REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés.
Spécialité : Génie des procédés des matériaux.

Elaboration des billes magnétiques gélifiées poreuses à base de charbon actif en poudre, d'alginate et de carbonate de calcium pour l'élimination du « Bleu de Méthylène »

Présenté par

♦ **M^{elle}** Ferhat Imene.

♦**M^{elle}** Boussalem Yasmina.

Proposé et Dirigé par

Dr. FERHAT Samira

Mr. KHELIL CHERFI Hacene

Promotion Septembre 2020

Résumé

L'objectif principal de cette étude consiste à préparer par extrusion une nouvelle génération d'adsorbants sous forme de billes gélifiées composites renforcées et poreuses. Nous avons préparé plusieurs classes de billes gélifiées. L'alginate de sodium (AS), charbon actif en poudre (CA), le ferrofluide, le polyvinyle alcool (PVA) et le carbonate de calcium ($CaCO_3$) ont été utilisées pour préparer plusieurs classes de billes avec des différentes formulations. Les différentes billes préparer ont été caractérisées par plusieurs méthodes physico-chimiques (teneur en eau, densité, diamètre des billes, pH_{pzc}…) et spectroscopique (IRTF).

L'application de ces nouvelles billes magnétiques a été orientée dans le traitement de l'eau synthétique contaminée par le Bleu de méthylène (BM) considéré dans cette étude comme étant un représentent modèle des colorants. Des tests d'adsorption du bleu de méthylène en tant que colorant modèle sur les différentes billes gélifiées préparées.

Une étude cinétique développée d'adsorption a été réalisée pour évaluer l'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de ce colorant. L'adsorption en batch a montré leur grande efficacité dans l'élimination du bleu de méthylène. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption de (BM) sur ces nouvelles billes poreuses sont bien décrites, respectivement, par le modèle du second ordre.

Mots clés : Billes poreuses, Charbon actif, Encapsulation, Bleu de méthylène, Adsorption

ملخص

يكمن الهدف من هذه الدراسة في اعداد جيل من المواد الممتازات في شكل كريات هلامية مركبة مدعمة ومسامية عن طريق البثق. قمنا بإعداد عدة فئات من الكرات الهلامية. ان كل من ألجينات الصوديوم، الكربون المنشط، والفلورفلويد ، وكحول البوليفينيل وكربونات الكالسيوم قد استعملت لإعداد عدة فئات من الكرات المركبة. حبات مختلفة أعدت تميزت بالعديد من الطرق الفيزيوكيميائية (محتوى الماء ، الكثافة ، قطر الكرات ، تأثير درجة الحموضة) و الطيفية (FTIR) . وقد وجهت تطبيق هذه الحبات المغناطسية الجديدة في معالجة المياه الملوثة الاصطناعية مع الأزرق الميثيلين والذي يعتبر في هذه الدراسة نموذجا يمثل الملونات. اختبارات امتزاز لصبغة الميثيلين الأزرق باعتباره صبغة نموذجية في وسط مائي على مختلف الكرات الهلامية المعدة. تم إجراء دراسة امتزاز الحركية المتقدمة لتقييم تأثير وقت الاتصال على كفاءة إزالة هذه الصبغة. أظهر امتصاص الدفعة كفاءتها العالية في إزالة الميثيلين الأزرق، و قد تم وصف حركيات متساوي الحرارة و الحركية لامتزاز الميثيلين الأزرق على هذه الكرات المسامية بالجيدة، على التوالي من خلال نموذج الدرجة الثانية.

الكلمات المفتاحية: كرات مسامية، الفحم المنشط، الكبسلة، الميثيلين الأزرق، الامتزاز.

Abstract

The main objective of this study is to prepare by extrusion a new generation of adsorbents in the form of reinforced and porous composite gelled beads. We have prepared several classes of gel beads. Sodium alginate (AS), powdered activated carbon (CA), ferrofluid, polyvinyl alcohol (PVA) and calcium carbonate ($CaCO_3$) were used to prepare several classes of beads with different formulations. The different beads to prepare were characterized by several physicochemical (water content, density, diameter of the beads, pH pzc…) and spectroscopic (IRTF). The application of these new magnetic beads was directed in the treatment of synthetic water contaminated with Methylene Blue (BM) considered in this study to be a model representative of dyes. Methylene blue adsorption tests as a model dye on the different gelled beads prepared. A developed adsorption kinetics study was performed to assess the effect of contact time on the removal efficiency of this dye. Batch adsorption has been shown to be highly effective in removing methylene blue. The absorption kinetics and isotherms of (BM) on these new porous beads are well described, respectively, by the second order model.

Keywords: Porous beads, Activated carbon, Encapsulation, Methylene blue, Adsorption.

DEDICACES

À mes très chers parents

À mes chères sœurs

À mon adorable petit neveu Anis

À toute ma famille

À mes chères amies

À mon cher binôme Yasmina

Imène.

DEDICACES

À mes chers parents,

qui ont sacrifie leur vie pour ma réussite

et m'ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux.

À mes chers frères

Bachir, Hani, Feras, Oussama, Djalal Ayman et le petit Rayane.

À mes chères sœurs

nassrine, Ahlem

À mon fiancé Youcef

et sa famille.

À mes cousines

sara et maroua et toute ma famille.

À toutes mes amies

samia, madina, maroua, yasmine et nesrine

À mon chér binôme

Imene.

Yasmina.

REMERCIEMENTS

Au terme de cette étude, nous remercions DIEU, le tout puissant, pour nous avoir donné le courage, la volonté et la patience sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire 206 Eau-Environnement et Développement Durable du Département de Génie des procédés de la faculté de technologie de l'Université Saad Dahlab-Blida1 sous la direction de Monsieur M.W NACEUR.

Nous tenons a exprimé notre reconnaissance envers Mr M.W Naceur professeur à l'université Saad Dahlab de Blida 1 pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, de sa direction. Sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, ses conseils et son soutien moral.

Nos sincères remerciements à notre chef de département de l'université Yahia Farés de Médéa Mme Samira Ferhat pour son encadrement et qui a été toujours à l'écoute, son aide, ses encouragements et ses orientations durant toute l'année.

Nous exprimons nos vifs remerciements à Mme Ahlem Hattali doctorante à l'université Saad Dahlab Blida 1, qui a bien voulu accepter de nous assistés dans ce travail et pour toutes les discussions et les informations intéressantes qu'elle nous a communiqué.

Nos remerciements s'adressent également à Mr Rachid Dahmouche responsable du laboratoire 206 à l'université Saad Dahlab Blida 1 qui nous a toujours faciliter et donner tous les moyens pour le bon déroulement de notre travail au sein du laboratoire.

Nos profonds remerciements vont vers nos parents pour leur contribution, leur patience et leur soutient dans nos choix , leur attention ,leur encouragements et leur amour inconditionnel qui nous accompagnent depuis toujours.

Enfin, nous exprimons nos vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

Table des matières

Liste des figures …….....I

Liste des tableaux …….....II

Nomenclature ……....III

Introduction ……1

Chapitre I : Synthèse bibliographique.

1.1.les colorants..... 3
1.1.1. Généralités sur les colorants ……3
1.1.2. Classification des colorants..... 3
1.1.3. Applications des colorants 4
1.1.4.Toxicité des colorants 4
1.1.5. Traitement des effluents colorés 4
1.1.6. Colorant cationique choisis pour cette étude : 7
1.1.6.1. Bleu de méthylène 7
1.2.L'encapsulation..... 8
1.2.1. Définition 8
1.2.2. Les procédés d'encapsulation 9
1.2.2.1. Procédés mécaniques..... 9
1.2.2.2. Procédés physico-chimiques 9
1.2.2.3.Procédés chimiques 9
1.2.2. Objectifs de l'encapsulation … 10
1.2.3. Application d'encapsulation 10
1.2.3.1. L'encapsulation dans l'industrie agroalimentaire..... 10
1.2.3.2. L'encapsulation pour la cosmétique 10
1.2.3.3. L'encapsulation dans l'industrie textile 11
1.2.3.4. L'encapsulation dans l'agriculture 11
1.3. L'Adsorption..... 11
1.3.1. Adsorption Physique..... 11
1.3.2. Adsorption chimique 12
1.3.3. Mécanismes d'adsorption 12
1.3.4. Adsorption en mode discontinu(batch)..... 13
1.3.4.1 Isotherme de Langmuir..... 13
1.3.4.2 Isotherme de Freundlich 14

1.3.5 Adsorption en mode continu (lit fixe) 15
1.4. Charbon actif 16
1.4.1. Généralités 16
1.4.2. Comparaison des capacités d'adsorption de quelques charbons actifs 18
1.4.2. Principales applications 20
1.5. Les alginates 20
1.5.1. Généralités 20
1.5.2. Structure générale 21
1.5.3.Solubilité des alginates 22
1.5.4.Gélification 22
1.5.4.1.Généralités 22
1.5.5. Méthodes d'encapsulation et de préparation des billes 23
1.5.5.1. La gélification par diffusion 23
1.5.5.2. La gélification dans la masse 23
1.5.6. Exemples de matériaux encapsulés 23
1.5.7. Adsorption sur des billes d'alginates purs ou composites 25
1.5.7.1.L'adsorption sur des alginates purs 25
1.5.7.2.Adsorption sur billes composites d'alginate et d'argiles 25
1.5.7.3.Adsorption sur billes composites d'alginate et de charbon actif 26
1.5.8.Paramètre influençant l'adsorption 26
1.6.Ferro-fluide 27
1.6.1. Définition 27

Chapitre II :Méthodes et matériels .

2.1. Produits chimiques utilisés 28
2.1.1. Charbon actif 28
2.1.2. Alginate de sodium 29
2.1.3.Polyvinyl alcool (PVA) et carbonate de calcium ($CaCO_3$) 29
2.2.Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés 30
2.3. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées 31
2.3.1. Billes gélifiées à base d'alginate et charbon actif 31
2.3.2. Billes gélifiées composites 32
2.4. Caractérisation des billes gélifiées 35
2.4.1. Mesure de la taille des billes 35
2.4.2. Mesure de la densité des billes (masse volumique) 36
2.4.3. Mesure de la teneur en eau 37

2.4.4. Détermination de pHpzc 37
2.4.5. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF)..... 38
2.5. Application à l'étude de la cinétique d'élimination du bleu de méthylène en réacteur discontinu 39
2.5.1.Choix du polluant organique 39
2.5.2. Préparation du courbe d'étalonnage 39
2 .5.3. Cinétique adsorption de BM sur les billes gélifiées 40
2.5.4. Isothermes d'adsorption 41
2.5.5. Calcule des quantités adsorbées ……....42

Chapitre III : Résultats et discussions.

3.1. Caractérisation physique des billes d'alginate AC……43
3.1.1. Spectres FTIR……43
3.2. Adsorption en Batch du BM……44
3.2.1. Effet de la dose d'adsorbant……...44
3.2.2.PH initial de la solution du colorant……...45
3.2.3. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du BM……..46
3.3. Etude cinétique de l'adsorption MB……47
3.4. Etude isotherme de l'adsorption du MB……...49
CONCLUSION……..50
REFERENCES……..52

Liste des figures

Figure 1.1 : Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage représentant des coupes de à gauche microsphère à droite microcapsule micro 8

Figure 1.2 : Schéma en mécanisme d'adsorption 12

Figure 1.3 : Modèles de colonne d'adsorption à lit fixe 16

Figure 1.4 : steucture chimique du charbon actif et représentation schématique de sa strcture poreuse... 16

Figure 1.5 : presentation d'une structure d'aginate 21

Figure 2.1 : Schéma montrant différentes étapes de préparation des billes gélifiées…….....34

Figure 2.2 : photographies de billes composites à différents rapports 35

Figure 2.3 : Mesure des diamètres des billes à l'aide d'un pied à coulisse digital……36

Figure 2.4 :structure chimique du bleu de méthyléne 39

Figure 2.5 : courbe d'étalonnage du bleu de méthyléne……..40

Figure 3.1 : Spectres FTIR de billes d'alginate AC……44

Figure 3.2 : l'effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination du de la solution aqueuse……...45

Figure 3.3 : montre l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du BM sur des billes d'alginate/CA……...45

Figure3.4 : l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption pour différents BM……46

Figure3.5: (a) Pseudo-premier ordre et (b) Modèles cinétiques de pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM sur les billes d'alginate /CA…….48

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Classification des colorants 3
Tableau 1-2 : Comparaison des technologies de dépollution des colorants en fonction des avantages et inconvénients 6
Tableau 1-3 : Les principales caractéristiques physique-chimiques du bleu de méthylène 7
Tableau 1-4 : Méthodes d'encapsulation 9
Tableau 1-5 : Différents isothermes d'adsorption……..15
Tableau 1-6 : Comparaison des capacités d'adsorption de quelques charbons actifs…….19
Tableau 1-7 : Application du gel d'alginate pour élimination des anions……..24
Tableau 2-1 : Caractéristique du charbon actif de marck……...29
Tableau 2-2: Caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé…….29
Tableau 2.3: Caractéristiques des additifs chimique et leur provenance ……...30
Tableau 2-4 : Matériels utilisés ……...31
Tableau 2-5 : Composition et variation des constituants formant les billes gélifiées……33
Tableau 2-6 : Caractéristique physico-chimique du bleu de méthyléne utilisé 39
Tableau 2-7 :condition opératoires utiisées pour l'étude de la cinitique d'adsorption 41
Tableau 3-1 : Paramètres dérivés de modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-premier ordre..48
Tableau 3-2: Valeurs des paramètres obtenues à partir de divers tracés d'isothermes pour l'adsorption de MB sur des billes d'AC alginate…….49

Nomenclatures

Liste des Symboles et Abréviations :	**Désignation :**
AS	Alginate de Sodium.
BM	Bleu de Méthylène.
BET	Analyse textural de calcule de la surface spécifique par la méthode de Brunauer-Emmet et Teller.
CA	Charbon actif.
$CaCl_2$	Chlorure de Calcium hexa hydraté.
CaCO3	Carbonate de calcium.
DBO	Demande Biologique en Oxygène.
DCO	Demande Chimique en Oxygène.
BRP	Billes poreuses, rigides et chimiquement stables.
FFc	Ferro-fluide citrate.
G	Monomères guluroniques.
M	Monomères mannuroniques.
M-M-M	Blocs homopolymères de résidus d'acide mannuronique.
G-G-G	Blocs homopolymères de résidus d'acide guluronique.
M-G-M-G	Blocs de résidus d'acides mannuronique et guluronique.
HCl	Acide Chlorhydrique.
HPLC	Chromatographie liquide haute performance.
pHpzc	Potentiel d'Hydrogène au point de charge zero.

PVA	Polyvinylalcool.
HDL	Hydroxyde double lamellaire.
pH	Potentiel d’Hydrogène.
PKa	L'indication de la constante d'acidité
UV	Spectre ultra-violet-visible.
KBR	Bromure de potassium.
HDL	Hydroxyde double lamillaire.
M_w	Mase molaire (g/mol).
mmHg	Millimètre de mercure.
U.S.A	United States of America.
λ	Longueur d’onde en (nm).
t	Temps en (min).
q_0	Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg.g -1).
q_m	Quantité maximale adsorbée à saturation de la monocouche.
C_0	Concentration initial.
C_e	Concentration à l'équilibre en (mg.L -1).
M	Masse en (g).
V	Volume en mL.
T	Température en (°C ou °K).
K	Constante de vitesse en (min-1).
K_F	Constante de Freundlich.
K_L	Constante du Langmuir [L.mg-1].
η	Rendement en %.

INTRODUCTION

Le traitement des effluents industriels est un sujet difficile dans la science de l'environnement, car le contrôle de la pollution prend une importance croissante ces dernières années. Un de méthode la plus utilisée et la plus efficace pour éliminer les matières organiques polluants est leur adsorption sur charbon actif (CA) **[1,2]**, disposés en différents des réseaux tels que des filtres **[3]**, de la poudre dispersée **[4]** ou lits fluidisés.

CA est caractérisé par une grande porosité et une très grande surface ce qui lui permet d'adsorber efficacement de nombreux types de polluants. Malgré sa capacité d'adsorption élevée, l'utilisation de CA sur une grande échelle est limitée par des difficultés d'ingénierie de processus telles que comme la dispersion de la poudre CA et le coût de sa régénération. Même si le courant alternatif peut être utilisé sous forme granulaire, un manque de sélectivité en adsorption est observé avec CA.

Une solution proposée par plusieurs auteurs consiste à encapsuler la poudre CA dans des billes de biopolymère telles que l'alginate **[5,6]** ou chitosane **[7]**. L'utilisation de l'alginate en tant que matériau de support pour CA a éclairé la possibilité d'avoir une adsorption sélective de matières organiques molécules, en fonction de leur charge électrique, en raison de l'interaction avec les groupes carboxylates négatifs sur l'alginate.

L'alginate est l'un des biopolymères les plus étudiés pour l'élimination des polluants de la solution aqueuse telle qu'elle est peu coûteuse, non toxique et efficace. C'est un polysaccharide naturel extrait d'algues brunes. Ce polymère linéaire est composé de b-D-mannuronate (M) et de a-L-guluronate (G) unités liées par des liaisons glycosidiques b-1,4 et a-1,4. Unités M et G sont organisés en blocs MM, GG et MG, la proportion de ces blocs variant avec la source du polymère.

C'est pourquoi il est utilisé dans les procédés d'encapsulation et la réalisation de nouveaux matériaux gélifies destinés à la dépollution et traitement des eaux. Aussi efficaces soient ils en termes de capacité d'adsorption, il reste un problème lié à la récupération de ces adsorbants chargés en polluant. L'encapsulation est un procèdes économique et écologique qui permet d'immobiliser les particules d'un matériau dans une matrice d'hydrogel, tout en conservant leurs propriétés d'adsorptions.

Dans ce travail, nous proposons donc de préparer plusieurs classes de billes gélifiées magnétiques adsorbants que nous appelons « *Billes Magnétiques ou BM* » utilisant un ferrofluide qui est une solution colloïdale de nanoparticules magnétiques dispersées dans un liquide porteur.

En effet, la combinaison au sein d'un même matériau de propriétés magnétiques et de propriétés adsorbants et un défi intéressant qui pourrait permettre de surmonter les problèmes lies surtout à la récupération particules adsorbants chargées en polluant.

Ces billes magnétiques présentent l'avantage de se séparer facilement par une simple attraction en présence d'un aimant magnétique dans le système étudié (phase liquide contenant le polluant et la phase solide constituée par les billes gélifiées magnétiques).

Ce mémoire est donc structuré en trois grands chapitres :

Le premier chapitre est relatif à une synthèse bibliographique sur les colorants, description sur le colorant Bleu de méthylène (BM) utilisé dans cette étude, l'encapsulation, le phénomène d'adsorption, l'alginate, charbon actif, le ferrofluide.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale qui s'articule sur les points suivants :

- Protocoles des caractérisations (physico-chimiques, spectroscopique,) des billes gélifiées préparées.
- Procédure expérimentale utilisée dans les tests d'adsorption (cinétiques et isothermes) du bleu de méthylène sur les différentes classes de billes gélifiées poreuses élaborées.

Le troisième chapitre présentera les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions relatives à :

- La caractérisation des billes préparées.
- Les cinétiques et isothermes d'adsorption en système discontinu vis-à-vis d'un adsorbat modèle du bleu de méthylène.

En fin, Une conclusion générale achève cette étude.

Une eau polluée est donc une eau qui a été affectée par des substances physiques, chimiques ou biologiques provenant de secteurs divers, notamment l'industriel. Parmi les industries grandes consommatrices d'eau, celle du textile et celle de la tannerie viennent en tête de liste. Ces activités génèrent des effluents très chargés en **colorants**, dont leur présence modifie les caractéristiques naturelles des eaux et perturbe les équilibres des écosystèmes **[8]**.

1.1. Les colorants

1.1.1. Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux.

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile **[9].**

Les colorants possèdent des groupements qui leur confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes **[10,11].**

1.1.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (Classes chimiques) ou selon leur méthode d'application aux différents substrats tels que : textiles, papier, cuir, matières plastiques… etc. (classes tinctoriales) **[12].** Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent (tableau 1.1). La classification chimique repose sur la nature du groupe chromophore **[13]** alors que celle tinctoriale se définit par les auxochromes **[14].**

Tableau 1.1 : Classification des colorants **[13,14].**

Classification chimique	Classification tinctoriale
• **Les colorants azoïques** • **Les colorants anthraquinoniques** • **Les colorants indigoïdes** • **Les colorants xanthènes** • **Les phtalocyanines** • **Les colorants nitrés et nitrosés** • **Les colorants triphénylméthanes**	• Les colorants acides ou anioniques • Les colorants basiques ou cationiques • Les colorants développés ou azoïquesinsolubles • Les colorants au soufre • Les colorants de cuve • Les colorants réactifs

1.1.3. Applications des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement **[10, 15]** :

- L'industrie du cuir et du textile : teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ; teinture du bain de filage des fibres chimiques ; teinture du cuir et des fourrures ;
- L'industrie de matières plastiques (pigments) : teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments) : préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ; colorants pour toutes les techniques de la peinture ; céramiques.
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

1.1.4. Toxicité des colorants

Les eaux résiduelles de plusieurs industries telles que de textiles, de papier, d'impression, de plastique, d'alimentaire et de cosmétique causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique. Les colorants, spécifiquement les colorants basiques, ont une haute intensité de couleurs et sont plus visibles même aux concentrations négligeables. Les colorants sont rejetés à des proportions importantes entre 10 et 15%. Ils peuvent affecter l'activité photosynthétique dans la vie aquatique en raison de la diminution de la pénétration de la lumière et peuvent aussi être toxiques pour certaines espèces aquatiques à cause de la présence des métaux et des hydrocarbures, etc. en outre, les colorants sont également cancérigènes chez diverses espèces, ils peuvent causer de graves problèmes pour les êtres humains au niveau des reins, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central **[16,17].**

1.1.5. Traitement des effluents colorés

Lors de l'utilisation des colorants, dans le secteur industriel, des quantités plus ou moins importantes sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée **[18].**

Le traitement des colorants, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage…) et/ou de traitements physiques ou physicochimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types **[19]** :

a) Physique

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration, - Incinération.

b) Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H2O2),
- Réduction (Na2S2O4),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

c) Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

Le Tableau 1.2 ; présenté ci-dessous, montre les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants.

Tableau 1.2 - Comparaison des technologies de dépollution des colorants en fonction des avantages et inconvénients **[19]**.

Technologies	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl3, Poly électrolyte	− Equipement simple − Décoloration relativement rapide − Réduction significative de la DCO	− Formation de boues − Adjonction de produits chimiques nécessaires − Fonctionnement onéreux − Coagulants non réutilisables − Réduction spécifique de la couleur − Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur Membrane	Osmose inverse, Nano-filtration, Micro-filtration, Ultra-filtration	− Utilisation simple et rapide − Pas d'addition de produits chimiques − Faible consommation énergétique − Réduction de la couleur − Grands volumes traités	− Investissement important − Sélectif − Encrassement rapide des membranes − Pré et post traitement Nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice	− Réduction efficace de la couleur − Technologie simple − Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	− Investissement et coût de fonctionnement élevés − Lent et limité en volume − Régénération des adsorbants onéreuse − Sélectif − Formation de boue
Oxydation Chimique	Ozone, Réaction de fenton, Chloration	− Traitement de gros volumes − Diminution nette de la chloration − Décoloration rapide et efficace − Opération simple − oxydant puissant	− Investissement et coût de Fonctionnements très élevés − Efficacité limitée pour certains colorants − Produits d'oxydation inconnus − Coût élevé − Produits d'oxydation inconnus − Formation de sous-produits de chloration cancérigènes
Réduction Chimique	Chlorure d'étain, Hydro sulfite	− Décoloration efficace des azoïques	− Formation d'amines aromatiques − Dégradation incomplète
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	− Approprié pour les colorants insolubles − Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction − Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	− Spécifique à certains colorants − Décoloration variable − Grandes quantités de boues générées − Besoins énergétiques importants − Produits de dégradation inconnus − Beaucoup de produits toxiques non dégradés − Nécessite de grands réservoirs d'aération

1.1.6. Colorant cationique choisis pour cette étude

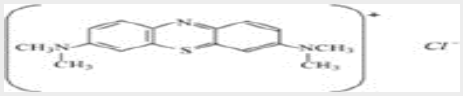
Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à un colorant cationique basique qui est le bleu de méthylène (BM) .

1.1.6.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans différents domaines tel que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants pour la teinture du coton, du bois et du papier… **[20]**. Il est utilisé comme modèle contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable **[21].** L'usage de ce composé comprend :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Il accélère la réduction des méthémoglobines.
- Un antiseptique, un antirhumatismal **[22].**
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses **[23].**
- Les données toxicologiques révèlent que l'utilisation du bleu de méthylène n'as aucun danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament **[24]**, tant que la dose ne dépasse pas 7 mg/kg.
- Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a quand même un effet nocif sur les organismes vivants par sa présence dans les eaux à long terme. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même une coloration de la peau si la dose est trop élevée **[25].**

Tableau 1.3 Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Dénomination	Bleu de méthylène (Bagane et Guiza, 2000)
Appellation chimique	Chlorure de tétraméthylthionine Bleu
Famille	Basic 9
Formule brute	Colorant basique
Structure	C16H18N 3ClS
	
Masse molaire (g/mol)	319.85
Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)	40
Point de fusion (°C)	180
Pureté (%)	≥ 85
pH	6.5
λ max (nm)	664

1.2. L'encapsulation

Historiquement, la première application de l'encapsulation a été le papier autocopiant. La commercialisation de ce produit a débuté en 1968 aux Etats-Unis avec 110 000 tonnes de microcapsules utilisées pour cette application. Ces papiers chimiques sont encore employés pour toutes sortes de formulaires commerciaux à pages multiples.

Depuis le milieu des années 80, la communication olfactive s'est développée ; où sont apparus des encarts parfumés dans les magazines pour faire connaître un parfum, un savon, un adoucissant pour le linge, ou un produit détergent. La plupart de ces publicités sont réalisées avec des encres contenant des microcapsules enfermant le parfum et permettant sa libération sous contrainte **[26].**

1.2.1. Définition

L'encapsulation est une science multidisciplinaire qui est en constante évolution. De nos jours, les capsules doivent être de plus en plus performantes et originales, que cela soit pour leur conception mais aussi pour leur mode de libération, l'encapsulation peut être définie par le piégeage ou l'inclusion d'un composé ou d'un système au sein d'un matériau en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structuration et sa fonctionnalisation **[27,29].**

Les microparticules sont des dispersions particulaires ou des particules solides distinguées sur la base de leur structure interne en deux micromorphologies générales : microcapsules et microsphères

- *les microsphères* **:** Sont des réseaux matriciels de matériau enrobant dans lequel se trouve dispersé ou dissout le principe actif.

- *les microcapsules* **:** Sont des systèmes dits « réservoirs » constitués d'un cœur de principe actif entouré d'une membrane de matériau enrobant.

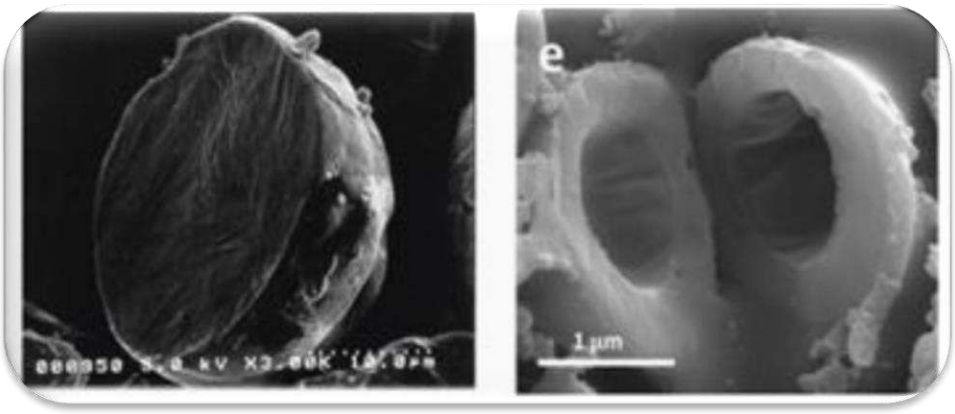


Figure 1.1 : Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage représentant des coupes de : à gauche microsphère, à droite ; microcapsule **[27].**

1.2.2. Les procédés d'encapsulation

Des nombreuses techniques d'encapsulation sont développées, elles peuvent être classées suivant plusieurs critères **[30] :**

- La taille des particules obtenues, L'emploi ou non de solvant.
- La nature du polymère enrobant.
- La nature du milieu dispersant.

1.2.2.1. Procédés mécaniques

Le matériau carapacé par ce procédé est déposé 'mécaniquement' sur le matériau cœur. Ces procédés regroupent l'utilisation de techniques de pulvérisation, de formation de gouttes et d'extrusion.

1.2.2.2. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques se basent sur la variation de solubilité et des conditions de précipitation du matériau enrobant. Ce phénomène intervient lors de la variation des conditions expérimentales.

1.2.2.3. Procédés chimiques

Ces procédés se basent sur la formation *in situ* du matériau enrobant, par des réactions de polymérisation radicalaire ou de polycondensation.

Tableau I.4 : Méthodes d'encapsulation **[31].**

Méthodes d'encapsulation		**Gamme de taille de microparticules**
Méthodes chimiques	Polycondensation interfaciale	2000µm – 2
	Polymérisation interfaciale	2000µm – 2
Méthodes mécaniques	Nébulisation /séchage (spray (drying	200µm – 1
	Gélification ou congélation de gouttes (priling)	800µm – 200
	Enrobage en lit fluidisé (spray coating)	5000µm – 35
	Extrusion/Sphéronisation	200µm<
Méthodes physico chimiques	Séparation de phase ou coacervation (simple ou complexe)	1200µm – 2
	Evaporation-extraction de solvant	200µm – 0,5

1.2.2. Objectifs de l'encapsulation

En général et afin de synthétiser des microcapsules, trois étapes sont nécessaires

- ✓ Incorporation de l'espèce intéressante dans la matrice, ce qui constituera le cœur de
- ✓ la capsule par solubilisation/dispersion si l'espèce à encapsuler est liquide ou absorption/agglomération si elle est solide.
- ✓ Réalisation d'une dispersion liquide/liquide, liquide/air ou solide/air en fonction de la nature des capsules et du procédé d'encapsulation choisi.

Obtention des microcapsules stables par l'un des procédés chimique, physico-chimique ou mécaniques

1.2.3. Application d'encapsulation

Dans l'industrie, encapsuler est une volonté et un défi permanent que ce soit pour protéger une espèce face à un milieu agressif ou en contrôler la libération dans le temps.

1.2.3.1. L'encapsulation dans l'industrie agroalimentaire

L'encapsulation est un moyen idéal pour masquer les goûts de certaines substances comme les vitamines. Elle peut permettre aussi d'éviter les interactions entre les différents composants d'un complexe alimentaire et de protéger les principes actifs comme les arômes vis-à-vis de l'oxydation et les sels et les sucres vis-à-vis l'humidité. L'utilisation de microcapsules est même envisagée afin de créer de nouveaux produits **[30,33].**

1.2.3.2. L'encapsulation pour la cosmétique

L'encapsulation et la micro-encapsulassions sont de véritables révolutions dans le domaine de la cosmétique : un des objectifs est l'utilisation des microcapsules comme réservoirs pour diverses substances cosmétologiquement actives et susceptibles d'être dégradées trop rapidement dans le milieu continu externe du produit : la vitamine E (action anti- radicalaire), la dihydroxyacétone (action bronzante) **[26,34].**

1.2.3.3. L'encapsulation dans l'industrie textile

Au début des années 90, d'autres applications commerciales de l'encapsulation sont apparues dans le domaine textile. Les fabricants dans ce domaine montrent un intérêt très important pour la fabrication des tissus avec une odeur persistante ou bien un composant actif cosmétique se déposant sur la peau. D'autres applications de l'encapsulation telles que les répulsifs pour insectes, les colorants, les vitamines, les antimicrobiens et les matériaux à changement de phase et de couleur **[26,32].**

1.2.3.4. L'encapsulation dans l'agriculture

Plusieurs vecteurs colloïdaux peuvent véhiculer des insecticides et des pesticides sous forme ultra-dispersées, ce qui permet d'améliorer la pénétration du principe actif et de la protéger vis à vis des dégradations. Ce qui permet de diminuer les quantités de produit utilisées et protéger l'environnement **[26,35].** L'encapsulation des microstructures présentent aussi un intérêt réel dans la détoxification d'un milieu : en effet, des substances actives peuvent migrer du milieu continu vers la structure interne de la capsule. Ainsi, un tel matériau apparaît utile pour purifier une eau contenant un résidu toxique, ou encore d'un point de vue médical dans le traitement des overdoses.

1.3. L'Adsorption

L'adsorption est une opération de transfert de masse par laquelle des constituants de la phase liquide sont transférés à la phase solide, ce qui entraîne l'accumulation d'une couche superficielle de molécules de soluté sur l'adsorbant. L'adsorbat est la substance qui est retirée de la phase liquide à l'interface, tandis que l'adsorbant représente la phase solide sur laquelle s'accumule l'adsorbat **[36].** Elle repose sur la capacité des matériaux poreux à grandes surfaces à retenir sélectivement les composés à la surface du solide (adsorbant). Il existe deux types d'adsorption : adsorption physique et chimique. L'adsorption résulte d'un déséquilibre des forces ou d'énergie de surface **[37].** Ces forces ne sont que des extensions des forces agissant dans le corps du matériau et sont par conséquent, responsables du phénomène d'adsorption.

1.3.1. Adsorption Physique

L'adsorption physique résulte de la condensation moléculaire dans les capillaires du solide réalisée généralement par les forces de Van der Waals, les interactions dipolaires et la liaison de l'hydrogène. Il n'y a pas d'échange d'électrons entre adsorbant et adsorbat. Comme il n'y a pas d'énergie d'activation nécessaire pour l'adsorption physique, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est très court. L'adsorption physique est un processus non spécifique et réversible.

1.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte du lien chimique entre l'adsorbant et la molécule d'adsorbat. Par conséquent, elle est spécifique est irréversible avec modification des propriétés chimiques et électroniques de l'adsorbant. L'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat par des liaisons covalentes est appelée adsorption chimique faible, et celle faite par des liaisons ioniques est appelée adsorption chimique forte.

1.3.3. Mécanismes d'adsorption

Le processus d'adsorption des molécules dans la phase liquide ou gazeuse sur la surface de l'adsorbant est supposé impliquer les étapes suivantes :

1. Transfert de masse des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe vers la particule solide.
2. Les molécules d'adsorbat sont transportées de la surface des particules vers les sites actifs par diffusion dans les pores remplis de liquide et migrent le long de la surface solide des pores.
3. Adsorber les molécules de soluté sur les sites actifs des surfaces intérieures des pores.
4. Une fois la molécule absorbée, elle peut migrer lors de la diffusion superficielle de la surface des pores.

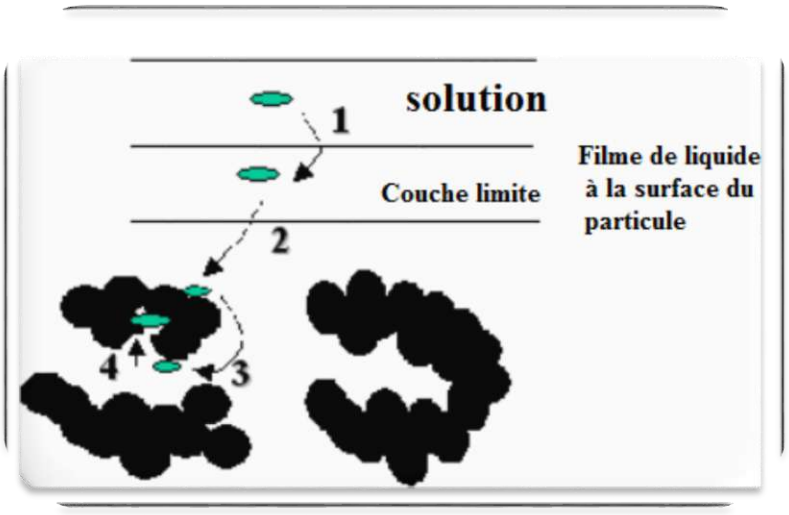


Figure 1.2 : Schéma du mécanisme d'adsorption.

1.3.4. Adsorption en mode discontinu (batch)

Les modèles d'isothermes d'équilibre d'adsorption sont cruciaux pour l'analyse et la conception du processus d'adsorption. Ces isothermes décrivent la relation entre la quantité de sorbate retenue sur l'adsorbant et celle restant dans la solution à l'équilibre à une température et à un pH donné **[38].** Les études en mode batch effectuées au laboratoire sont utiles pour obtenir et fournir des données fondamentales sur la cinétique d'adsorption à l'équilibre pour les adsorbants potentiels. La quantité adsorbée par un adsorbant particulier à l'équilibre dépend de la concentration et de la température et de la nature de l'adsorbat. Lorsque des expériences sont menées à température constante, la fonction résultante est couramment appelée isotherme d'adsorption.

Théoriquement, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est atteinte à l'équilibre lorsque le taux d'adsorption est égal au taux de désorption. Différents adsorbants et combinaisons d'adsorbants nécessitent des intervalles de temps différents pour atteindre l'équilibre. L'équation suivante représente la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour un adsorbât particulier à tout moment *t*.

$$q_e = \frac{C0 - Ce}{m} \qquad (1.1)$$

Où est $q_e$représente la capacité de la phase adsorbant pour l'adsorbat à l'équilibre (mg adsorbat / g adsorbant), C_0sa concentration initiale en adsorbat (mg / L), $C_e$sa concentration à l'équilibre final après adsorption (mg / L), V est le volume de liquide dans le réacteur (L) et m est masse d'adsorbant (g). Les différents modèles pour décrire les isothermes d'équilibre d'adsorption ont été formulés sur la base de considérations cinétiques et thermodynamiques. Plusieurs isothermes d'équilibre d'adsorption sont présentés, tels que les isothermes linéaire, Redlich Peterson, Myers, Nitta et BET, mais les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont celles d'équilibre d'adsorption les plus couramment utilisées pour décrire le phénomène l'adsorption.

1.3.4.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir décrit l'équilibre entre systèmes à phase aqueuse et solide comme un équilibre chimique réversible entre espèces **[39,40].** L'équation d'adsorption de Langmuir repose sur trois hypothèses principales :

- L'énergie d'adsorption est la même sur tous les sites.
- L'adsorption se fait sur des sites localisés sans interaction entre les molécules adsorbées et
- L'adsorption maximale possible est une monocouche complète. La surface de l'adsorbant (phase solide) est constituée de sites individuels fixés sur lesquels des molécules d'adsorbat (polluant organique) peuvent être liées chimiquement.

$$q_e = \frac{qmax\,.k.ce}{1+K.Ce} \qquad (1.2)$$

Pour déterminer les constantes dans ce modèle, plusieurs versions de linéarisation peuvent être utilisées. La version 1 est représentée par l'équation (1.3) en traçant C_e en fonction de C_e / q_e.

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{ce}{qmax} + \frac{1}{k.qmax} \qquad (1.3)$$

La version 2 est représentée en traçant 1 / Ce en fonction de 1 / qe, en fonction de l'équation (1.4) utilisée à faible concentration.

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qmax} + \frac{1}{k.qmax.ce} \qquad (1.4)$$

$$q_e = q_{max} - \frac{1.ce}{k.ce} \qquad (1.5)$$

$$q_e / c_e = k.q_{max} - k.q_e \qquad (1.6)$$

1.3.4.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Langmuir implique l'hypothèse que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites de surface et ne dépend pas du degré de couverture. Puisque, en réalité, l'énergie d'adsorption peut varier car les surfaces réelles sont hétérogènes, le modèle d'adsorption de Freundlich tente de prendre en compte ce fait :

$$q = K_f . C_e^n \qquad (1.7)$$

Où C_e est la concentration d'équilibre en solution, k_f est une constante d'équilibre indicatrice de la force de sorption et n est le degré de non-linéarité (le plus souvent n <1). Une forme linéaire de l'équation de l'isotherme de Freundlich peut être utilisée comme suit :

$$\log(q) = \log K_f + n \log C_e \qquad (1.8)$$

Le tracé de *log(q)*en fonction de *log C*, donne une droite d'ordonnée à l'origine *log* K_f et une pente *n*.Outre ces deux modèles principaux, il existe une vaste gamme de modèles théoriques et de fonctions d'ajustement empiriques disponibles utilisées pour évaluer les isothermes à un seul composant. Quelques exemples sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 1.5 : Différents isothermes d'adsorption

Isotherme	Equation	Description
Langmuir-Freundlich	$q = q_{max} \frac{(K.C)^y}{1+(K.C)^y}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur une surface hétérogène)
–Brunauer Emmett- Teller	$= q \frac{q_{max}.K1.C}{(1+(K1-K2)C).(K2.C-1)}$	Décrire l'adsorption multicouche (l'adsorption de molécules à la surface de particules forme une nouvelle couche de surface sur laquelle d'autres molécules peuvent s'adsorber)

1.3.5 Adsorption en mode continu (lit fixe)

Les mécanismes spécifiques d'adsorption dans les systèmes discontinus et continus reposent sur les caractéristiques de diffusion de la solution sur l'adsorbant. Bien que le macro- transport soit responsable du mouvement à travers la longueur du lit, le micro-transport contrôle en fait la sorption en traversant les pores de l'adsorbant. Bien que les systèmes discontinus produisent des informations intéressantes sous la forme d'isothermes de colonnes d'adsorption, dont la conception est illustrée à la (figure 1.1) simulent de plus près les adsorbeurs commerciaux et industriels et les systèmes réels.

Parmi les différentes conceptions, le lit mobile est difficile à maintenir dans les environnements industriels et pour les grands débits. Les deux choix de lit principaux sont donc un lit fixe et un lit fluidisé. Les avantages d'un système à lit fixe incluent peu d'attention de la part de l'opérateur, peu de fines de concentration, une inspection et un nettoyage faciles pour la régénération de l'adsorbant, et moins de cas de particules d'adsorbant dans l'effluent. Les inconvénients incluent le grand espace physique nécessaire au fonctionnement du lit fixe et de l'investissement en capital plus élevé.

Figure 1.3 : Modèles de colonne d'adsorption à lit fixe



La colonne d'adsorption, ou contacteur, élimine les impuretés dans le courant d'alimentation à condition que le temps de contact entre la solution polluée et l'adsorbant soit suffisant. Les adsorbeurs fournissent des effluents de bonne qualité présentant une faible concentration en composés organiques dissous ou en autres impuretés. La fin du processus d'adsorption est déterminée par le degré de purification élevé atteint et dépend de la saturation de l'adsorbant, du coût et de l'évaluation environnementale de la pureté.

1.4. Charbon actif

1.4.1. Généralités

Le charbon actif est l'adsorbant utilisé de façon préférentielle dans l'industrie pour les traitements de dépollution. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite (figure1.4).

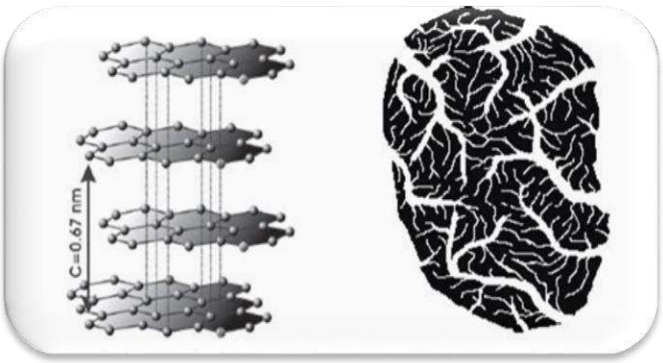


Figure1.4 : structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse. (Vincent Rocher. (2008))

Ces feuillets sont regroupés en une structure granulaire ou monolithique, traversée de pores allant de quelques Angströms (espaces inter-foliaires) à quelques dizaines de nanomètre. Cette structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur. Le charbon actif peut être préparé à partir de sources carbonées fossiles diverses, charbon et résidus de son extraction (coke) par exemple, mais aussi à partir de ressources renouvelables, en particulier la biomasse issue de déchets agricoles **[41]**. Par exemple, des charbons actifs ont été préparés à partir des restes de cultures vivrières **[42],** ou des déchets produits par des scieries **[43,44].** L'utilisation de tels précurseurs a pour but la valorisation de résidus des productions
agricoles, fournissant une source de matière première renouvelable. Par rapport aux charbons fossiles,
les résidus de production agricole doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en graphite. Ceci se fait à l'aide d'une étape de pyrolyse à des températures de l'ordre de 600 à 800°C sous atmosphère inerte. Une fois le charbon obtenu, une étape d'activation est nécessaire.
Pour obtenir une structure poreuse par départ d'une partie du carbone composant le matériau à l'aide de procédés physiques ou chimiques **[41]**. Deux voies d'activation sont couramment employées :

• ***L'activation physique*** : ce procédé utilise un courant de gaz oxydant, air ou CO_2, à haute température, au contact du charbon durant 1 à 2 heures.
• ***L'activation chimique*** : le charbon est mélangé avec des oxydants forts tels que $ZnCl_2$, KOH, H_3PO_4 et K_2CO_3, et chauffé à des températures élevées (entre 400°C et 800°C).

L'activation chimique est davantage utilisée pour la préparation de charbons actifs destinés à une utilisation en adsorption car elle permet la formation d'une structure poreuse plus étendue. La phase d'activation peut éventuellement être suivie d'une troisième phase consistant à modifier la surface du charbon **[45].**

Il s'agit le plus souvent, via des réactions acido-basiques en conditions douces, de créer des sites acides ou basiques à partir des atomes de carbone surfaciques, par exemple sous la forme de fonctions pendantes carboxyle, carbonyle ou hydroxyle. Des techniques plus sophistiquées d'imprégnation **[46]** permettent de fonctionnaliser la surface du charbon actif par des ligands pour adsorber des ions n'interagissant pas avec la surface de carbone non modifiée, par exemple les ions cuivriques, zinciques, cyanide ou chromium.

La propriété la plus importante du charbon actif est sa porosité, quantifiée par la surface spécifique, c'est-à-dire la mesure de la surface extérieure de la particule et des surfaces délimitant les pores internes par unité de masse du charbon, et par le volume poreux, c'est-à-dire le volume contenu dans les pores ouverts à l'extérieur. Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs **[47,48]** montrent une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux suivant le précurseur et les différents traitements effectués.

La forte capacitée d'adsorption du charbon actif est une conséquence du développement important de sa surface spécifique, la fixation des molécules par le charbon actif se faisant par l'intermédiaire des interactions développées avec cette surface.

Ces interactions sont du type Van der Walls et apparaissent entre les électrons P délocalisés de la structure graphène de la surface carbonée et les nuages électroniques des solutés **[49].** Ainsi, les molécules organiques possédant le plus de cycles benzéniques sont susceptibles de former les liaisons les plus fortes avec la surface. D'autres types d'interaction sont possibles, en particulier pour les carbones dont la surface à été traitée pour faire apparaître des fonctions acides et basiques **[50].**

Dans ce cas, des interactions électrostatiques se rajoutent aux interactions de type Van der Walls lorsque les conditions de pH permettent l'ionisation des fonctions présentes en surface.

1.4.2. Comparaison des capacités d'adsorption de quelques charbons actifs

Un moyen de comparer les différents adsorbants entre eux est de déterminer leur capacité maximum d'adsorption, c'est-à-dire la plus grande quantité de polluant que le matériau est capable de fixer par unité de masse. Le tableau 1.6 regroupe les capacités d'adsorption reportées pour différents charbons actifs.

Tableau 1.6 : comparaison des capacités d'adsorption de quelques charbons actifs.

Adsorbant	Polluant adsorbé (masse molaire en mol.g-1)	Capacité d'adsorption mmol.g-1 (mg.g-1)	Référence
Charbon actif (origine : NORIT, Pays Bas)	reactive red 195 (1083,5)	0,18 (199)	Orfao et al. (2006)
Charbon actif (origine : NORIT, Pays-Bas)	phénol (94) aniline (93) nitrobenzène (123)	1,3 (122,2) 1,7 (158,1) 1,7 (209,1)	Villacanas et al. (2006)
Charbon actif (origine:CECA, France)	phénol (94)	3,88 (364,7)	Nevskaia et al. (1999)
Charbon actif (origine:Wako Pure Chemical, Japon)	p-chlorophénol (129)	1,5 (190)	Lin et al. (2005)
Charbon actif en Fibre	basic yellow 11 (372,89)	0,323 (120,5)	Nasr et al. (2006)
Charbon actif (origine:E. Merck, Inde)	bleu de méthylène (373,9)	0,8 (300,0)	Crini (2006)
Charbon actif, préparé à partir de copeaux de bois	bleu de méthylène (373,9)	0,8 (294,1)	Hameed et al. (2007)
Charbon actif, préparé à partir de lignite	bleu de méthylène (373,9)	1,6 (604)	Suhas et al. (2007)

La comparaison des capacités d'adsorption de charbons actifs de différentes qualités montre des variations de la capacité d'adsorption maximum suivant l'origine et le procédé d'obtention du charbon actif, le mode de préparation et les matériaux précurseurs influençant la surface spécifique du charbon.

Par ailleurs, plus les molécules polluantes sont de grande taille, moins elles sont adsorbées.

Dans les exemples reportés ci-dessus, le reactive red 195, de masse molaire très élevée, est adsorbé en quantités très faibles. La revue présentée par G crini **[51]** donne un ordre de grandeur de 0,8 mmol.g-1 pour la capacité d'adsorption maximum du bleu de méthylène par un charbon actif commercial commun. Ceci permet d'avoir une base de comparaison pour le charbon actif que nous utilisons ; toutefois, du fait des variations pouvant être rencontrées, il sera nécessaire de caractériser soigneusement le charbon actif avant son utilisation.

1.4.2. Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines **[52]** :

• Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

• Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.

Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertex de Aïn-Djasser, Wilaya de Batan, pour l'élimination des colorants.

• Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

• La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales, etc.).

1.5. Les alginates

1.5.1. Généralités

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algues brunes, ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du XIXième siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Leur production industrielle s'est développée ensuite aux USA dans les années 1930.

L'alginate est un des biopolymères les plus polyvalents. Il est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique **[53]** car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant, gélifiant.

1.5.2. Structure générale

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide ß-D-mannuronique et l'acide α-L-guluronique **[54].** Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β-(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en ManA appelée bloc M, une fraction riche en GulA appelée G, et une fraction ou les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (figure1.5).

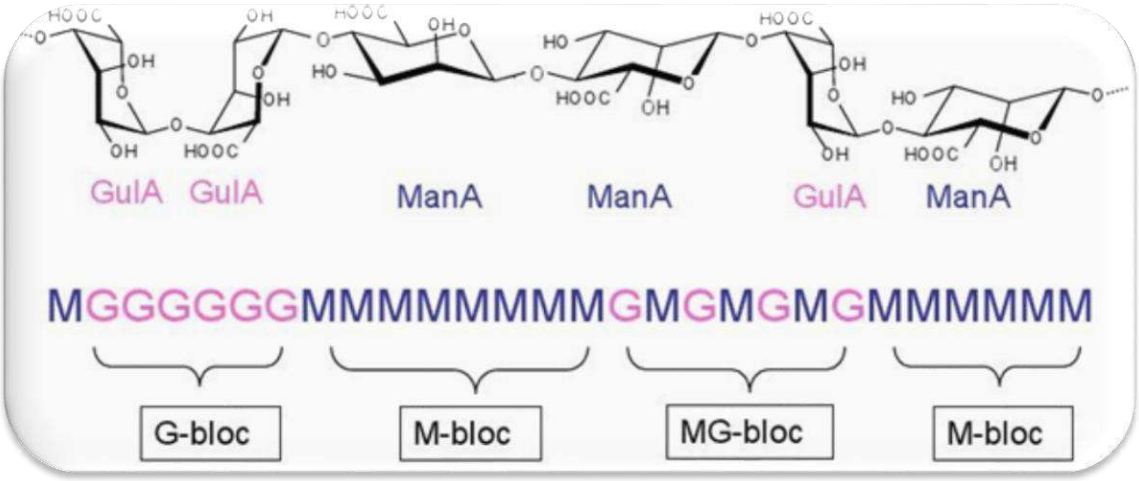


Figure 1.5 : Présentation d'une structure d'alginate (Smidsrod et Dreget 1996).

L'alginate est présent dans la matrice de la paroi cellulaire **[55],[56].** il est produit dans toutes les algues brunes **[57]**. Les genres d'algues brunes principalement
rencontrés sont : Laminaria, Macrocystis, Fucus, ainsi que Ascophyllum, Ecklomie, Nereocytis, Durvillia, Chnoospora, et Turbinaria.
En revanche, l'acide alginique est absent de tout autre tissu végétal, sauf chez certaines bactéries, où il se retrouve sous forme acétylée. L'alginate peut constituer entre 10% et 40% du poids sec des algues **[57].**

Son abondance va dépendre de la profondeur à laquelle les algues se sont développées, mais varie également en fonction de la saison. La teneur en acide alginique de Sargassum longifolium s'est avérée être de 17%. Pour Sargassum wightii et Sargassum tenerieum, cette valeur atteint 30 à 35% **[56].** Pour Sargassum fluitans, il a été rapporté une teneur de 45% de son poids sec, sous forme protonée **[58]**. **[59]** ont également signalé des rendements similaires en alginates protonées dans Sargassum fluitans et Sargassum oligocystum d'environ 45% et 37% respectivement.

1.5.3. *Solubilité des alginates*

Les constantes de dissociation des acides carboxyliques présents dans les monomères M et G ont été déterminées : 3,38 et 3,65 respectivement. Les mêmes valeurs de pKa ont été déterminées pour les polymères **[60].** Pour des valeurs de pH inférieures au pKa, les fonctions carboxyliques seront protonées, et dissociées dans le cas contraire. L'acide alginique moléculaire n'est pas soluble dans l'eau mais par contre sa solubilité dépendra du type de sel formé (sodium, ammonium, potassium ou d'autres métaux alcalins).

Les formes dissociées se dissolvent parfaitement en solution aqueuse en donnant des solutions à haute viscosité. Le paramètre essentiel qui détermine et limite la solubilité des alginates dans l'eau est le pH du solvant, avec la présence de charges électrostatiques dans les résidus d'acide uronique.

Les solutions d'alginates précipitent au contact des solvants organiques polaires comme les alcools et les cétones. Par contre, l'alginate glycol est soluble dans l'alcool.

1.5.4. Gélification

1.5.4.1. Généralités

Le phénomène de gélification est la conséquence de l'association intermoléculaire. Le rôle des constituants mineurs est essentiel car ils permettent de modifier, à la fois, les propriétés mécaniques et physiques du gel. Dans le cas des alginates, la gélification conduit à des textures très variées selon le nombre de jonctions entre les macromolécules. Toutefois, elle ne peut se faire sans l'intervention des réactifs susceptibles de neutraliser les charges répulsives des carboxylates **[61].** La structure de gel produit une résistance au cisaillement et cette viscosité des alginates dépend de plusieurs facteurs tels que le degré de polymérisation, la concentration, la température, le pH et la présence des ions bi ou trivalents. Globalement, la viscosité croit rapidement, à la fois, avec la concentration et avec la longueur de la molécule et diminue rapidement avec l'augmentation de la température.

1.5.5. Méthodes d'encapsulation et de préparation des billes

Dans la pratique, la gélification des alginates peut être effectuée selon deux technologies :

1.5.5.1. 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.

1.5.5.2. 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 **[62].** 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 **[63]** 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 **[64]** 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 **[65]** propose une méthode reposant sur la réticulation de l'alginate au sein d'une émulsion. Une solution d'alginate et de calcium lié (CaCO3 par exemple) est émulsionnée dans une huile. Le pH est ensuite abaissé pour libérer les ions Ca2+ qui gélifient les gouttes d'alginate. La méthode d'émulsion permet une production massive mais une répartition des tailles moins homogène.

1.5.6. Exemples de matériaux encapsulés

Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des polymères notamment avec des alginates, pour une application dans le domaine du traitement des eaux.

Tableau1.7: Applications du gel d'alginate pour élimination des anions

Anion adsorbé	Composites	Référence
Nitrate	-HDL-alginate/PVA (8% wt HDL) -Alginate/nanoparticule de fer	-(Kim Phuong, 2014) -(Lee et al., 2016)
Fluorure	-Alginate/Oxyde de fer -Alginate/oxyde de Fe (III) et Zr (IV) -Billes alginate/lanthane -Alginate/zirconium -Alginate/hydrotalcite Zn/Al et Mg/Al -Alginate/nano-hydroxyapatite -Particule d'alginate/Al (III) -Alginate/hydroxyapatite	(Sujana et al., 2013) (Swain et al., 2013) (Huo et al., 2011) (Prabhu et Meenakshi,2015) (Mandal et al., 2012) (Pandi et Viswanathan, 2015) (Zhou et al., 2014) (Pandi and Viswanathan, 2014)
Phosphate	-Granulationalginate /hydroxyapatite - Alginate/HDL Mg/Al -Alginate-Al/N isopropylacrylamide - Alginate/cerium (III) - Composite volcanique/alginate - Alginate/HDL Mg/Al -Granulation d'alginate/biocharbon	(Sarker et al., 2015) (Han et al., 2012) (Wan et al., 2016) (Yang et al., 2015a) (Chen et al., 2014) (Lee et Kim, 2013) (Jung et al., 2016)
Chromate	- Nanofibre d'Alginate/polyaniline - Biocomposite alumine/alginate - Composite d'alginate/gélatine - Alginate/goethite - Alginate/HDL - Alginate/oxyde de fer - Alginate/déchet de raisin - Alginate/Fe (III) - Fe3O4-alginate en Ce3+	(Karthik et Meenakshi, 2015) (Gopalakannan et al., 2016) (Gopalakannan et Viswanathan, 2016) (van Beinum et al., 2006) (Lee et al., 2013) (Agrawal et Bajpai, 2011) (Šillerová et al., 2015) (Huang et al., 2016) (Gopalakannan et Viswanathan, 2015)

Arséniate	- Alginate/goethite - Alginate/goethite - Alginate/oxyde de fer - Alginate/Fe(III) - Alginate dopé par Fe(III) -Alginate/hydr(oxyde) métallique - Alginate/charbon actif	(Lee et al., 2015) (Basu et al., 2015) (Sigdel et al., 2016) (Singh et al., 2014) (Banerjee et al., 2007) (Garlaschelli et al., 2013) (Hassan et al., 2014)

1.5.7. Adsorption sur des billes d'alginates purs ou composites

1.5.7.1. L'adsorption sur des alginates purs

La fixation des cations polluants s'effectue par échanges ioniques au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate **[66]**. La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption, permet la réalisation de billes utilisables en purification des eaux. C'est ainsi que l'équipe de peretz **[67]** a pu utiliser des billes d'alginates de calcium pour adsorber des nitrophénols. Un système similaire a été testé pour l'adsorption de colorants **[68].** L'adsorption des cations métalliques sur des billes d'alginates a également été largement étudiée : cuivre **[69]**, cadmium et plomb **[70]**, manganèse **[71]** ou chrome **[72].**

Le chitosan a été utilisé avec succès pour adsorber différents métaux lourds **[73]** ou molécules organiques **[74]** Par ailleurs, la présence de fonction amine permet de greffer facilement des fonctions supplémentaires, ce qui permet d'augmenter le champ d'application de ce biomatériau.

1.5.7.2. *Adsorption sur billes composites d'alginate et d'argiles*

L'usage des billes composites d'alginates et d'argiles dans l'adsorption et la rétention des métaux et des produits phytosanitaires est largement cité dans différents travaux. Ainsi, (Lazaridis et al. 2005) **[75]** ont mis en place un matériel adsorbant sous une forme de billes composites alginate-goethite.

L'étude de la rétention de l'atrazine et de l'isoproturon a été réalisée sur une colonne remplie d'une couche de matériau composé de bentonite encapsulée dans des alginates **[76]**.

Pourjavadi et al , **[77]** ont préparé et caractérisé un matériau adsorbant hydrogel composite composé d'alginate, de kaolinite et d'acrylate de sodium. Récemment des billes issues de l'encapsulation du kaolin, de la bentonite et de l'amidon avec l'alginate ont été synthétisées **[78]**.

1.5.7.3. Adsorption sur billes composites d'alginate et de charbon actif

(Kim et al. 2008) ont étudié l'adsorption des ions cuivre (Cu2+) et du phénol sur des billes d'alginates contenant du charbon actif (matériau composite) **[79].** L'adsorption des constituants en solutions simples ou binaires a été réalisée sur la poudre de charbon actif (CA), les billes d'alginates (AS) et les billes d'alginates contenant du charbon actif (CA-AS). (Choi et al.,2009) ont étudié l'adsorption du zinc et du toluène sur un matériau complexe composé d'alginate, de zéolite et de charbon actif **[80].** (Park et al., 2007) ont utilisé des billes constituées d'un mélange hétérogène d'alginate et de charbon actif **[81].** Les analyses quantitatives ont montré qu'une grande part de l'adsorption des éléments organiques peut être attribuée au charbon actif contenu dans les billes composites alors que le constituant alginate a un rôle majeur dans l'élimination des métaux lourds. Enfin, (Lin et al., 2005) ont étudié l'élimination des composés organiques par les billes d'alginates dans lesquelles était encapsulée de la poudre de charbon actif **[82].** Dans cette étude, plusieurs sortes de billes d'alginates contenant du charbon actif (CA-AS) ont été préparées à de faibles concentrations dans les eaux naturelles alors que ces dernières peuvent contenir une grande quantité de matières organiques dissoutes comme les substances humiques.

1.5.8. Paramètre influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimique de **[83]**:

- L'adsorbant (surface specifique,granulometrie,fonctions de surface,porosité,…).
- L'adsorbat (concentration dans la solution,solubilité,taille,fonction chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules…..).
- Du milieu (force ionique , pH ,température ,agitation , caractéristiques hydrodynamiques…).

1.6. Ferro-fluide

1.6.1. Définition

Les ferrofluides, matériaux relativement récents, ont fait leur apparition vers 1966 (papell, Rosensweig). Les fluides magnétiques ou ferrofluides sont des solutions colloïdales très stables constituées de nanoparticules solides ferromagnétiques en suspension dans un liquide porteur.
La principale difficulté rencontrée lors de la mise en place d'un procédé de séparation magnétique est l'obtention d'un matériau actif à la fois capable de fixer les polluants contenus dans les effluents à traiter et sensible à des champs magnétiques externes **[83].** Cecilia Magnet (2014) a effectué une étude sur l'efficacité de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées en les utilisant dans la purification de l'eau polluée par les ions Ni^{2+}. Ces particules ferrofluides ont été utilisées par la suite dans l'élimination des métaux lourds. La préparation de matériaux composites peut aussi avoir pour but la combinaison des propriétés d'adsorption avec celles physiques en vue d'améliorer la mise en œuvre du procédé de dépollution.En particulier, un effort important a porté sur la préparation de matériaux adsorbants magnétiques en combinant les adsorbants classiques avec des objets magnétiques **[83].**
Dans le domaine de la dépollution, la première approche utilisée consiste à combiner des adsorbants classiques avec des matériaux présentant une aimantation permanente **[84].**
Dans ce contexte, (Oliveira et al. 2004) ont proposé l'utilisation de zéolite combiné à de l'oxyde de fer. Ce dernier possédant des propriétés magnétiques permet d'enlever le composite du milieu tandis que la zéolite, minéral microporeux offre des capacités d'adsorption importantes pour l'extraction de cations métalliques.(Rocher.2008) a démontré que les billes d'alginate magnétique et de charbon actif se sont avérées très efficaces dans l'élimination du bleu de méthylène et du méthyle orange.

Pour sa part, Layaly (2014) a synthétisé des billes magnétiques à base d'alginate et de chitosane qu'il a utilisé dans l'adsorption de deux colorants chargés : le méthylorange chargé négativement et le bleu de méthylène chargé positivement.

L'objectif principal de cette étude est la préparation des billes gélifiées, renforcées, Poreuses magnétique rigides et stables en milieu acide.

Cette nouvelle génération de billes gélifiées sphérique, hydrophobes, uniformes est synthétisée à partir des formulations de plusieurs mélanges à base de charbon actif (CA), d'alginate de sodium (AS), du polyvinyle alcool (PVA), du carbonate de calcium (caco3) et de ferrofluide citraté (FFc).

Dans cette partie, nous allons présenter :

- Les produits et Caractérisation qualitative de produit utilisé.
- Les différents protocoles expérimentaux utilisés.
- Les techniques de caractérisation des adsorbants.
- Les méthodes de dosage utilisées pour quantifier le polluant choisi.

Dans le volet application, nous réaliserons à différentes conditions des essais cinétiques et des isothermes d'adsorption à l'équilibre.

Ce chapitre aborde, dans une première partie, les matériaux utilisez pour préparer ces billes le protocole de leur préparation ainsi que les techniques de leur caractérisation.

La deuxième partie de ce chapitre concerne la description des méthodes de dosage des solutés ciblés ainsi que les protocoles d'adsorption (études cinétique et isothermes à l'équilibre en mode discontinu).

2.1. Produits chimiques utilisés

2.1.1. Charbon actif

Au cours de cette étude nous avons utilisé un charbon actif (CA) commercial (charbon actif de Merck) de taille inférieure à 80 µm utilisé dans la synthèse des billes composites alginate-Charbon actif. Le tableau 2.1 présente quelques caractéristiques du charbon actif utilisé.

Tableau 2.1 : Caractéristiques du charbon actif de Merck [73-74].

Caractéristiques	Unité
Surface spécifique	1017 m^2/g
Diamètres des pores	40 à 50 A
Densité	1.71 g /cm^3
pH de charge nulle	6.80
Indice d'iode	950,00 mg/g
Indice du bleu de méthylène	200,00 mg /g

2.1.2. Alginate de sodium

L'alginate de sodium utilisé est un produit commercial, fourni par LOBA Chimie. L'alginate de sodium à faible viscosité a été utilisé dans la synthèse des billes Composites. Le tableau 2.2 présente quelques caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé

Tableau 2.2. Caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé.

Formule	$(C_6H_7NaO_6)_n$
Masse molaire	198.105 g /mol
Apparence	Poudre jaune crémeuse
Viscosité (1% m/m à 25 C	5,5 ± 2,0 cps
Métaux lourds	Max 0.003 %
Chlorure	Max 1%
Point de fusion	>300°C
Solubilité dans l'eau	Soluble

2.1.3. Polyvinyle alcool (PVA) et carbonate de calcium ($CaCO_3$)

L'ajout du polyvinyle alcool noté PVA dans la formulation lui octroie une certaine résistance mécanique et une bonne stabilité chimique et devrait donc renforcer considérablement ces billes. La création des pores dans ces billes (billes poreuses) est assurée en soumettant les différentes billes composites préparées à une attaque par l'acide chlorhydrique HCl.

En effet, la dissolution du carbonate de calcium CaCO3 ajouté initialement dans les différentes formulations par l'acide entraine la création des pores dans ces nouvelles billes poreuses. De façon globale et générale, la préparation de cette nouvelle génération de billes BRP (poreuses, rigides et chimiquement stables) est tributaire des pourcentages des constituants PVA et carbonate de calcium dans les différentes formulations. Celles-ci, très hydrophobes et organophiles, pourraient être destinées à des éventuelles applications en adsorption dynamique de micropolluants hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux.

2.2. Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés

Les additifs utilisés lors de ce travail et leur provenance Les produits concentrés d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique ont été dilués. Les solutions diluées obtenues ont servi à ajuster le pH. Le chlorure de sodium a été utilisé pour réaliser la gélification des gouttes. Le chlorure de calcium et l'acide borique ont été utilisés comme agents réticulant. Le polyvinyle alcool et le carbonate de calcium ont été utilisés dans la formulation des bio composites pour le renforcement et la porosité des billes respectivement.

Tableau 2.3. Caractéristiques des additifs chimiques et leur provenance

Nom usuels	Formule chimique	Propriété physique	Fournisseur
Acide Chlorhydrique	HCl	Densité : 1.2g/ml 25°C Pression de vapeur: 3.23psi(21.1°C) Concentration: 37% M_w : 36.46g/mol	
Hydroxyde de Sodium	NaOH	M_w: 40g/mol Pression de vapeur: <18mmHg(20°C) Solubilité : 1260g/l 20°C Concentration:≥98%	**PANREAC**
Chlorure de Sodium	NaCl	M_w : 58.44g/mol Forme : poudre Pureté : 99.5% Solubilité : 1M	**PANREAC**
Chlorure de Calcium hexa hydrate	$CaCl_2$	M_w : 219.08 g/mol Forme:solide Pureté: 98%	**PROLABO**
Acide borique	H_3BO_3	M_w : 61,83 g/mol Forme : solide pH : 3,4-4.0 (20°C ,4%) Pression de vapeur : 2,6mmHg (20 °C)	**CHEMINOVA**

Carbonate de calcium	CaCO3	MW : 100.09 g/mol densité:2,93 g/ml	
Polyvinyle alcool	PVA	Degré de polymérisation : 1600 Degré d'hydrolysation: 97.5- 99.5%	
Acide nitrique	HNO3	MW : 63,01 g/mol Densité : 1.413 g/ml (20°C) Concentration : 70% Pression de vapeur : 8mmHg (20 °C)	

Tableau 2.4. Matériels utilisés.

Petit materiel	Appareillage
a) Verrerie de laboratoire : béchers, Buchner, entonnoirs, erlenmeyers, éprouvettes, fioles jaugées pipettes, pissettes, tubes à essai flacons sombres…. b) Mortier c) Papier filtre d) Thermocouple	a) Agitateur magnétique chauffant. b) Balance de précision. c) Centrifugeuse de marque sigma. D) pH mètre de marque inoLab. e) Pompe péristaltique f) Pompe sous vide spectrophotomètre irtf de type jasco type 4100 h) Spectrophotomètre type uv-1700 phamaspec shimadzu. i) Table heidolph vibramax 100 (secoueur)

2.3. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées

2.3.1. Billes gélifiées à base d'alginate et charbon actif

La préparation des billes gélifiées à base de CA, AS, avec ou sans FFc est réalisée selon la procédure suivante :

- Préparé La solution d'alginate à (1g) dans 200 ml d'eau distillée est soumise à une agitation magnétique (forte agitation pendant 4h).
- Après ajoutées le charbon actif en poudres CA (2.5g) /ou et FFc (0.3g), dans la solution AS initiale séparément et lentement.

- Les mélanges obtenus restent maintenus sous agitation rapide pendant 2h.
- Cette solution est introduite goute à goute à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit
- de 3,3 mL.min^{-1}, dans 200 mL d'une solution de chlorure de calcium $CaCl_2$ à 0,1M avec une hauteur de chute de 6,5 cm (de la sortie du tube à la solution $CaCl_2$) pour que les billes soient bien sphériques.
- Après leurs formations, Les billes obtenues sont laissées dans le bain de $CaCl_2$ pendant une durée totale de24h.

  - Toutes les billes ainsi obtenues sont soumises aux opérations successives suivantes :
  - Trois lavages successifs avec environ 250 mL d'eau distillée et agitation pendant 1h30min.Pesage
  - Conservation dans l'eau distillée dans des flacons teintés avant leurs utilisations.

2.3.2 Billes gélifiées composites.

La préparation des billes gélifiées à base des fractions AC, AS, PVA, $CaCO_3$ avec ou sans FFc est réalisée selon la procédure suivante:

- Préparation et homogénéisation d'une solution AS par ajout progressif de 1,3 g AS (en poudre) à un volume de 50 mL d'eau distillée.
- Par la suite, des masses charbon actif en poudre CA, $CaCO_3$ et/ou FFc sont alors ajoutées séparément et lentement dans la solution initiale AS. Les mélanges obtenus restent maintenus sous agitation rapide pendant une durée d'une heure.
- Des mélanges variés de PVA (0,25g) et d'eau distillée (50 mL) sont chauffés à une température de 80 ± 2 °C, sous agitation magnétique. Après 30 min, temps jugé suffisant pour l'obtention d'une solution homogène, toutes les solutions ainsi obtenues sont refroidies à température ambiante (20 ± 2 °C) et protégées contre toutes autres perturbations extérieures.
- Aux mélanges préalablement préparés, sous agitation magnétique moyenne d'environ une heure à la température ambiante (20 ± 2 °C), sont ajoutés goutte à goutte, des solutions de PVA, 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 ces mélanges, goutte à goutte (débit de 5 $mL.min^{-1}$), à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M ; 100 mL) et d'acide borique (6 % m/v ; 100 mL) sous une faible agitation magnétique.

- Les billes gélifiées ainsi obtenues sont laissées au repos dans le bain constitué d'un mélange de chlorure de calcium et d'acide borique pendant un temps de maturation de 24 heures (temps jugé suffisant pour la gélification totale).

- les solutions de chlorure de calcium et d'acide borique sont remplacées par des solutions de HCl (1 M ; 200 mL) afin de dissoudre les carbonates et de pouvoir créer une structure poreuse dans les différentes billes gélifiées obtenues.

- Les systèmes (billes gélifiées sphériques/liquides) sont soumis à des filtrations sur un Büchner et les billes ainsi obtenues sont rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de l'acide HCl.

Tableau 2.5. Composition et variation des constituants formant les billes gélifiées.

Formules	Composition	Masses(g)
Formule 1(F1)	AS CA	1 2.5
Formule 2(F2)	AS CA FFc	1 2.5 0.3
Formule 3 (F3)	CA AS PVA CACO3	1.3 1.3 0.25 1.3
Formule 4 (F4)	AS CA PVA CACO3 FFc	1.3 1.3 0.25 1.3 1.3

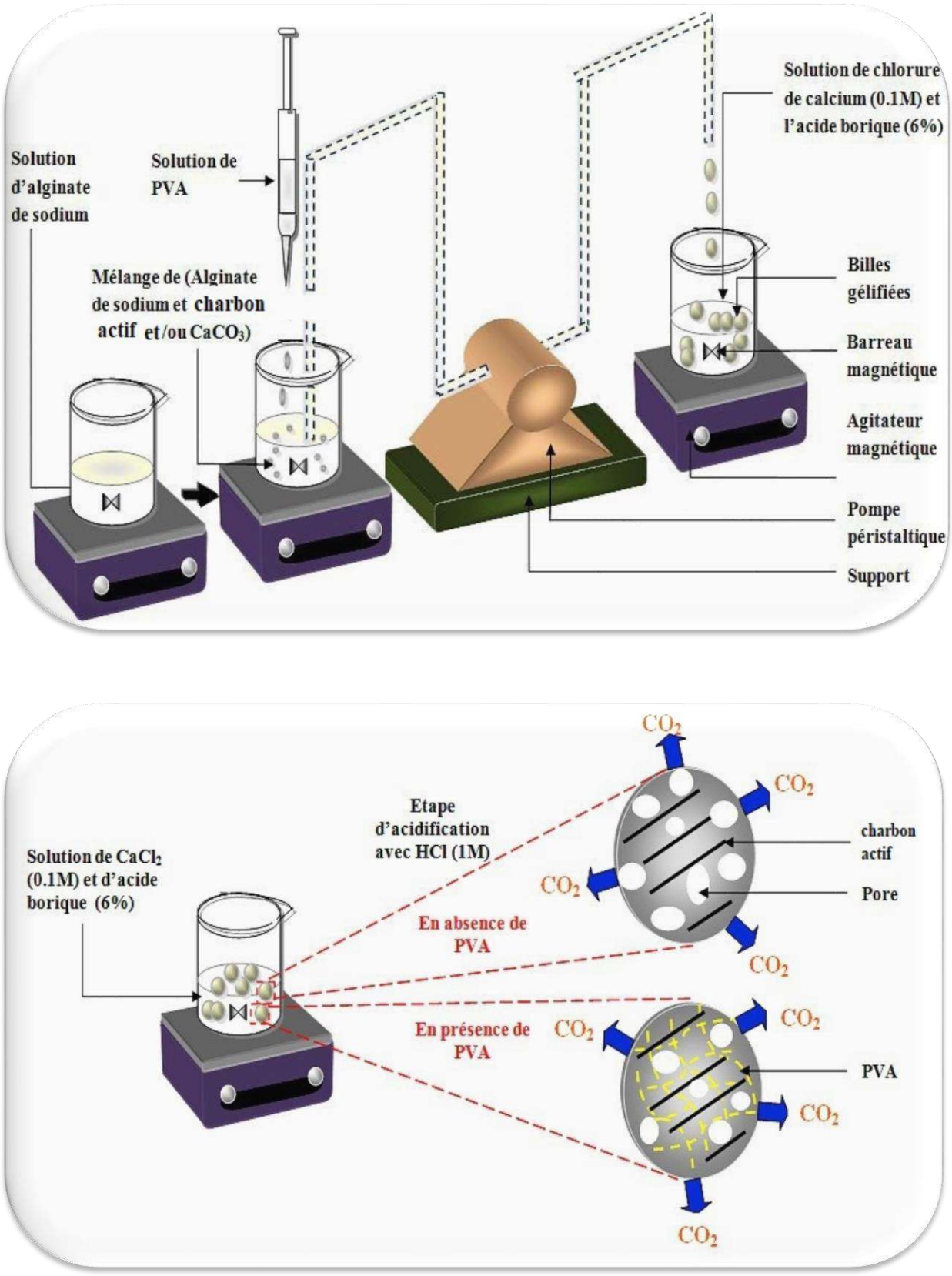


Figure 2.1 : Schéma montrant différentes étapes de préparation des billes gélifiées.

(chabane et al,2017)

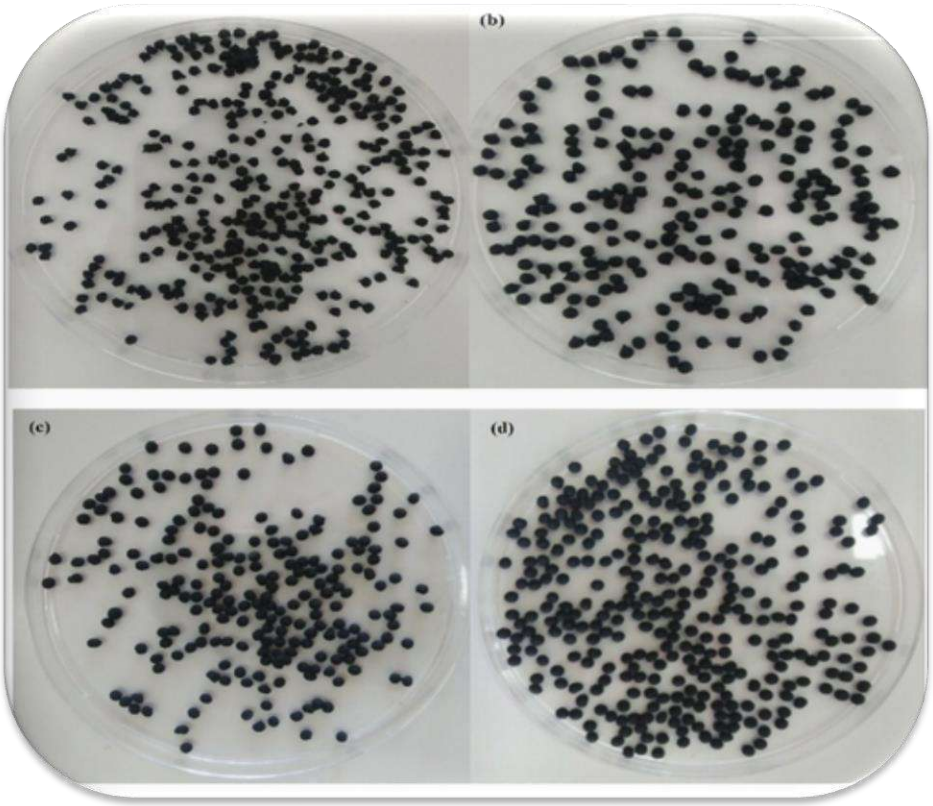


Figure 2.2 : photographies de billes composites à différents rapports

a);CA/AS ; (b) CA/AS/FFc
(c) CA/AS/PVA/CACO3 ;(d) CA/AS/PVA/CACO3/FFc

2.4. Caractérisation des billes gélifiées

2.4.1. Mesure de la taille des billes

Les diamètres moyens des billes gélifiées humides ont été estimés à l'aide d'un instrument de pied à coulisse en prenant une population de billes.

Tous les systèmes étudiés (billes gélifiées/liquide) ont été filtrés sur un filtre Büchner. Toutes les billes humides obtenues sont séchées préalablement sur un papier absorbant afin d'éliminer l'excès d'eau distillée.



Figure 2.3 : Mesure des diamètres des billes à l'aide d'un pied à coulisse digital.

2.4.2. Mesure de la densité des billes (masse volumique)

La masse volumique moyenne des billes gélifiées ρ_{billes} a été déterminée à partir d'une moyenne de trois expériences par gravimétrie à l'aide d'une balance analytique et des fioles jaugées.

La procédure consiste à mettre 2 g de billes gélifiées dans chaque fiole jaugée de volume V (20 mL). La masse volumique des billes est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_{billes} = \frac{m3-m2}{m3-m4} * \rho_{liquide} \qquad (2.1)$$

$$\rho_{liquide} = \frac{m2-m1}{V} \qquad (2.2)$$

Où

m_1 : Masse de la fiole vide de 20 mL en g.

m_2 : Masse de la fiole pleine de liquide (eau distillée) jusqu'au trait de jauge en g.

m_3 : Masse de la fiole contenant l'eau distillée et les billes en g.

m_4 : Masse de la fiole contenant l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et les billes en g.

2.3.3. Mesure de la teneur en eau

Des échantillons de billes sont pesés et mis dans l'étuve à 40°C jusqu'à l'obtention de masses constantes.

La teneur en eau des billes est déterminée selon la formule ci-dessous :

$$X\% = (m_0 - m_f) * \frac{100}{m0} \qquad (2.3)$$

Où

m_0: Masse initiale des billes humides en g.

m_f: Masse finale des billes séchées à en g.

2.3.4. Détermination de pHpzc

Un volume de 100 Ml d'eau distillée est mélangé avec une masse 0.5g de billes gélifiées la suspension obtenue est S1.

-Remplir la burette par une solution d'acide nitrique HNO_3 (0.01M).

-Déterminer le pH initial de la suspension S1.

-Doser la solution S1 goutte à goutte par la solution d'acide nitrique HNO_3 (0.01M) et noter la variation du pH selon le volume d'acide nitrique ajouté jusqu'à la stabilisation totale de la valeur du pH.

-Répéter la mémé étape pour la solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.01 M).

La charge de surface est calculée en utilisant la formule suivante :

$$Qs = (Ca - Cb + [OH^-] - [H^+]/m$$

Qs : charge de surface en $mol.g^{-1}$.

Ca : concentration d'acide en $mol.L^{-1}$.

Cb : concentration de base en$mol.L^{-1}$.

$[H^+]$:Concentration d'acide ajoutée en $mol.L^{-1}$.

$[OH^-]$: Concentration de base ajoutée en mol.L^{-1}.

m :Prise d'essai en g.

$[H^+] = 10^{-pH}$

$[OH^-] = 10^{-14}/[H^+]$

Pour le dosage avec d'acide nitrique HNO_3 :

Ca= (0.01*V)/V_t

V : le volume ajouté de HNO_3

V_t : le volume total.

$$Cb = 0$$

Pour le dosage avec d'hydroxyde de sodium NaOH :

Cb=(0.01*V)/V_t

V : le volume ajouté de NaOH.

V_t : le volume total.

$$Ca = 0$$

- Tracer la courbe Q en fonction du pH et on déduit le pHpzc

2.3.5. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) :

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de type SHIMADZU type 8900.

La préparation des échantillons consiste à mélanger quelques milligrammes (environ 2 mg) de billes séchées préalablement à 105°C et finement broyées 200 mg de KBr. Le mélange est compressé sous vide à température ambiante, l'aide d'une pastilleuse.

2.4. Application à l'étude de la cinétique d'élimination du bleu de méthylène en réacteur discontinu :

2 .4.1. Choix du polluant organique :

Pour évaluer l'efficacité des nouveaux supports adsorption, sous formes de billes gélifiées dans le traitement des eaux, le colorant basique a été choisi comme molécule modèle, (bleu méthylène (BM))

Les études ont été réalisées en régime discontinu. Les choix de ce colorant a été fait pour sa solubilité élevée dans l'eau sa simplicité à être rapidement analyse par spectrométrie UV-visible et de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries textiles algériennes.

Les principales caractéristiques du bleu méthylène (BM) ainsi que sa formule semi développées sont donnés respectivement dans la figure et le tableau suivant :

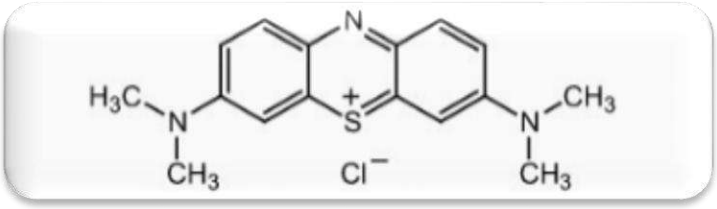


Figure 2.4 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Tableau 2.6. Caractéristique physico-chimique du bleu méthylène utilisé**.**

Caractéristique	Mass molaire	Absorbance maximale λ_{max} (nm)	Formule chimique	T fusion	solubilité	PKa
Bleu méthylène	**319,85 g/mol**	**665 nm**	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	**190** °C	**40 g·L à 20 °C**	$\frac{n}{a}$

2.4.2 Préparation du courbe d'étalonnage :

La méthode utilisée pour établir la courbe d'étalonnage BM consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration (1 g/L) a partir de laquelle nous préparons, par dilution successives, une série de solution filles de concentration bien déterminées (allant de 2 à 10 mg/L) au même pH.

L'étude de son spectre UV-Visible à des longueurs comprises entre 200 et800 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1700 pharmaspes shimadzu , a permis de déterminer la longueur d'absorption maximale (correspondant au maximum d'absorbance)λ_{max}= 665 nm.

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

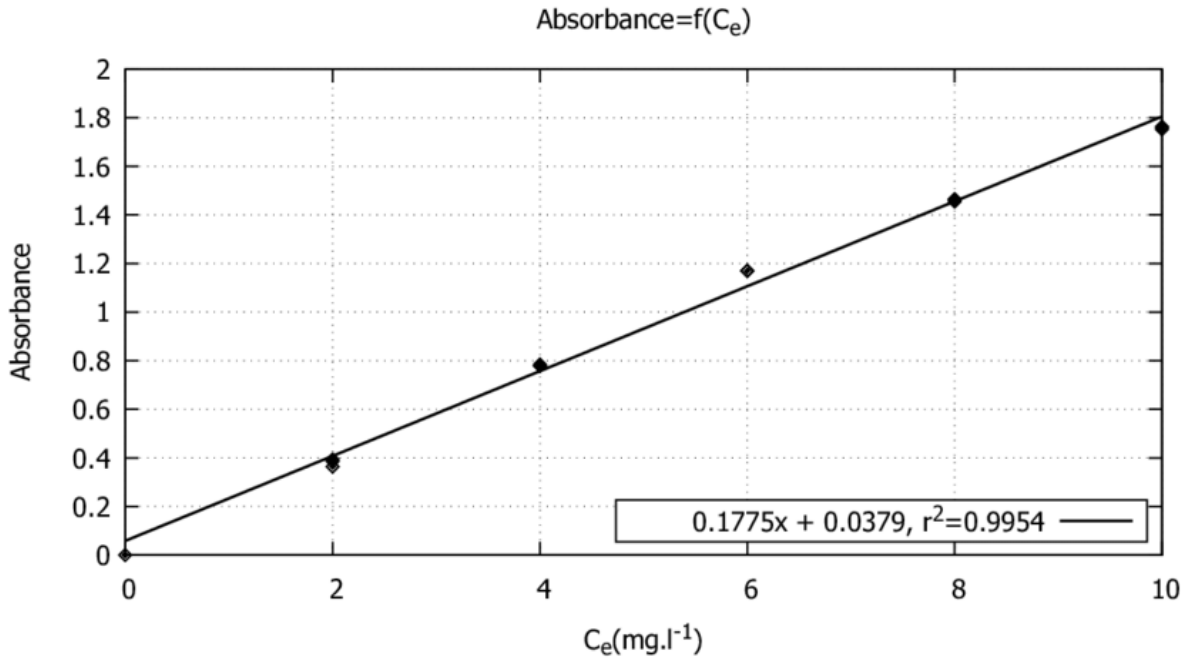


Figure. 2.5 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

2 .4.3 Cinétique adsorption de BM sur les billes gélifiées :

L'étude expérimentale des cinétiques a été réalisée par la préparation de plusieurs flacons en verre sombre de 250 ml fermes à bouchons, contenant tous des mêmes masses (m) de billes gélifiées auxquelles sont ajoutes séparément des mêmes volumes (V) de la solution du bleu de méthylène de concentration initiale (C_0).

L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante et à des agitations de 250 epm , sur une table Heidolph VIBRAMAX 100 .

Des prélèvements sont ainsi effectués à différent intervalles de temps variant de 0 à 24 heures de contact. Après filtration les solutions du bleu de méthylène sont analysées directement par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde appropriée.

Tableau 2.7 : conditions opératoires utilisées pour l'étude de la cinétique d'adsorption.

Paramètres	**BM**
C_0(mg/L)	10
T (°C)	25
V(mL)	50
m_{billes}(g)	0.5
λ_{max}(nm)	665

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

$$Qt=\frac{C0-Ct}{m} * V$$

Ou

Qt : Quantité de polluant pare unité de masse (en mg/L)

C0 : concentration initiale (m/L)

Ct : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (L)

m_b : masse de l'adsorbant (bille) (g)

$$m_{billes}= mH*(1-\%TH)$$

2.4.5 Isothermes d'adsorption :

Les tests d'adsorption du bleu de méthylène ont été effectués sur des billes gélifiées préparées dont le protocole est le suivant :

Des masses de billes gélifiées sélectionnées variant de 0,5 à 2,5 g sont mélangées avec des mémes volumes de la solution de bleu méthylène (V= 100 mL ; C0 = 10 mg,L^{-1}) dans des flacons sombres en verre fermés à bouchons, Ceux-ci sont placés sur un agitateur à oscillation horizontales (Heidoph VIBRAMAX 100) fonctionnant avec une vitesse d'agitation 250 cpm pendant un temps de contact allant jusqu'à une durée de 18 heures.

2.4.5 Calcule des quantités adsorbées :

Les quantités adsorbées exprimées en mg de soluté par gramme se solide adsorbant (poids sec de billes gélifiés) sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Qe=\frac{C0-Ce}{C0}*V$$

De même, les rendements d'élimination de BM sont déterminés selon l'expression :

$$Er=\frac{C0-Ct}{m}*100$$

Ou :

Qe : quantité de polluant (BM) à l'équilibre par unité d'asse d'adsorbant en mg.g^{-1}

C0 : Concentration initiale de la solution en mg. .L^{-1}.

Ce : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre en mg. .L^{-1}.

V : Volume de l'adsorbat en L.

m : Masse de l'adsorbant (poids sec de billes gélifiées) en g .

Er rendement d'élimination de BM en %.

Les circonstances du au covid19 nous ont empêcher de pratiquer certains essais au niveau du laboratoire. Ce que nous devions présenter comme résultats :

- Montré la Caractérisation physique (spectres FTIR) (adsorption en batch pour montrer leur grande efficacité dans l'élimination du bleu de méthylène) ,(cinétiques et isothermes d'adsorption du BM), des plusieurs classes de billes magnétiques rigides et poreuses a base de (CA/AS ; CA/AS/FFc ; CA/AS/PVA/CACO3 ; CA/AS/PVA/CACO3/FFc).

Nous avons présenté dans ce chapitre quelques résultats discutés qui ont été fait lors d'une étude précédemment réalisée (référencier) sur des billes alginate/CA.

3.1. Caractérisation physique des billes d'alginate /CA

3.1.1. Spectres FTIR

L'analyse FTIR a été utilisée pour déterminer les groupes fonctionnels des billes d'alginate/CA. Les spectres FTIR pour les billes d'alginate / CA avant et après l'adsorption du BM sont présentés à la figure 3.1. Le pic à 3430 cm^{-1} correspond au groupe hydroxyle (groupe -OH) des billes d'alginate/CA. Cependant, après l'adsorption du BM, ce pic à 3430 cm^{-1} représente la liaison H et l'interaction des billes d'alginate/CA avec BM . Benhouria et coll. **[85]** ont également observé ce phénomène pour l'adsorption du BM sur des billes d'alginate. Le pic à 2923 cm^{-1} est attribué à l'étirement de vibration de la liaison C-H présenté dans les billes d'alginate /CA. Ce pic passe à 2923 cm^{-1} après adsorption du BM sur des billes d'alginate /CA. La vibration d'étirement du groupe carbonyle (-C = O) apparu à 1618 cm^{-1}. La diminution de cette intensité maximale est due à l'interaction des billes BM et alginate/CA, représentant l'interaction électrostatique entre les molécules du BM et CA/ alginate **[86].** Le même phénomène pour l'adsorption du BM sur des billes de cellulose-alginate était précédemment observé par d'autres chercheurs **[85, 86].** Le pic situé à 1036 cm^{-1} est affecté à un groupe alcoolique (-OH) **[87].** Cette intensité de pic diminue considérablement après l'adsorption du BM.

L'analyse FTIR a montré que les billes d'alginate/ CA ont des groupes fonctionnels -OH ans -C = O, qui sont considérés comme des sites actifs d'interaction et effectuent donc l'adsorption des colorants cationiques possible.

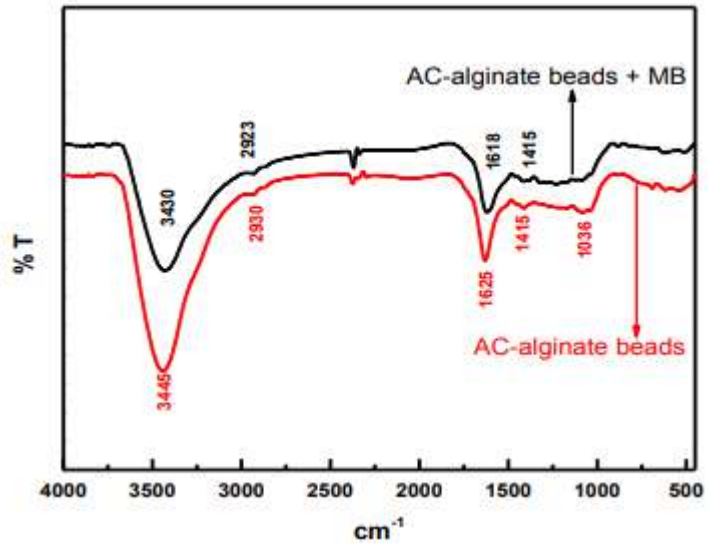


Figure 3.1 : Spectres FTIR de billes d'alginate AC.**[88]**

3.2. Adsorption en Batch du BM

3.2.1. Effet de la dose d'adsorbant

Pour l'étude de l'effet de la dose d'adsorbant (billes d'alginate /CA) sur l'adsorption du BM, diverses quantités de dose d'alginate /CA allant de 0,01 g à 0,10 g ont été utilisées. La figure3.2 montre l'effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination du BM de la solution aqueuse en utilisant la concentration du BM 50mg / L, le temps de contact 120 min et pH initial de la solution BM 10 à température ambiante. Le % d'élimination du BM est passée de 74,3 à 98,98% avec une augmentation de la dose d'adsorbant de 0,01 à 0,10 g. Cette augmentation est très courante est rapporté dans la littérature et elle est due à l'augmentation des sites actifs sur les billes d'alginate /CA avec l'augmentation de la dose **[89].** Cependant, l'efficacité d'adsorption est passée de 116,15 à 14,84 mg / g avec l'augmentation de la dose d'adsorbant de 0,01 à 0,10 g. Cette diminution de l'efficacité d'adsorption est due au fait qu'il reste plus de sites vacants après l'adsorption de molécules du colorant BM. Cette constatation est conforme aux études précédentes **[90].**

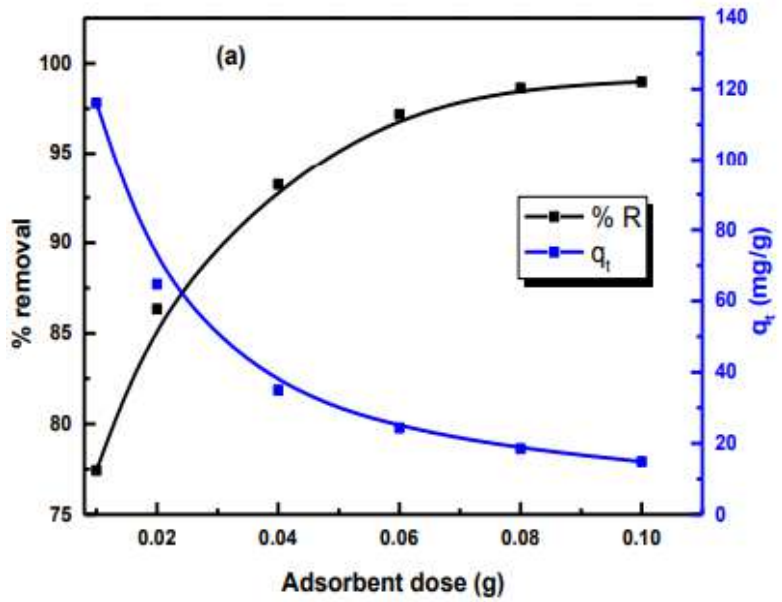


Figure 3.2 *:* l'effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination du de la solution aqueuse**.[88]**

3.2.2.PH initial de la solution du colorant

Le pH initial de la solution du colorant est un paramètre important dans l'adsorption des colorants sur la surface absorbante ; parce que la présence d'un excès de proton peut affecter fortement la spécification chimique de la surface de l'adsorbant ainsi que l'adsorbat. L'adsorption du BM sur l'adsorbant est due à la force d'attraction entre la charge + ve sur BM et la charge -ve sur l'adsorbant. Figure 3.3 montre l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du BM sur des billes d'alginate/ CA.

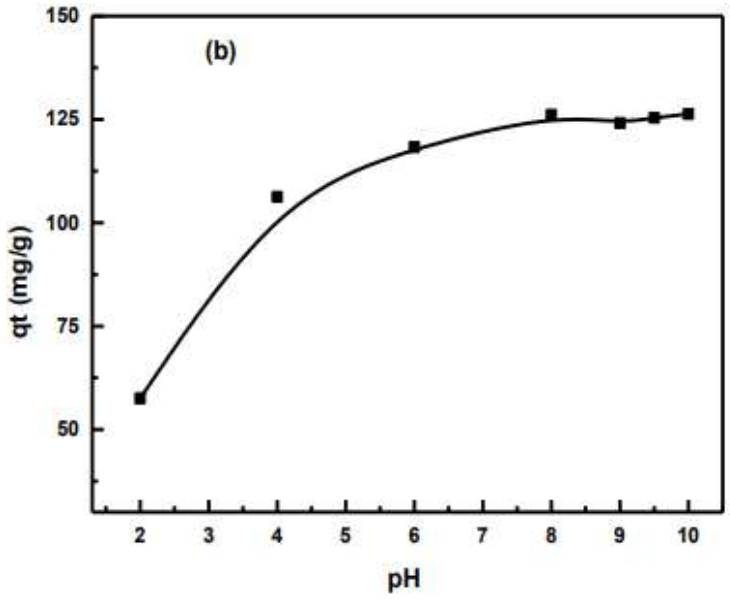


Figure 3.3 : montre l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du BM sur des billes d'alginate AC **[88].**

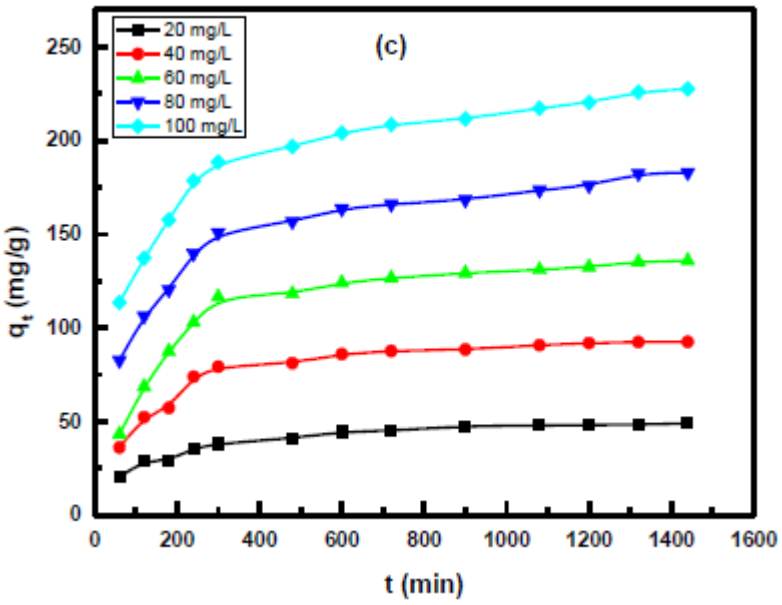
L'Effet du pH sur l'adsorption du BM sur des billes d'alginate /AC a été étudié dans la plage de 2 à 10. Les résultats ont démontré que l'adsorption du BM augmentait avec l'augmentation du pH initial du BM, la solution a atteint son maximum à pH=10 **[88].** La capacité d'adsorption inférieure du BM en pH acide

(Inférieur à 7) est dû à la présence d'une quantité excessive du proton libre en solution qui avec des molécules du BM pour les sites d'adsorption sur des billes d'alginate / CA. Cependant, l'adsorption du BM sur les billes d'alginate/CA a augmenté considérablement avec l'augmentation du pH de la solution au-delà de 7. Cette augmentation est due à l'élévation de l'ion hydroxyde qui provoque une augmentation du groupe fonctionnel sur CA-alginate perles.

Cette croissance du groupe fonctionnel hydroxyde conduit à une augmentation de la force électrostatique d'interaction entre les molécules du BM et les billes d'alginate/ CA. La capacité d'adsorption maximale a été observée à pH=10. Par conséquent, 10 a été sélectionné comme pH optimal pour l'élimination du BM de la solution aqueuse à l'aide des billes d'alginate/AC.

3.2.3. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du BM

La figure 3.4 montre l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption pour différents BM concentration (20-100 mg / L) sur des billes d'alginate/AC **[85].** La capacité d'adsorption pour toutes les concentrations du BM a augmenté progressivement avec l'augmentation du temps de contact. Le taux d'adsorption du BM pour toutes les concentrations était rapide au début, en raison de la disponibilité de sites vacants et de groupes fonctionnels actifs à la surface des billes d'alginate/CA.



La figure3.4 : l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption pour différents BM **[88].**

De même, au moment initial du contact, il y a plus de molécules du colorant en solution qui ont un transfert de masse élevé et une approche rapide de la surface. Cependant, avec le temps, l'adsorption du BM a progressivement diminué en raison de la saturation des sites vacants et des groupes fonctionnels actifs et diminue dans les molécules du BM dans la Solution. L'équilibre d'adsorption est atteint plus tôt pour une concentration plus faible de la solution du colorant en raison de la plus petite quantité de molécules du BM en solution. Zhuang et al **[91]** ont rapporté que l'adsorption du BM sur des billes de graphène / alginate a augmenté avec l'augmentation de la concentration de la solution du colorant et le temps de contact et atteint l'équilibre après 1200 min. la capacité d'adsorption des molécules du BM a augmenté lorsque la concentration initiale de la solution du BM augmenté de 20 mg / L à 100 mg / L. Cette augmentation était due à la disponibilité de plus de molécules de colorant pour l'adsorption. Une autre raison possible de l'augmentation de la capacité d'adsorption avec une augmentation de la concentration du BM était la force motrice de transfert de masse plus élevée qui a provoqué une interaction accrue entre les molécules du BM et l'adsorbant **[85, 87, 92].**

3.3. Etude cinétique de l'adsorption MB

Des modèles cinétiques pseudo-premier ordre **[93]** et pseudo-second ordre **[94]** ont été appliqués aux données expérimentales d'adsorption de différentes concentrations du BM sur des billes d'alginate /CA.

Les modèles cinétiques représentaient la quantité du colorant adsorbée à la surface de l'adsorbant en fonction du temps. La forme linéaire du modèle cinétique pseudo-premier et pseudo-second ordre est représentée par Eq. (3.1) et Eq. (3.2), respectivement.

$$\log (q_e - q_t) = log\ q_e - \frac{K1}{2.303\ t} \qquad (3.1)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k2\ qe^{\ 2}} + \frac{t}{qe} \qquad (3.2)$$

Où qe (mg / g) est la quantité du BM adsorbée à l'équilibre, qt (mg / g) est la quantité du BM adsorbés au temps t, k_1 et k_2 sont des constantes de vitesse pour le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre modèles cinétiques, respectivement. Les graphiques linéaires des modèles cinétiques pour l'adsorption de MB sur des billes d'AC alginate sont présentés à la figure 3.5.

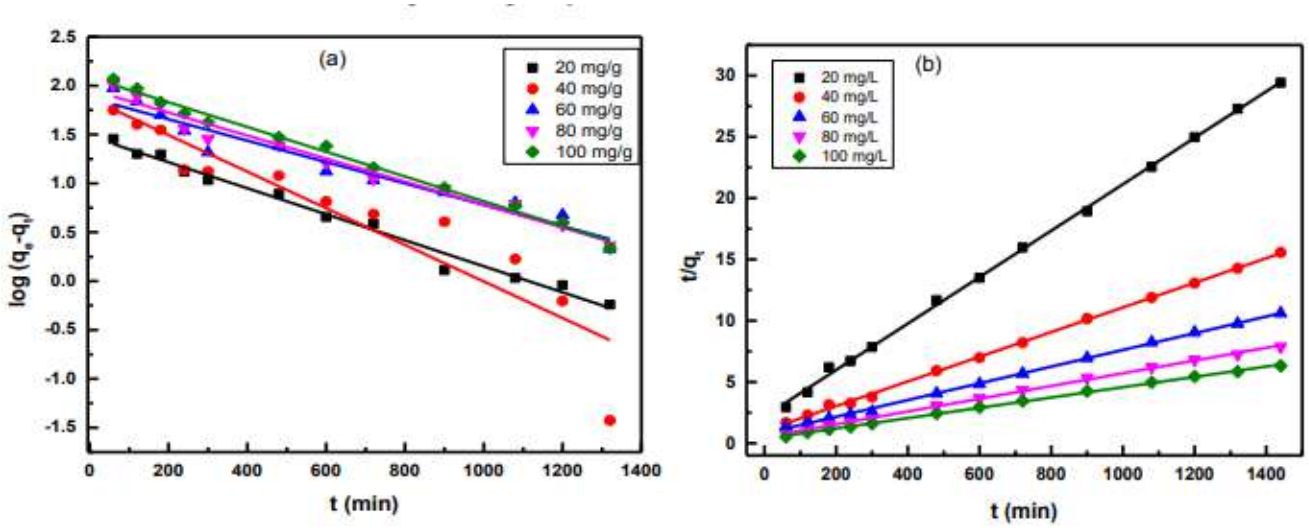


Figure3.5: (a) Pseudo-premier ordre et (b) Modèles cinétiques de pseudo-second ordre pour BM adsorption sur billes d'alginate AC**[88].**

Les valeurs des constantes de vitesse (k1 et k2) et de la régression coefficient (R2) obtenue pour les deux modèles cinétiques est résumée dans le tableau 3.1. La régression coefficient (R2 = 0,997) pour le modèle cinétique pseudo-second ordre montre que ce modèle représente l'adsorption du BM sur des billes d'alginate /AC est la meilleure par rapport au modèle du pseudo-premier ordre **[88].**

Tableau 3.1 : Paramètres dérivés de modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-premier ordre **[88].**

Cinétique pseudo-premier ordre					Cinétique pseudo-second ordre		
C0	q_{exp}(mg.g-1)	q_{cal} (mg.g-1)	k1 (min-1)	R^2	q_{cal} (mg.g-1)	k2(g.min.mg-1)	R^2
20	48.94	30.36	0.00306	0.984	52.77	16.38E-	0.999
40	92.48	73.93	0.00431	0.849	99.40	059.88E-	0.999
60	137.35	74.97	0.00251	0.942	146.62	055.26E-	0.998
80	184.72	91.15	0.00272	0.970	192.30	054.80E-	0.998
100	230.61	121.06	0.00292	0.990	237.52	055.80E-05	0.998

3.4. Etude isotherme de l'adsorption du BM

Modèle isotherme de Langmuir **[95],** Freundlich **[96]** Tempkin **[97]** et Harkins-Jura **[98]** ont été ajustés aux données d'équilibre pour l'adsorption de diverses concentrations initiales (20-100 mg / L) de solution du BM sur des billes d'alginate /AC. Les paramètres obtenus pour différentes isothermes avec les valeurs R^2 sont présentés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: Valeurs des paramètres obtenues à partir de divers tracés d'isothermes pour l'adsorption du BM sur des billes d'AC alginate**[88].**

Type d'Isotherme	Forme linéaire	Tracé des isothermes	Paramètres
Langmuir	$Ce / qe = 1 / bQo + Ce / Qo$	*Ce / qe vs Ce*	Qo (mg/g) = 287.35 b (L/mg) = 0.125 R^2 = 0.778
Freundlich	Ln qe = ln KF + 1 / n ln C_e	ln qe vs Ce	n = 1.91 K_F (mg/g) = 49.21 R^2 = 0.954
Tempkin	qe = B ln A + B ln C_e	qe vs ln Ce	B= 52.97 A = 2.18 R^2 = 0.801
Harkins-Jura	1/ qe^2 = B/ A − 1 / A log C_e	1 qe^2 vs log Ce	B= -1.096 A= -2861.41 R^2 = 0.935

les résultats ont confirmé que l'adsorption du BM sur des billes d'alginate /AC suivait à la fois : Freundlich (R2 = 0,954) et modèles isothermes Harkins-Jura (R2 = 0,934) **[88].** Cependant, la valeur de régression coefficient suggéré que le modèle isotherme de Freundlich est peut-être mieux représenté.

CONCLUSION

Dans le cadre de ce travail, nous avons pu synthétiser une nouvelle génération de billes gélifiées composites hydrophobes poreuses et rigides dans le but de les utiliser dans le traitement, par adsorption en mode dynamique, des eaux polluées.

Nous avons montré, qu'il était possible de préparer, par le procédé extrusion, plusieurs classes de billes gélifiées composites sphériques de natures et tailles différentes. Celles-ci obtenues à partir de formulations initiales à base de charbon actif (CA), alginate de sodium AS, d'alcool polyvinyle PVA, ferrofluide citraté (FFC) et du carbonate de calcium $CaCO_3$ ont été caractérisées et utilisées dans les différents tests d'adsorption du bleu de méthylène.

Dans une seconde étape, les différentes catégories de billes obtenues gélifiées humides ont été caractérisées par des méthodes physico-chimiques, spectroscopiques, microscopiques et mécaniques qui nous ont conduit aux conclusions suivantes :

- Des billes renforcées poreuses se caractérisent par une bonne sphéricité et avec des diamètres de l'ordre (3.0 ± 0.1)nm.
- Il a été montré que les densités de ces différentes billes gélifiées dépendent essentiellement des teneurs des constituants (CA ,PVA,FFC,$CaCO_3$) encapsulés dans le gels d'alginate de sodium (AS).
- L'analyse spectroscopique effectuée par IRTF indique clairement que les constituants CA, PVA, et $CaCO_3$ ont été bien immobilisées et donc encapsulés dans les billes à base de gels d'alginate AS.

Dans le volet application, les propriétés d'adsorption à l'équilibre, envers le bleu de méthylène BM, ont été évaluées en établissant des courbes de cinétiques et des isothermes d'adsorption, en mode discontinu. D'une façon générale, nous avons pu accéder aux informations et conclusions des (résultats référencier) suivantes :

- Le composite alginate/CA hautement mésoporeux a été synthétisé avec succès pour l'élimination du colorant BM d'une solution aqueuse.
- Les propriétés d'adsorption des billes d'alginate/CA ont été examinés avec succès en utilisant diverses conditions expérimentales telles que la dose d'adsorption, pH de la solution, et la concentration du BM .

.

- Les billes d'alginate/CA ont une forte efficacité d’adsorption de 230 mg / g pour BM. La capacité d'adsorption a augmenté avec l'augmentation du temps de Contact et avec la concentration initiale du colorant BM.
- Le modèle cinétique du pseudo-second ordre correspondait le mieux au données expérimentales. Le modèle isotherme de Freundlich était bien ajusté pour expliquer les données d'équilibre.

Les billes d'alginate/CA peuvent être utilisées comme adsorbant efficace et durable pour une élimination du BM de la solution aqueuse.

REFERENCES

[1] Choy, K.K.H., McKay, G., et al., 1999. Resour., Conserv. Recycling 27 (1–2), 57–71.

[2] Belmouden, M., Assabbane, A., et al., 2000. J. Environ. Monit. 2 (3), 257–260.

[3] Sabio, E., Zamora, F., et al., 2006. Water Res. 40 (16), 3053–3060.

[4] Nouri, S., Haghseresht, F., 2004. Adsorption—J. Int. Adsorp. Soc. 10 (1), 79–86.

[5] Lin, Y.-B., Fugetsu, B., et al., 2005. J. Hazard. Mater. 120 (1–3), 237–241.

[6] Jodra, Y., Mijangos, F., 2003. Separ. Sci. Technol. 38 (8), 1851–1867.

[7] Lazaridis, N.K., Kyzas, G.Z., et al., 2007. Langmuir.

[8] BOUKHAMKHEM, A. Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène. Thèse de Doctorat : Génie des Matériaux. Algérie : Université Mohammed Seddik Benyahia (Jijel), 2018, 186.

[9] BARKA, N., QOURZAL, S., ASSABBANE, A., NOUNAH, A., AIT-ICHOU, Y. Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite. Journal of Environmental Sciences, 2008, Volume 20, Numéro10, 1268-1272.

[10] HALIMI, H, AYAD, M. Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse. Mémoire de Master : Génie des Procédés de l'Environnement. Algérie : Université Mohammed Seddik Benyahia (Jijel), 2018, 67.

[11] FLANDRIN-BLETTY M. Technologie et Chimie des Textiles. Toulouse : Edition Cépaduès, 1976.

[12] SALPIN, F. Laine et colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman. Thèse de Doctorat : Chimie Physique. France : Université de Pierre et Marie Curie, 2008, 146.

[13] INRS., (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4éme trimestre.

[14] BARKA N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté. Thèse de Doctorat. Université Ibn Zohr Agadir, 2008.

[15] WINNACKER K., KÜCHLER L. Traité de Chimie appliquée. Paris : Editions Eyrolles, 1968.[5ème Ed] 165-166. Tome 7 : Chimie Organique, 3ème partie.

[16] BOUAFIA, S. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat : Sciences et Techniques de l'Environnement. Université Paris-est et Saad Dahlab, 2010, 154.

[17] YAGUB M. T., SEN T. K., AFROZE SH., ANG H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, Advances in colloid and Interface Science, 2014, Volume 209, 172-184.

[18] ZAWLOTSKI GUIVARCH E, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, Université de MarneLaVallée, 2004.

[19] BARCLAY, S., BUCKLEY, C. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group, Water research Commission, 2000, Volume 1.

[20] Uddin, M.T., Islam, Md, A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, Md., 2009. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. J. Hazard. Mater. 164, 53–60.

[21] Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., Han, R., Xu, Q., 2015. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. Chem. Eng. J. 259, 53–61.

[22] Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B., 2001. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. J. Hazard. Mater. B84, 57–71.

[23] Sukumaran, V.S., Ramalingam, A., 2001. Third ordre optical non linearities and spectral characteristics of methylene blue. J. Quantum info Sci. 1, 69-72.

[24] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. J. Hazard. Mater. 177, 70–80.

[25] Danel, V., Barriot, P., Intoxications aigues en réanimation; Groupe liaisons S.A. 2ème édition (1999).

[26] GUÉRY, Julie. Emulsions doubles cristallisables: stabilité, encapsulation et relargage. 2006. Thèse de doctorat. Paris 6.

[27] khoukhioumelkheir modification physico-chimique de matrices polymériques par les procèdes de microencapsulassions pour la libération contrôlée du piroxicam thèse de doctorat université Djilali liabes faculté des sciences exactes sidi bel abbés 2017.

[28] BILE, Jessica. Microencapsulation d'agent antimicrobien pour le développement de conditionnements primaires fonctionnalisés. 2015.Thèse de doctorat.Université Claude Bernard-LyonI.

[29] ACH, Delphine. Microencapsulation par coacervation complexe des protéines du lactosérum et de la gomme d'acacia. 2014. Thèse de doctorat. Lyon 1.

[30] JACQUOT, Muriel. Encapsulation de systèmes enzymatiques d'intérêt alimentaire. 2002. Thèse de doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.

[31] Finch C.A., BodmeierR.(2005). Microencapsulation, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim ,10.1002/14356007.a16-575. NELSON, Gordon. Application of microencapsulation in textiles. International journal of pharmaceutics, 2002, vol. 242, no 1-2, p. 55-62.

[32]. AUGUSTIN, M. A., SANGUANSRI, L., MARGETTS, C., et al. Microencapsulating food ingredients. Food Australia, 2001, vol. 53, no 6, p. 220-223.

[33] BRANNON-PEPPAS, Lisa. Controlled release in the food and cosmetics industries, 1993,vol. 520, p. 42-52.

[34]. MARKUS, A. Advances in the technology of controlled-release pesticide formulations. Drugs and the pharmaceutical sciences, 1996, vol. 73, p. 73-91.

[35] STOKKE, B. T., DRAGET, K. I., YUGUCHI, Y., URAKAWA, H. and KAJIWARA, K. 'Structural studies of homogeneous alginate gels' The Wiley Polym Network Group Rev Ser, 1998 1 119–128.

[36] RUTHVEN, Douglas M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley& Sons, 1984.

[37] ECKENFELDER, William Wesley. Industrial water pollution control. McGraw-Hill, 1989.

[38] GIMBERT, Frédéric, MORIN-CRINI, Nadia, RENAULT, François, et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. Journal of Hazardous Materials, 2008, vol. 157, no 1, p. 34-46.

[39] LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society, 1918, vol. 40, no 9, p. 1361-1403.

[40] STUMM, Werner. Morgan JJ (1981) Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. 11.

[41] O. Ioannidou et A. Zabaniotou (2007). Renewable & Sustainable Energy Reviews 11(9): 1966-2005.

[42] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis et H. M. H. Gad (2004). Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 235(1-3): 1-10.

[43] F. Cheng, J. Liang, J. Zhao, Z. Tao et J. Chen (2008). Chem. Mater.

[44] M. Y. Liu, D. C. W. Tsang, J. Hu, K. T. W. Ng, T. Z. Liu et I. M. C. Lo (2008).Journal of Environmental Engineering-Asce 134(5): 338-345.

[45] C. Y. Yin, M. K. Aroua et W. Daud (2007). Separation and Purification Technology 52(3): 403-415.

[46] N. Adhoum et L. Monser (2002). Chemical Engineering and Processing 41(1): 17-21.

[47] Suhas, P. J. M. Carrott et M. Carrott (2007). Bioresource Technology 98(12): 2301-2312.

[48] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla et M. Sánchez- Polo (2007). Journal of Environmental Management 85(4): 833-846.

[49] F. Villacanas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao et J. L. Figueiredo (2006). Journal of Colloid and Interface Science 293(1): 128-136.

[50] S. S. Barton, M. J. B. Evans, E. Halliop et J. A. F. MacDonald (1997). Carbon 35(9):1361-1366.

[51] G. Crini (2006). Bioresource Technology 97(9):1061-1085.

[52] Memento technique de l'eau.9eme Edition (1989).

[53] Payet, L., Pontona A., Agnely F., Colinart P. and Grossiord J. L. (2002). "Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température."Rhéologie 2: 46-51.

[54] Diliana, D. S. (2004). "Arsenic oxidation of Cenibacterium arsenoxidans: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I Et de l'Université de Sofia "St. Kliment Ohridsky."

[55] Mackie, W. and Preston R. D. (1974). "Cell wall and intercellular region polysaccharides. In :Srewart WDP, editor. Algal physiology and biochemistry. Oxford, UK : Blackwell Scientific Publicatioins." 58-64.

[56] Chapman, V. J. (1980). "Seaweeds and their uses. London, UK : Cahapman & Hall." 334pp.

[57] Percival, E. G. V. and McDowell R. H. (1967). "Chemestry and Enzymology of Marine Algal polysaccharides. London. UK : Academic press."

[58] Fourest, E. and Volesky B. (1997). "Alginate Properties and Heavy Metal Biosorption by Marine Algae." Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology 67(3): 215-226.

[59] Davis, T. A., Volesky B. and Mucci A. (2003). "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae." Water Research 37(18): 4311-4330.

[60] Haug, A., Larsen B. and SmidsrÃ¸d O. (1974). "Uronic acid sequence in alginate from different sources." Carbohydrate Research 32(2): 217-225.

[61] Del Gaudio, P., Colombo P., Colombo G., Russo P. and Sonvico F. (2005). "Mechanisms of formation and disintegration of alginate beads obtained by prilling." International Journal of Pharmaceutics 302(1-2): 1-9.

[62] Khaknegar, B. and Ettinger R. L. (1977). "Removal time: a factor in the accuracy of irreversible hydrocolloid impressions." Journal of Oral Rehabilitation 4(4): 369-376.

[63] Rocher, V., Siaugue J. M., Cabuil V. and Bee A. (2008). "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads." Water Research 42(4-5): 1290-1298

[64] Serp, D., Cantana E., Heinzen C., Von Stockar U. and Marison I. W. (2000)."Characterization of an Encapsulation Device for the Production of Monodisperse Alginate Beads for Cell Immobilization." Biotechnology and Bioengineering 70(1):41-53.

[65] Zhao, Y., Carvajal M. T., Won Y. Y. and Harris M. T. (2007). "Preparation of calcium alginate microgel beads in an electrodispersion reactor using an internal source of calcium carbonate nanoparticles." Langmuir 23(25): 12489-12496**.**

[66] Fourest, E. and Volesky B. (1996). "Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of Sargassum fluitans." Environmental Science and Technology 30(1): 277-282.

[67] Peretz, S. and Cinteza O. (2008). "Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 319(1-3): 165-172.

[68] Aravindhan, R., Fathima N. N., Rao J. R. and Nair B. U. (2007). "Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 299(1-3):232-238.

[69] Veglio, F., Esposito A. and Reverberi A. P. (2002). "Copper adsorption on calcium alginate beads: Equilibrium pH-related models." Hydrometallurgy 65(1): 43-57.

[70] Papageorgiou, S. K., Kouvelos E. P. and Katsaros F. K. (2008). "Calcium alginate beads from Laminaria digitata for the removal of Cu+2 and Cd+2 from dilute aqueous metal solutions." Desalination 224(1-3): 293-306.

[71] Gotoh, T., Matsushima K. and Kikuchi K. I. (2004). "Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads." Chemosphere 55(1): 57-64

[72] Araujo, M. M. and Teixeira J. A. (1997). "Trivalent chromium sorption on alginate beads." International Biodeterioration and Biodegradation 40(1): 63-74.

[73] Guibal, E. (2004). "Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review."Separation and Purification Technology 38(1): 43-74.

[74] Li, J. M., Meng X. G., Hu C. W. and Du J. (2009). "Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan." Bioresource Technology 100(3): 1168-1173

[75] Lazaridis, N. K. and Charalambous C. (2005). "Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads." Water Research 39(18): 4385-4396.

[76] Fernandez-Pérez, M., Villafranca-Sanchez M., Gonzalez-Pradas E., Martinez-Lopez F. and Flores-Cèspedes F. (2000 ou 2001). "Controlled release of carbofuran from an alginate-bentonite formulation: Water release kinetics and soil mobility." Journal of Agricultural and Food Chemistry 48(3): 938-943.

[77] Pourjavadi, A., Ghasemzadeh H. and Soleyman R. (2007). "Synthesis, characterization, and swelling behavior of alginate-g- poly(sodium acrylate)/kaolin superabsorbent hydrogel composites." Journal of Applied Polymer Science 105(5): 2631-2639.

[78] Singh, B., Sharma D. K., Kumar R. and Gupta A. (2009). "Controlled release of the fungicide thiram from starch-alginate-clay based formulation." Applied Clay Science 45(1-2):76-82.

[79] Kim, T. Y., Jin H. J., Park S. S., Kim S. J. and Cho S. Y. (2008). "Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate activated carbon bead." Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14(6): 714-719.

[80]. Choi, J. W., Yang K. S., Kim D. J. and Lee C. E. (2009). "Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon." Current Applied Physics 9(3): 694-697.

[81] Park, H. G., Kim T. W., Chae M. Y. and Yoo I. K. (2007). "Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics."Process Biochemistry 42(10): 1371-1377.

[82] Lin, Y. B., Fugetsu B., Terui N. and Tanaka S. (2005). "Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon." Journal of Hazardous Materials 120(1-3): 237-241.

[83] Vincent Rocher. (2008), Synthèse et caractérisation des billes d'alginate magnétique pour l'élimination de polluant organique dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France.

[84] Bertrand Sancey. (2011), Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejet industriel : Abattement chimique et gain environnemental. Thèse de Doctorat, Université de Franche comté, France **.**

[85] A. Benhouria, M.A. Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, B. Hameed,;1;;1; Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, Chemical Engineering Journal 270 (2015) 621-630

[86] Z. Li, Y. Yao, G. Wei, W. Jiang, Y. Wang, L. Zhang,;1; Adsorption and heat-energy-aid desorption of cationic dye on a new thermo-sensitive adsorbent: Methyl cellulose/calcium alginate beads, Polymer Engineering & Science 56(12) (2016) 1382-1389.

[87] A. Hassan, A. Abdel-Mohsen, M.M. Fouda,;1; Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, Carbohydrate polymers 102 (2014) 192-198.

[88] Nasrullah, A., Bhat, A. H., Naeem, A., Isa, M. H., & Danish, M. (2018). High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. International Journal of Biological Macromolecules, 107, 1792–1799.

[89] A.A. Oladipo, M. Gazi,;1; Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique, Journal of Water Process Engineering 2 (2014) 43-52.

[90] H.J. Kumari, P. Krishnamoorthy, T. Arumugam, S. Radhakrishnan, D. Vasudevan,;1; An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent, International journal of biological macromolecules 96 (2017) 324-333.

[91] Y. Zhuang, F. Yu, J. Chen, J. Ma, Batch and;1; column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels, Journal of Environmental Chemical Engineering 4(1) (2016) 147-156.

[92] M. Hasan, A. Ahmad, B. Hameed,;1; Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads, Chemical Engineering Journal 136(2) (2008) 164-172.

[93] Lagergren, S.,;1; 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. K. Sven. Vetensk. Handl. 24 (4), 1-39.

[94] Y.-S. Ho, G. McKay,;1; Pseudo-second order model for sorption processes, Process biochemistry 34(5) (1999) 451-465.

[95] I. Langmuir,;1; The constitution and fundamental properties of solids and liquids. 11. Liquids, J Am Chem Soc 3(9) (1917) 1848-1906.

[96] H. Freundlich,;1; Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem 57(385) (1906) e470.

[97] M. Temkin, V. Pyzhev,;1; Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, Acta physiochim. URSS 12(3) (1940) 217-222.

[98] W.D. Harkins, G. Jura,;1; Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid, Journal of the American Chemical Society 66(8) (1944) 1366-1373