

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

**MESBAH MELKHIR
BELHOUARI NADIA**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

Thème :

**Extraction, caractérisation et modification d'un biopolymère. Application
dans l'élimination d'un polluant organique.**

Devant le jury composé de :

M SEDKAOUI Youcef
Mme HAMRI Nadia
Mme MERAKCHI Akila
M LOUNICI Hakim

M.C.B Université de Bouira
M.A.A Université de Bouira
M.C.B Université de Bouira
Pr. Université de Bouira

Président
Examinatrice
Encadreur
Co-Encadreur

Année Universitaire 2018/2019

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université Akli Mohand Oulhadj de Bouira.

Au terme de ce travail, nous exprimons nos remerciements à Dieu, qui nous a donné la force et le courage ; d'aller au bout de nos objectifs.

Nos premiers remerciements vont envers Mme Merakchi et Pr Lounici, qui ont accepté de nous encadrer au quotidien au cours de cette année, en faisant ainsi confiance pour faire avancer un peu plus le sujet de ce mémoire et surtout en nous consacrant beaucoup de temps et de patience.

Nous remercions toutes les personnes de Département de chimie, sans oublier les ingénieurs et les techniciens du Laboratoire de faculté de chimie, qui nous a accueillis lors de notre stage de Master et qui nous ont exprimées leurs confiances en nous permettant d'effectuer ce travail de mémoire.

Nous remercions les membres de jury, d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit, de juger le travail et en acceptant de faire partie du jury.

Pour conclure, nous souhaitons remercier profondément nos parents et nos familles qui nous ont soutenues pendant nos études. Merci de nous avoir permis de faire ce que nous aimons et de nous avoir aidé à pouvoir le faire encore long temps.

Merci à tous.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers parents qui ont sacrifié leurs vies pour
donner sens à la mienne*

A mes deux soeurs Fairouz et Fatiha

A mes deux grandes mères et mon grand père

A mes tantes et oncles et leurs familles

A mes cousins et ma cousine et leurs familles

A mon fiancé et sa famille

A la mémoire de mon grand père paternel

*Merci aussi à tous mes collègues de la section chimie
2019 pour leurs encouragements et à tous ceux qui me
sont chers.*

Melkhir

Dédicace

*J'ai l'insigne honneur de dédicacer l'oeuvre de mon
mémoire*

Aux personnes qui mon sont chères ;

*A mes chers parents pour leur patience, leur soutien et
leurs encouragements ;*

A mes enfants Dania, Maria et Zakaria ;

A ma chère soeur Sadia et sa famille ;

A ma chère soeur Djamila et sa famille ;

*A mes frères Belkacem, Mohamed, Mourad, Hakim,
Malek, et leurs familles*

A mon mari qui était toujours là pour moi

A mon beau père que dieu lui donne longue vie.

A ma belle-famille.

A mes oncles et tantes

A ma très chère binôme Melkhir (Zouza) et sa famille

A toute la promotion - chimie - 2019

Nadia

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des figures et des tableaux	
Liste des abréviations	
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : Généralités sur les alginates	
I.1. Introduction.....	2
I.2. Historique	2
I.3. Structure chimique.....	3
I.4. Procédés d'extraction des alginates	5
I.4.1. Opérations communes aux deux procédés.....	5
I.4.2. Opérations spécifique à chaque procédé.....	7
I.5. Propriétés des alginates.....	9
I.5.1. Solubilité.....	9
I.5.2. Propriétés de gélification de l'alginate, modèle de la boîte à oeufs.....	9
I.6. Applications générales de l'alginate de sodium.....	12
I.7. Applications de l'alginate dans le domaine de traitement des eaux.....	14
CHAPITRE II : Phénomène d'adsorption	
II.1. Généralités	16
II.2. Types d'adsorption.....	16
II.2.1. Adsorption physique (ou physisorption).....	16
II.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	17
II.3. Calcul des paramètres d'adsorption.....	18
II.4. Etude des paramètres d'adsorption.....	18
II.4.1. Effet du temps du contact.....	19
II.4.2. Effet de la concentration initiale.....	19
II.4.3. Effet du pH sur la capacité d'adsorption.....	19
II.4.4. Effet de la masse de l'adsorbant.....	20
II.4.5. Effet de la vitesse d'agitation.....	20
II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	20
II.5.1. Modèle cinétique de premier ordre.....	21
II.5.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	21
II.5.3. Modèle de la diffusion intraparticule.....	22
II.6. Matériaux adsorbants.....	23
II.6.1. Charbon actif.....	23
II.6.2. Adsorbants naturels.....	23
II.6.2.1. Argiles naturelles.....	23
II.6.2.2. Les zéolithes.....	

CHAPITRE III : Matériel et méthodes

Introduction.....	25
III.1.Matériels.....	25
III.1.1. Petit matériels.....	25
III.1.2.Appareillage.....	25
III.1.3. Produits chimique et produits utilisés.....	25
III.2. Méthodes.....	26
III.2.1. Extraction et caractérisation de l’alginate de sodium.....	26
III.2.1.1. Etapes de synthèse de l’alginate de sodium.....	26
III.2.1.2. Caractérisation de l’alginate de sodium.....	28
III.2.1.2.1.Propriétés gélifiantes.....	28
III.2.1.2.2. Caractérisation par IRTF.....	28
III.2.2. Synthèse et caractérisation des billes composites à base d’alginate	29
III.2.2.1. Méthode de synthèse des billes composites à base d’alginate.....	29
III.2.2.2. Caractérisation des billes d’alginates.....	30
a) Taux d’humidité (%).....	30
b) Densité des billes.....	30
c) Diamètre moyen des billes.....	31
d) Point de charge nulle des billes.....	31
e) Caractérisation des billes par IRTF.....	32
III.2.3. Etude de l’adsorption du violet de méthyle en système batch par les billes composites d’alginate.....	33
III.2.3.1. Caractéristiques du colorant étudié	33
III.2.3.2. Préparation de l’adsorbat « violet de méthyle »	34
III.2.3.3. Procédure expérimentale du processus d’adsorption.....	35
III.2.3.3.1. Etude paramétrique.....	36
a) Effet de la concentration initiale du VM et le temps de contact.....	36
b) Effet de la masse de l’adsorbant.....	36
c) Effet du pH de la solution du VM.....	36
d) Effet de la vitesse d’agitation.....	37
III.2.3.3.2. Modélisation des cinétiques d’adsorption.....	37

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1. caractérisation de l'alginate du sodium extrait	38
a) Propriétés gélifiantes.....	38
b) Caractérisation par IRTF.....	38
IV.2. Elaboration et caractérisation des billes d'alginate	40
IV.2.1. Formation des billes d'alginate.....	40
IV.2.2. Caractérisation des billes d'alginate.....	41
a) Détermination de la densité des billes.....	41
b) Taux d'humidité des billes.....	42
c) Diamètre moyen des billes.....	42
d) Point de charge nulle.....	43
e) Caractérisation par IRTF.....	44
IV.3. Adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate.....	45
IV.3.1. Courbe d'étalonnage du violet de méthyle.....	45
IV.3.2. Etude paramétrique.....	46
a) Effet du temps de contact et de la concentration initiale.....	46
b) Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption.....	48
c) Effet du pH de la solution.....	48
d) Effet de la vitesse d'agitation.....	50
IV.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption du violet de méthyle.....	51
CONCLUSION GÉNÉRALE	52

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Structure des blocs: (1 4)- β -D-mannuronate (M) et (1 4) - α -L-guluronate (G) d'alginate de sodium.....	4
Figure I.2: Séquence en monomères M et G rencontrées dans les chaînes d'alginate de sodium. Les dimères sont sous forme de bloc: (a): G; (b): M et (c): MG.....	5
Figure I.3: Interactions entre les unités M.....	5
Figure I.4: Interactions entre les unités G.....	6
Figure I.5: Liaisons covalentes des ions calcium avec les résidus poly-G des polymères d'alginate.....	11
Figure I.6: rétention du calcium par un réseau tridimensionnel de segments poly-M ou poly-G définissant une structure de type "egg-box".....	12
Figure I.7: Réticulation ionique de l'alginate en présence du calcium.....	13

Chapitre II

Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	16
--	----

Chapitre III

Figure III.1: Algues brunes humides, sèches et broyées (de gauche à droite).....	26
Figure III.2: Formation de l'acide alginique.....	27
Figure III.3: Alginate de sodium.....	28
Figure III.4: Méthode de détermination des masses volumiques des billes par gravimétrie..	30
Figure III.5: Mesure des diamètres des billes à l'aide d'un pied à coulisse digital.....	32
Figure III.6: Spectrophotomètre IRTF.....	32
Figure III.7: Structure du violet de méthyle 2B.....	33

Chapitre IV

Figure IV.1 : Gélification d'alginate de sodium.....	38
Figure IV.1 : Spectre IRTF d'alginate de sodium commercial.....	39
Figure IV.2 : Spectre IRTF d'alginate de sodium extrait.....	39
Figure IV.3 : Gélification ionotrope de l'alginate. Modèle "boîtes à œufs" [114].....	40

Figure IV.4 : Réticulation ionique de l'alginate par les ions calcium.....	41
Figure IV.5 : Formation des billes d'alginate/algues.....	41
Figure IV.6 : Histogrammes de taille pour des billes composite d'alginate modélisés par une gaussienne (lignes continues).....	43
Figure IV.7 : Point de charge nulle des billes d'alginate.....	43
Figure IV.8 : Spectre IRTF des billes composites alginate/algues élaborées.....	44
Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage du VM.....	45
Figure IV.10 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du VM par les billes du chitosane : évolution des rendements d'élimination.....	46
Figure IV.11 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du VM par les billes d'alginate/algues : évolution de la capacité d'adsorption.....	47
Figure IV.12 : Effet de la masse des billes sur l'adsorption du VM.....	48
Figure IV.13 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du VM.....	49
Figure IV.14: Evolution de la charge des billes du chitosane en fonction du pH.....	49
Figure IV.15 : Effet de la vitesse d'agitation su l'adsorption du VM.....	50
Figure IV.16 : Représentation du modèle cinétique (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-deuxième ordre : pour l'adsorption du violet de méthyle par les billes alginate/algues.....	51

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Application de l'alginate dans différents types d'industries.....14

Chapitre II

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du VM 2B.....34

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Les valeurs des densités obtenues.....42

Tableau IV.2 : Valeurs des taux d'humidité obtenues.....42

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du VM par les billes composites d'alginate pour les modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.....52

Liste des abréviations

Alg-NA: Alginate de sodium.

CEC : Capacité d'Echange Cationique.

IRTF: Infra Rouge à Transformée de Fourier.

UV- Visible: Ultraviolet visible.

Min: Minutes.

h : Heures.

TH (%) : Taux d'humidité.

tr : tours.

VM : Violet de méthyle.

C : Concentration (mole.l^{-1}).

Mn : Masses molaires moyennes en nombre (g.mole^{-1}).

Mw : Masses molaires moyennes en poids (g.mole^{-1}).

QAlg-Na : Quantité d'alginate de sodium (g).

pH pzc : point de charge nulle.

Qeq : la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (Q_{eq} en $\text{mmol.g}^{-1}\text{hum}$).

Ceq : la concentration en colorant dans la solution (C_{eq} en mmol.L^{-1}).

m : masse de polysaccharide en batch.

E : La quantité de chrome adsorbée peut aussi s'exprimer en pourcentage d'élimination (E en %).

C_0 (mg/L) : concentration initiale de la solution du colorant.

C_t (mg/L) : concentration résiduelle à l'instant t.

C_e (mg/L) : concentration initiale à l'équilibre.

Q_t (mg/g) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps t.

Q_e (mg/g) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (t_e).

V (L) : volume de la solution du colorant.

m (g) : masse de l'adsorbant.

Q(t) : quantité de soluté adsorbé au temps t.

t (min) : temps de contact.

k_2 (g/min.mg) : constante de vitesse.

ρ_s : Masse volumique de la solution ($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$).

ρ_f : Masse volumique du milieu physiologique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

ρ : Masse volumique moyenne des billes ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

ρ_{billes} : densité des billes d'alginate.

ρ_{liquide} : densité de liquide.

Introduction

L'utilisation de biomatériaux tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable. Les matériaux utilisés peuvent être des restes de productions agricoles utilisés tels que les coques de café [1], de fibres de palme obtenues après extraction de l'huile [2, 3]... pour fixer des polluants organiques. Ces différents matériaux se révèlent moins efficaces que le charbon actif pour fixer les polluants organiques [4], mais l'absence de traitements thermiques et chimiques diminue de façon importante leur coût de préparation, ainsi que la consommation d'énergie et les rejets de CO₂ liés à l'activation de la surface du charbon. En outre, ces différents matériaux se révèlent efficaces pour adsorber les cations métalliques polluants [5] pour lesquels le charbon actif non modifié ne montre pas d'affinité particulière.

Les algues comme *Gelidium* [6], *Ulva lactata* [7] ou *Sargassum Muticum* [8] constituent une autre famille de biosorbants largement étudiée [9]. Ces matériaux présentent une importante capacité à fixer des polluants inorganiques, en particulier des cations de métaux lourds [10], par exemple les ions cobalt [11], plomb ou nickel [12]. L'activité de ces matériaux peut être étendue à l'adsorption de molécules organiques chargées positivement, par exemple des colorants tels que le bleu de méthylène [13,14]. Plus récemment, l'efficacité des cellules d'algues à adsorber des molécules organiques neutres comme le naphthalène a été démontrée [15]. L'étude détaillée des composants des cellules d'algues et des interactions ayant lieu lors des réactions d'adsorption des cations métalliques ou organiques, reportée par T. A. Davis et al [16], a permis de mettre en évidence les constituants actifs et les mécanismes mis en jeu. Ainsi, les principaux acteurs de l'adsorption au sein des algues se révèlent être les constituants des parois cellulaires: fibres de cellulose non chargées et polysaccharides tels que l'alginate, portant des sites carboxylate, ou le fucoïdane, portant des sites sulfonate.

L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux en présence de cations divalents [17], notamment d'ions calcium. La fixation de cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate. Ce mécanisme a été mis en valeur lors de l'étude de l'adsorption de cations cadmium par E. Fourest et al [18]. Les auteurs montrent que lorsque les sites carboxylate de l'alginate sont masqués par une estérification, la capacité d'adsorption chute notablement.

La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en remédiation. Ainsi, l'équipe de F. Veglio [19] a pu utiliser des billes d'alginate de calcium pour adsorber des ions cuivre (II), Asthana et al [20] ont utilisé un système similaire pour adsorber des cations nickel (II), alors que Papageorgio et al [21] ont étudié la fixation de cations cadmium. Enfin, l'adsorption de quelques molécules organiques a également été étudiée : nitrophénol [22], déchets de tannerie [23] ou violet de méthylène [24].

Notre travail se situe dans ce contexte et consiste à préparer des billes composites à base de deux matériaux, l'alginate de sodium et les algues ayant de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis de polluants organiques comme les colorants.

En conséquence, le présent manuscrit est composé de quatre chapitres : Le premier chapitre présente une bibliographie décrite avec beaucoup de détails sur l'alginate de sodium. Nous présentons les sources potentielles de ce biopolymère ainsi que les méthodes de son extraction et préparation. Le deuxième chapitre donne des généralités sur le phénomène d'adsorption. Le troisième chapitre de ce manuscrit constitue le premier chapitre expérimental de ce travail et résume tous le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser cette étude. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus relatifs à l'extraction de l'alginate de sodium à partir les algues brunes, l'élaboration et la caractérisation des billes composites alginate/algues et enfin les résultats et les discussions relatifs à l'étude de l'adsorption du violet de méthyle, un colorant cationique choisi comme modèle de polluant organique par les billes d'alginate ainsi élaborées. Le manuscrit se terminera par une conclusion et quelques perspectives.

CHAPITRE I

Généralités sur les alginates

I.1. Introduction

Il existe une très grande diversité de biopolymères, parmi lesquels on trouve la famille des polysaccharides tels que les alginates et les produits chitineux, issus des produits marins. Ces biopolymères constituent une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie, car ils possèdent des propriétés physicochimiques et biologiques importantes. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de traitement des eaux, l'emballage, textile, l'agriculture, pharmaceutique, l'électronique, et biomédical.

Les alginates sont des polysaccharides naturels qui sont produites par des algues brunes [25]. Leur biodisponibilité élevée et leur procédé d'extraction facile expliquent leur faible coût. Les alginates sont largement utilisés dans différentes applications en raison de leurs propriétés polyvalentes pouvant être contrôlées selon différents stimuli (concentration, température, pH, etc.). En solution aqueuse, les alginates sont généralement employés comme agents épaississants pour augmenter la viscosité du milieu [26].

En présence de cations (divalent ou trivalent), ils peuvent produire un hydrogel selon un mécanisme de complexation. La transformation est connue sous la désignation "gélification ionotropique". Etant donné son biocompatibilité, le Ca^{2+} est le plus utilisé et étudié comme agent gélifiant [27]. L'alginate de calcium a été largement utilisée dans le domaine de traitement des eaux comme adsorbant pour l'élimination des colorants, des pigments et des métaux des solutions aqueuses [28-31].

I.2. Historique

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algue brune, ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du 19^{ème} siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Son brevet, explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans de l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide [32]. Plus tard, en 1886, il l'identifie comme acide et la rebaptisa acide alginique. Il en conçut quelques applications industrielles, notamment dans le domaine alimentaire pour épaissir et gélifier des solutions : soupes, gelées, etc. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée par Nelson [33].

La production industrielle des algines s'est développée ensuite aux Etats Unis dans les années 1930.

La seconde guerre mondiale a largement favorisé le développement et l'utilisation des algines dans divers domaines : La technologie Biomédicale, La biotechnologie, La chimie Industrielle, Cosmétique et Pharmaceutique, Industrie alimentaire, et dans le traitement des eaux.

Aujourd'hui, l'alginate est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle [34]. Ce polysaccharide est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés intéressantes: épaississant, stabilisant, gélifiant.

I.3. Structure chimique

L'alginate fait partie de la famille des copolymères : il est constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1,4) et distribués de façon spontanée.

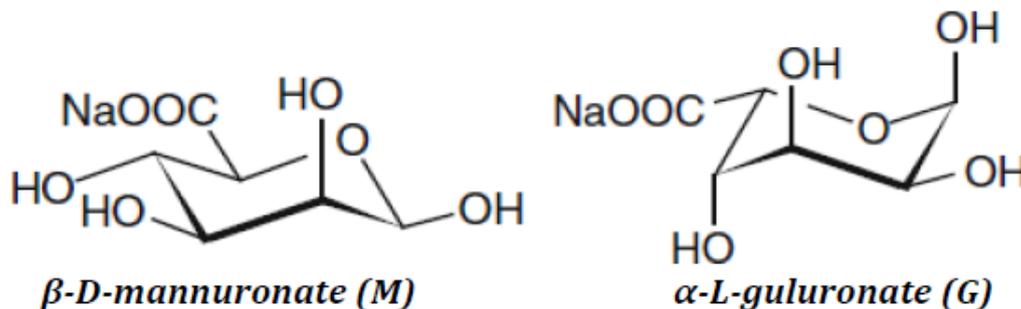


Figure I.1 : Structure des blocs: (1 4)- β -D-mannuronate (M) et
(1 4) - α -L-guluronate (G) d'alginate de sodium

L'enchaînement des deux monomères de l'alginate donne trois types de blocs qui peuvent être formés le long de la chaîne avec différentes longueurs :

- Un bloc homopolymère de résidus guluronates -G-G-G-G-, appelé bloc G.
- Un bloc homopolymère de résidus mannuronates -M-M-M-M-, appelé bloc M.
- Un bloc des résidus mannuronates et guluronates -M-G-M-G-, appelé bloc MG ou GM.

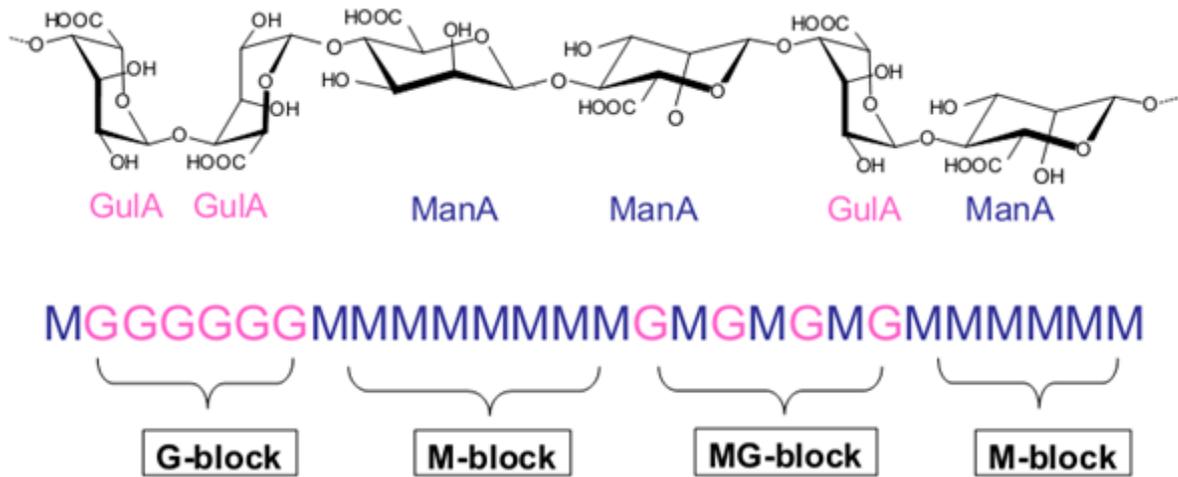


Figure I.2 : Séquence en monomères M et G rencontrées dans les chaînes d’alginate de sodium. Les dimères sont sous forme de bloc: G; M et MG de gauche à droite [35].

La structure des segments polyacides mannuroniques est très proche de celle de la cellulose. Les liaisons diéquatoriales entre unités M donnent à ces segments une structure aplatie, de type ruban. Cette structure est stabilisée grâce à des liaisons hydrogène (Figure I.3). Par exemple, le groupement hydroxyle en C3 du monomère M+1 interagit avec l’atome d’oxygène du cycle du monomère M.

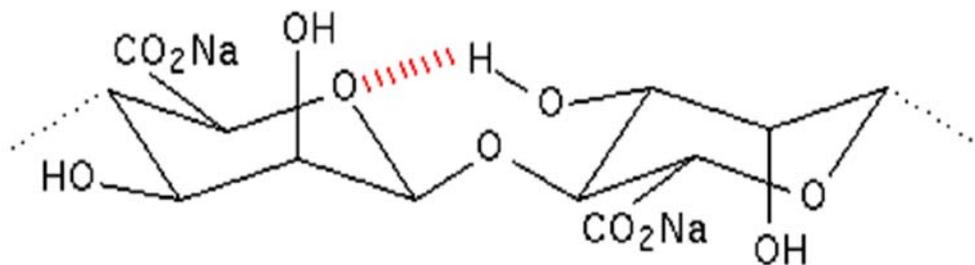


Figure I.3: Interactions entre les unités M

La liaison diaxiale (GG) est très différente de la liaison (MM) car sa structure n’est pas plate et adopte l’arrangement plus rigide d’une boucle. Cette structure est aussi stabilisée par différentes liaisons hydrogène (Figure I.4). Par exemple, le groupement hydroxyle en C2 du monomère G et le groupement carboxyle du monomère G+1 interagissent par ce type de liaison.

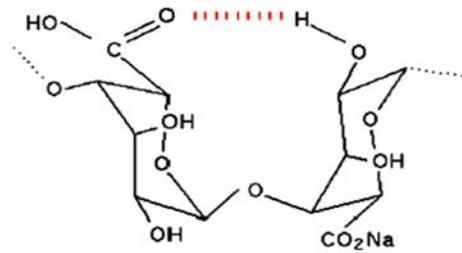


Figure I.4: Interactions entre les unités G.

Les blocs MG sont caractérisés par une alternance entre des liaisons axiales équatoriales et des liaisons équatoriales-axiales. De telles variations dans la tacticité de la chaîne sont responsables d'une plus grande flexibilité des blocs MG comparés aux autres blocs.

I.4. Procédé d'extraction de l'alginate

Dans les algues brunes, les alginates sont présents sous forme de sels insolubles (principalement de calcium). Le principe de l'extraction est de convertir ces sels insolubles en sels de sodium soluble. L'algue pourrait être traitée par une solution alcaline, le processus étant alors un échange d'ions [36].

En industrie, il existe deux protocoles classiquement utilisés pour extraire les alginates, la méthode dite directe et la méthode dite indirecte, qui reprennent toutes les deux le principe du prétraitement acide suivi d'une extraction alcaline. C'est le mode de précipitation utilisé ensuite qui différencie la méthode directe de la méthode indirecte. Le choix de l'une ou l'autre est lié à l'espèce d'algue traitée [37].

I.4.1. Opérations communes aux deux procédés

a) Préparation de la matière première

C'est généralement le formol qui est utilisé, car il présente plusieurs avantages : il est peu coûteux, il provoque une dépigmentation des algues (amélioration de la blancheur du produit final) et une libération des phénols. Les algues sont plongées dans un bain de formol à environ 1% puis stockées. Avant utilisation, les algues sont rincées, puis découpées en fragments de 20 à 30 cm de longueur pour faciliter le transport par pompage. Si les thalles ont été conservés sèches, il faut les réhydrater.

b) Formation de l'alginate de sodium

L'alginate est extrait des algues par précipitation/solubilisation, selon un procédé d'échange d'ions. Les étapes de lixiviation et de carbonatation décrites ci-après permettent de transformer les alginates insolubles en sel de sodium soluble dans l'eau.

- **Lixiviation ou acidification**

Les algues sont immergées dans une solution d'acide sulfurique à environ 0,5N pendant plusieurs heures. Les sels d'alginates insolubles situés dans les cellules de l'algue passent sous forme d'acide alginique insoluble et les ions calcium, sodium et magnésium sont libérés sous forme de sulfates avec les eaux de rinçage. Deux à trois rinçages à l'eau douce sont nécessaires.



- **Carbonatation**

Les algues sont immergées dans une solution de carbonate de sodium à environ 4 %. L'acide alginique insoluble présent dans les cellules de l'algue réagit avec le carbonate de sodium pour donner de l'alginate de sodium soluble, qui passe en phase aqueuse. Au terme de cette opération, on obtient un « jus de carbonatation » : la matière algale est décomposée sous forme de particules en suspension dans la solution d'alginate de sodium. Suivant l'espèce d'algue traitée et la gamme de viscosité que l'on désire obtenir pour le produit final, on peut faire varier la température et le temps de contact. Pour *Laminaria digitata*, on préfère opérer à froid ou à 25-30°C de façon à préserver une haute viscosité.



- **Flottation et filtration**

Il s'agit de séparer la solution d'alginate de sodium des particules de matière algale en suspension. Théoriquement, la séparation pourrait se faire par simple filtration. En fait, les particules de cellulose et autres composés insolubles sont si fins et si mucilagineux qu'ils colmatent rapidement les filtres. Dans l'industrie, on utilise le

plus couramment l'émulsification (injection d'air dans le jus de carbonatation dilué) puis la flottation. En laboratoire, on utilise le plus souvent la centrifugation.

I.4.2. Opérations spécifiques à chaque procédé [38]

a) Méthode indirecte : précipitation par le chlorure de calcium

- **Formation de l'alginate de calcium**

Le but de l'extraction consiste à obtenir l'alginate de sodium ou l'acide alginique sous forme solide. Alors que l'évaporation semblerait la solution la plus simple (mais elle dégrade la qualité du produit), on préfère passer par un précipité d'alginate de calcium. On verse la solution d'alginate de sodium dans une solution de chlorure de calcium à 10 % : On obtient un précipité fibreux qui peut être séparé sur un écran métallique arrosé d'eau. La précipitation doit être faite en continu dans un mixer linéaire sur lequel arrive un courant d'alginate de sodium et de chlorure de calcium, ou en une seule masse dans un pétrin.



- **Blanchiment**

Cette opération ne sera nécessaire que si l'acide alginique obtenu n'a pas une couleur blanche. Mieux vaut réaliser cette opération sur l'alginate de calcium qui est plus résistant que l'acide alginique. On fait alors appel à une solution d'hypochlorite de sodium, NaOCl. Lorsque la coloration voulue est atteinte, on sépare l'alginate de calcium de l'eau sur un filtre écran et on rince abondamment la phase solide pour éliminer l'excès de NaOCl.

- **Formation de l'acide alginique**

On opère dans trois bassins remplis d'une solution d'acide (H_2SO_4 ou HCl 0,5N) diluée. On introduit l'alginate de calcium dans le premier bassin; après 30 minutes d'agitation, on sépare par passage sur filtre-écran. On procède de la même façon dans les deux autres bassins. Normalement, on obtient un acide alginique sans calcium; on peut toutefois modérer le traitement décrit pour augmenter le pouvoir épaississant.

- **Déshydratation de l'acide alginique**

On utilise un filtre-presse: l'acide alginique est poussé contre une paroi percée de trous très fins permettant l'écoulement de l'eau. A la sortie de la presse, l'acide alginique contient 25% de matière solide.

- **Conversion acide alginique-alginate de sodium**

Cet acide alginique humide est mélangé dans un mixer à un produit alcalin, le plus souvent du carbonate de sodium. La réaction peut être activée par la température: on travaille le plus souvent à 50°C. La pâte est extrudée à travers des orifices de 5 millimètres de diamètre et les cordons d'alginate ainsi obtenus sont coupés en morceaux. Le séchage se fait sur un tapis roulant vibrant formé d'une toile grillagée à travers laquelle passe de l'air chaud.



b) Méthode directe : précipitation acide : C'est le procédé utilisé pour *Laminaria digita* [39].

- **Blanchiment**

Ce traitement est également réalisé de préférence en milieu alcalin pour éviter d'abaisser le pouvoir épaississant de l'acide alginique. Mais, dans le cas d'extraction par acidification directe, l'alginate de sodium se trouve en solution très diluée. La quantité d'hypochlorite de sodium nécessaire serait donc très importante et coûteuse. Les industriels préfèrent alors attendre la dernière opération où l'acide alginique à 25 % de matière solide sera transformé en pâte d'alginate de sodium.

- **Formation de l'acide alginique**

La solution clarifiée d'alginate de sodium est traitée par une solution d'acide chlorhydrique ou sulfurique: un précipité gélatineux, non filtrable dans cet état, se forme progressivement. Pour arriver à séparer les deux phases, on a pris la précaution de laisser un excès de carbonate de sodium dans la liqueur d'alginate. Sous l'effet de l'acide, le carbonate se décompose en libérant du gaz carbonique qui se prend dans les fibres d'acide alginique en formation et les amène à la surface où se forme une écume blanchâtre.

- **Déshydratation**

Le gel obtenu après l'acidification contient à peine 1 à 2 % de matière solide; il est de plus très hydrophile. Il faut le déshydrater avant la conversion en alginate de sodium; selon les cas, on peut utiliser un filtre-presse, la centrifugation, l'alcool.

- **Conversion en alginate de sodium**

Le gel d'acide alginique à 20 % de matière sèche est mis dans un mélange alcool-soude à 40 %. La neutralisation est longue à obtenir car l'alginate et l'acide alginique ne sont pas solubles dans l'alcool. Quand la valeur du pH atteint 6, la neutralisation est atteinte. Le produit obtenu après neutralisation est mis à égoutter: il est ensuite écrasé, séché à chaud avec récupération des vapeurs d'alcool. Il est ensuite réduit en poudre plus ou moins fine selon le débouché visé.

I.5. Propriétés des alginates

I.5.1. Solubilité

L'alginate de sodium, comme tous les sels d'alginate monovalents, est soluble dans l'eau pour des valeurs de force ionique faibles. Lorsque la salinité du milieu augmente, la solubilisation du polyanion est compromise. L'addition de sels tels que le chlorure de potassium va progressivement diminuer la solubilité de l'alginate dans l'eau jusqu'à la séparation de phases. Cela implique que la présence de sels dans l'eau peut avoir une forte influence sur la cinétique de solubilisation des alginates. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des ions di-ou multivalents qui vont non seulement augmenter la force ionique totale du système, mais aussi être capables de provoquer une agrégation à grande échelle des chaînes polymères (formation d'un réseau) pouvant aboutir à une séparation de phases, voire à la formation d'un hydrogel.

Le pH de la solution joue aussi un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieure au pKa de l'acide mannuronique (pKa=3,38) ou de l'acide guluronique (pKa= 3,65), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel [40]. La sensibilité des alginates vis-à-vis du pH de la solution dépend non seulement de la masse molaire mais aussi de la composition chimique et de la séquence des blocs. Les alginates contenant plus de sections alternées (blocs MG) précipiteront à des

valeurs de pH plus faibles que les alginates contenant plus de blocs homogènes (poly-M et poly-G).

I.5.2. Propriétés de gélification de l'alginate, modèle de la boîte à œufs [41].

L'alginate est un polysaccharide chargé négativement, ayant la capacité de former un hydrogel en présence de cations divalents ou trivalents. Cette méthode de gélification, dite ionotrope, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylates portées par les chaînes d'alginate.

La gélification ionotrope de l'alginate est liée à son affinité pour certains ions par formation de liaisons sélectives [42, 43]. En effet, les chaînes de polymère d'alginate interagissent avec les cations bivalents ou trivalents (Fe^{3+} , Al^{3+}) pour former des hydrogels. L'affinité de l'alginate vis-à-vis des ions bivalents diminue dans l'ordre suivant: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn} > \text{Mn}$ [44]. Un travail relativement récent a démontré que les ions Mg^{2+} longtemps considérés comme des ions non gélifiants ou ayant une faible affinité pour l'alginate forment un hydrogel mais avec une cinétique de gélification relativement lente (2-3 heures) et dépendant fortement de la structure chimique de l'alginate [45]. Le calcium demeure le cation le plus couramment utilisé pour induire la formation de gel d'alginate.

Les ions calcium s'associent préférentiellement aux fragments poly-gulonate plutôt qu'aux fragments poly-mannuronate (figure I.5). En effet, les blocs poly-gulonate, en raison de leur conformation spatiale, permettent une chélation plus énergétique des ions. Ces derniers sont retenus dans une « cage » et interagissent avec les fonctions carboxylates et les atomes d'oxygène des fonctions hydroxyles. Les ions calcium sont beaucoup mieux retenus que par de simples liaisons ioniques.

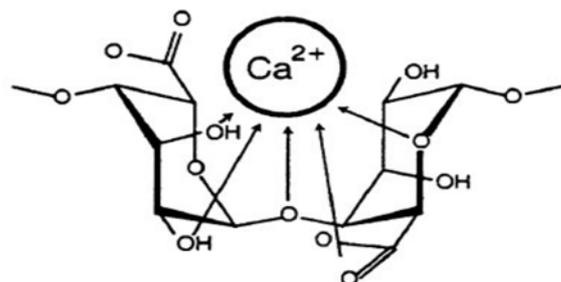


Figure I.5 : Liaisons covalentes des ions calcium avec les résidus poly-G des polymères d'alginate [46].

Cet enchaînement régulier de type « boîte à œufs » (figure I.6) se reproduit périodiquement. Il se forme un réseau tridimensionnel à zones organisées reliées par les segments poly-M ou poly-(M-G).

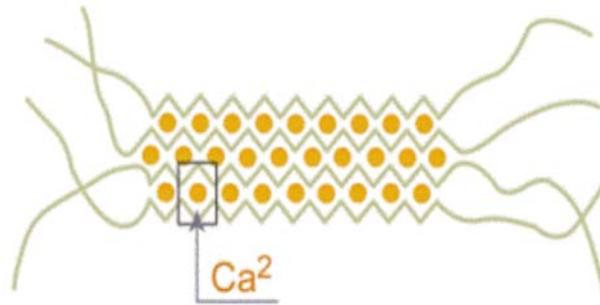


Figure I.6: rétention du calcium par un réseau tridimensionnel de segments poly-M ou poly-G définissant une structure de type "egg-box" [47].

Dans le cas de la gélification avec les ions calcium, il existe trois états physiques différents selon la concentration de cet élément. A très faible concentration, il y a formation d'agrégats (microgel) qui provoquent une diminution de la viscosité de la solution d'alginate.

Puis à partir d'une certaine concentration à 0,3 M, les macromolécules se réarrangent pour former un réseau tridimensionnel (gel continu). Si la concentration en calcium augmente encore, on observe un phénomène de synérèse 2 (gel continu avec démixtion) dû à une diminution du taux de gonflement des chaînes d'alginate avec expulsion d'eau hors du réseau.

Par ailleurs certaines études ont montré que la gélification de l'alginate dans une solution ne contenant que des ions calcium conduit à la formation d'un gel non homogène. En effet, la diffusion des ions calcium provoque une gélification de « billes » d'alginate de l'extérieur vers l'intérieur. L'alginate a alors tendance à migrer vers la zone de gélification.

De ce fait, il s'établit un gradient de concentration en alginate à l'intérieur du gel. C'est un phénomène que l'on souhaite éviter, car il complique singulièrement le calcul du coefficient de diffusion.

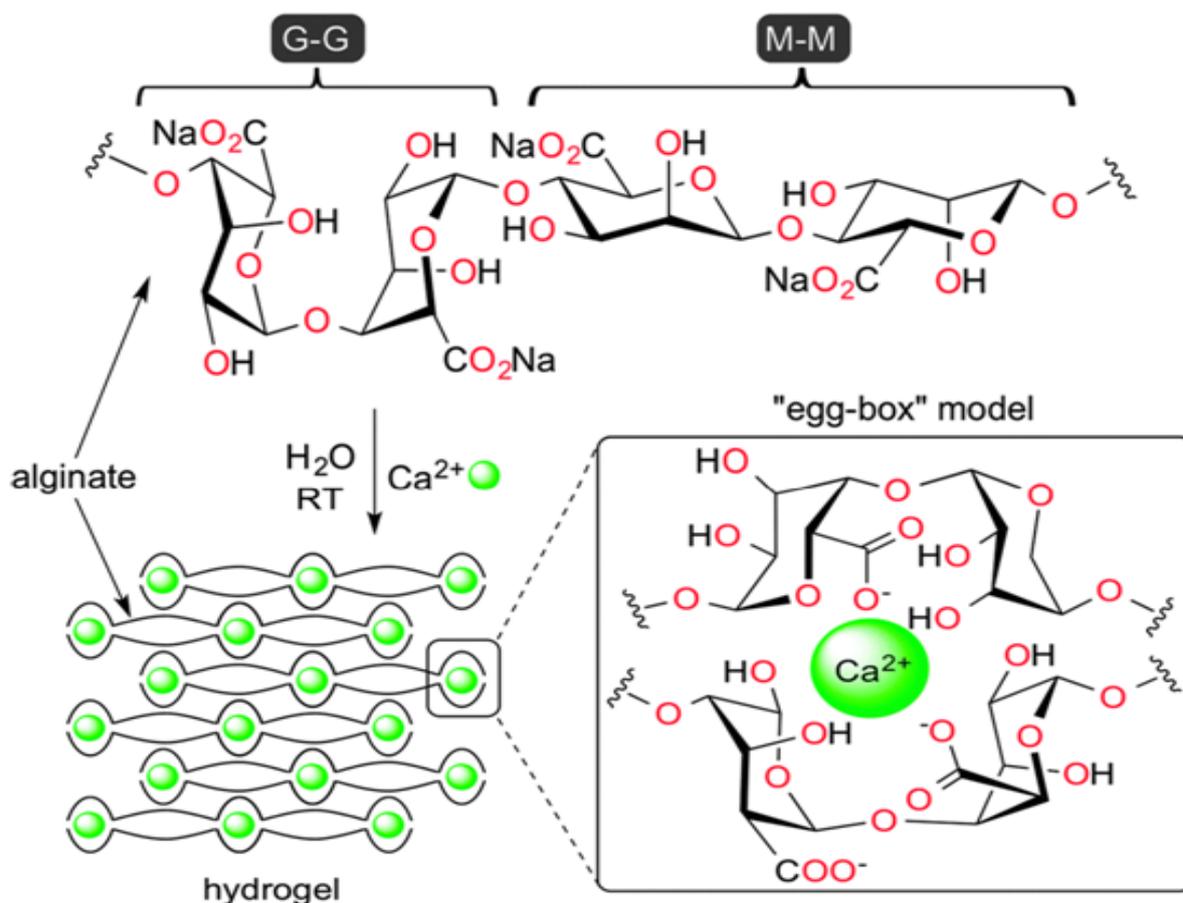


Figure I.7: Réticulation ionique de l'alginate en présence du calcium [48].

Pour obtenir un gel homogène, il faut ajouter du chlorure de sodium à la solution de chlorure de calcium qui sert à gélifier l'alginate, ainsi qu'à la solution d'alginate. Ainsi l'alginate n'a plus tendance à se déplacer vers la zone de gélification, car la présence d'ions sodium conduit à un équilibre des charges.

I.6. Applications générales de l'alginate de sodium

L'alginate est utilisé dans de nombreux domaines (tableau I.1). Ses propriétés colloïdales uniques font qu'il peut être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc.

Tableau I.1: Application de l'alginate dans différents types d'industries

Domaines	Applications
La technologie Biomédicale	- Biomatériaux ; - Implants immunisolés[49]. Activités biologiques (antifongique, antimicrobien, effet hémostatique ; augmentation de la coagulation du sang ; favorisation de la croissance du tissu ; peau artificielle ; fils de suture/bandage; lentilles de contact).
La biotechnologie	- Immobilisation et l'encapsulation des cellules [50] des enzymes et les métaux lourds, matériaux stimulants de cellules végétales. Agents d'enrobage pour molécules actives, micro-organismes [51].
La chimie Industrielle	- Textile: alginates inertes par rapports aux colorants et aux fibres, utilisés pour l'impression (fixation des colorants et contrôle de leur migration) ; papier: traitement de surface des papiers (coloration, glaçage, couchage des papiers de luxe). - Traitements des eaux de surface: élimination des matières en suspension (coloration, turbidité)[52]. Enrobage des bâtons de soudure (protection du fil de métal contre l'oxydation).
Cosmétique et Pharmaceutique	- Masques (soins du visage) ; pâtes dentifrices, empreintes dentaires (produit de moulage) ; sirops, lotions, pommades (traitement brûlures et blessures), compresses, pansements, [53]. - Transporteur des médicaments à libération contrôlée ; produits dermatologiques (traitement de l'acné) [54].
Industrie alimentaire	- Glaces, crèmes glacées, nappage et crème pâtissier: gelée de fruits, entremets et desserts: fromages frais, mousses parfumées. - Gâteaux de riz, stabilisateurs des émulsions de type huile-eau: assaisonnements et sauces (mayonnaise, vinaigrette, ...) [55].
Autres	- Incorporation dans le latex, les peintures, les plâtres de moulure, les certains produits horticoles, certaines bombes aérosols...

I.7. Applications de l'alginate dans le domaine de traitement des eaux

Depuis quelques années, plusieurs types d'adsorbants de natures différentes ont été préparés sous forme de billes à base d'alginate. L'objectif principal étant de les utiliser dans la dépollution des eaux. En effet, d'un point de vue pratique, il est bien plus facile de manipuler des billes gélifiées sphériques que les poudres.

L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium [56]. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate. Ce mécanisme a par exemple été mis en valeur lors de l'étude de l'adsorption de cations cadmium [57]. Les auteurs montrent que lorsque les sites carboxylate de l'alginate sont masqués par une estérification, la capacité d'adsorption chute notablement. De telles études précisent et complètent les observations faites en utilisant directement les cellules d'algues [58]. Lors de leur étude de la biosorption du cobalt par ces cellules, un relargage dans la solution d'ions calcium, potassium et sodium est observé parallèlement à l'entrée des ions cobalt.

La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en décontamination. Ainsi, l'équipe de F. Veglio a pu utiliser des billes d'alginate de calcium pour adsorber des ions cuivre (II) [59], Asthana *et al* [60] ont utilisé un système similaire pour adsorber des cations nickel (II), alors que Papageorgio *et al* [61] ont étudié la fixation de cations cadmium. Enfin, l'adsorption de quelques molécules organiques a également été étudiée : nitrophénol [62] ou déchets de tannerie [63]

Dans le domaine de l'adsorption de polluants organiques, de nombreux travaux ont été effectués sur la décoloration des eaux polluées par les colorants. Ces derniers qui sont visibles dans l'eau, même à de très faibles concentrations, sont conçus pour être stables chimiquement et très persistants dans les milieux naturels. Dans ce contexte plusieurs auteurs ont utilisé des billes d'alginate de calcium pour l'adsorption de quelques colorants tels que le bleu de méthylène [64], le méthyle orange [65], le vert de malachite [66] et le noir basique [67].

CHAPITRE II

Phénomène d'adsorption

II.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et, pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

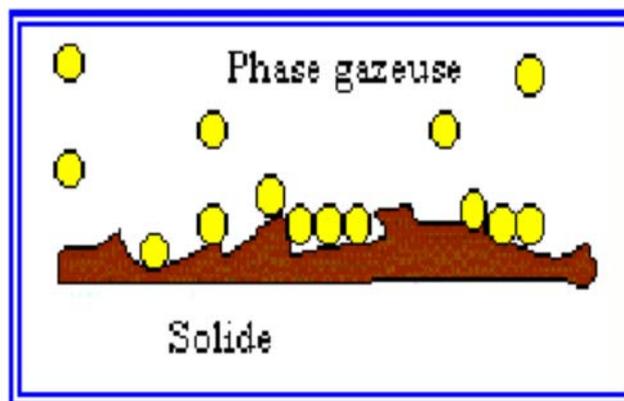


Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

II.2. Types d'adsorption

II.2.1. Adsorption physique (ou physisorption)

Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van Der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible [68]. La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (Capacité d'Echange Cationique).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

II.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [69]. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$), ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

La chimisorption se caractérise par:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.

- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

II.3. Calcul des paramètres d'adsorption

Le rendement d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre ont été calculés respectivement par les équations II.1 et II.2.

$$R_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. II.1}$$

$$R_e = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. II.2}$$

La quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (capacité d'adsorption) au temps(t) et au temps d'équilibre ont été calculés respectivement par les équations II.3 et II.4.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad \text{Eq. II.3}$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad \text{Eq. II.4}$$

Avec :

C_0 (mg/L) : concentration initiale de la solution du colorant.

C_t (mg/L) : concentration résiduelle à l'instant t.

C_e (mg/L) : concentration initiale à l'équilibre.

Q_t (mg/g) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps t.

Q_e (mg/g) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (t_e).

V (L) : volume de la solution du colorant.

m (g) : masse de l'adsorbant.

II.4. Etude des paramètres d'adsorption

II.4.1. Effet du temps du contact

Dans des études concernant l'adsorption de métaux et de polluants organiques, les temps de contact entre la solution et les billes d'alginate sont très variables : de quelques minutes à quelques jours. Le maximum des rendements d'adsorption est généralement atteint après un temps de contact assez court. Par exemple, lors de travaux effectués avec des billes

d'alginates, Gotoh et al [70] ont montré que le rendement maximal d'adsorption de cuivre et de manganèse est atteint après 30 minutes de contact. Les travaux de Vijaya et al [71] sur l'adsorption de nickel ont montré qu'un temps de contact de 90 min est habituellement suffisant pour atteindre un rendement maximal d'adsorption sur des billes composées d'alginate, du mélange d'alginate et de charbon actif ou de chitosane et de charbon actif. Par contre, un temps de contact nettement plus long, soit entre 24 et 72 heures, a été utilisé lors des travaux sur l'adsorption du Cr(VI) sur les billes issue de l'encapsulation de déchet de raisin avec l'alginate de sodium [72].

II.4.2. Effet de la concentration initiale

Il existe une forte corrélation entre la capacité d'adsorption du polysaccharide et la concentration initiale en colorant. Si la quantité d'adsorbant reste constante, il a été souvent observé que la capacité augmente avec la concentration, ce qui suppose de fortes interactions polysaccharide/colorant [73]. A faible concentration, on constate que l'adsorption s'accompagne d'une cinétique rapide ; ce qui suppose la formation d'un film (monocouche) a la surface des particules.

II.4.3. Effet du pH sur la capacité d'adsorption

Le pH du milieu représente un paramètre agissant grandement sur la capacité de fixation des adsorbants naturels et notamment des bioadsorbants. Cet effet important du pH rend d'ailleurs particulièrement difficile la comparaison de la performance des adsorbants proposés dans la littérature, puisque les conditions de pH employées sont très variables. L'effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques ou des composés organiques sur des billes d'alginates a été largement étudié. Escudero et al. [74] ont étudié l'adsorption de As (III) et As (V) sur l'hydroxyde de Fe^{3+} et de Ni^{2+} à l'état natif ou encapsulé dans des solutions ajustées à des pH variant entre 2 et 12,5. Ils ont montré l'existence de deux plateaux de pH optimum de 5 à 10 pour l'adsorption d'As (III) et de 6 à 9 pour As (V). En dehors de ces plateaux, l'adsorption d'As (III) et As (V) diminue. Ils expliquent la diminution de l'adsorption à $pH \leq 3$ du fait de la perte de l'adsorbant par solubilisation et/ou dégradation de l'hydroxyde métallique puisque le Fe^{3+} et Ni^{2+} sont retrouvés dans la solution. La diminution de l'adsorption à $pH > 10$ est attribuée à la répulsion entre les espèces anioniques de l'arsenic (III) ($H_2AsO_3^-$) et de l'arsenic (V) ($H_2AsO_4^-$; $HAsO_4^{2-}$) et la surface de charge négative des adsorbants à $pH > pH_{pzc}$.

L'effet du pH sur l'adsorption de Cu^{2+} sur des billes alginate/algues a été examiné par Vilar et al. [75]. Ces travaux ont montré que l'adsorption du cuivre diminue aux faibles valeurs de pH à cause de la concurrence entre les protons et l'ion Cu^{2+} pour les sites actifs. Inversement, l'adsorption augmente avec le pH de la solution. L'effet du pH de la solution sur l'élimination du phénol et de ses dérivés peut être expliqué en considérant les formes ioniques et moléculaires des composés phénoliques présents dans la solution. Ces composés agissent comme des acides faibles en solution aqueuse, et la dissociation est fonction du pH de la solution. Dans des solutions acides, la forme moléculaire domine alors qu'en milieu alcalin, la forme anionique sera majoritaire.

II.4.4. Effet de la masse de l'adsorbant

Plus la masse de polysaccharide utilisée dans le batch est importante plus le nombre de sites disponibles pour interagir augmente, et plus la capacité d'adsorption augmente [76]. Dans certains cas, cela peut se traduire également par une cinétique plus rapide. Les études batch sont souvent réalisées avec un excès d'adsorbant [77].

II.4.5. Effet de la vitesse d'agitation

Les conditions d'agitation sont également importantes car elles peuvent avoir une influence sur la distribution des molécules de colorant dans la solution, et par conséquent sur leur diffusion et la formation du film autour des particules. L'agitation doit permettre d'obtention d'une bonne homogénéisation de la suspension de façon, notamment, à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre [78].

II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

II.5.1. Modèle cinétique de premier ordre

Lagergren [79] propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée q_t , soit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(Q_e - q_t) \quad \text{Eq. II.5}$$

k_1 est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse du temps (t).

L'intégration de l'équation IV.5 donne:

$$\log(Q_e - q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. II.6}$$

Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées.

II.5.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre a été développé [80, 81]. Il a permis de décrire correctement la fixation du cuivre, du nickel et du plomb sur de la tourbe. En effet, l'hétérogénéité des sites réactionnels de ce type de matériau ne permet pas d'imaginer que la sorption des espèces métalliques est simplement d'ordre un. Plus généralement, Ho et al [82] recensent soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation. Ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases : une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

En faisant l'hypothèse que l'énergie d'adsorption pour chaque ion métallique est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et qu'il n'y a aucune interaction entre les ions fixés, Ho et al [83] posent :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq.II.7}$$

L'intégration de l'équation II.7 donne la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq.II.8}$$

Avec :

Q_t (mg/g) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t .

Q_e (mg/g) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

t (min) : temps de contact.

k_2 (g/min.mg) : constante de vitesse.

II.5.3. Modèle de la diffusion intraparticule

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [84]. D'après ce modèle le processus d'adsorption peut être caractérisé par quatre étapes :

- Le transfert du soluté vers la couche limite entourant la particule.
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante.
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro-pores.
- Interaction entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule : la diffusion intraparticulaire devient alors l'étape limitante.

Ce modèle est représenté par l'équation suivant :

$$Q_t = k_d t^{1/2} + L \quad \text{Eq.II.9}$$

Avec :

k_d : Constante de diffusion intra particule (mg/g.min^{0.5}).

La constante k_d est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

II.6. Matériaux adsorbants

L'adsorption est reconnue comme un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques, encore faut il choisir le bon adsorbant. Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants. Dans cette partie, nous présenterons surtout les adsorbants permettant d'éliminer des polluants organiques.

II.6.1. Charbon actif

Le charbon actif est actuellement l'adsorbant le plus largement utilisé dans le traitement des eaux potables à travers le monde. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite. C'est un adsorbant polyvalent, qui peut éliminer plusieurs types de polluants. On peut citer par exemple les colorants [85-86], les phénols [87-88], les tensioactifs [89, 90] et les pesticides [91, 92]. Le charbon actif est utilisé dans les stations de potabilisation des eaux dans l'étape de finition. Cependant, l'utilisation du charbon actif se heurte à différents inconvénients, son coût de fabrication est élevé et il est difficile à régénérer. Par conséquent, les recherches se dirigent aujourd'hui vers des adsorbants naturels, peu coûteux et facilement régénérables afin de remplacer le charbon actif.

II.6.2. Adsorbants naturels

II.6.2.1. Argiles naturelles

Certaines argiles naturelles, de faible coût, sont de bons adsorbants en raison de leur grande capacité d'échange cationique. Elles sont très efficaces vis-à-vis des métaux [93,94] et des polluants organiques cationiques [95,96]. Par contre, les argiles naturelles ne sont pas efficaces vis-à-vis des polluants anioniques, non chargés ou faiblement ionisables [97,98]. De ce fait, plusieurs travaux ont été réalisés dans le but d'intercaler des molécules inorganiques ou organiques dans l'espace inter-feuillet des argiles, ces argiles modifiées sont appelées « argiles pontées ». A titre d'exemple, des composés phénoliques comme le p-chlorophénol et le p-nitrophénol ont été éliminés par une bentonite contenant des tensioactifs cationiques tels que le bormure de dodécylammonium [99] et de dodécyltriméthylammonium [100].

II.6.2.2. Les zéolithes

Les zéolithes, de charge négative, sont des aluminosilicates qui possèdent une grande porosité. Ainsi, elles présentent une capacité d'échange ionique relativement élevée et des surfaces spécifiques importantes et de plus, elles ne sont pas chères. Elles sont utilisées pour éliminer des phénols [101, 102] ou des colorants [103,104]. Les résines échangeuses d'ions sont aussi efficaces pour éliminer des colorants [105] et des polluants organiques comme la bentazone [106].

Ces dernières années, une attention particulière a été portée aux adsorbants à base de matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles comme la peau d'orange, les cendres volantes qui ont été utilisés pour éliminer des polluants organiques [107,108]. Les polymères naturels (cellulose, carraghénane, amidon, cyclodextrine, alginate, chitosane) présentent de nombreux avantages par rapport au charbon actif comme leur faible coût, leur biocompatibilité et leur biodégradabilité ; ils ont un pouvoir coagulant/floculant et chélatant, et surtout ils peuvent être modifiés chimiquement afin d'acquérir de nouvelles propriétés [109]. Leurs propriétés d'adsorption ont été largement mises en évidence [110, 111-112].

Partie expérimentale

CHAPITRE III

Matériel et méthodes

Le travail effectué comporte trois parties expérimentales:

- Partie A qui concerne l'extraction de l'alginate de sodium à partir des algues brunes et sa caractérisation.
- Partie B qui concerne l'élaboration et la caractérisation des billes composites à base d'alginate de sodium.
- Partie C qui est destinée à l'étude de l'efficacité des billes composites d'alginate ainsi élaborées comme adsorbant dans le traitement des eaux.

III.1. Matériel

III.1.1. Petit matériel

- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, flacons, erlenmeyers, pipettes graduées
- Papier filtre, mortier, tamis, Barreau magnétique, Seringues.

III.1.2. Appareillage

Appareillage	Marque
Spectrophotomètre Infrarouge FT-IR	JASCO FT-IR-4200,ATR PRO450-S.
Balance de précision	OHAUS
Spectrophotomètre UV-Visible	OPTIZEN
Spectrophotomètre UV-Visible	OPTIZEN
Agitateur magnétique	VELP
Balance de précision	KERN 440-45N
Pompe de filtration sous vide	Knf lab (Labport) N 820.3AN.18
pH mètre	OHAUS
Agitateur magnétique	Wise Stir
Etuve	Memmert 4F55

III.1.3. Produits chimiques et matériaux utilisés

- Acide sulfurique H₂SO₄ (Biochem chemopharma).
- Masse molaire : 98,079g/mol.
- Hypochlorite de sodium (Biochem chemopharma)
- Formule chimique : NaClO, M=74,442g/mol.
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- Masse molaire : 39,997g/mol.
- Acide chlorhydrique 37% et la solution tampon phosphorique:
- Utilisé également pour le gonflement.
- Formule chimique : HCl, NaH₂PO₄, M=36,46 ; 103 g/mol respectivement.
- Chlorure de Sodium (Panreac), calcium (Fluka):
- Ils sont utilisés pour la mise en gonflement
- Formule chimique : NaCl, CaCl₂.2H₂O
- Poids moléculaire : M=58,44; 147,02 g/mol respectivement
- Aspect : cristaux blancs.
- Carbonate de sodium (Na₂CO₃) (sel de sodium), (Panreac),
- Formule chimique : Na₂CO₃, M=105,988g/mol
- Aspect : cristaux blancs.
- Alginate de sodium commercial (Labosi):
- (Alg-Na), rapport (M/G) = 1,56
- Aspect : poudre jaunâtre.
- Formule chimique (C₆H₆O₆Na), M= 270,000 g·mol⁻¹.
- Algues brunes.
- Colorant : Violet de méthyle (BIOCHEM Chemopharma).
- Aspect : poudre.
- Formule brute : C₂₄H₂₈N₃Cl
- Masse 393,5g/mol

III.2. Méthodes

Partie A : Extraction de l'alginate de sodium à partir des algues brunes

III.2.1.Extraction et caractérisation de l'alginate de sodium

III.2.1.1.Etapes de synthèse de l'alginate de sodium

Les algues brunes servent de source pour l'extraction de l'alginate de sodium dans ce travail ont été récoltées de la plage de Boussemail de Tipaza. Après séchage, ces algues ont été soumises à une série de traitement [113, 114] afin d'extraire l'alginate de sodium.

a) Séchage et broyage

Après la récolte, les algues brunes sont abondamment lavées avec de l'eau de robinet afin d'éliminer toutes les impuretés possibles (sels, sables, coquilles, etc.) puis sont lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée et sont ensuite soumises à un séchage à l'étuve à 60°C pendant 48 h. Après séchage, ces algues sont broyées à une fine poudre.



Figure III.1: Algues brunes humides, sèches et broyées (de gauche à droite).

b) Déminéralisation

La déminéralisation a été effectuée par l'acide sulfurique H_2SO_4 de normalité 0,5 pendant une nuit à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'éliminer le calcium et le magnésium existants dans les algues. Après acidification, les résidus d'algues ont été récupérés par filtration et lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale de l'acide en excès.

c) Décoloration

Les résidus d'algues ont été traités par une solution d'hypochlorite de sodium 0,315% (0,315ml dans 100ml d'eau distillée) sous agitation magnétique pendant 2 heures. Après cette décoloration, les algues ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séchées.

d) Carbonatation

Dans cette étape, les algues ont été immergées dans une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) 4% (4 g d'alginate de sodium dans 100 ml d'eau distillée) avec un rapport masse/volume de 1/100 (w/v) sous agitation magnétique modérée pendant une nuit. Après la carbonatation, le filtrat qui contient l'alginate est séparé par filtration des résidus d'algues et dilué deux fois avec de l'eau distillée pour faciliter l'extraction.

e) Précipitation de l'acide alginique

Après la récupération, le filtrat a été attaqué par une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (6 N), pour former l'acide alginique sous forme d'un gel qui est ensuite récupéré par simple filtration.



Figure III.2: Formation de l'acide alginique.

f) Conversion de l'acide alginique en alginate de sodium

Après le séchage, de l'acide alginique a été mis de nouveau dans une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 (2%) (2 g d'alginate de sodium dans 100 ml d'eau distillée) pour le convertir en alginate de sodium qui a été récupéré sous forme solide après séchage du mélange réactionnel.



Figure III.3: Alginat de sodium.

III.2.1.2. Caractérisation de l'alginat de sodium

a) Propriétés gélifiantes

L'alginat de sodium est un biopolymère qui possède naturellement des propriétés gélifiantes. Pour vérifier ces propriétés, une quantité de 1 g d'alginat extrait est dissoute dans 25 ml d'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à la formation d'une solution visqueuse.

b) Caractérisation par IRTF

L'alginat de sodium extrait a été analysé par la spectroscopie infrarouge à l'aide d'un spectromètre FTIR de marque JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S sur une gamme d'ondes allant de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Cette caractérisation a été réalisée au niveau de la faculté des sciences et des sciences appliquées de l'Université de Bouira.

Partie B : Elaboration des billes composites à base d'alginat de sodium

L'objectif principal du deuxième volet de la partie expérimentale est la préparation d'un nouvel adsorbant à base d'un biopolymère modifié : les billes d'alginat.

La synthèse des billes repose sur les mécanismes de gélification propres du polymère. Les billes d'alginat seront préparées par la technique d'extrusion en utilisant un mélange d'alginat de sodium et de poudre d'algues brunes et seront ensuite testées ultérieurement dans l'élimination d'un polluant organique.

III.2.2. Synthèse et caractérisation des billes composites à base d'alginate

III.2.2.1. Méthode de synthèse des billes composites à base d'alginate

La préparation des billes gélifiées à base d'alginate de sodium a été adapté de ceux de A. Merakchi et al [115] et V. Rocher [116] et a été réalisée selon la procédure expérimentale suivante :

- **Préparation d'une solution visqueuse d'alginate de sodium :** 1 g d'alginate de sodium est dissout dans 25 ml d'eau distillée. Le mélange est agité avec un agitateur magnétique jusqu'à dissolution complète du solide. Une quantité de 0,75 g de poudre d'algues brunes est ensuite ajoutée à la solution d'alginate de sodium ainsi préparée. Après homogénéisation, la solution visqueuse obtenue est laissée reposer pendant 2 à 3 heures pour éliminer toutes les bulles d'air formées lors de l'agitation.
- **Préparation des billes composites à base d'alginate de sodium :** La solution à base d'alginate de sodium et la poudre des algues brunes est versée goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium CaCl_2 de concentration 0,3 mol/l et de volume de 400 ml. La goutte à goutte est effectuée à l'aide d'une seringue de 5 ml ; la hauteur de chute des billes est de 4 cm. Les billes composites ainsi formées sont laissées dans le bain de calcium pendant 24 h, une durée largement suffisante pour s'assurer de la gélification complète de l'alginate. Après ce temps de maturation, les billes sont lavées dans plusieurs bains successifs d'eau distillée et elles sont ensuite récupérées par filtration et attaquées de nouveau par une solution d'HCl (1M) pendant 48 h afin de dissoudre les carbonates que contiennent les algues brunes et de pouvoir créer une structure poreuse dans les différentes billes gélifiées obtenues. Enfin, les billes récupérées par filtration sont rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale de l'acide (HCl) en excès.

III.2.2.2. Caractérisation des billes

Les billes composites à base d'alginate ainsi obtenues sont caractérisées par des méthodes physicochimiques et spectroscopique afin de déterminer leurs propriétés.

a) Taux d'humidité

Pour déterminer le taux d'humidité des billes d'alginate, des échantillons de billes humides ont été pesés et mis à l'étuve à 50 °C jusqu'à ce que leur masse soit stable. Le taux d'humidité est déterminé selon la formule suivante :

$$\text{TH (\%)} = \frac{m_h - m_s}{m_h} \times 100 \quad \text{Eq III. 1}$$

Où

m_h : masse initiale des billes humides en g.

m_s : masse finale des billes sèches en g.

b) Densité des billes

La densité des billes d'alginate a été déterminée à partir d'une moyenne de 3 expériences en utilisant un pycnomètre de 10 ml et une balance analytique.

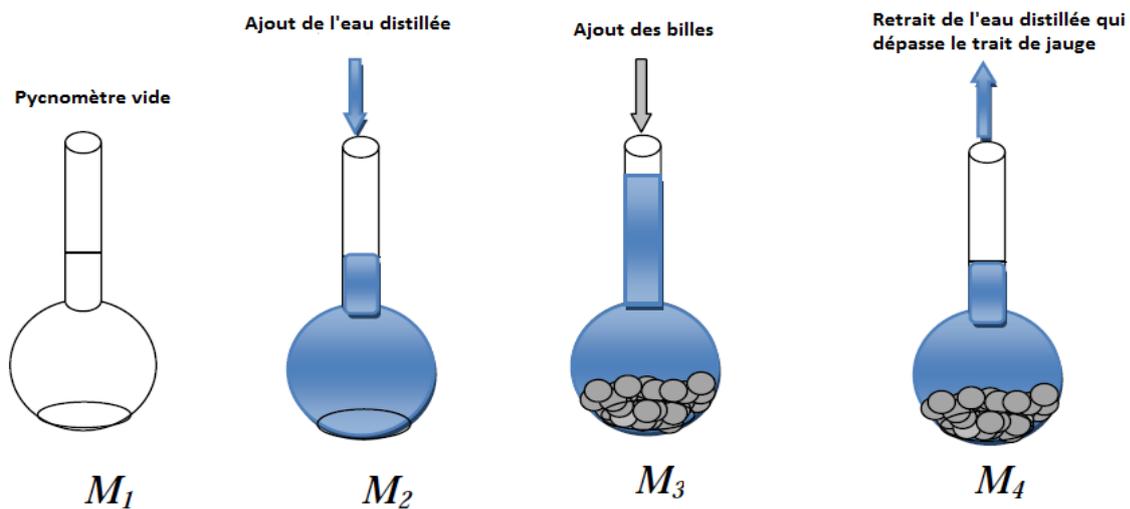


Figure III. 4 : Méthode de détermination des masses volumiques des billes par gravimétrie.

($m_{\text{billes}} = 0,15 \text{ g}$)

La densité des différentes billes est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_{billes} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} \times \rho_{liquide} \quad \text{Eq III. 2}$$

et

$$\rho_{liquide} = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{Eq III. 3}$$

Où :

M_1 : masse du pycnomètre vide (g).

M_2 : masse du pycnomètre après l'ajout de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (g).

M_3 : masse du pycnomètre après l'ajout des billes (g).

M_4 : masse du pycnomètre après le retrait de l'eau distillée qui dépasse le trait de jauge (g).

V : volume du pycnomètre (10 ml).

c) Point de charge nulle (pH_{PZC})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Une méthode simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH [117, 118] qui consiste à placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1M). A la solution du pH ajusté, des quantités de 0,15 g des billes d'alginate ont été ajoutées. Les suspensions doivent être laissées s'équilibrer pendant 48 heures à température ambiante afin de déterminer le pH final. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$.

d) Diamètre moyen des billes

La mesure des diamètres des différentes billes d'alginate a été effectuée à l'aide d'un instrument de pied à coulisse à lecture digitale sur un échantillon représentatif de billes [115]. Le diamètre moyen de chaque type de billes a été estimé en modélisant les résultats obtenus par une distribution gaussienne.



Figure III. 5 : Mesure des diamètres des billes à l'aide d'un pied à coulisse digital.

e) Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IRTF des différentes billes d'alginate ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S ». La plage balayée est de 400 à 4000 cm^{-1} . Cette analyse a été réalisée au niveau de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université de Bouira.



Figure III. 6 : Spectrophotomètre IRTF.

Partie C : Adsorption du violet de méthyle par les billes composites d'alginate de sodium

L'objectif de cette dernière partie expérimental de ce travail est d'étudier le comportement des billes composites d'alginate élaborées vis-à-vis de l'adsorption d'un colorant cationique, le violet de méthyle choisis comme modèle de polluant, à partir de solutions aqueuses en mode *batch* (discontinu).

Dans un premier temps, les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse du matériau adsorbant, le pH de la solution et la vitesse d'agitation seront étudiés afin de déterminer les conditions optimales de rétention de ce colorant. Dans un deuxième temps, les cinétiques d'adsorption du violet de méthyle par les billes composites d'alginate seront réalisées de façon à déterminer les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Enfin, trois modèles cinétiques seront appliqués à savoir le modèle du pseudo premier ordre, du pseudo-second ordre et celui de la diffusion intraparticulaire pour décrire les résultats expérimentaux.

III.2.3. Etude de l'adsorption du violet de méthyle en système batch par les billes composites d'alginate

III.2.3.1. Caractéristiques du colorant étudié

Le violet de méthyle 2B (VM) est un colorant basique appartenant à la classe des triphénylméthanes, est un solide vert foncé qui se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense. La structure de VM 2B est représentée sur la figure suivante.

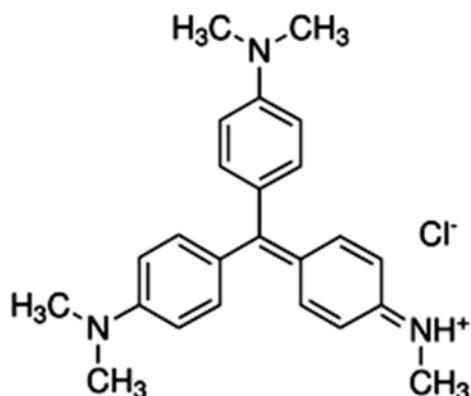


Figure III.7 : Structure du violet de méthyle 2B.

Ce colorant est utilisé dans les domaines de peintures, textiles (comme le coton et la soie) et l'encre d'impression [118]. Le VM 2B a aussi de larges applications comme colorant dans l'industrie alimentaire ou les produits cosmétiques, par exemple E127 (érythrosine), E131 (brevet bleu V), E133 (bleu brillant FCF), E142 (vert S) [119]. En microbiologie, il est l'ingrédient actif dans la tache de Gram, utilisée pour classer les bactéries [120].

Cependant, le VM 2B pourrait être toxique pour l'être humain [119], car il peut causer des sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, du tractus gastro-intestinal et des yeux [120]. A cause de sa couleur intense, même une petite quantité du VM 2B dans l'eau produirait une coloration notable. Pour ces raisons, il est impératif d'avoir une méthode efficace pour l'éliminer.

Le tableau III.1 présente les principales caractéristiques physico-chimiques du VM 2B.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques du VM 2B.

Nomenclature	N-(4-(bis (4(diméthylamino) phényl) méthylène) cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène) méthylaminium chlorure
Formule brute	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl
Masse molaire	393,5 g/ mol
Solubilité	Soluble dans l'eau et l'éthanol et insoluble dans le xylène.
λ_{max}	580 nm
pKa	9,4

Le violet de méthyle 2 B utilisé dans ce présent travail a été fourni à l'état de poudre par BIOCHEM Chemopharma.

III.2.3.2. Préparation de l'adsorbat « violet de méthyle »

a) Préparation de la solution mère du VM

La solution mère du VM a été préparée par dissolution de la poudre du VM dans l'eau distillée sous agitation jusqu'à solubilisation totale de la poudre. Une solution d'une concentration initiale de 1 g/L est obtenue. Les solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère.

b) Courbe d'étalonnage du VM

Pour tracer la courbe d'étalonnage du VM, des dilutions à partir de la solution mère ainsi préparée sont effectuées en utilisant des fioles jaugées de 25 ml. A l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, les absorbances des solutions filles (étalons) ont été déterminées à une longueur d'onde de 580 nm.

Le traçage de la droite d'absorbance A en fonction de la concentration des solutions filles du VM correspond à la courbe d'étalonnage qui sert à la détermination de la concentration du VM résiduaire au cours des essais d'adsorption par les billes composites d'alginate.

III.2.3.3. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

Toutes les expériences d'adsorption du violet de méthyle, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées en mode *batch*. L'adsorption du violet de méthyle par les billes composites d'alginate a été réalisée selon les étapes suivantes :

- Introduction d'une quantité connue (g) de l'adsorbant dans la solution du polluant (VM) de concentration et volume connus.
- Ajustement du pH des échantillons à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ou d'une solution de soude de concentrations connues. Agitation des échantillons à une vitesse d'agitation bien déterminée à température ambiante.
- Séparation des billes de la solution au temps t choisi par simple filtration; le temps initial correspond au moment où le colorant est mis en contact avec les billes.
- Analyse du filtrat afin de déterminer la concentration résiduelle.

III.2.3.3.1. Etude paramétrique

Afin d'optimiser les performances d'adsorption du violet de méthyle sur les billes composites d'alginate, l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption a été mise en évidence. Les principaux paramètres étudiés sont :

- La concentration initiale de la solution du colorant et le temps de contact ;
- La quantité de l'adsorbant ;
- Le pH de la solution du colorant ;
- La vitesse d'agitation.

a) Effet de la concentration initiale du VM et le temps de contact

Pour étudier l'effet de la concentration initiale en polluant, une masse de 2 g de billes composites d'alginate est introduite dans un volume de 100 ml d'une solution du VM à des concentrations différentes : 10, 40 et 70 mg/L. La solution est agitée à une vitesse d'agitation de 200 trs/min à la température ambiante jusqu'à que l'équilibre soit atteint. Des prélèvements ont été réalisés à des intervalles de temps bien déterminés pendant 5 heures.

b) Effet de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant a été réalisée en agitant 100 ml de la solution du VM à 10 mg/L avec différentes masses de l'adsorbant (billes composites d'alginate) variant de 0,25 à 3 g (0,25 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3g), sous agitation constante de 200 trs/min pendant 3 h à température ambiante.

c) Effet du pH de la solution du VM

Afin d'étudier l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du VM par les billes composites d'alginate, une série d'expériences d'adsorption avec des pH variables de 3 à 10. L'ajustement du pH à ces valeurs a été effectué en utilisant une solution d'HCl de 0,1 M pour les pH acides et une solution de 0,1 M de NaOH pour les pH basiques. Les autres paramètres ont été mis constants comme suit :

- Le volume de la solution du VM : 100 ml.
- La concentration initiale du VM : 10 mg/L.
- La masse des billes d'alginate : 2 g.

- La vitesse d'agitation : 200 tr/min.
- Le temps de contact : 3h.
- La température : la température ambiante environ 39 c°.

d) Effet de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'effet de ce paramètre, les essais d'adsorption ont été réalisés à température ambiante (39c°) en mélangeant une masse de 2 g de billes d'alginate avec 100 ml de la solution du VM à une concentration initiale de 10 mg/L et au pH de la solution pendant 3h. La vitesse d'agitation a été variée de 50 tr/min à 300 tr/min avec un pas de 50 tr/min.

III.2.3.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. En général, la cinétique d'adsorption peut être régie par une ou plusieurs étapes (diffusion externe, diffusion interne, réaction) et la vitesse du processus d'adsorption est gouvernée par l'étape la plus lente. Pour connaître le mécanisme d'adsorption limitant la cinétique, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies.

Trois modèles dont le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre proposé et le modèle de diffusion intraparticulaire, ont été utilisés dans cette étude. Ces modèles permettent de comprendre les phénomènes à l'interface de l'adsorbant – adsorbat en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'efficacité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun d'eux. Le coefficient de corrélation des droites de régression (R^2) ont été calculés pour chaque expérience afin de vérifier la validité de ces modèles.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

L'objectif principal de ce travail est l'extraction de l'alginate de sodium et son application dans l'élimination d'un colorant cationique par adsorption en utilisant le mode batch. De ce fait, tous les résultats expérimentaux obtenus relatifs à l'extraction de l'alginate de sodium à partir des algues brunes, la formation et la caractérisation des billes composites alginate/algues ainsi que l'étude du phénomène d'adsorption du violet e méthyle par les billes élaborées seront présentés et discutés dans ce chapitre.

Partie A : Extraction de l'alginate de sodium à partir des algues brunes

IV.1. Caractérisation de l'alginate de sodium extrait

a) Propriétés gélifiantes

L'alginate de sodium possède des propriétés gélifiantes utilisées. Pour vérifier ces propriétés, 1 g d'alginate de sodium a été dissous dans de 25 ml d'eau distillée. Après une agitation magnétique modérée, la solution d'alginate de sodium obtenue est visqueuse. Le gel d'alginate était transparent.

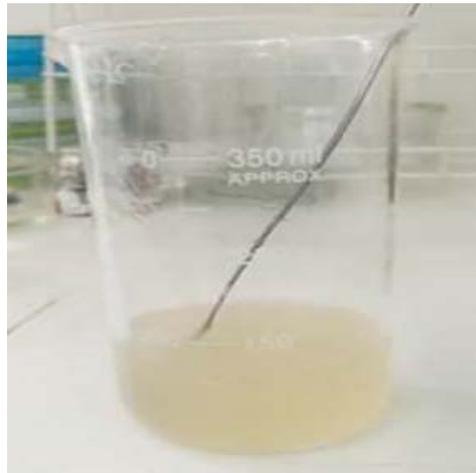


Figure IV.1 : Gélification d'alginate de sodium

b) Caractérisation par IRTF

L'analyse de l'alginate par spectroscopie infrarouge nous a permis de déterminer les groupes fonctionnels caractéristiques présents dans l'alginate extrait des algues brunes par rapport au spectre IR de l'alginate commercial. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures IV.1 et IV.2.

Les spectres IR de l'alginate de sodium extrait ainsi que celui de l'alginate commercial mettent en évidence la présence d'une bande d'absorption vers 3330 cm^{-1} qui est attribuée au mode de vibration de valence de la liaison O-H des groupements hydroxyles caractéristiques des polysaccharides naturels [121-124] et d'une bande très intense à 1600 cm^{-1} relative à l'élongation asymétrique du carboxylate (COO^-) ce qui confirme la haute teneur en acide uronique de ces biopolymères [125, 126]. La bande à 1415 cm^{-1} est attribuée à une vibration de déformation C-OH et à une vibration d'élongation symétrique du groupe (COO^-) [127,128]. Ces biopolymères présentent aussi à 1030 cm^{-1} , la bande la plus intense correspondant au groupement CO [127].

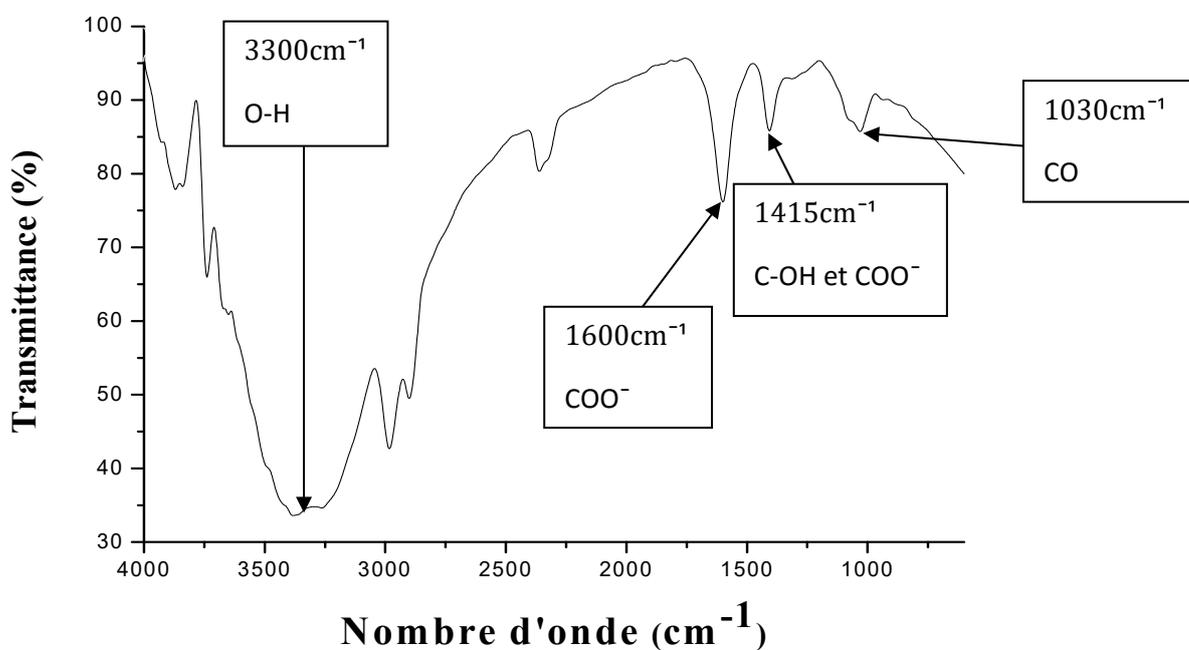


Figure IV.2 : Spectre IRTF d'alginate de sodium commercial.

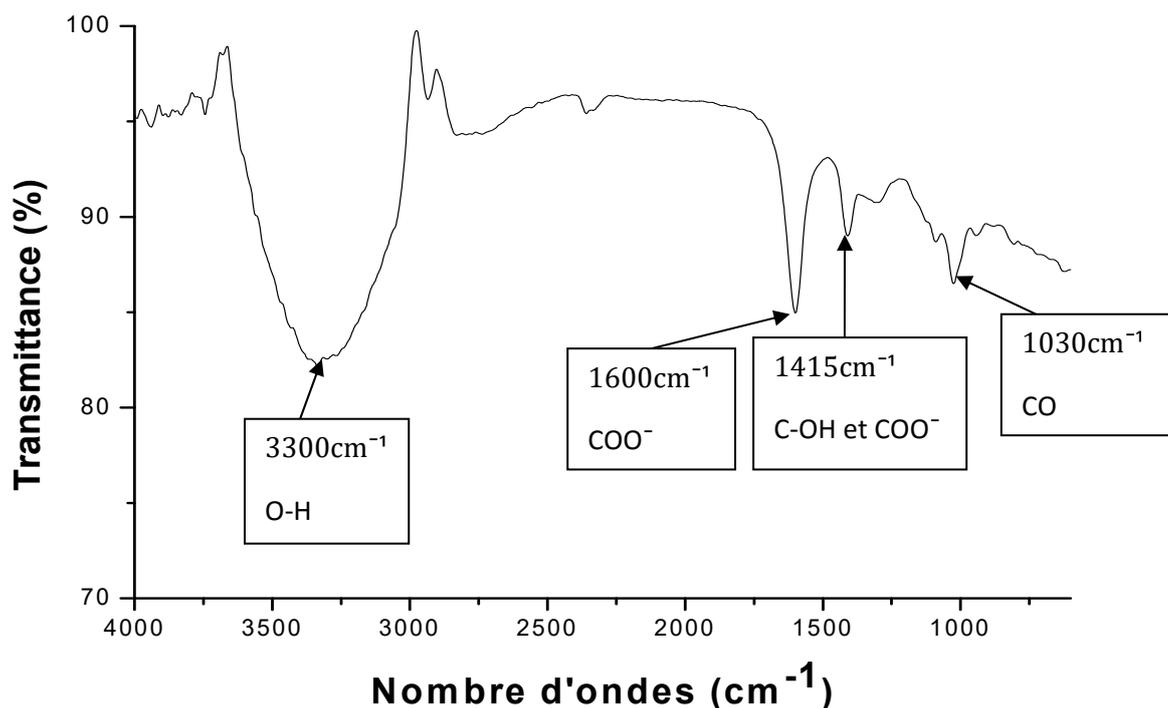


Figure IV.3 : Spectre IRTF d'alginate de sodium extrait.

Partie B : Elaboration des billes composites à base d'alginate de sodium

IV.2. Elaboration et caractérisation des billes d'alginate

IV.2.1. Formation des billes d'alginate

Les billes composites à base d'alginate ont été préparées en utilisant un mélange d'alginate de sodium et de la poudre d'algues. Cette dernière a été rajoutée à la composition des billes pour deux objectifs, le premier c'est de minimiser la quantité du biopolymère (alginate de sodium) et de le remplacer par une matière première plus disponible et le second objectif c'est de créer une porosité dans la matrice des billes après leur attaque avec une solution d'acide chlorhydrique. En effet, les algues brunes contenant les carbonates réagissent avec les solutions acides en dégageant du CO₂ qui permet de créer une structure poreuse dans les différentes billes gélifiées obtenues.

Nous avons choisi de réticuler l'alginate avec des ions calcium et dans ce cas, le gel se forme par échange ionique entre les ions calcium et les ions sodium de l'alginate de départ. En effet, la formation des billes se produit en raison de la gélification ionotropique de

l'alginate selon le modèle "boîtes à œufs". Deux unités G adjacentes ou appartenant à deux chaînes opposées dans les molécules d'alginate sont d'abord dimérisées par une liaison électrostatique avec un cation calcium, puis ensuite polymérisés afin de former un gel [129, 130].

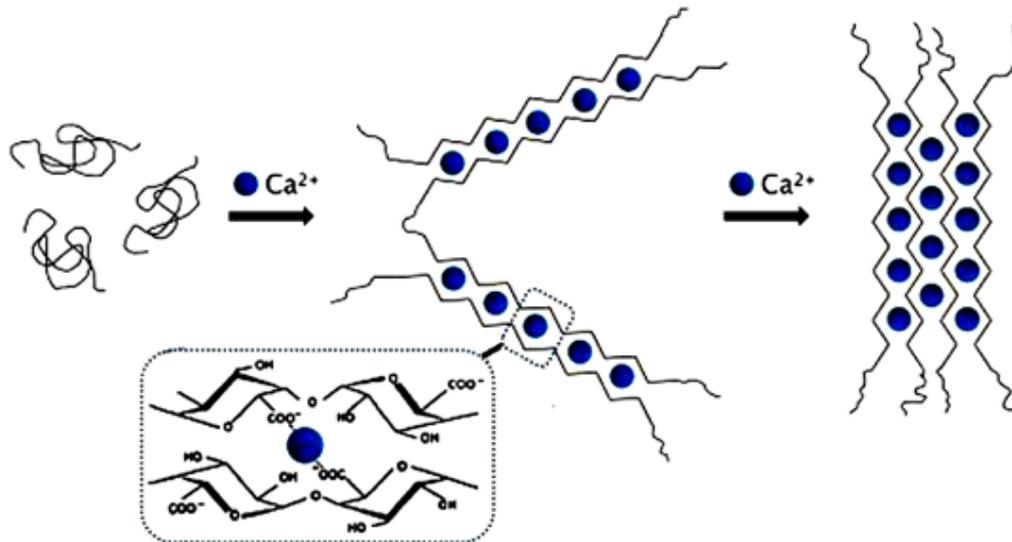


Figure IV. 4 : Gélification ionotrope de l'alginate. Modèle "boîtes à œufs" [114].

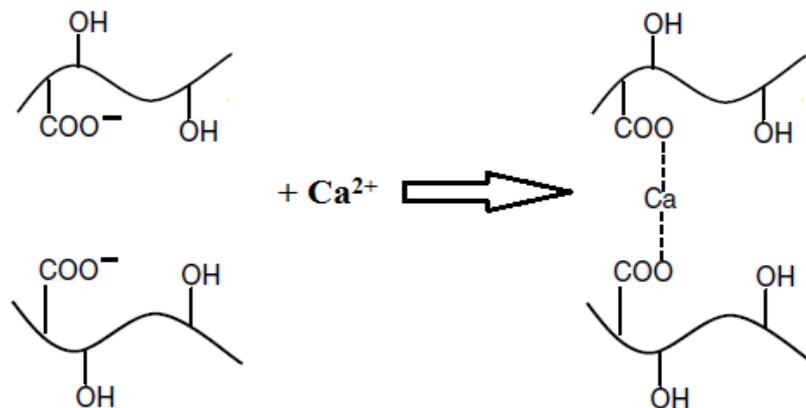


Figure IV. 5 : Réticulation ionique de l'alginate par les ions calcium.

Les figures suivantes montrent des photographies numériques des billes d'alginate.



Figure IV.6 : Formation des billes d'alginate/algues.

Toutes les expériences liées à l'étude de l'adsorption du polluant choisi par ces billes sont effectuées avec les billes préalablement stockées dans l'eau et par conséquent, elles n'ont jamais subi d'étape de séchage.

IV.2.2. Caractérisation des billes d'alginate

a) Détermination de la densité des billes

La densité des billes est obtenue par pesée sur différents lots de billes et de fluide à l'aide d'une balance de précision et de fioles jaugées.

Pour calculer la densité des billes, trois essais ont été effectués et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les valeurs des densités obtenues.

Essai	1	2	3
Densité (g/cm ³)	1,10	1,12	1,04

En faisant la moyenne des trois essais, la densité des billes trouvée est de valeur $1,08 \pm 0,5 \text{ g/cm}^3$. Cette densité est supérieure à celle de l'eau distillée ce qui permet aux billes de s'immerger complètement dans les solutions aqueuses.

b) Taux d'humidité des billes

Le tableau suivant regroupe les résultats relatifs aux taux d'humidité des différentes billes d'alginate.

Tableau IV.2 : Valeurs des taux d'humidité obtenues.

Essai	1	2	3
Taux d'humidité(%)	94,62	95,07	95,29

Comme tous les hydrogels, les billes d'alginate contiennent beaucoup d'eau. Le taux d'humidité moyen trouvé est de l'ordre de $94,99 \pm 0,5$ %.

c) Diamètre moyen des billes

Les billes obtenues après la synthèse sont sphériques, de taille millimétrique et de couleur marron foncé due à la présence des algues. Lors du séchage, elles gardent leur forme ou prennent une forme allongée.

Les paramètres de la distribution en taille des billes d'alginate ont été obtenus à l'aide d'un instrument de pied à coulisse à lecture digitale. Pour avoir des résultats précis, la mesure du diamètre a été effectuée pour plus de 134 billes d'alginate humides. Les résultats obtenus pour les différentes billes sont reportés sur la figure suivante.

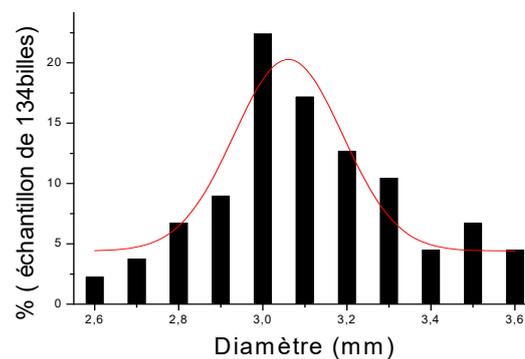


Figure IV. 7 : Histogrammes de taille pour des billes composite d'alginate modélisés par une gaussienne (lignes continues).

Le diamètre moyen des billes a été calculé selon la moyenne par le nombre. La figure IV.6 permet de voir la répartition du diamètre des billes d'alginate. Il est intéressant de relever la majorité des billes d'alginate ont un diamètre moyen de 3,06 mm. La répartition des billes est bien plus homogène et suit la logique de la courbe de Gauss ($\sigma=0,129$).

d) Point de charge nulle

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. La figure IV.7 montre le point isoélectrique des billes d'alginate. Il est de l'ordre de 4. Pour des pH < pH_{pzc} la surface est chargée positivement et pour pH > pH_{pzc} la surface est chargée négativement.

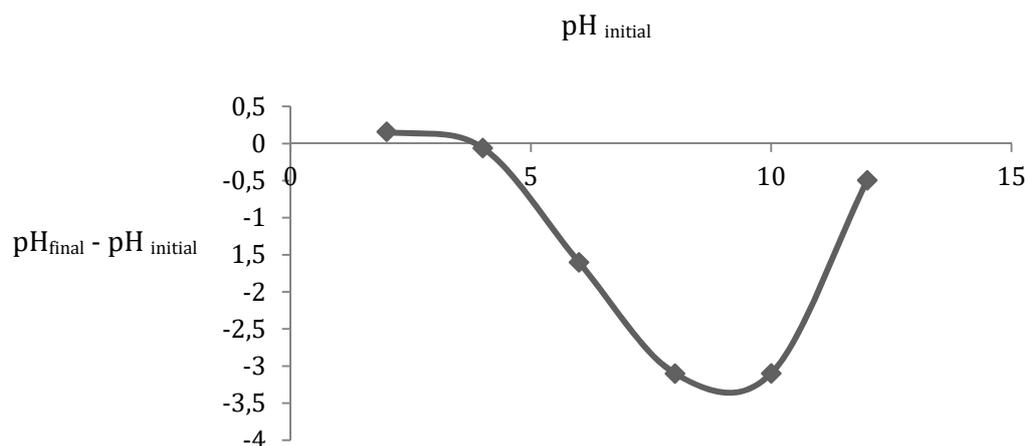


Figure IV. 8 : Point de charge nulle des billes d'alginate.

e) Caractérisation par IRTF

La figure IV.8 représente le spectre infrarouge des billes composites alginate/algues élaborées.

Après modification et réticulation, les principales bandes spécifiques à l'alginate apparaissent dans le spectre des billes composites préparées. Sur les spectres IRTF des billes d'alginate, les bandes d'absorption caractéristiques du groupement carboxyle de l'alginate observées vers 1600 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹ sont décalées vers les hautes fréquences. Ce déplacement des bandes d'absorption est certainement dû aux liaisons formées pendant la

réticulation ionique qui a eu lieu entre les fonctions carboxylates (chargées négativement) de l'alginate de sodium et les ions calcium.

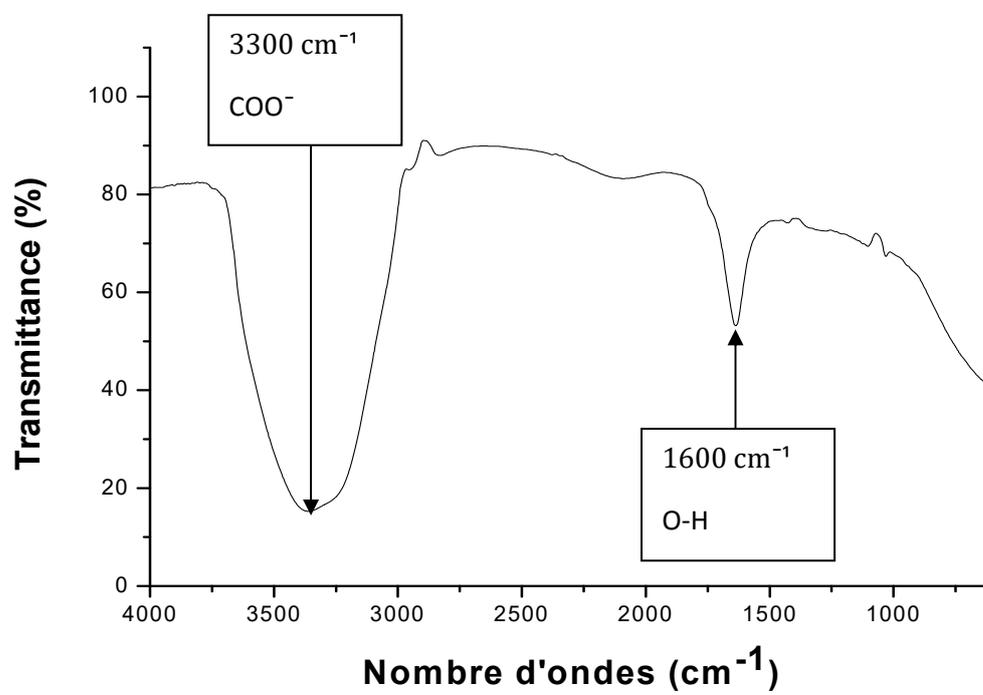


Figure IV.9 : Spectre IRTF des billes composites alginate/algues élaborées.

Partie C : Adsorption du violet de méthyle par les billes composites à base d'alginate

Dans cette partie, les résultats relatifs à l'adsorption du violet de méthyle en mode discontinu par les billes d'alginate seront présentés. Pour ce faire, nous avons fait successivement :

- Le traçage de la courbe d'étalonnage du violet de méthyle.
- L'étude de l'influence des différents paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale en colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la vitesse d'agitation sur l'adsorption de ce colorant cationique.
- Modélisation des cinétiques d'adsorption par trois modèles cinétiques, le modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire pour décrire les résultats expérimentaux.

IV.3. Adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate

IV.3.1. Courbe d'étalonnage du violet de méthyle

Le traçage de la droite d'absorbance A en fonction de la concentration des solutions filles du VM correspond à la courbe d'étalonnage qui sert à la détermination de la concentration du VM résiduaire au cours des essais d'adsorption par les billes composites d'alginate.

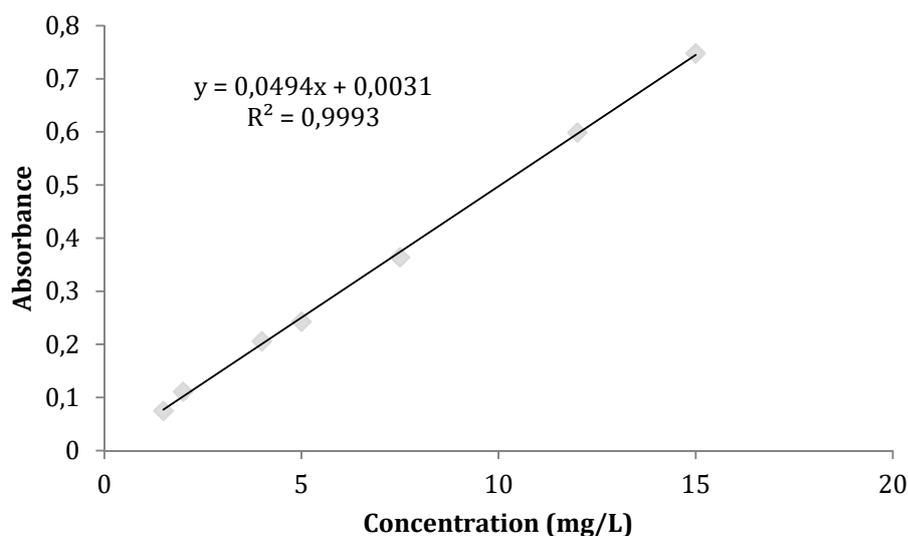


Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage du VM.

IV.3.2. Etude paramétrique

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption du colorant violet de méthyle sur les billes composites d'alginate, nous avons fait varier successivement le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH initiale de la solution, la vitesse d'agitation de la suspension et la masse de l'adsorbant. Ces paramètres sont liés, d'une part à la nature physique de l'adsorbant (structure poreuse, nature des groupements fonctionnels de surface...) et d'autre part, à la nature de l'adsorbat (la présence des groupements fonctionnels, la taille des molécules, la polarité, la solubilité...).

a) Effet du temps de contact et de la concentration initiale

L'effet du temps de contact et de la concentration initiale en violet de méthyle sur l'adsorption du violet de méthyle par les billes composites alginate/algues est montré dans la figure IV.10 suivante.

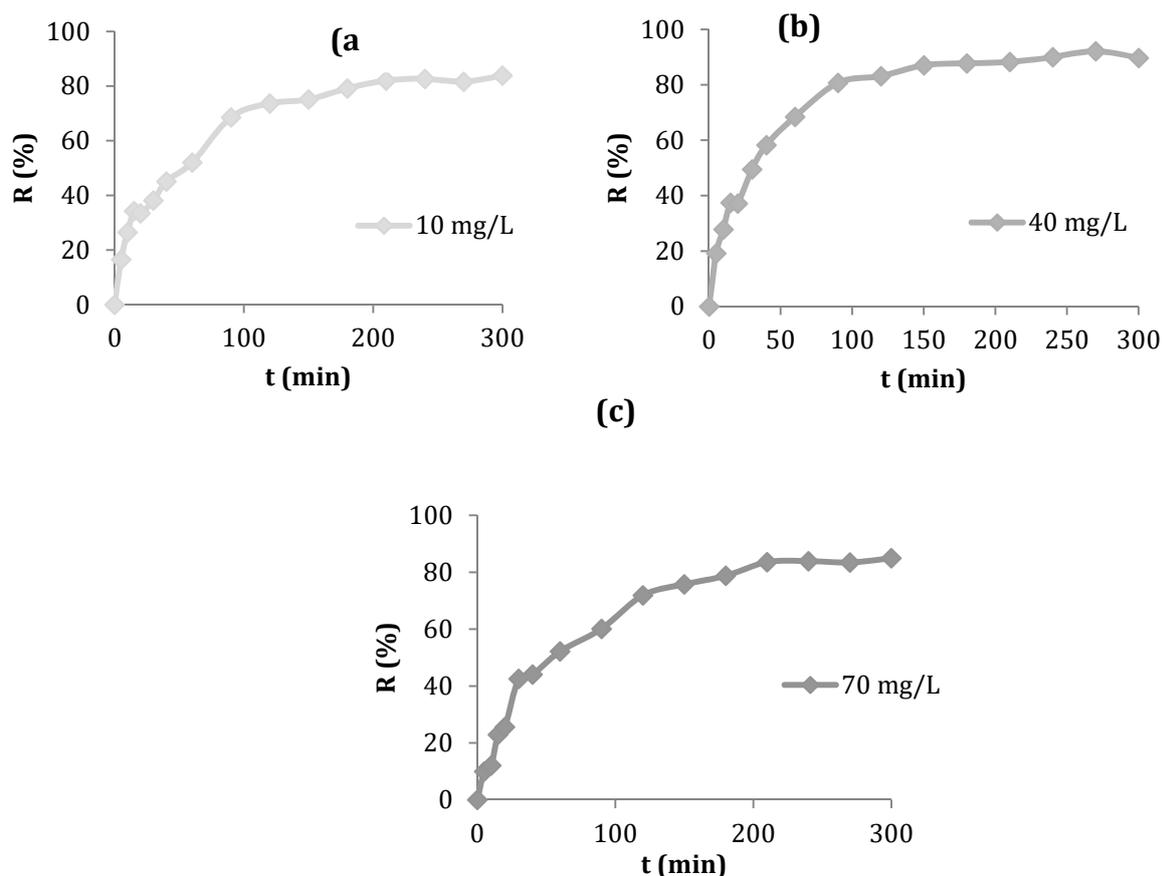


Figure IV.11 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du VM par les billes du chitosane : évolution des rendements d'élimination ; (a) : 10 mg/L, (b) : 40 mg/L, (c) : 70 mg/L ($V = 100$ ml, $m_{\text{billes}} = 2$ g, $V_{\text{ag}} = 200$ tr/min, $T = T_{\text{amb}}$).

Les courbes représentées sur la figure IV.10 ont la même allure et révèlent que la vitesse d'adsorption du colorant sur les deux matériaux (la poudre d'algue et l'alginate) évolue rapidement pendant les premières minutes de contact puis se stabilise à l'approche de l'équilibre. Le temps d'équilibre, t_e (min), est atteint au bout de 3 heures pour les différentes concentrations. La cinétique d'adsorption rapide constatée au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'à cet instant le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important. Après ces 3 heures d'adsorption, les sites vacants sont beaucoup moins nombreux et deviennent vraisemblablement difficilement moins accessibles du fait de leur localisation ou de la compétition entre les molécules et également à l'existence d'éventuelles forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbées par le matériau et celles qui se trouvent en solution [131]. L'allure des trois courbes (Figure IV.10 (a), (b) et (c)) montre que les rendements d'élimination du VM par les billes d'alginate/algues sont pratiquement indépendants de la concentration initiale en colorant.

Il est aussi clair que dans l'intervalle de concentration considéré (10, 40 et 70 mg/L) l'augmentation de la concentration initiale du soluté conduit à l'augmentation de la quantité du colorant adsorbée (mg/g) par les billes d'alginate (figure IV.11). Ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [132, 133].

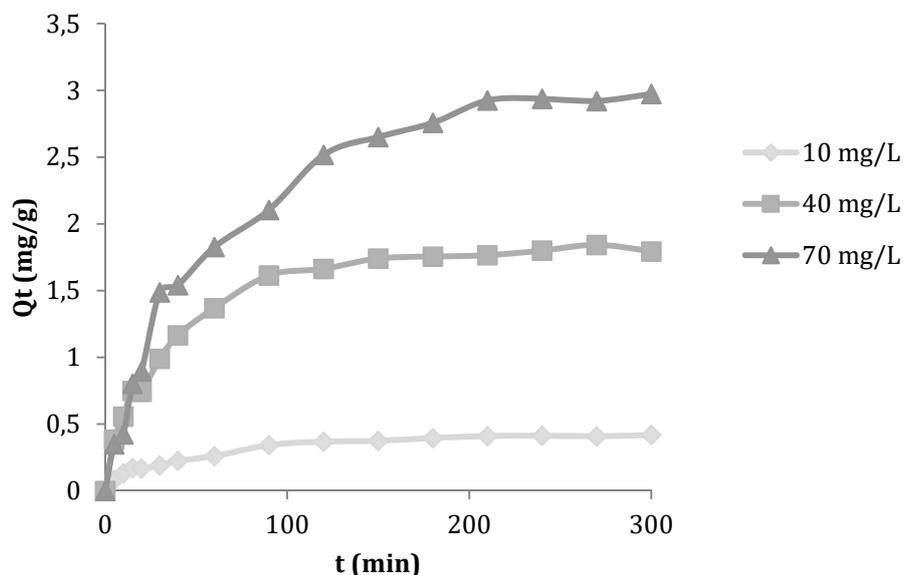


Figure IV.12 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du VM par les billes d'alginate/algues : évolution de la capacité d'adsorption. ($V=100$ ml, $m_{\text{billes}}=2$ g, $V_{\text{ag}}=200$ tr/min, $T=T_{\text{amb}}$).

b) Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption

Afin de fixer la masse des billes qui sera utilisée le long de cette étude, une série d'expériences a été mise au point en introduisant des quantités variables (entre 0,25 g et 3 g) dans un volume de 100 ml de solution aqueuse de colorant de concentration initiale de 10 mg/L. Le temps choisi pour ces expériences est de trois heures et l'adsorption est faite sous agitation constante de 200 tours/min. La figure IV.12 présente l'effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'adsorption et sur la quantité adsorbée.

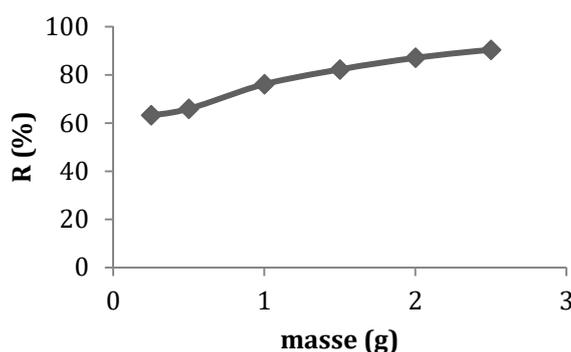


Figure IV.13 : Effet de la masse des billes sur l'adsorption du VM ($C_0= 10$ mg/L, $V= 100$ ml, $V_{ag} = 200$ tr/min, $T=T_{amb}$).

L'analyse des résultats obtenus montre qu'il y a un effet important de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du VM et sur la capacité d'adsorption des différents supports étudiés. En effet, il est apparu à travers les résultats que le rendement d'élimination du VM augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant utilisée. En effet, l'augmentation de la masse de l'adsorbant fait croître le nombre des sites disponibles pour la fixation du colorant, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration [134, 135]. La masse des billes choisie comme optimale et gardée pour la suite de l'étude est de 2 g.

c) Effet du pH de la solution

Le pH de la solution du colorant joue un rôle important dans le processus entier d'adsorption et en particulier sur la capacité d'adsorption, influençant non seulement la charge extérieure de l'adsorbant, le degré d'ionisation dans la solution et la dissociation des groupes fonctionnels sur les emplacements actifs de l'adsorbant mais également la chimie de colorant en solution. L'influence de ce paramètre sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH

3 à pH10. Les résultats obtenus pour les quatre adsorbants étudiés sont représentés sur la figure IV.13.

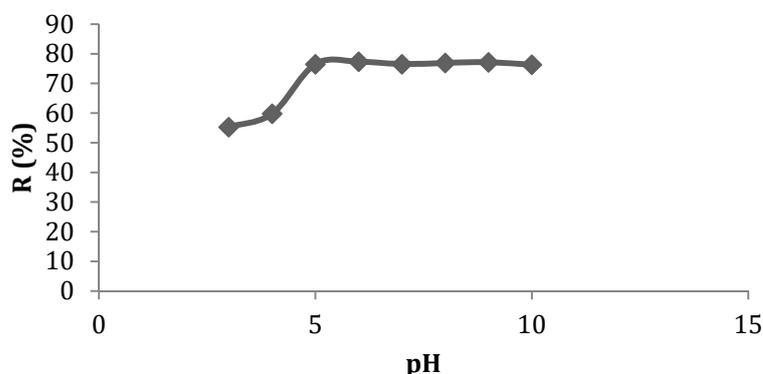


Figure IV.14 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du VM ($C_0= 10$ mg/L, $V= 100$ ml, $m_{\text{billes}} = 2$ g, $V_{\text{ag}} = 200$ tr/min, $T=T_{\text{amb}}$).

Les quantités de VM retenues par les billes d'alginate ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution. Les taux de rétention sont appréciables et presque constantes à partir du pH 4.

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, la connaissance du point de charge zéro de cet adsorbant est nécessaire. D'après l'étude faite sur la synthèse des billes d'alginate de ce présent travail, la valeur de pH_{pzc} pour ces billes synthétisées est égale approximativement à 4.

De ce fait, au pH acides, les charges positives sont prédominantes à la surface des billes ($pH < pH_{\text{pzc}}$) ceci provoque des forces de répulsion entre l'adsorbant et le VM chargé positivement ce qui explique les faibles rendements d'élimination à ces pH acides. En outre, lorsque le pH du milieu d'adsorption augmente ($pH > pH_{\text{pzc}}$) la charge globale de la surface des billes est négative ce qui est favorable pour la rétention d'un colorant cationique.

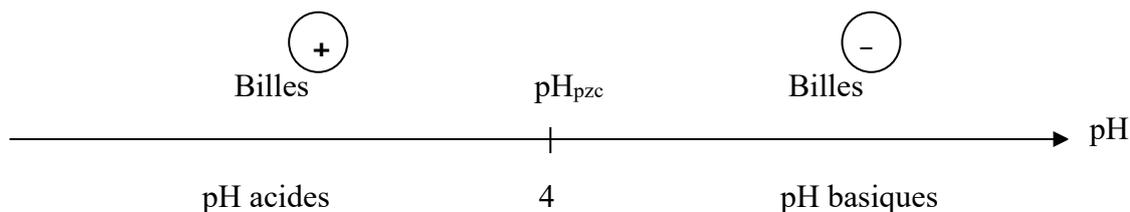


Figure IV.15: Evolution de la charge des billes de chitosane en fonction du pH.

d) Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière. Ce paramètre a pour effet d'homogénéiser la solution et favorise le phénomène d'adsorption.

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la quantité adsorbée du colorant basique, une masse de 2 g d'adsorbant est mise en contact avec 100 ml d'une solution aqueuse contenant initialement 10 mg.L⁻¹ du colorant. La suspension est maintenue à la température ambiante, au pH de la solution et des vitesses d'agitation fixes de 50, de 100, de 200 et de 300 tr/min. Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure IV.15 qui illustre l'évolution de la quantité adsorbée du colorant par les billes d'alginate en fonction de la vitesse d'agitation.

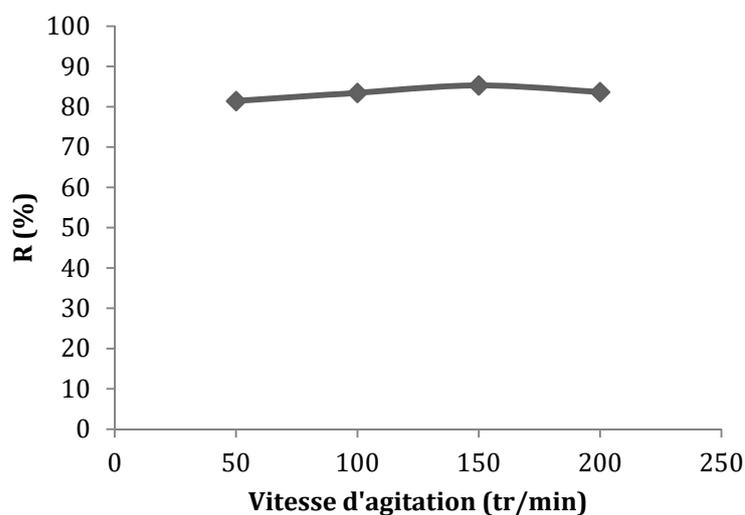


Figure IV.16 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du VM ($C_0= 10$ mg/L, $V= 100$ ml, $m_{billes}=2$ g, $T=T_{amb}$).

L'analyse des résultats obtenus (figure IV.15) montre que pour des valeurs modérées de la vitesse d'agitation (50-200 tr/min), le rendement d'élimination du VM par les billes est presque indépendant de la vitesse d'agitation. Cependant en augmentant la vitesse d'agitation au-delà de 200 tr/min, un phénomène de tourbillon se produit et les billes d'alginate humides s'émettent sous l'effet de l'agitation. Dans ce cas, une vitesse d'agitation de 200 tr/min est choisie et sera fixe pour la suite de l'étude.

IV.3.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption du violet de méthyle

Les cinétiques d'adsorption du VM par les billes composites alginate/algues effectuées à différentes concentrations (10, 40 et 70 mg/L) ont été modélisées en utilisant le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-deuxième ordre. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures IV.16. Pour ces deux modèles les paramètres cinétiques calculés sont k_1 , k_2 et Q_e (quantité d'adsorption à l'équilibre) et leurs valeurs sont données dans le tableau IV.3.

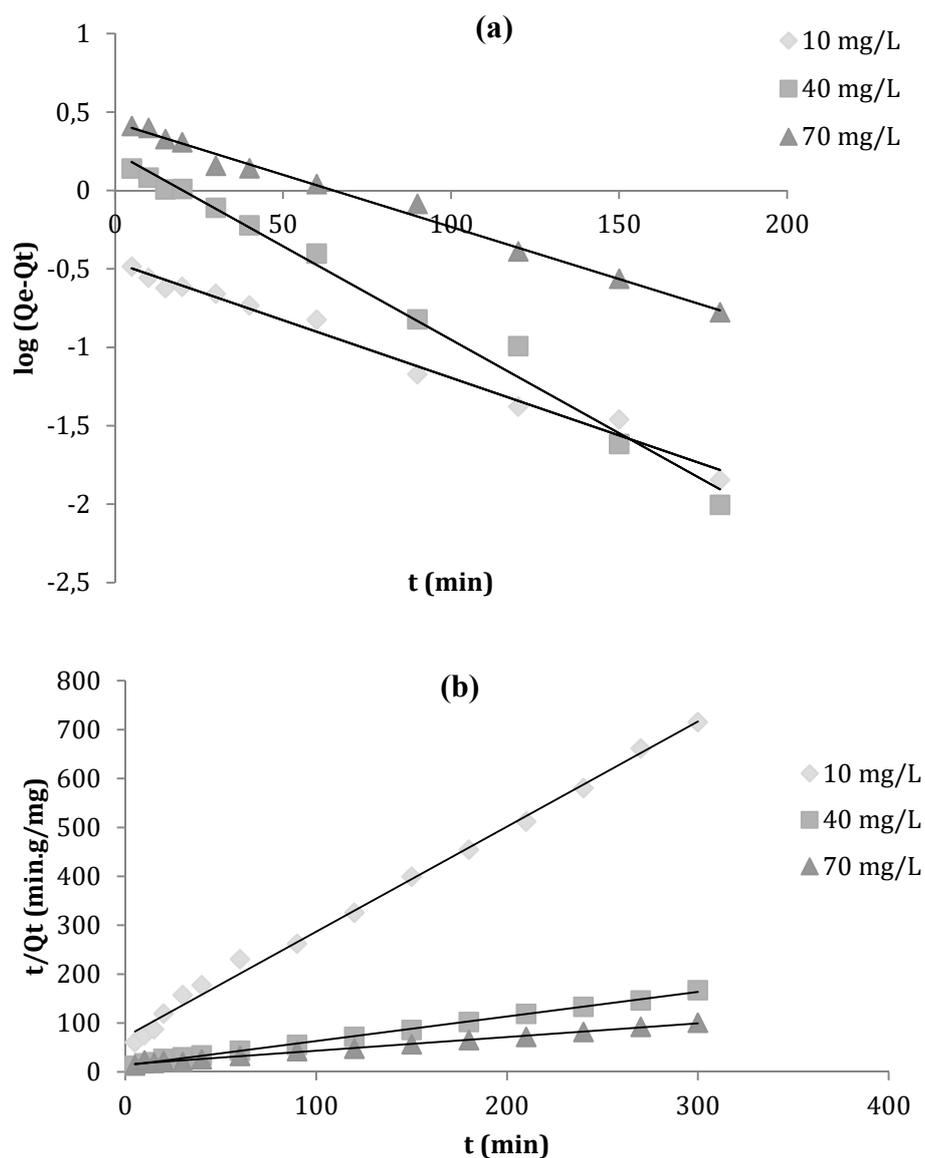


Figure IV.17 : Représentation du modèle cinétique (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-deuxième ordre : pour l'adsorption du violet de méthyle par les billes alginate/algues.

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du VM par les billes composites d'alginate pour les modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

C _i (mg/L)	Q _{exp} (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		Q _e (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
10	0,4100	0,3427	0,0184	0,983	0,4655	0,0637	0,995
40	1,7650	1,7660	0,0027	0,969	1,9960	0,0192	0,998
70	2,9244	2,7861	0,0184	0,974	3,5714	0,0051	0,993

Le tracé $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps pour l'adsorbant étudié (figure IV.16 (a)) nous a révélé que le modèle cinétique du pseudo premier ordre ne décrit pas l'adsorption du colorant basique sur les billes composites alginate/algues. En effet, les coefficients de corrélation trouvés dans ce cas sont compris entre 0,96 et 0,98 et sont faibles comparativement à ceux trouvés par le modèle pseudo-seconde ordre qui sont très proches de l'unité ce qui indique l'adéquation de l'utilisation de ce modèle à décrire l'adsorption de ce colorant par ce support. De ce fait, le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux l'adsorption du VM par les billes d'alginate et donc le procédé d'adsorption dans ce cas est de type chimique.

L'application du modèle de diffusion intraparticulaire établie par Weber et Morris aux résultats expérimentaux, conduit aux valeurs de la constante de vitesse de diffusion kd qui est la pente de la droite représentative $Q_t = f(t^{1/2})$. Le tracé des courbes Q_t en fonction de $t^{1/2}$ (figure non mentionnée) pour différentes concentrations initiales ne présente pas des portions de droites dans l'intervalle de temps considéré. Cela signifie que la cinétique n'est pas régie par la diffusion intraparticulaire. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant sur la surface externe des matériaux qui n'entrent pas dans la porosité du matériau.

Conclusion

Au cours de ce travail, la possibilité de préparer des billes à base d'un biopolymère, l'alginate de sodium, a été démontrée. La synthèse des billes a été faite par la technique d'extrusion dont la mise en oeuvre est facile et rapide. De la poudre d'algues a été mélangée avec de l'alginate de sodium pour former les billes dans l'objectif de minimiser le maximum la quantité du biopolymère utilisé et d'améliorer davantage les propriétés des billes notamment leurs propriétés structurales.

Les billes ainsi préparées ont été caractérisées par des méthodes physicochimiques et spectroscopique. Des billes sphériques et relativement homogènes en taille ont été obtenues. L'analyse IRTF a mis en évidence la présence des interactions électrostatiques entre les fonctions carboxylates de l'alginate de sodium et les ions calcium ce qui confirme que les billes d'alginate de calcium ont été formées par une réticulation ionique selon le modèle « boîtes à oeufs ».

L'efficacité de billes ainsi élaborées dans l'élimination du violet de méthyle, un colorant cationique choisi comme modèle de polluant organique par adsorption a été étudiée en système *batch* en optimisant plusieurs paramètres à savoir, le temps de contact, la concentration initiale en polluant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la vitesse d'agitation. Les différentes cinétiques d'adsorption étudiées à différentes concentrations initiales ont été modalisées par trois modèles cinétique, le modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre, le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire afin de comprendre le mécanisme d'adsorption.

Les différents résultats obtenus ont montré que l'équilibre d'adsorption du VM par les billes composites d'alginate est atteint en environ de 3 heures pour les différentes concentrations étudiées. Le pH affecte la capacité d'adsorption du violet de méthyle. En effet, une augmentation du pH favorise leur adsorption. Cet effet est dû à la diminution de la charge superficielle confirmée par la détermination du point de charge nulles de chaque adsorbant. A pH acide, la charge de surface devient moins négative ce qui réduit la rétention de colorant cationique. A pH basique, la charge superficielle devient plus négative ce qui conduit à l'augmentation de la capacité d'adsorption. La vitesse d'agitation a un effet peu significatif sur l'adsorption du violet de méthyle. La modélisation des cinétiques a montré que la vitesse d'adsorption du VM sur les billes composites alginate/algues est mieux régie par un modèle cinétique du pseudo-second ordre.

En perspectives :

- Etudier le phénomène d'adsorption en utilisant les mêmes billes élaborées mais sous forme sèche.
- Tester d'autres polluants tels que les métaux lourds.
- Etudier le phénomène d'adsorption en mode dynamique.
- Faire une étude thermodynamique de l'adsorption de ce colorant par les différentes billes élaborées afin de déterminer les différentes grandeurs thermodynamiques et de mieux comprendre le phénomène d'adsorption.
- Etudier la désorption de ce colorant car l'étude de régénération est une étape particulièrement importante dans le design d'un système d'adsorption.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: L.S. Oliveira, A.S. Franca, T.M. Alves et S.D.F. Rocha. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 155(3): 507-512.
- [2]: A.E. Ofomaja. *Biochemical Engineering Journal* 2008, 40(1): 8-18.
- [3]: B.H. Hameed et M.I. El-Khaiary. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 154(1-3): 237-244.
- [4]: Z. Aksu. *Process Biochemistry* 2005, 40(3-4): 997-1026.
- [5]: S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka et D.D. Adrian. *Water Research* 1999, 33(11): 2469-2479.
- [6]: V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho et R.A.R. Boaventura. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 147(1-2): 120-132.
- [7]: A.E. Sikaily, A. Khaled, A.E. Nembr et O. Abdelwahab. *Chemistry and Ecology* 2006, 22(2): 149 - 157.
- [8]: E. Rubin, P. Rodriguez, R. Herrero, J. Cremades, I. Barbara et M.E.S. de Vicente. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2005, 80(3): 291-298.
- [9]: E. Romera, F. Gonzalez, A. Ballester, M.L. Blazquez et J.A. Munoz. *Critical Reviews in Biotechnology* 2006, 26(4): 223-235.
- [10]: B. Volesky et Z.R. Holan. *Biotechnology Progress* 1995, 11(3): 235-250.
- [11]: Z.R. Holan, B. Volesky et I. Prasetyo. *Biotechnology and Bioengineering* 1993, 41 (8): 819-825.
- [12]: Z.R. Holan et B. Volesky. *Biotechnology and Bioengineering* 1994, 43(11): 1001-1009.
- [13]: K.S. Low, C.K. Lee et L.L. Heng. *Environmental Technology* 1994, 15(2): 115-124.
- [14]: V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho et R.A.R. Boaventura. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 147(1-2): 120-132.
- [15]: I. Ashour, F.A.A. Al-Rub, D. Sheikha et B. Volesky. *Separation Science and Technology* 2008, 43(8): 2208-2224.
- [16]: T.A. Davis, B. Volesky et A. Mucci. *Water Research* 2003, 37(18): 4311-4330.
- [17]: N.M. Velings et M.M. Mestdagh. *Polymer Gels and Networks* 1995, 3(3): 311-330.
- [18]: E. Fourest et B. Volesky. *Environmental Science & Technology* 1996, 30(1): 277-282.
- [19]: F. Veglio, A. Esposito et A.P. Reverberi. *Hydrometallurgy* 2002, 65(1): 43-57.
- [20]: R.K. Asthana, S. Chatterjee et S.P. Singh. *Process Biochemistry* 1995, 30(8): 729-734.

- [21]: S.K. Papageorgiou, E.P. Kouvelos et F.K. Katsaros. *Desalination* 2008, 224(1-3): 293-306.
- [22]: S. Peretz, et O. Cinteza. *Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008, 319(1-3): 165- 172.
- [23]: G. Annadurai, R.S. Juang et D.J. Lee. *Advances in Environmental Research* 2002, 6(2): 191- 198.
- [24]: R. Aravindhnan, N.N. Fathima, J.R. Rao et B.U. Nair. *Journal of the American Leather Chemists Association* 2006, 101(6): 223-230.
- [25]: S. Sellimi, I. Younes , H.B. Ayed, H. Maalej, V. Montero, M. Rinaudo, M. Dahia, T. Mechichi, M. Hajji , M. Nasri. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015, 72: 1358- 6.
- [26]: D. Bosscher , M. Van Caillie-Bertrand, H. Deelstra. *Nutrition*. 2001, 17: 614-618
- [27]: P. Agulhon, M. Robitzer, J.P. Habas, F. Quignard. *Carbohydrate Polymers* 2014, 112: 525-531.
- [28]: T.Y. Kim, H.J. Jin, S.S. Park, S.J. Kim, S.Y. Cho. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008, 14: 714-719.
- [29]: Y. Li, F. Liu, B. Xia, Q. Du, P. Zhang, D. Wang, Z. Wang, Y. Xia. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 177: 876-880.
- [30]: N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, H. Bahrami. *Desalination*. 2011, 275: 93-101.
- [31]: V. Rocher, J.M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee. *Water Research* 2008, 42: 1290-1298.
- [32]: Stanford, E.C.C. Stanford. US Patent 1886, #US349,760 .
- [33]: Nelson, W.L. Nelson, L.H. Cretcher. *J. Am. Chem. Soc.* 1930, 52 : 2130-2134.
- [34]: J.P. Delpech, M.A. Figueres, N. Mari. Editions Eyrolles, Paris Août 2000, 16, 23, 15,17.
- [35]: B. Manzet al. *Biophys*, Germany, 2004.
- [36]: L.A. Bashford, R.S. Thomas & F.N. Woodman. *Journal of the Society of Chemical Industry*. 1950, 69: 337-343.
- [37]: R. Pérez, R. Kaas, F. Campello, S. Arbault & O. Barbaroux. Editions IFREMER , 1992.
- [38]: R. Pérez, R. Kaas, F. Campello, S. Arbault & O. Barbaroux. Editions IFREMER , 1992.
- [39]: R. Pérez. Culture Editions IFREMER, 1997.
- [40]: A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød. *Acta Chem. Scand.* 1967, 21: 2859-2870.
- [41]: A. Stequert, thèse de diplôme d'Etat de docteur en pharmacie, Nancy, 2002, pp. 21-30.
- [42]: A. Haug, O. Smidsrød, B. Högdahl, H.A. Øye, S.E. Rasmussen, E. Sunde, & N. Sørensen. *Acta Chemica Scandinavica*. 1970, 24:843–854.
- [43]: O. Smidsrød. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 1974, 57(0):263–274.

- [44]: Y.A. Mørch, I. Donati, B.L. Strand, & G. Skjåk-Braek. *Biomacromolecules*. 2006, 7(5):1471–1480.
- [45]: F. Topuz, A. Henke, W. Richtering, & J. Groll. A rheological study. *Soft Matter*. 2012, 8(18):4877–4881.
- [46]: A. Stequert, thèse de diplôme d'Etat de docteur en pharmacie, Nancy, 2002, pp. 21-30.
- [47]: Thèse SCDPHA_T_2010_VINCENT_EMILIE.www.cargilltexturizing.com/, consulté le 02 décembre 2009.
- [48]: D. Kuhbeck, J. Mayr, M. Haring, M. Hofmann, F. Quignard, D.D. Diaz, *New J Chem*. 2015, 2306–2315.
- [49]: J.C. Ogonna, et al. A review. *ProcesBiochemistry*, 1991, 26: 109-121.
- [50]: Florence Majerus. Paris, 1986.
- [51]: J.C. Ogonna, et al. A review. *Proces Biochemistry*, 1991, 26: 109-121.
- [52]: S. Benbrahim, S. Taha, J. Cabon, & G. Dorange. *Journal of Water Science*, 1998,11 (4), 497–516. <https://doi.org/10.7202/705318ar>
- [53]: D. Jouanneau. *Les phycocolloïdes*. GeniaLab ; Bio. Technologie.2007.
- [54]: H.N. Rabetafika et al. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*. 2006. pp.185 – 196.Belgique.
- [55]: D. Jouanneau. *GeniaLab ; Bio. Technologie*. 2007.
- [56]: N. M. Velings et M. MMestdagh. *Polymer Gels and Networks*. 1995, 3(3): 311-330.
- [57]: E. Fourest, and B Volesky. *Environmental Science and Technology*. 1996, 30:277-282.
- [58]: N. Kuyucak and B Volesky. *Biotechnology and Bioengineering*. 1989, 33(7): 823-831.
- [59]: F. Veglio, A Esposito and A P Reverberi. *Hydrometallurgy*. 2002, 65(1): 43-57.
- [60]: R.K. Asthana, S. Chatterjee and S.P. Singh. *Process Biochemistry*. 1995, 30(8): 729-734.
- [61]: S.K. Papageorgiou, E. Kouvelos, F.K.P. Katsaros. *Desalination*. 2008, 224(1-3): 293-306.
- [62]: S. Peretzand, O. Cinteza. *Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008, 319(1-3): 165-172.
- [63]: R. Aravindhan, N.N. Fathima, J.R. Rao and B.U. Nair. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2006, 101 (6):223-230.
- [64]: A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda. *Carbohydrate Polymers*. 2014, 102:192-198.
- [65]: Y. Li, K. Sui, R. Liu, X. Zhao, Y. Zhang, H. Liang, Y. Xia. *Energy Procedia*. 2012, 16:863-868.
- [66]: P. Geetha, M.S. Latha, M. Koshy. *Journal of Molecular Liquids*. 2015, 212:723-730.

- [67]: R. Aravindhan, N.N. Fathima, J.R. Rao, B.U. Nair. *Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007, 299:232-238.
- [68]: A.N. Malhas, R.A. Abuknesha, R.G. Price, *Journal of Immunological Methods* 2002, 264, 37.
- [69]: E. BENAÏSSA, *Mémoire de Master, l'Université de Tlemcen*, 2012, 15
- [70]: T. Gotoh, K. Matsushima and K.I. Kikuchi. *Chemosphere*. 2004, 55(1): 57-64.
- [71]: Y. Vijaya, S.R. Popuri, V.M. Boddu and A. Krishnaiah. *Carbohydrate Polymers*. 2008, 72(2): 261-271.
- [72]: N. Fiol, J. Poch and I. Villaescusa. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 2004, 16(1-2 SPEC. ISS.): 25-33.
- [73]: G. Crini; P.M. Badot. *Prog polym sci*. 2008, 33. 399.
- [74]: C. Escudero, N. Fiol, I. Villaescusa and J.C. Bollinger. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 164(2-3): 533-541.
- [75]: V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, J.P.S. Pinheiro, R.F. Domingos and R.A.R. Boaventura. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 163(2-3): 1113-1122.
- [76]: G. Crini; P.M. Badot. *Prog polym sci*. 2008, 33 . 399.
- [77]: E. Guibal. *Sep Purif Technol*. 2004, 38 . 43
- [78]: E. Guibal. *Sep Purif Technol*. 2004, 38 . 43
- [79]: Lagergren, S. *Handlingar*. 1998, 24(4): 1-39.
- [80]: Y.S. Ho, and G. McKay. *Process Safety and Environmental Protection*. 1998, 76(4): 332-340.
- [81]: Y.S. Ho, and G. McKay. *Water Research*. 2000, 34(3): 735-742.
- [82]: Y.S. Ho, and G. McKay. *Process Biochemistry*. 1999, 34(5): 451-465.
- [83]: H. Spahn, and E.U. Schluender. *Chemical Engineering Science*. 1975, 30(5-6): 529-537.
- [6]: G. M. Walker, L. R. Weatherley, *Chemical Engineering Journal* 1999, 75, 201.
- [84]: J.R. Weber, J.C. Morris, *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*. 1963, 89:31 – 59.
- [85]: J. Crank. "The mathematics of Diffusion, 1st Edition, Oxford University Press, London." 1956.
- [86]: V. Gomez, M. S. Larrechi, M. P. Callao, *Chemosphere* 2007, 69, 1151.
- [87]: R.C. Wang , C.C. Kuo, C.C. Shyu, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 1997, 68, 187.
- [88]: A. Dabrowski , P. Podkoacienny, Z. Hubicki, M. Barczak, a critical review, *Chemosphere* 2005, 58, 1049.

- [89]: M. Bele, A. Kodre, I. ArÄ•on, J. Grdadolnik, S. Pejovnik, J.O. Besenhard, *Carbon* 1998, 36, 1207.
- [90]: A.N. Malhas, R.A. Abuknesha, R.G. Price, *Journal of Immunological Methods* 2002, 264, 37.
- [91]: K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 171, 54.
- [92]: A.E.K. Ouakouak, L. Youcef, S. Achour, *Larhyss Journal* 2010, 9, 121.
- [93]: J.H. Potgieter, S.S. Potgieter-Vermaak, P.D. Kalibantonga, *Minerals Engineering* 2006, 19, 463.
- [94]: N.K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas, *Water Research* 2003, 37, 3023.
- [95]: C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, *Journal of Colloid and Interface Science* 2009, 332, 46.
- [96]: N.K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas, *Water Research* 2003, 37, 3023.
- [97]: F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh, Adsorption of phenol by bentonite, *Environmental Pollution* 2000, 107, 391.
- [98]: J.Y. Yu, M.Y. Shin, J.H. Noh, J.J. Seo, *Geosciences Journal* 2004, 8, 185.
- [99]: M. Akçay, G. Akçay, *Journal of Hazardous Materials* 2004, 113, 189.
- [100]: Y. Park, G.A. Ayoko, R.b. Kurdi, E.b. HorvÄth, J. KristÄf, R.L. Frost, *Journal of Colloid and Interface Science* 2013, 406, 196.
- [101]: R. I. Yousef, B. Ela•Eswed, *Separation Science and Technology*. 2007, 42, 3187.
- [102]: X. Li, B. Zhao, K. Zhu, X. Hao, *Journal of Chemical Engineering* 2011, 19, 938.
- [103]: O. Ozdemir, B. Armagan, M. Turan, M. S. Äelik, *Dyes and Pigments* 2004, 62, 49.
- [104]: V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva, A. E. Rodrigues, *Water Research* 2001, 35, 3357.
- [105]: Y. Yu, Y.Y. Zhuang, Z.H. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science* 2001, 242, 288.
- [106]: Z. Liu, X. Yan, M. Drikas, D. Zhou, D. Wang, M. Yang, J. Qu, *Journal of Environmental Sciences* 2011, 23, 381.
- [107]: G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-J. Lee, *Journal of Hazardous Materials* 2002, 92, 263.
- [108]: C. D. Woolard, J. Strong, C. R. Erasmus, *Applied Geochemistry* 2002, 17, 1159.
- [109]: G. Crini, P.-M. Badot, Application of chitosan, *Progress in Polymer Science* 2008, 33, 399.
- [110]: G. Annadurai, R.-S. Juang, D.J. Lee, *Journal of Hazardous Materials* 2002, 92, 263.
- [111]: G. Zhang, L. Yi, H. Deng, P. Sun, *Journal of Environmental Sciences* 2014, 26, 1203.

- [112]: L. Obeid, A. Bée, D. Talbot, S. B. Jaafar, V. Dupuis, S. b. Abramson, V. Cabuil, M. Journal of Colloid and Interface Science 2013, 410, 52.
- [113]: P.H. Calumpong, P.A. Maypa, M. Magbanua, Hydrobiol. 1999, 398, 211.
- [114]: M.R. Torres, A.P.A. Sousa, E.A.T. Silva Filho, D.F. Melo, J.P.A. Feitosa, de R.C.M. Paulab, M.G.S. Lima, Carbohydr. Res. 2007, 342, 2067.
- [115] A. Merakchi, S. Bettayeb, N. Drouiche, L. Adour, H. Lounici.
<https://doi.org/10.1007/s00289-018-2557-x>
- [116]: V. Rocher, J.M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee. Water Research. 2008. 42:1290 – 1298.
- [117]: L.S. Cerovic, S.K. Milonjic, M.B. Todorovic, M.I. Trtanj, Y.S. Pogochev, Y. Blagoveschenskii, E.A. Levashov. Physico-chemistry Engineering. 2007, 297:1-6.
- [118]: G.V. kumar, M. Dharmendirakumar, S. Renganathan, S. Sivanesan, G. Baskar, K.P. Elango. Clean-Soil Air Water. 2009, 37:355-364.
- [119]: M.K. Dahri, M.R.R. Kooh, L.B.L. Lim. American Chemical Science Journal. 2016, 15:1-12.
- [120]: H. Horakova, V. Vyskocil, J. Barek. Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly. 2016, 147:119–126.
- [121]: M.R.R. Kooh, L.B.L. Lim, M.K. Dahri, L. Hoon, J.M.R. Lim, S. Bandara, Azollapinnata. Waste and Biomass Valorization. 2015, 6:547–559.
- [122]: H. Daemi, M. Barikani, Scientia Iranica. 2012, 19 (6):2023-2028.
- [123]: S. Peretz, D.F. Vasilescu, M. Florea-Spiroiu, C. Stoianand, G. Zgherea. Synthesis, Polymer Bulletin. 2015, 72(12):3169-3182.
- [124]: Z. Qiusheng, L. Xiaoyan, Q. Jin, W. Jing, L. Xuegang. RSC Adv. 2015, 5:2100-2112.
- [125]: M. Fertah, A. Belfkira, E.M. Dahmane, M. Taourirte, F. Brouillette. Arabian Journal of Chemistry. 2017, 10:3707-3714.
- [126]: F. Bi, S.J. Mahmood, M. Arman, N. Taj, S. Iqbal, Phys. Chem. Liq. 2007, 45, 453.
- [127]: M. Mathlouthi, J.L. Koenig Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1986, 44, 7.
- [128]: T.A. Fenoradosoa, G. Ali, C. Delattre, C. Laroche, E. Petit, A. Wadouachi, P. Michaud, J. App. Phycol. 2010, 22, 131.
- [129]: S.K. Papageorgiou, E.P. Kouvelos, E.P. Favvas, A.A. Sapalidis, G.E. Romanos, F.K. Katsaros, Carbohydr. Res. 2010, 345, 469.
- [130]: K. Park, W.S.W. Sharaby, H. Park. Technomic Publishing, Lancaster, PA. 1993, 99–140.
- [131]: O. Smidsrod. Faraday Discuss, Chem. Soc. 1974, 57:263.
- [132]: L. LIAN, L. GUO, C. GUO, Journal of Hazardous Materials. 2009, 161, 126 – 131.

- [133]: B.H. Hameed. Journal of Hazardous Materials. 2009, 161: 753-759.
- [134]: Ö. Gök, A.S. Özcan, A. Özcan. Applied Surface Science. 2010, 256 : 5439–5443.
- [135]: Y. Bulut, H. Aydın. Desalin. 2006, 194 : 259–267.
- [136]: L. Lva, J. Hea, M. Weia, D.G. Evansa, X. Duan. Water Research. 2006, 40: 735 – 743

الخلاصة: الهدف من هذا العمل هو استخراج جينات الصوديوم من الطحالب البنية وتطوير حبات تعتمد على البوليمرات الحيوية لأغراض بيئية. تتكون حبيبات متقنة من الجينات والطحالب وتم تحضيرها عن طريق التجلد المتأين لألجينات الصوديوم باستخدام أيونات الكالسيوم كعامل متشابك. وقد تميزت الخرز توليفها من قبل تقنيات مختلفة من أجل تحديد خصائصها.

تم تنفيذ عملية الامتزاز في وضع الدفعات في درجة حرارة الغرفة باستخدام كملوث ميثيل بنفسجي (صبغة كاثيونية). تمت دراسة تأثير بعض المعلومات مثل وقت التلامس ودرجة الحموضة في المحلول وكتلة المادة الماصة وتركيز الصبغة الأولي وسرعة التحريك. لقد بينت النمذجة الحركية أن معدل

الامتزاز من ميثيل البنفسجي على حبات الجينات والخرز المركب من الجينات / الطحالب يخضع لنموذج حركي من الدرجة الثانية.

الكلمات المفتاحية: ألجينات الصوديوم ، الطحالب البنية ، تشابك ، خرز ، إمتصاص ، ميثيل بنفسجي.

Abstract: The objective of this work is the extraction of sodium alginate from brown algae and the development of biopolymer-based beads for environmental purposes. The elaborated beads are composed of alginate and algae and were prepared by ionotropic gelation of sodium alginate using calcium ions as crosslinking agent. The beads thus synthesized have been characterized by different techniques in order to determine their properties.

The adsorption process was carried out in batch mode at room temperature using as a pollutant methyl violet (a cationic dye). The influence of some parameters such as the contact time, the pH of the solution, the mass of the adsorbent, the initial dye concentration and the stirring speed was studied. Kinetic modeling has shown that the adsorption rate of methyl violet on alginate beads and alginate / algae composite beads is governed by a pseudo-second order kinetic model.

Keywords: Alginate, brown algae, crosslinking, beads, adsorption, methyl violet.

Résumé : L'objectif de ce travail porte sur l'extraction de l'alginate de sodium à partir des algues brunes et l'élaboration des billes à base de ce biopolymère pour des fins environnementales. Les billes élaborées sont composées d'alginate et d'algues et ont été préparées par gélification ionotrope de l'alginate de sodium en utilisant comme agent réticulant, les ions calcium. Les billes ainsi synthétisées ont été caractérisées par différents techniques afin de déterminer leurs propriétés.

Le processus d'adsorption a été réalisé en mode batch à température ambiante en utilisant comme polluant le violet de méthyle (un colorant cationique). L'influence de quelques paramètres tels que le temps de contact, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en colorant et la vitesse d'agitation a été étudiée. La modélisation des cinétiques a montré que la vitesse d'adsorption du violet de méthyle sur les billes d'alginate et les billes composites alginate/algues est régie par un modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Mots clés : Alginate de sodium, algues brunes, réticulation, billes, adsorption, violet de méthyle.