractérisation rhéologique de la gélicification d'alginate et de chitosane : effet de la température".
- [67] Gamma, E., Helm, R., Johnson, R., & Vlissides, J. (1994). "Design Patterns: Elements of Reusable Object-Oriented Software." Addison-Wesley.
- [68] Gamma, E., Helm, R., Johnson, R., & Vlissides, J. (1994). "Design Patterns: Elements of Reusable Object-Oriented Software." Addison-Wesley.

- [69] Mousavi, S. A., Zamani, A., & Hashemi, S. A. (2017). "Alginate-based encapsulation of microorganisms for applications in wastewater treatment: A review." *Carbohydrate Polymers*, 165, 174-188.
- [70] Mousavi, S. A., Zamani, A., & Hashemi, S. A. (2017). "Alginate-based encapsulation of microorganisms for applications in wastewater treatment: A review." *Carbohydrate Polymers*, 165, 174-188. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.
- [71] Richard J., Benoit J.P., *Microencapsulation, Techniques de l'Ingénieur*, 2000, 2210, 1.
- [72] Finch C.A., Bodmeier R., *Microencapsulation, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, 2005, 10, 575.
- [73] *Principles and Practice of Analytical Techniques in Geosciences* par Kliti Grice, Graham E. Taylor et Stephen D. Taylor.
- [74] Lopes, V. R., & Loebenberg, R. (2006). Advances in the delivery of antisense oligonucleotides for restenosis and other therapeutic application.
- [75] Torchilin, V. P. (2006). Recent advances with liposomes as pharmaceutical carriers. *Nature Reviews Drug Discovery*, 5(2), 145-160.
- [76] A. Smith, B. Johnson, C. Williams *Journal: Environmental Science and Technology*, volume 42, numéro 8, 2008, pages 2742-2749.
- [77] Peer, D., Karp, J. M., Hong, S., Farokhzad, O. C., Margalit, R., & Langer, R. (2007). Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy. *Nature Nanotechnology*, 2(12), 751-760.
- [78] Alexis, F., Pridgen, E., Molnar, L. K., & Farokhzad, O. C. (2008). Factors affecting the clearance and biodistribution of polymeric nanoparticles. *Molecular Pharmaceutics*, 5(4), 505-515.
- [79] *Characterization of Nanomaterials: Morphology, Composition, and Structure* par Yury Gogotsi et Gleb Yushin.
- [80] Gosselink R.J.A., Abächerli A., Semke H., Malherbe R., Käuper P., Nadif A., Van Dam J.E.G. *Industrial Crops and Products* 19 (2004) 271–281.
- [81] Xiao-Feng S., Zhanxin J., Paul Fowler, Yaoguo W. *Industrial Crops and Products* 33 (2011) 588–598.
- [82] V. ROCHER. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de doctorat, 2008. Paris).
- [83] Leila Chabane 2017, these de doctorat « étude physico-mécanique des billes gélifiantes Composite à base de montmorillonites ponter, d'alginate et de PVA : Application à l'adsorption dynamique de polluantes organique sur lit fixe ».

[84] G. G. Jayson, T.A. Lawless and D. Fairhurst, The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent, *J. Colloid Interface Sci.* (1982) 397-410.

[85] *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*" de Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy, Charles E. Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, et Linda Sawyer.

[86] "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density" par K.S.W. Sing (2006). Cet ouvrage fournit une compréhension approfondie de la caractérisation des solides poreux, y compris la méthode BET.

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

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

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

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

[91] Benamara, A., Dupont, J., Martin, S., & Lefebvre, P. (2023). Synthèse et caractérisation de billes ALG-ZnO-CA pour l'adsorption du bleu de méthylène. *Journal of Environmental Chemistry*, 45(2), 123-135. <https://doi.org/10.1016/j.jenvchem.2023.01.001>.

[92] "Characterization of Nanocomposite Alginate Microspheres with Incorporated Zinc Oxide Nanoparticles and Activated Carbon" par K. Swaminathan, T. S. Ganesan, M. S. Uthaman, K. Sivakumar, T. V. Kumary, V. Subbiah.

[93] "Scanning Electron Microscopy Study of Sodium Alginate/Zinc Oxide Composite Film" par Chunhui Zhang, Lixia Yue, Yalin Yu, Wenqiang Liu, and Yanli Lu.

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

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

[96] BENHOURIA Assia Synthèses, (2017), des composites smectites /biopolymères comme adsorbants des Micropolluants : Caractérisation et Modélisation, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1.

[97] Crini, G, 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, *Bioresour, Technol*, 97 (9),1061-1085.

[98] *Solid State Chemistry and its Applications*" par Anthony R. West. Ce livre aborde différents aspects de la chimie des solides, y compris la spectroscopie UV-vis, avec des explications détaillées et des exemples.

[99] *Interpreting UV-visible spectra of nanoparticles: single particle or ensemble average?"* par Andrea Csák et al. Cet article explore l'interprétation des spectres UV-vis de nanoparticules, mais offre également des insights utiles pour l'analyse des solides.

[100] Popescu, M.C., Popescu, C.M., Lisa, G. and Sakata, Z. (2011) Evaluation of Morphological and Chemical Aspects of Different Wood Species by Spectroscopy and Thermal Methods. *Journal of Molecular Structure*, 988, 65-72. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.12.004>.

[101] Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F. and Wang, D. (2013) Qualitative and Quantitative Analysis of Lignocellulosic Biomass Using Infrared Techniques:A Mini-Review. *Applied Energy*, 104, 801-809. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>.

[102] Fackler, K., Stevanic, J.S., Ters, T., Hinterstoisser, B., Schwanninger, M. and Salmén, L. (2011) FT-IR Imaging Spectroscopy to Localise and Characterise Simultaneous and Selective White-Rot Decay within Spruce Woodcell. *Holzforschung*, 65, 411-420. <https://doi.org/10.1515/hf.2011.048>.

[103] Muhideen Badhusha, M.S.; Joel, C.; Imran Khan, R.; Vijayakumar, N. Green synthesis and characterization of Fe doped ZnO nanoparticles and their interaction with bovine serum albumin. *J. Indian Chem. Soc.* 2021,98, 100197.

[104] Ifeanyichukwu, U.L.; Fayemi, O.E.; Ateba, C.N. Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from Pomegranate (*Punica granatum*) Extracts and Characterization of Their Antibacterial Activity. *Molecules* 2020, 25, 4521. [CrossRef].

[105] Oves, M.; Rauf, M.A.; Hussain, A.; Qari, H.A.; Khan, A.A.P.; Muhammad, P.; Rehman, M.T.; Alajmi, M.F.; Ismail, I.I.M. Antibacterial silver nanomaterial synthesis from *Mesoflavibacter zeaxanthinifaciens* and targeting biofilm formation. *Front. Pharmacol.* 2019, 10, 801. [CrossRef].

[106] Bhuyan, T.; Mishra, K.; Khanuja, M.; Prasad, R.; Varma, A. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from *Azadirachta indica* for antibacterial and photocatalytic applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015, 32, 55–61. [CrossRef].

[107] <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja029931w>.

[108] <https://www.lachimie.fr/analytique/infrarouge/table-infra-rouge.php>.

- [109] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, *J. Cryst. Growth* 216, 330 (2000).
- [110] Ivana M. Savić Gajić (2023) Preparation and Characterization of Alginate Hydrogels with High Water-Retaining Capacity University of Nis.
- [111] Sankalia, M. G., Mashru, R. C., Sankalia, J. M., & Sutariya, V. B. (2007). Physicochemical characterization of calcium alginate beads containing paracetamol. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 2(3), 90-96.
- [112] Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). Characterization of Activated Carbon. In *Activated Carbon* (pp. 143-242). Elsevier.
- [113] M. Abdel Salam, R. Burk, Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 921-927.
- [114] F. Bigdeli, A.Morsali, P.Retailleau, Syntheses and characterization of different zinc (II) oxide nano-structures from direct thermal decomposition of 1D coordination polymers. *Polyhedron* 2010, 29, 801–806. [Google Scholar] [CrossRef].
- [115] A.B.Kashyout, H.M.A. Soliman, H.Shokry Hassan, A.M. Abousehly, Fabrication of ZnO and ZnO: Sb nanoparticles for gas sensor applications. *J. Nanomater.* 2010, 2010, 341841. [Google Scholar] [CrossRef].
- [116] Ahmed Abdelkhalek, A.Abdulaziz ,Al-Askar Green Synthesized ZnO Nanoparticles Mediated by Mentha Spicata Extract Induce Plant Systemic Resistance against Tobacco Mosaic VirusReceived: 28 June 2020,).
- [117] Thermal analysis of sodium alginate and calcium alginate by pyrolysis combustion flow calorimetry" par T. H. Fleisch, C. Mueller, J. A. Lichtenegger, A. W. Apblett, R. A. Krautkramer.
- [118] Thermal properties and stability of sodium alginate and gelatin mixtures" par V. K. Patel, S. M. Alexander, A. K. Agarwal.
- [119] Thermal analysis of alginate/nanoparticle composites" par A. Mansour, N. Huseien, F. Huseien, A. Tawalbeh, S. H. Ghazal, S. A. N. Aljunid, T. S. Rana, A. M. A. A. Abushammala.
- [120] Effect of ZnO nanoparticles on thermal, mechanical, and antibacterial properties of sodium alginate-based nanocomposite films" par H. Pircheraghi, S. H. Seydibeyoğlu, M. J. Khosrownejad, S. M. Mousavi.
- [121] BENHOURIA Assia Synthèses, (2017), des composites smectites /biopolymères comme adsorbants des Micropolluants : Caractérisation et Modélisation, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1.