

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Ibn Khaldoun–Tiaret–**  
**Faculté Sciences de la Nature et de la Vie**  
**Département Sciences de la Nature et de la Vie**



**Mémoire de fin d'études**

**En vue de l'obtention du diplôme de Master académique**

**Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie**

**Filière : Biotechnologie**

**Spécialité : Biotechnologie Microbienne**

**Présenté par :**

**OGNAMI Ervin Bernold**

**HADOU Nada**

**BENABED kheira**

*Thème*

**Formation des billes à base de boue  
de STEP et test de biosorption de  
colorant**

**Soutenu le 04/10/2020**

**Jury: Grade**

**Président: Mr. KADI**

**Encadrant: Mme RAIS**

**Co-encadrant: Mr SASSI**

**Examinatrice: Mme ait ABDERAHIM**

**Année universitaire 2019-2020**

# *Remerciements*

Nous remercions tout d'abord **ALLAH**, le tout puissant, notre créateur, celui qui nous a donné la force, la santé, la détermination, le courage et de nous avoir indiqué le bon chemin afin d'accomplir ce travail.

Nous tenons à manifester nos plus profondes et sincères reconnaissances envers nos encadreurs **Mr Sassi** et **Mme Rais** pour leur soutien, leur patience, leur précieux conseil, leur encouragement, leur rigueur et leur confiance inébranlable.

Nos vifs remerciements à **Mr Kadi** pour l'attention qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de présider le jury de la soutenance de ce mémoire et à **Mme ait Abderahim** pour l'attention qu'elle a bien voulu porter à ce travail en acceptant de le juger.

Nous tenons à exprimer notre remerciement à **Mr Ali Nehari**, responsable de la spécialité Master Biotechnologie Microbienne de Tiaret, pour Son accueil chaleureux, sa grande disponibilité, sa compréhension et son humanité.

Nous souhaitons remercier sincèrement tous nos amis de la promotion 2<sup>ème</sup> année Master biotechnologie microbienne 2019-2020 pour leurs supports, leurs aides et leurs encouragements.

Nous remercions également toutes et tous les membres du département de Biotechnologies Microbienne de l'Université Ibn-Khaldoun –Tiaret. Ce sont elles et eux qui ont dirigé nos premiers pas en biotechnologie.

On terminera en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisés sur notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours et à tous nos enseignants qui nous ont initié aux valeurs authentiques, en signe d'un profond respect et d'un profond amour.

# *DEDICACE*

Je tiens à dédier ce modeste travail :

A mes très chers parents, OGNAMI Wilfrid Albert et IBATA Ofomie Ornella eux qui m'ont toujours épaulé à aimer le sens de l'instruction et de la réussite. Qu'ils trouvent ici l'expression solennelle de ma gratitude pour leur soutien indéfectible tout au long de mes études et dans ma vie de tous les jours. Père, mère je vous aime.

A ceux qui sont la source de mon inspiration et de mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance.

A toute la famille OGNAMI, IBATA, NGAKOSSO, IWANDZA, OMBALI, ADE, YASSIBENO, AHOUNOU, à mon grand-père MAMINA Cyprien, à ma grand-mère Hélène NIANGA et à ma grande sœur MBATI DJOMBO Alice Ruth

A mes binômes, Hadou Nada et Benabed Kheirapour tout ce qu'on a eu à partager durant ces deux dernières années. Votre prédisposition à travailler en équipe et votre complicité a été de beaucoup dans l'achèvement de ce travail. Et sans oublier tous les étudiants de la spécialité **Biotechnologie Microbienne** de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret de la promotion 2019-2020

A Toutes Et Tous Mes Ami(E)S De La Vie, Vaneche YOMBOUROU, Dieudel NDOUNGUSSI, Geromy TSENGUE, Souviens KINKONDI, Solide TSOUMOU, Isaac ROPOSO, Challoum MOUANANDA, Olivier MASSOUEMA, Fidelphin MAMPEME, Garel MALONGA, Yomon MUBIALA, Michée TSHIBAND, Gerdin DINGA, Priscille MISSAMBOU, Michelle OBANDAS, Posthurine NGOYI, Carmela BOUKAKA, Emmanuelle LELOU, Chanty KAMA, Rolmie NGALEKIRA, Fred MULUMBA, Marcel KIFWA, Taylor IYOVA, Elhousseine BANGOURA, Franel NGUILILI, Juvet BAKALA, Pathorel NTSIETE, Chancely N'TCHIAM, Jonathan NDEKE, Serge NDUW, Lesaint MAMBIRI, Grady MUNGUYA

A toute la promotion 2015 de tous les étudiants Congolais en Algérie.

**Ervin Bernold OGNAMI**

# *DEDICACE*

Je dédie ce modeste travail :

A ma chère mère Fatna en reconnaissance des sacrifices qu'elle s'est imposé pour ma réussite. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde affection.

A mon chère père Aissa et mon chère frère Billal

A mes adorables sœurs : Zohra, Torkia, Fairouz, Lobna, Karima, Meriem

A toute la famille : Hadou et Khiair.

A toutes mes chères amies : Habiba, Faiza, Kheira, Ahlem, Djihen, Dounia, Marwa, Mimouna.

Sans oublier les enfants de la famille : Billal, Djouad, Ratil, Fadwa, Mohamed, Aissa, Fatima zahraa.

Tous les amis et tous les enseignants de la faculté des sciences de la nature et de la vie – Karman -TIARET.

*Nada*

# *DEDICACE*

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut.

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance..... Aussi, c'est tout simplement que je dédie ce projet de fin

d'étude :

A mes chers parents: Ma mère et mon père

A mes adorables sœurs: Fatima Zahraa, Aicha, Racha, Chaima

A mes Chers frères: Dahmane, Moustapha, Farid, Saad, Abasse.

A tous les membres de la famille : Benabed et Benbrahim

A mes chères amies: Fatiha, Nesrine, Nada

A tous mes enseignants et toutes mes enseignantes.

*Kheira*

## Liste des abréviations

$\lambda$ : Longueur d'onde.

$\Delta G^\circ$  : Energie libre (kJ.mol<sup>-1</sup>).

$\Delta H$  : Enthalpie (Joule/mole.k).

$\Delta S$  : Entropie (joule/mole).

**CaCl<sub>2</sub>** : Chlorure de calcium

**C<sub>e</sub>** : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de l'adsorbat.

**DRX** : Diffraction par rayon X.

**IFTR** : Infrarouge à transformée de Fourier.

**HCl** : Acide chlorhydrique.

**K<sub>1</sub>** : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

**K<sub>2</sub>** : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (min<sup>-1</sup>).

**K<sub>d</sub>** : Coefficient de distribution.

**K<sub>F</sub>**: Constante de l'équilibre d'adsorption selon Freundlich.

**K<sub>L</sub>** : Constante de l'équilibre d'adsorption selon Langmuir.

**L** : Longueur de la cellule

**n** : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

**NaOH** : Hydroxyde de sodium.

**PPO** : Pseudo-premier-ordre.

**PSO** : Pseudo-second-ordre.

**Q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

**Q<sub>m</sub>** : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) en (mg/g).

**Q<sub>t</sub>** : Quantité adsorbée à l'instant « t » en (mg/g).

**R (S/L)** : Rapport solide/liquide.

**STEP** : Station d'Épuration des Eaux Polluées.

**T** : Température.

**U** : Uranium

**UV** : Ultra-violet

**V** : Volume de la solution.

**VG** : Violet de gentiane.

## Liste des figures

<b>Figure N°01</b> : Présentation d'une structure d'alginate.....	5
<b>Figure N°02</b> : Structure chimique du violet de gentiane.....	7
<b>Figure N°03</b> : Schéma d'un microscope électronique à balayage.....	9
<b>Figure N°04</b> : Organigramme récapitulatif de la démarche expérimentale.....	11
<b>Figure N°05</b> : protocole expérimental de la biosorption du colorant.....	15
<b>Figure N°06</b> : Spectre IR de la boue brute.....	18
<b>Figure N°07</b> : Spectres IRTF d'alginate de sodium.....	19
<b>Figure N°08</b> : Cliché MEB de la boue brute.....	19
<b>Figure N°09</b> : Diffractogramme de l'échantillon Ca-Alginate.....	20
<b>Figure N°10</b> : Diffractogramme de la boue brute.....	20
<b>Figure n°11</b> : Photos macroscopiques de billes d'alginate et composite alginate/zéolithe. (a), (b) Billes alginates à l'état humide après gélification par le CaCl <sub>2</sub> . (c) Billes alginates après séchage. (d) Billes Alginate/zéolithe après séchage.....	21
<b>Figure N°12</b> : spectre visible d'une solution de VG à 40mg/L.....	22
<b>Figure N°13</b> : Variation de la Densité Optique du Violet de gentiane en fonction de la longueur d'onde.....	22
<b>Figure N°14</b> : Courbe d'étalonnage du VG.....	23
<b>Figure N°15</b> : (a) Effet du rapport S/L sur l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés: Alginate, Zéolithe et Alginate/Zéolithe. Température ambiante ; C <sub>0</sub> =150mg/L ; temps de contact : 5h. (b) Effet du rapport S/L sur la capacité d'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés.....	24
<b>Figure N°16</b> : (a) Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés: Zéolithe, Alginate, et Alginate/Zéolithe. T=20±2°C ; [U] =150mg/L ; temps de contact =5 h; Rapport	



S/L=10g/L. (b) Effet du pH sur la capacité d'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés.....25

**Figure N°17:** (a) Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés: Alginate, Zéolithe et Alginate/Zéolithe. Température ambiante ; C0=150mg/L ; Rapport S/L=10 g/L. (b) Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés.....26

**Figure N° 18 :** Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur l'alginate et composite zéolithe/alginate.....28

**Figure N°19 :** Détermination de la constante de vitesse de pseudo-second ordre de l'adsorption de l'uranium sur l'alginate et composite zéolithe/alginate.....29

**Figure N°20 :** variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration d'équilibre de l'uranium pour l'alginate et le composite zéolithe/alginate (isothermes d'adsorptions).....30

Isotherme d'adsorption de l'uranium sur l'alginate et le composite zéolithe/alginate selon le modèle de LANGMUIR.....32

**Figure N°22:** Isotherme d'adsorption de l'uranium sur l'alginate et le composite zéolithe/alginate selon le modèle de FREUNDLICH.....33

**Figure N°23 :** Effet de la température sur l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl.....35

## Liste des tableaux

<b>Tableau N°01</b> : Matériels et produits utilisés.....	3
<b>Tableau N°02</b> : Différents types de boues du STEP selon leur origine et leur composition.....	4
<b>Tableau N°03</b> : Quelques applications de l’alginate.....	5
<b>Tableau N°04</b> : Caractéristiques du colorant étudié .....	7
<b>Tableau N°05</b> : Valeurs des paramètres cinétiques de l’adsorption de l’uranium par le composite zéolithe/alginate.....	29
<b>Figure N°21</b> : Isotherme d’adsorption de l’uranium sur l’algine et le composite zéolithe/alginate selon le modèle de LANGMUIR.....	32
<b>Tableau N°07</b> : Coefficients de corrélation et paramètres d’adsorption déduits du modèle de FREUNDLICH après adsorption de l’uranium sur l’algine et composite zéolithe/alginate.....	33
<b>Tableau N°08</b> : Paramètres thermodynamiques relatifs à l’adsorption du VG.....	35

Remerciement	
Dédicace	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	

## Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

### Matériels et méthodes

<b>I.1.</b> L'objectif de l'étude .....	2
<b>I.2.</b> Lieu d'étude .....	2
<b>I.3.</b> Matériels et produits utilisés.....	2
<b>I.3.1.</b> Boues d'épuration.....	3
<b>I.3.2.</b> Alginates .....	4
<b>I.3.3.</b> Colorants .....	5
<b>I.3.4.</b> Chlorure de calcium .....	7
<b>I.3.5.</b> L'eau ultra-pure .....	7
<b>I.3.6.</b> Méthodes de Caractérisation du biosorbant.....	8
<b>I.3.6.1.</b> Spectroscopie Infrarouge.....	8
<b>I.3.6.2.</b> Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	8
<b>I.3.6.3.</b> La diffraction des rayons X (DRX).....	9
<b>I.3.7.</b> Méthodes instrumentales d'analyses.....	9
<b>I.3.7.1.</b> pH-métrie .....	9

<b>I.3.7.2.</b> Spectrophotométrie UV/Visible.....	9
<b>I.4.</b> Etudes expérimentales ou méthodes.....	10
<b>I.5.</b> La préparation des biosorbants .....	10
<b>I.5.1.</b> Encapsulation .....	11
<b>I.5.2.</b> Préparation de la boue .....	13
<b>I.5.3.</b> Préparation de l'alginate .....	13
<b>I.5.4.</b> Préparation des billes .....	13
<b>I.6.</b> Test de biosorption .....	14
<b>I.6.1.</b> Adsorption.....	14
<b>I.6.2.</b> Protocole expérimental de la fixation du colorant .....	15
<b>I.6.3.</b> Préparation des solutions de colorants .....	16
<b>I.6.4.</b> Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale .....	16
<b>I.6.5.</b> Courbe d'étalonnage .....	16
<b>I.6.6</b> Rapport solide/liquide (S/L).....	16
<b>I.6.7.</b> Cinétiques d'adsorption du colorant .....	16
<b>I.6.8.</b> Influence du pH .....	16
<b>I.6.9.</b> Effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption .....	17
<b>I.6.10.</b> Effet de la température sur le processus d'adsorption .....	17

## **Résultats et discussion**

<b>II.1.</b> Caractérisation des biosorbants.....	18
<b>II.1.1.</b> Spectroscopie infrarouge à fourrier .....	18
<b>II.1.2.</b> Microscopie électronique à balayage.....	19
<b>II.1.3.</b> La diffraction des rayons X (DRX).....	20
<b>II.2.</b> Morphologie et taille des billes alginate et des billes alginate/zéolithe.....	20
<b>II.3.</b> Détermination de la longueur d'onde spécifique .....	21
<b>II.4.</b> L'effet du ph sur la longueur d'onde spécifique.....	22
<b>II.5.</b> Courbe d'étalonnage .....	23
<b>II.6.</b> Etudes de l'effet de quelques paramètres .....	24

<b>II.6.1.</b> Rapport solide liquide S/L.....	24
<b>II.6.2.</b> L'effet du pH .....	25
<b>II.6.3.</b> Temps de contact .....	25
<b>II.6.4</b> Etude cinétique .....	27
<b>II.6.4.1.</b> Modèle de pseudo premier ordre .....	27
<b>II.6.4.2.</b> Modèle de pseudo second ordre .....	28
<b>II.6.5.</b> Etudes de l'isotherme de fixation .....	30
<b>II.6.6.</b> Modélisation de l'isotherme .....	31
<b>II.6.6.1.</b> Modèle de LANGMUIR .....	31
<b>II.6.6.2.</b> Modèle de FREUNDLICH .....	32
<b>II.6.7.</b> L'effet de la température .....	34
Conclusion	
Références bibliographiques	
Annexe	

# Introduction

Les hommes produisent de plus en plus de composés chimiques qui se retrouvent dans l'eau à cause des activités humaines et il est urgent de trouver de nouvelles méthodes de décontamination de l'eau, plus écologiques et à faible coût, en particulier pour les pays en voie de développement. Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles : l'adsorption, l'oxydation et la filtration. Le choix de la technique utilisée dépendra de son coût, ainsi que de la pollution à traiter mais l'adsorption est une technique couramment employée. Il est devenu aussi indispensable d'avoir des adsorbants produits avec de faibles coûts et qui soient capables d'éliminer simultanément des polluants organiques et inorganiques (**Ely, 2010**). Les boues sont considérées comme de bons biosorbants pour l'élimination des micropolluants. En effet, la diversité des microorganismes constituant la boue ainsi que les différents polymères (polysaccharides, acides, protéines...) contribuent à l'élimination des polluants grâce à des procédés surtout passifs (adsorption physique, échange ionique, complexations, précipitation) par l'intermédiaire d'interactions physiques et chimiques (**Sassi, 2011**). L'alginate qui est un des polymères les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des biosorbants par encapsulation et la réalisation de matériaux pouvant être mis en œuvre dans des procédés du traitement des eaux.

L'utilisation de ressources naturelles, renouvelables, et disponibles en grandes quantités comme la boue et l'alginate permet de développer un produit dont la production présente un impact réduit sur l'environnement.

L'étude proposée porte sur l'optimisation de la préparation des billes encapsulant la boue à partir des propriétés physiques et chimiques et une évaluation des propriétés adsorbantes des deux matériaux encapsulés.

Dans cette optique nous avons réalisées une étude paramétrique du phénomène d'adsorption du violet de gentiane par le complexe boue-alginate.

Ce mémoire est composé de deux parties.

La première présente les différents matériels et produits utilisés, l'étude expérimentale ou les méthodes pour la formation des billes et le protocole expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption du violet de gentiane par les biosorbants.

La deuxième, est consacrée à la présentation et à la discussion des différents résultats.

*Matériels*

*Et*

*Méthodes*



### **I.1. L'objectif de l'étude**

Cette présente étude nous permet de comprendre des phénomènes comme la gélification, l'encapsulation et l'adsorption. Elle s'intéresse sur l'optimisation de la préparation des billes encapsulant la boue et en utilisant l'alginate pour l'évaluation des propriétés de ces billes dans l'élimination d'un colorant industriel le violet de gentiane.

### **I.2. Lieu d'étude**

Elle a lieu au sein du laboratoire d'Amélioration et Valorisation des Productions animales locales, de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret durant la période allant du 17 Février au 09 Mars. Concernant cette étude nous avons juste procédés à la préparation de la boue à cause de la pandémie (covid 19) et le reste du travail est sur des études bibliographiques similaires :

- La Synthèse et Caractérisation d'un Composite à base de Zéolithe-Alginate Application dans la Récupération des Ions Uranyles à partir des Effluents.
- La biosorption d'un colorant (Violet de gentiane) par les boues traitées de la STEP de Tiaret, la fixation du violet de gentiane par la boue de STEP de Tiaret.
- La Caractérisation et propriétés d'un adsorbant obtenu à partir de l'activation des boues d'épuration.
- L'encapsulation et caractérisation de l'alginate de sodium.

### **I.3. Matériels et produits utilisés**

Les matériels et les produits nécessaires à l'accomplissement de ce présent travail sont référencés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau N°01 : matériels et produits utilisés**

Verrerie et autres matériels	Appareillages	Réactifs
Eprouvettes graduées	pH-mètre	violet de gentiane
Béchers	Agitateur magnétique	Eau ultra-pure
Entonnoirs	Balance	Acide chlorhydrique (HCL)
Micropipettes	Centrifugeuse	l'hydroxyde de sodium (NaOH)
Erlenmeyer	spectrophotomètre (UV-1202)	les boues de STEP
Pipetes gradué	spectroscopie d'infrarouge	l'alginate
Fiole juges		chlorure de calcium
Spatule		eau distillée
Broyeur (mortier et pilon)		
tamis		

### **I.3.1. boues d'épuration**

Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN) les boues sont définies comme «un mélange d'eau et de matières solides, séparé par des procédés naturels ou artificiels des divers types d'eau qui le contiennent». Donc les boues sont des matières issues du traitement des eaux usées où, l'épuration de ces eaux usées, domestiques et/ou industrielles, s'effectue dans une STEP en différentes étapes selon des techniques appliquées.

Les boues produites par les stations d'épuration sont essentiellement des particules solides non retenues par les prétraitements et les procédés de traitement de l'eau (dégradation et séparation des polluants de l'eau). Ces boues se composent de matières organiques non dégradées, de matières minérales, de micro-organismes et d'eau (environ 99%). Ils existent plusieurs types des boues qui sont réparties généralement selon leur origine et leur composition, et parmi ces types on trouve :

**Tableau N°02:** Différents types de boues du STEP selon leur origine et leur composition

Type de boue	Boues primaires	Boues secondaires ou boues biologiques	Boues mixtes	Boues physico-chimiques
Origine	traitement primaire par décantation	traitement biologique secondaire	traitement primaire et secondaire	décantation après traitement avec un réactif
Composition et siccité	matière inorganique	composés organiques avec un petit pourcentage de composés inorganiques	mélange de boues primaires et de boues biologiques	mélange des réactifs chimique et des boues
	couleur grise siccité 5%	boue granulaire, de couleur brun-jaunâtre, pulvérulente et de décantation difficile siccité 1-2%	siccité 5%	siccité 4-5%

### I.3.2. alginates

Les alginates sont des polysaccharides linéaires, anioniques, constitués des sels de deux acides uroniques dérivant du mannose: l'acide D-mannuronique et son épimère l'acide L-guluronique. Ces derniers sont liés entre eux par une liaison glycosidiques du type  $\beta$ -(1-4). Il est notable que la proportion en acide mannuronique (ManA) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en ManA appelée bloc M, une fraction riche en GulA appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM. (Ely, 2010)

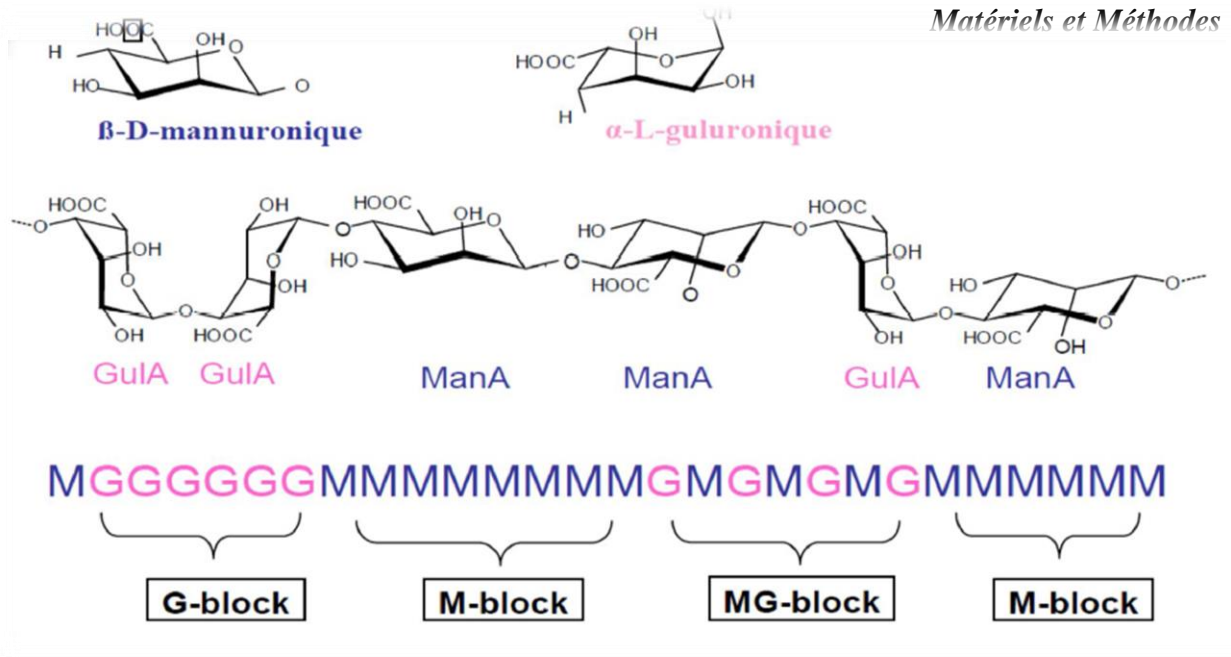


Figure N°01 : Présentation d’une structure d’alginate (Smidsrod et Dreget 1996).

- Les alginates prennent leurs origines à partir des deux sources : les bactéries (Azobacter et Pseudomonas) et essentiellement les phéophycées encore appelés algues brunes (laminaria, Macrocystis, fucus et Ascophyllumnodosum).

Ils sont utilisés dans plusieurs domaines (**tableau n°3**). Ses propriétés colloïdales uniques font qu’ils peuvent-être utilisés en tant qu’épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc.

Tableau N°03: quelques applications de l’alginate (Rehm et al, 1997)

Domaines	Rôle de l’alginate
Agroalimentaire	Agent texturant (épaississant ou gélifiant)
Travail du papier	Amélioration de l’uniformité de surface
Production de céramiques	Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant
Pharmacie et biotechnologie	Immobilisation de cellules, diffusion contrôlée de principes actifs, empreintes dentaires
Crémage du latex	Concentration du latex naturel durant son extraction
Impression des textiles	Fixation, homogénéité de l’impression
Traitement des eaux	Agent coagulant floculant

### **I.3.3. Colorants**

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support pour apporter une couleur. Cette fixation peut-être plus ou moins intense, elle dépend de la constitution chimique de chaque substance.

Les colorants peuvent-être utilisés dans plusieurs applications :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...;
- Dans l'imprimerie (encres, papier);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...)

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm).

On distingue deux grandes familles de colorants: les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique (**Hedi Ben et al, 2011**). Ils sont difficiles à classer de manière rationnelle, certains auteurs leurs regroupent selon leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (**Seyewetz et al, 1896**); d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (**Venkataraman, 1901**).

Dans notre cas nous utilisons le violet de gentiane (VG) :

Tableau N°04 : Caractéristiques du colorant étudié (Otero et al, 2003)

Nom	Violet de gentiane
Formule	$C_{25}N_3H_{30}Cl$
Formule brute	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse molaire (g/mol)	407.979
Solubilité	4 g.l-1 (eau, 25°C)
T° de fusion	215°C (décomposition)

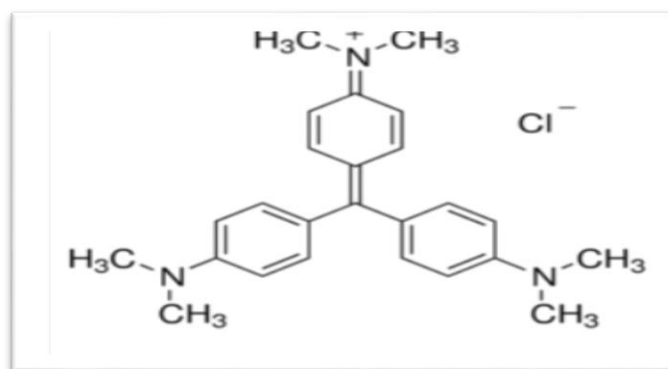


Figure N°02 : Structure chimique du violet de gentiane (Antar et al, 2018)

#### I.3.4. Chlorure de calcium

C'est un sel solide des températures ambiantes qui se comportent comme un sel d'halogénure typique, avec notamment une bonne conductivité électrique à l'état liquide et de liaisons chimiques ioniques. Il peut être utilisé dans des unités de réfrigération, pour le salage des routes par grands froids, ou dans les ciments. Il peut être obtenu directement à partir de la craie, mais il est également produit en grandes quantités comme produit secondaire de réactions mises en œuvre dans le procédé Solvay.

Sa formule chimique est :  $CaCl_2$

#### I.3.5. L'eau ultra-pure

Elle désigne l'eau qui ne contient quasiment pas de substances dissoutes c'est-à-dire elle ne contient que par définition des molécules de l'eau ( $H_2O$ ), et des ions hydroniums ( $H^+$  ou  $H_3O^+$ ) et hydroxydes ( $OH^-$ ). L'eau ultra-pure est utilisée principalement dans les domaines du semi-

conducteur et dans les industries pharmaceutiques. En termes de bactéries, particules, concentration organique et résistivité.

#### **I.4. Méthodes de Caractérisation du biosorbant**

##### **I.4.1. Spectroscopie Infrarouge**

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier certaines fonctions chimiques présentes à la surface d'un matériau ainsi que certaines phases présentes dans l'échantillon. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. **(Dean, 1995)**

Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge, de 2,5 à 25 $\mu$ m) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques. **(Deniau, 2002)**

Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation. **(Bouterène et al 2016)**

Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée **(Bouazza, 2012)**

##### **I.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Un microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié **(Beunier et al, 1990)**. Le principe général de fonctionnement d'un MEB consiste à balayer successivement, ligne par ligne, la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident. Cette analyse permet l'observation de la morphologie de surface (répartition et reliefs) avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. **(Arroussi, 2013)**

L'appareillage est brièvement décrit dans la **figure N°3**

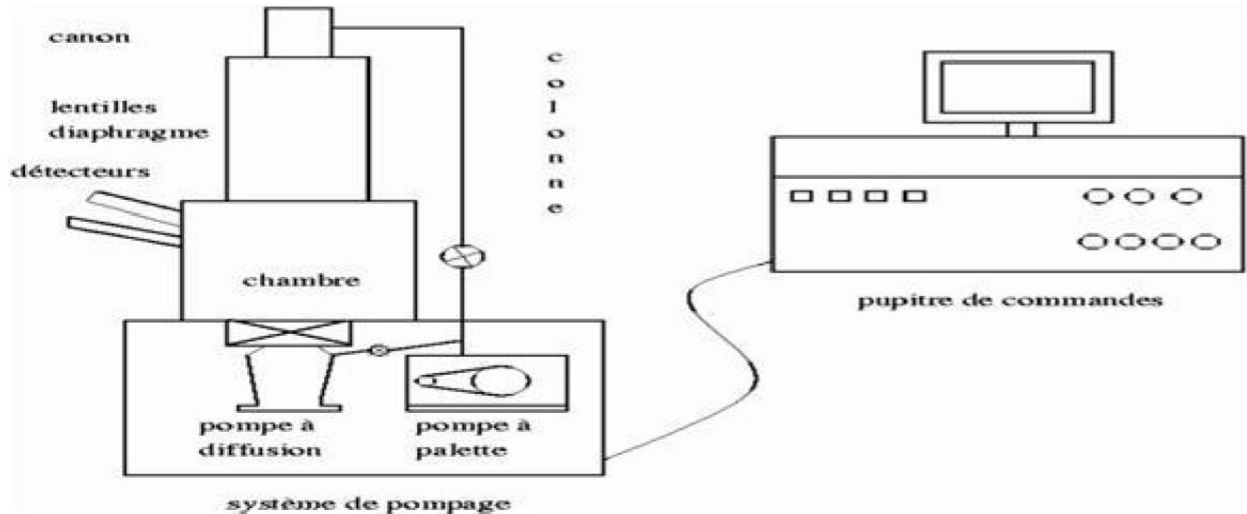


Figure N°03: Schéma d'un microscope électronique à balayage (Chetouani, 2011)

### I.4.3. La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est la méthode la plus utilisée pour l'analyse structurale des matériaux, elle consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à détecter leur intensité qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Ces derniers interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions. Un détecteur de rayons X reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  qui doit être envoyée à un ordinateur qui traite les données (Bouazza, 2012)

## I.5. Méthodes instrumentales d'analyses

### I.5.1. pH-métrie

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire. Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons.

### I.5.2. Spectrophotométrie UV/Visible

La spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La mesure de la densité optique est basée sur la loi de B er- Lambert suivante :

$$DO = \log (I_0/I) = \epsilon.L.C$$

Ou:

**DO** : La densité optique ;



$I_0$  et  $I$  : Intensité du faisceau de la lumière monochromatique de la longueur d'onde donnée respectivement à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence remplie en solution ;

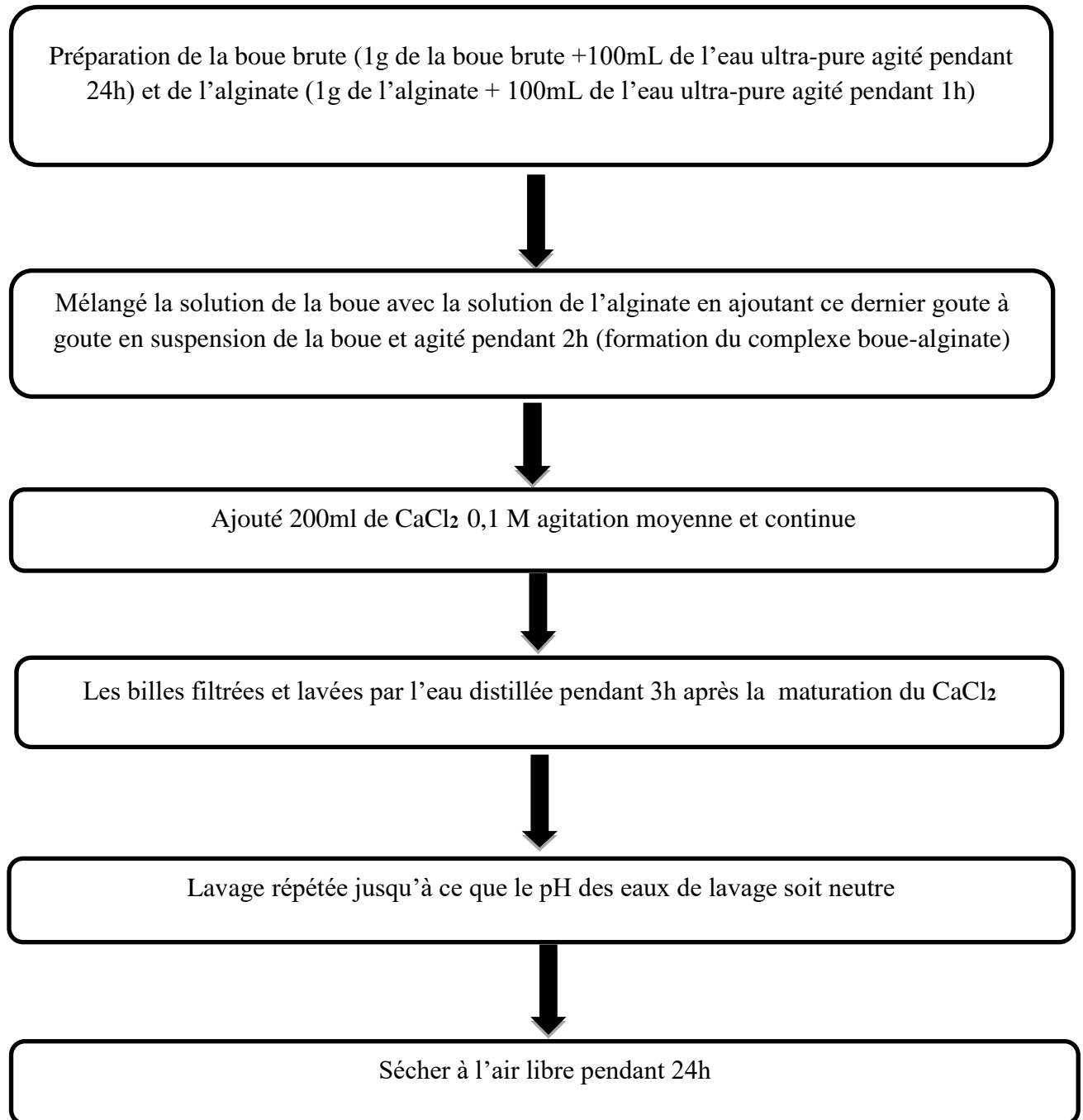
$\epsilon$  : Coefficient d'extinction de la substance en l/g cm ;

$L$  : Longueur de la cellule (la cuve) en cm ;

$C$  : Concentration de la solution g/l

### **I.6. méthodes expérimentales**

La démarche expérimentale globale concernant cette étude est illustrée par l'organigramme suivant :



**Figure N°04** : Organigramme récapitulatif de la démarche expérimentale

## **I.7. La préparation des biosorbants**

### **I.7.1. Encapsulation**

C'est le piégeage d'un composé ou d'un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation. (Vincent, 2010)

Pour comprendre ce processus il est intéressant de diviser la fabrication des capsules en deux étapes :

- La première consiste à disperser en fines gouttelettes la préparation à encapsuler.
- la deuxième étape, on réalise l'encapsulation proprement dite, c'est-à-dire que les gouttes seront enfermées dans une membrane ou solidifiées par gélification

La première étape peut se faire par extrusion ou émulsification. Le choix de l'une ou l'autre technique dépend des objectifs de productivité et de caractéristiques des billes (taille et dispersion de taille). L'extrusion consiste à faire tomber goutte à goutte la solution à encapsuler dans un bain, où est réalisée la gélification des gouttes ou la formation d'une membrane autour de ces gouttes. (**Goujon, 2004**)

L'émulsification repose sur la dispersion d'une solution aqueuse du polymère au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. (**Layaly, 2014**)

Les mécanismes de libération des substances encapsulées dans des microcapsules dépendent de la façon dont le principe actif doit être libéré, ainsi que des capacités du principe actif. Il existe plusieurs mécanismes. (**Vincent, 2010**)

Les différences pratiques sont :

- La pression externe : le contenu de la capsule est libéré par rupture de la membrane suite à l'écrasement de cette dernière,
- La pression intérieure : ceci n'est possible que si le principe actif produit des composants gazeux qui augmente la pression à l'intérieur de la capsule jusqu'à l'éclatement,
- L'abrasion : la capsule est progressivement usée jusqu'à la libération de la substance la contenant,
- La chaleur : le contenu est libéré suite à la fusion de l'enveloppe de la microcapsule,
- La combustion-décomposition : les substances extinctrices d'incendie libèrent leurs contenus suite à la combustion ou la décomposition de l'enveloppe,
- La lumière : la capsule sensible aux UV se décompose au contact de la lumière, libérant ainsi le contenu.
- Les solvants : certaines microcapsules sont destinées à être dissoutes dans un solvant spécifique,

- Le pH : la libération du principe actif par dissolution de la membrane au contact d'une substance à pH donné permet de libérer le produit dans un site spécifique
- La dégradation enzymatique : cela permet de libérer la substance à un endroit donné c'est-à-dire où les enzymes sont présentes et digèrent la membrane,
- La perméabilité : la membrane étant perméable, le contenu est libéré progressivement par diffusion, dissolution ou évaporation. La membrane peut également être semi-perméable pour le substrat qui va diffuser à travers la membrane (**Vandame, 2007**).

### **I.7.2. La préparation de la boue**

Elle a pour but de se débarrasser des grosses particules en utilisant le broyage, le tamisage et homogénéiser et ensuite de conserver les propriétés physico-chimique de la boue.

Le principe de ces méthodes consistent à réduire un solide en poudre ou une poudre en une poudre plus fine puis séparer les éléments de ce mélange à l'aide d'un tamis et ensuite le mélange pour le rendre homogène.

Ce procédé consiste à mettre une quantité importante de la boue dans un mortier pour le broyage en suite dans un tamis pour séparer les grosses particules aux particules fines puis de prélever 1g de la boue pour la mélanger avec 100ml de l'eau ultra-pure et en fin agiter la solution pendant un jour (24h) pour qu'elle soit homogène.

### **I.7.3. Préparation de l'alginate**

Concernant notre étude, elle est utilisée pour ces capacités de gélification pour nous permettre de former facilement des billes. Pour préparer l'alginate nous mettons 1g d'alginate en poudre dans 100ml de l'eau ultra-pure sous agitation. Une agitation pendant 1h est ensuite appliquée afin d'obtenir une solution bien homogène.

### **I.7.4. Préparation des billes**

Pour notre étude on utilise l'encapsulation par extrusion

Pour préparer les billes à base du complexe, on met 1g de la boue dans 100ml de l'eau ultra-pure. Cette suspension est agitée pendant 24h, le temps nécessaire pour que la solution soit homogène en suite on dissout 1g d'alginate dans 100ml de l'eau ultra-pure et on le laisse sous agitation pendant 60 minutes. La solution de l'alginate est alors ajoutée dans la suspension qui est maintenue sous agitation pendant 2h. La solution obtenue est précipitée dans 200ml d'une

solution de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  0,1M sous agitation moyenne et continue. Les billes obtenues sont filtrées et lavée à l'eau distillée après 3h de maturation dans la solution du chlorure de calcium. L'opération de lavage est répétée autant de fois jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Les composites obtenus sont séchés à l'air libre pendant 24h.

### **I.8. Test biosorption de colorant**

La biosorption est un processus physico-chimique indépendant du métabolisme basé sur un ensemble de mécanisme incluant l'absorption et l'adsorption, l'échange ionique, les phénomènes de complexations et la précipitation. Ce test permet de déterminer l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption des biosorbants.

#### **I.8.1. L'adsorption**

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension.

Elle peut être physique (Physisorption : résulte des forces de Van Der Waal) ou chimique (Chimisorption : résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat).

### I.8.2. Protocole expérimentale de la fixation du colorant

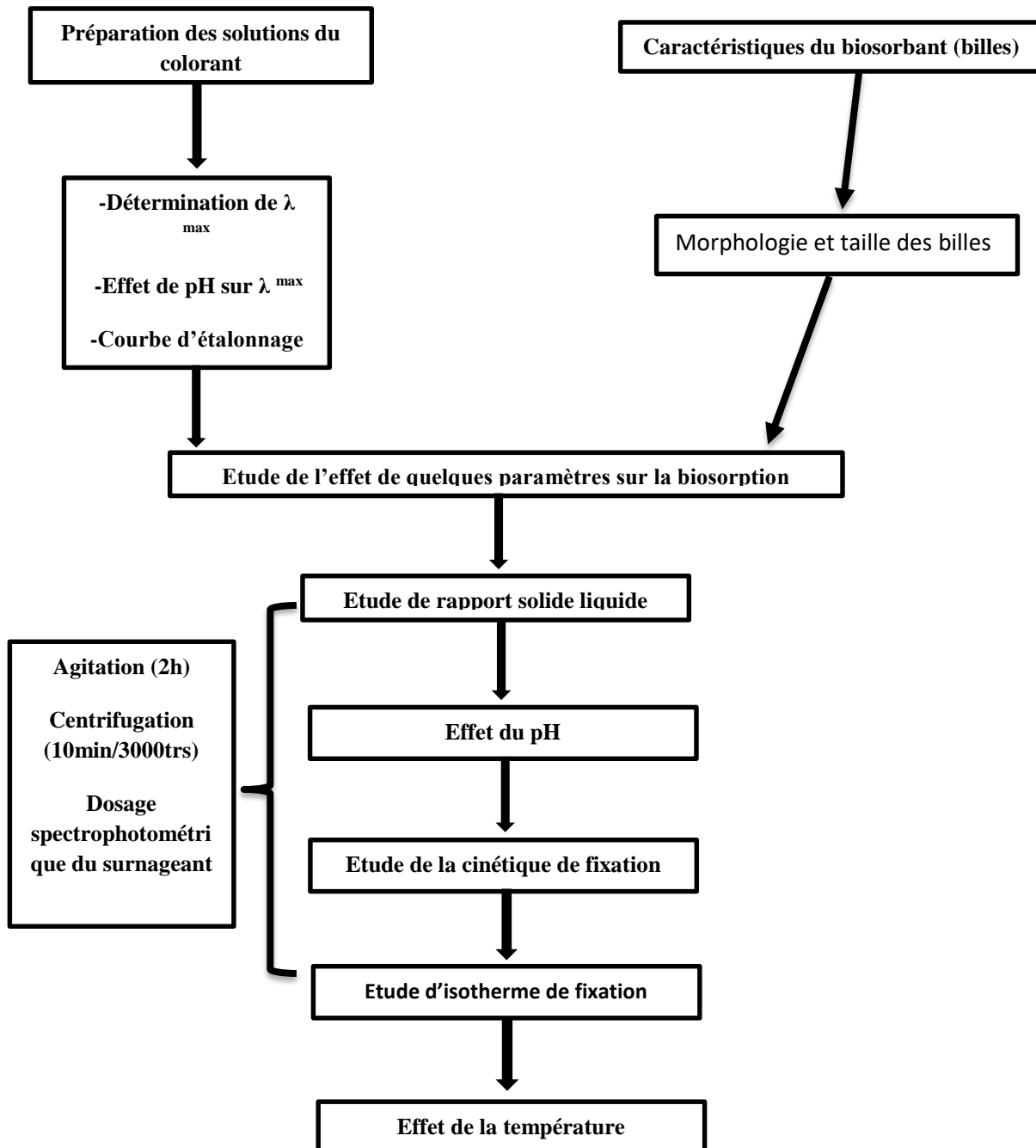


Figure N°05 : protocole expérimental de la biosorption du colorant

### I.8.3. préparation des solutions de colorants

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de colorant sur les différents adsorbants, nous avons préparé une solution mère de concentration de 1 g/L de colorant par dissolution de 250 mg de colorant dans un volume précis de 250 mL d'eau ultra pure. Pour préparer des

solutions de concentrations désirées, la solution mère est diluée dans des volumes connus d'eau ultra pure.

#### **I.8.4. Détermination de la longueur d'onde spécifique**

La longueur d'onde spécifique d'adsorption, a été déterminée par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de 40 mg/L en colorant. Le spectre obtenu est présenté dans la partie résultats et discussion.

#### **I.8.5. Courbe d'étalonnage**

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde spécifique, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations entre 1 et 10 mg/l, préparées à partir de la solution mère.

#### **I.8.6 Rapport solide/liquide (S/L)**

Pour étudier l'influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption du violet de gentiane par le complexe boue-algine, en utilisant 20ml de colorants de concentration 40mg/l avec trois masses de boue 20mg 40mg et 60mg sous agitation et à une température ambiante de 25°C, le matériau est ensuite séparé par centrifugation et les surnagants sont dosés à 580 nm.

#### **I.8.7. Cinétiques d'adsorption du colorant**

Pour estimer la quantité de colorant fixé par le complexe à des intervalles de différents temps de l'interaction entre le colorant et les différents adsorbants, nous avons procédé comme suit : une masse de 50 mg d'adsorbant, sont mis en contact avec 25mL d'une solution de colorant à 100 mg/L. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant plus de 120 minutes. Une vitesse d'agitation de 400 tours/min a été choisie pour toutes les expériences. Pour déterminer la quantité de colorant retenue en fonction du temps, on a dosé par spectrophotométrie visible la solution après l'interaction avec les différents adsorbants. Pour ce fait, le mélange adsorbant/solution de colorant est centrifugé à 3000 trs/min pendant 10 minutes. Le surnageant est récupéré et son absorbance est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale.

#### **I.8.8. Influence du pH**

25 ml d'une solution de colorant (100 mg/L) est mise en contact avec 50 mg d'adsorbant. Le pH des solutions de colorant varie entre 2 et 11 en utilisant une solution de soude NaOH à

(0,1M ou 1M) ou une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1M ou 1M). Pendant les expériences, nous avons respecté les temps d'équilibres pour les l'interaction du colorant avec les différents adsorbants.

#### **I.8.9. Effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption**

Les concentrations en colorant et la masse de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration en colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant. Une masse 50 mg d'adsorbant est mise en contact avec 25 mL de la solution de colorant, pendant 45 minutes, temps d'équilibre déterminé après les expériences d'effet du temps de contact.

#### **I.8.10. Effet de la température sur le processus d'adsorption**

La température joue un rôle essentiel dans la détermination des chaleurs d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants, en général, le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température.

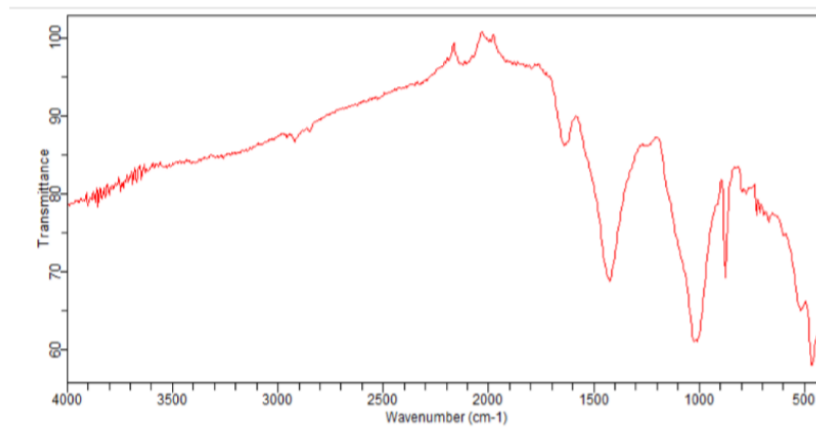
Après l'optimisation du temps de contact à l'équilibre, le pH du milieu et la masse d'adsorbant utilisé, nous avons testé l'adsorption à 20, 30,40 et 50°C pour voir l'influence de l'adsorption du colorant sur les différents adsorbants et pour déterminer, l'énergie libre, l'entropie et la chaleur d'adsorption.



*Résultats*  
*Et*  
*Discussion*

## II.1 Caractérisation des biosorbants

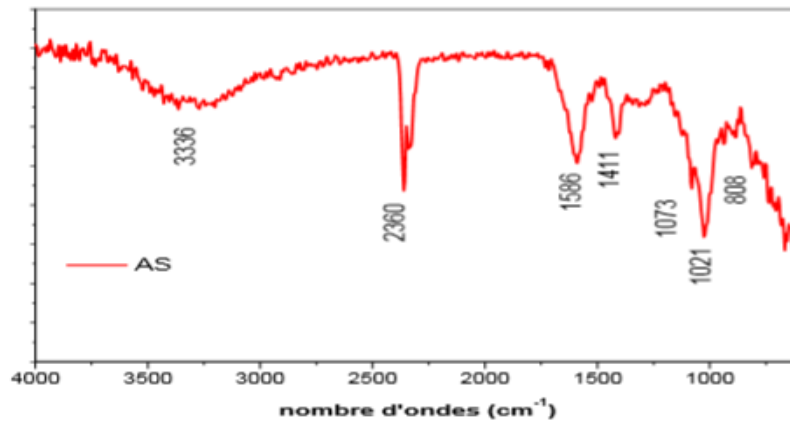
### II.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT)



**Figure N°06:** Spectre IR de la boue brute (**Boutarène et al, 2016**)

L'examen du spectre IR de la boue brute montre l'apparition des bandes d'absorption suivantes :

- Une bande à 499 cm-1 qui correspond à la vibration de Si-O-Al (**Ounya et al. 2012**).
- Une bande d'absorption faible à 875 cm-1 et une bande large moyennement intense à 1450 cm-1 caractérisent la vibration de la liaison C-O du groupement carbonate (**Ghosh, 1978**).
- Une bande large intense à 1030 cm-1 caractérise la vibration de liaison Si-O (**Luna-López et al, 2009**).
- Une bande faible à 1635 cm-1 caractérise la vibration bending de la liaison O-H de l'eau (**Katharina, 2009**).
- Deux bandes à 2850 cm-1 et 2920 cm-1 caractérisent les groupes aliphatiques méthylène (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (**Hesse et al, 1995**)

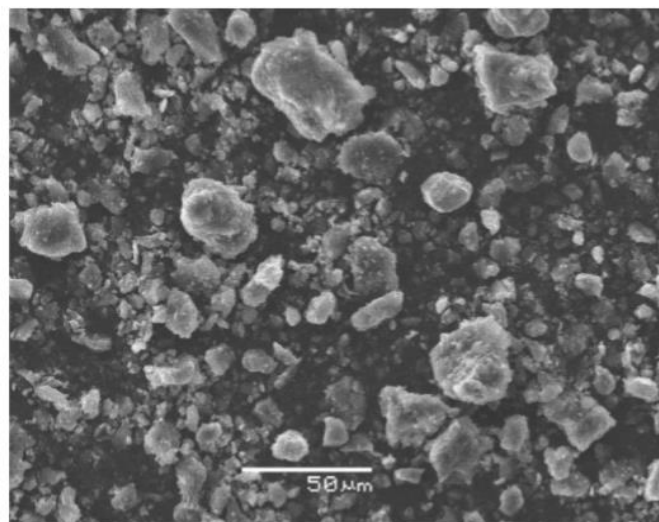


**Figure N°07** : Spectres IRTF d'alginate de sodium (Aichour, 2017)

Le spectre de IRFT de l'alginate (**figure N°07**), montre des bandes d'absorption à 3336, 1586 et 1411  $\text{cm}^{-1}$  la sont assignés à vibrations OH, et asymétrique-symétrique -COO, respectivement. La bande à 2360  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration s'étendant de C-H, la bande à 1073  $\text{cm}^{-1}$  est dû à C-O des groupes d'éther et de la bande à 1021  $\text{cm}^{-1}$  est assigné à C-O des groupes alcooliques.

### II.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

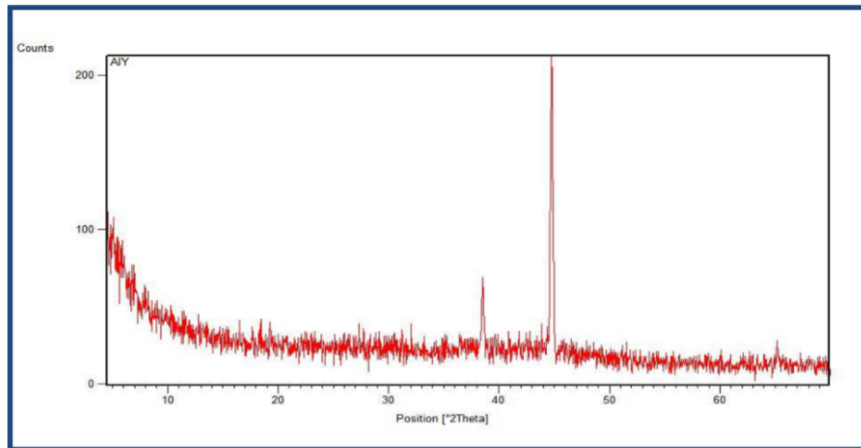
Le cliché MEB (**figure N°08**) montre que la majorité des grains sont de forme irrégulière et présentent une certaine porosité



**Figure N°08** : Cliché MEB de la boue brute (Boutarène et al, 2016)

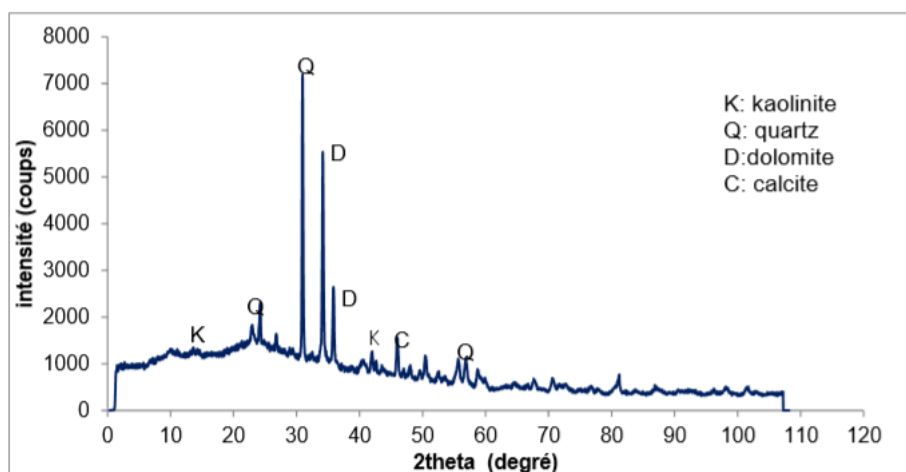
### II.1.3. La diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme de l'alginate sur la figure n°09 montre deux pics à  $2\theta$  égale à  $38.5^\circ$  et  $45^\circ$  possibles qui est caractéristique à la structure Alginate.



**Figure N°09:** Diffractogramme de l'échantillon Ca-Alginate (Hammache, 2016)

Le diffractogramme de la boue brute représenté dans la figure n°10 révèle la présence de raies fines montrant qu'il s'agit d'un matériau bien cristallisé. On peut ainsi identifier les phases minéralogiques : la kaolinite, la dolomite, la calcite et le quartz.



**Figure N°10:** Diffractogramme de la boue brute (Boutarène et al, 2016)

## II.2. Morphologie et taille des billes alginate et des billes alginate/zéolithe

Des billes de forme sphérique et ovale ont été obtenues (Hammache, 2016). Les photos macroscopiques de l'ensemble de ces billes à différentes étapes sont représentées dans la figure 11. Des billes ont été obtenues avec de l'alginate de sodium à 3% et avec des billes alginate/zéolithe avec une concentration (3:0.5). Après la première étape de la gélification par

le  $\text{CaCl}_2$ , nous avons obtenu des billes de couleur blanche et opaques (Fig.11 (a), (b)) qui est due à la gélification de l'alginate par les ions calcium. Après la deuxième étape, les billes Chapitre II. Protocole expérimentale 30 obtenues sont conservées par séchage à l'étuve sous vide à  $40\text{ C}^\circ$  pendant 24 heures, ce qui a réduit leur taille et leur volume. Ce phénomène est connu sous le nom de synérèse qui se traduit par l'expulsion d'une partie du contenu liquide d'un composé gélifié (Gbassi, 2010). Au final, nous avons obtenu des billes sphériques de couleur marron.



**Figure n°11** : Photos macroscopiques de billes d'alginate et composite alginate/zéolithe.

(a), (b) Billes alginates à l'état humide après gélification par le  $\text{CaCl}_2$ .

(c) Billes alginates après séchage.

(d) Billes Alginate/zéolithe après séchage.

### **II.3. Détermination de la longueur d'onde spécifique**

Le choix de la longueur d'onde a été effectué suite à un balayage entre 450 nm et 620 nm, la figure n°11 montrant que l'absorbance maximale correspond à une longueur d'onde spécifique 580 nm. Elle montre également l'évolution de la densité optique (ou absorbance) de la longueur d'onde

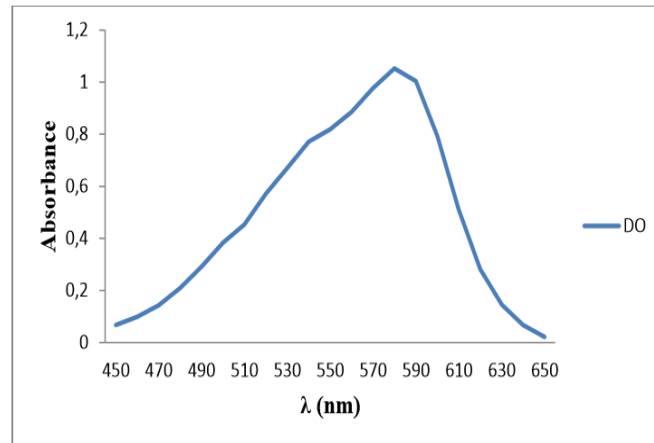


Figure N°12: spectre visible d'une solution de VG à 40mg/L (Antar et al, 2018)

#### II.4. L'effet du pH sur la longueur d'onde spécifique

Ce facteur permet de connaître l'évolution de la longueur d'onde spécifique en fonction des variations de la densité optique du colorant à des différentes valeurs de pH.

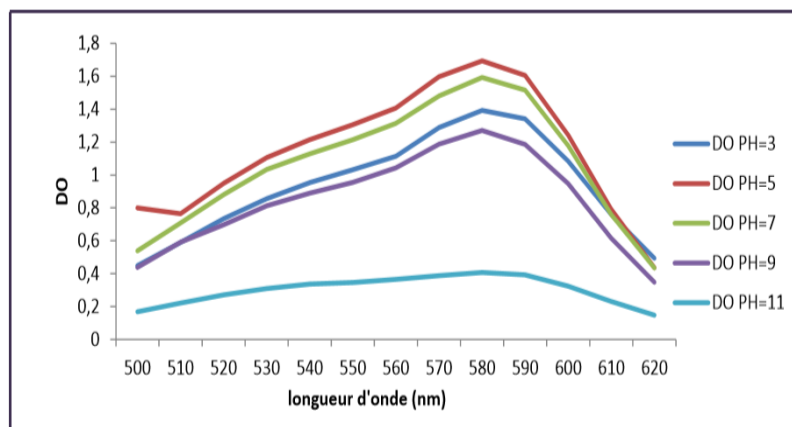


Figure N°13: Variation de la Densité Optique du Violet de gentiane en fonction de la longueur d'onde (Bensaid et al, 2017)

On remarque que la  $\lambda$  spécifique de ce colorant, qui est de 580 nm est pratiquement la même pour les différentes valeurs de pH.

## II.5. Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, on mesure la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparés à partir de la solution mère.

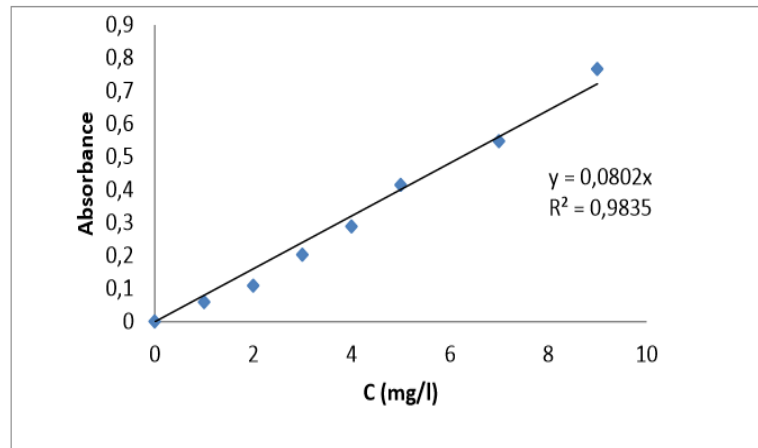


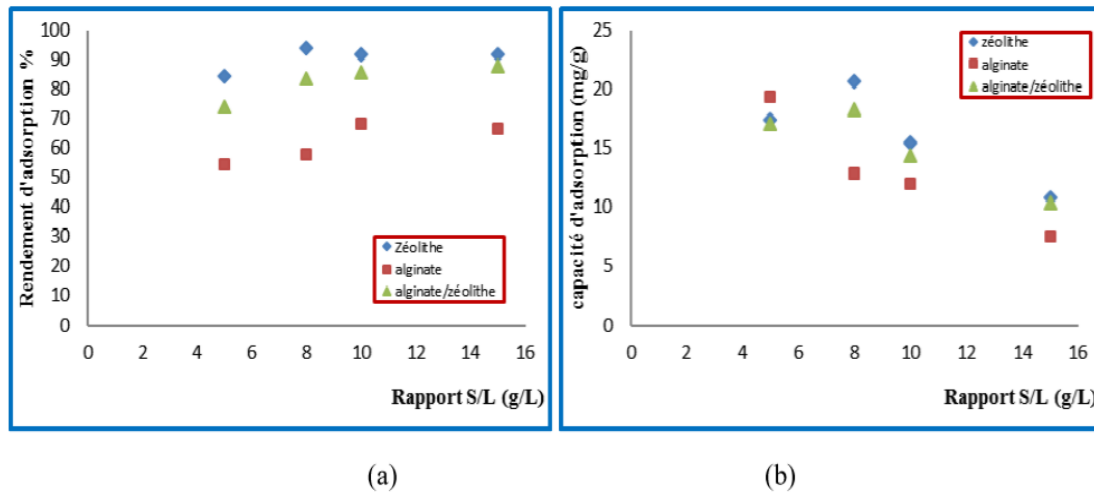
Figure N°14 : courbe d'étalonnage du VG (Antar et al, 2018)

Cette courbe a été établie à partir des concentrations allons de 1 à 10 mg/L de la solution du VG.

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction des concentrations étalons du VG est  $abs = 0.0802C$  avec un coefficient de régression  $R^2$  qui est égal à 0.9835.

## II.6. Etude de l'effet de quelques paramètres sur la biosorption

### II.6.1 Rapport solide/liquide



**Figure N°15:** (a) Effet du rapport S/L sur l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés : Alginate, Zéolithe et Alginate/Zéolithe. Température ambiante ;  $C_0 = 150 \text{ mg/L}$  ; temps de contact : 5h.

(b) Effet du rapport S/L sur la capacité d'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés.  
(Hammache, 2016)

Cette figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des ions uranyle augmente lorsque le rapport de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant fait augmenter la surface de contact adsorbant-adsorbant et par conséquent le nombre de sites d'adsorption augmente. Ceci a pour conséquence l'augmentation de la quantité d'uranium adsorbée.

Pour la zéolithe, le maximum d'adsorption est atteint pour un rapport 8g/L avec un rendement dépassant 90%. Pour l'alginate le maximum d'adsorption atteint la valeur de 65% avec un rapport de 10 g/L, alors que pour le composite le meilleur rendement est obtenu pour un rapport de 8g/L (80% d'adsorption).

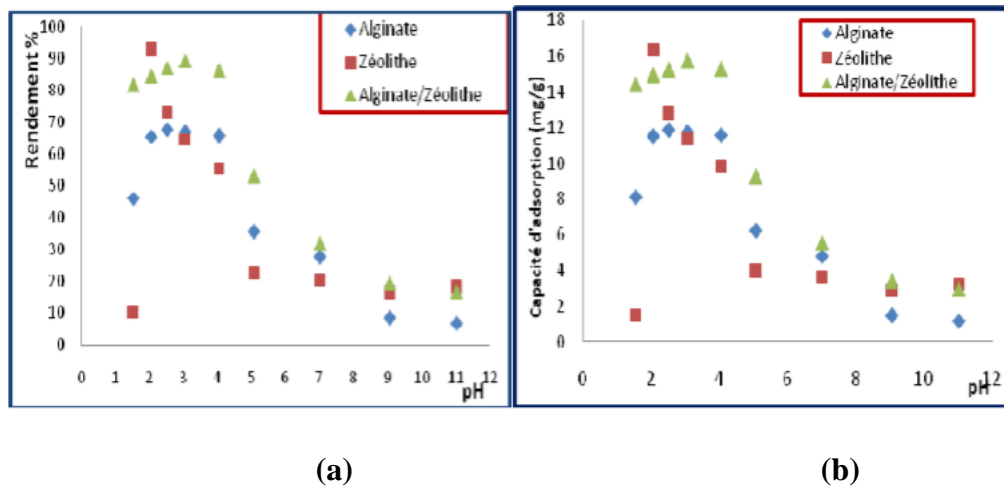
Nous remarquons une petite diminution dans la quantité adsorbée ceci est due à la saturation des sites actifs durant le processus d'adsorption (Saeed et al, 2013)



### II.6.2. Effet du pH

Le pH est un paramètre très important dans le processus d'adsorption puisqu'il affecte à la fois la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat.

Tous les résultats obtenus après l'équilibre sont analysés par la spectrophotométrie UV-Vis à la même longueur d'onde d'absorption.



**Figure N°16:** (a) Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés : Zéolithe, Alginate, et Alginate/Zéolithe.  $T=20\pm 2^{\circ}\text{C}$  ;  $[U] = 150\text{mg/L}$  ; temps de contact = 5 h ;  $R(S/L)=10\text{g/L}$ .

(b) Effet du pH sur la capacité d'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés.

(Hammache, 2016)

D'après les résultats consignés dans la figure N°15, le taux d'élimination de l'uranium par les trois adsorbants est beaucoup plus important aux pH acides ; le rendement de l'adsorption pour la zéolithe, passe de 98% à 18% lorsque le pH varie de 2 à 5. Pour alginate, le rendement d'adsorption augmente de 45% à 65% lorsque le pH passe d'une valeur 1,5 à la valeur 4. Par contre pour le rendement d'adsorption du composite alginate/zéolithe augmente de 80% à 89% lorsque le pH passe de 1,5 à 3. Les rendements les plus importants sont obtenus à  $\text{pH} = 2$  pour la zéolithe,  $\text{pH} = 2,5$  pour l'alginate et  $\text{pH} = 3$  pour le composite alginate/zéolithe.

Les résultats d'adsorption de l'uranium sur l'alginate de calcium sont en accord avec ceux obtenus par S. Aytas et al (2009) ; ils ont montré que le rendement de l'adsorption de l'uranium augmente dans une gamme de pH entre 2 et 4 (Sule et al 2009).

D'après le diagramme de Pourbaix (**karim, 2011**), aux faibles valeurs de pH, l'uranium se présente sous la forme ionique  $UO_2^{2+}$ , qui est l'entité la plus adsorbable parmi les espèces d'uranium présentes dans la gamme de pH allant de 1 à 12.

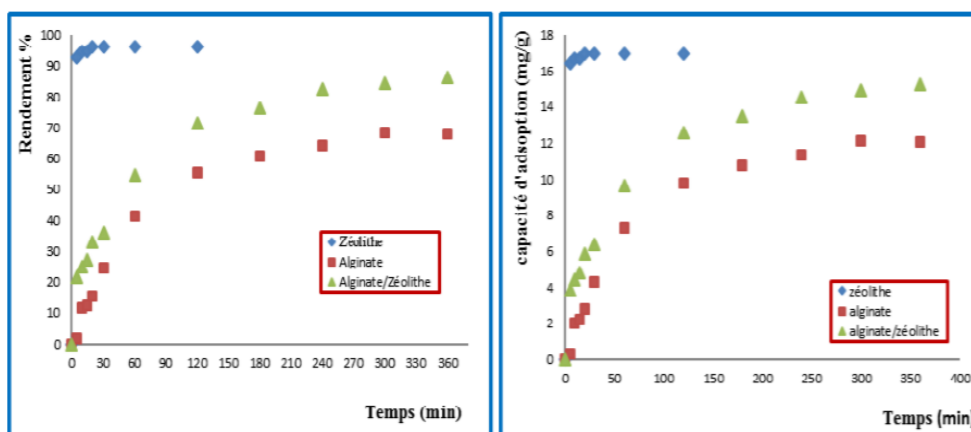
A  $pH < 4$ , le pourcentage est fort, ceci est dû aux ions compétiteur  $H^+$  qui sont présents dans la solution et qui sont donc plus adsorbés que les ions uranyles, de par leur petite taille et leur grande mobilité se trouvent privilégiés à occuper les sites actifs, ceci réduit l'adsorption de l'uranium.

A  $pH > 4$ , la diminution en adsorption est due beaucoup plus à la précipitation des ions uranyles sous formes d'hydroxydes comme  $UO_2(OH)^+$ ,  $UO_2(OH)_2$ ,  $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ ...etc (**Niu et al 2009**) qui pourrait être la raison de subversion de l'adsorbant

### II.6.3. Effet du temps contact

Après la détermination de rapport solide/liquide et l'effet de pH et sous les mêmes conditions expérimentales, nous avons étudiés le temps de contact qui est l'un des facteurs les plus importants à contrôler.

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité du colorant adsorbé à différents intervalles de temps. Les différents résultats obtenus seront tracés sous forme de courbe  $Q_e = f(C_e)$



**Figure N°17:** (a) Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés : Alginate, Zéolithe et Alginate/Zéolithe. Température ambiante ;  $C_0=150mg/L$  ; Rapport S/L=10 g/L.

(b) Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés. (**Hammache, 2016**)

La figure n°17 montre que la zéolithe présente une cinétique d'adsorption beaucoup plus rapide que les autres adsorbants ; l'équilibre est atteint aux premières minutes de contact. En ce qui concerne, l'alginate et le composite alginate/zéolithe, l'équilibre est atteint après 5 h de contact pour les deux autres matériaux.

Les rendements d'adsorption ont atteint 99%, 70% et 86% dans le cas de la zéolithe, l'alginate et le composite alginate/zéolithe respectivement.

Ces valeurs (60 minutes et 300 minutes) sont choisies comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, Après ce temps, la quantité adsorbée reste presque constant, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

### II.6.4 Etude cinétique

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption, ces modèles ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales (**Refas, 2010**).

Dans le cas de notre étude, deux modèles sont appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du VG par le complexe boue-alginate : le pseudo-premier-ordre (PPO) et le pseudo-second-ordre (PSO).

#### II.6.4.1 Modèle de pseudo-premier-ordre (PPO)

L'expression de pseudo premier ordre est donnée par Lagergren (**Talidi, 2006**)

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t)$$

Ou :

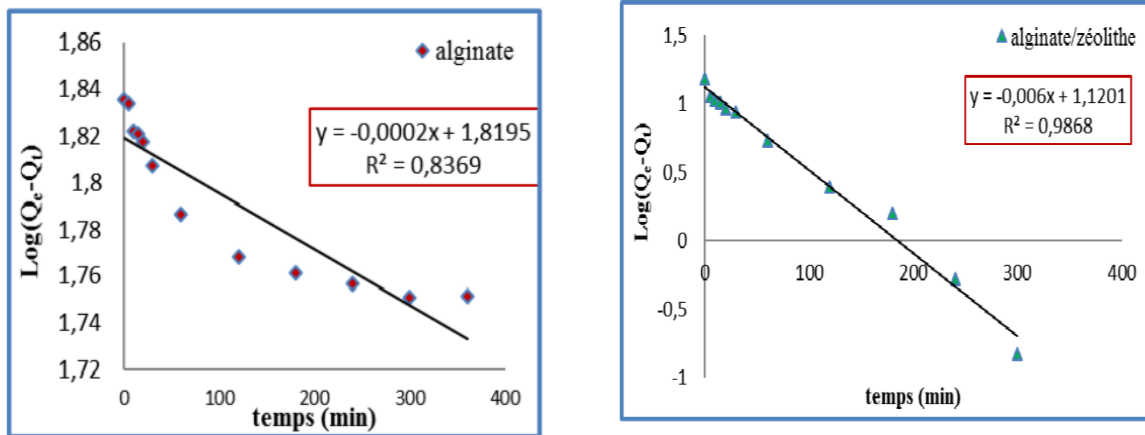
**k<sub>1</sub>** : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du VG par les boues traitées en (min<sup>-1</sup>).

**Q<sub>e</sub>** : quantité du VG adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

**Q<sub>t</sub>** : quantité du VG adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (**Koch et al, 2002**)



**Figure N° 18** : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l’adsorption de l’uranium sur l’alginate et composite zéolithe/alginate. (Hammache, 2016)

#### II.6.4.2. Modèle du pseudo second ordre (PSO)

Le modèle pseudo second ordre suppose que la capacité d’adsorption est proportionnelle aux nombres de sites actifs occupés par l’adsorbat. Le modèle est donné par l’expression suivante (Ho et al, 1998):

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2$$

Ou :

**k<sub>2</sub>** : constante de vitesse de réaction de second ordre d’adsorption du VG par les boues en (g/mg/min).

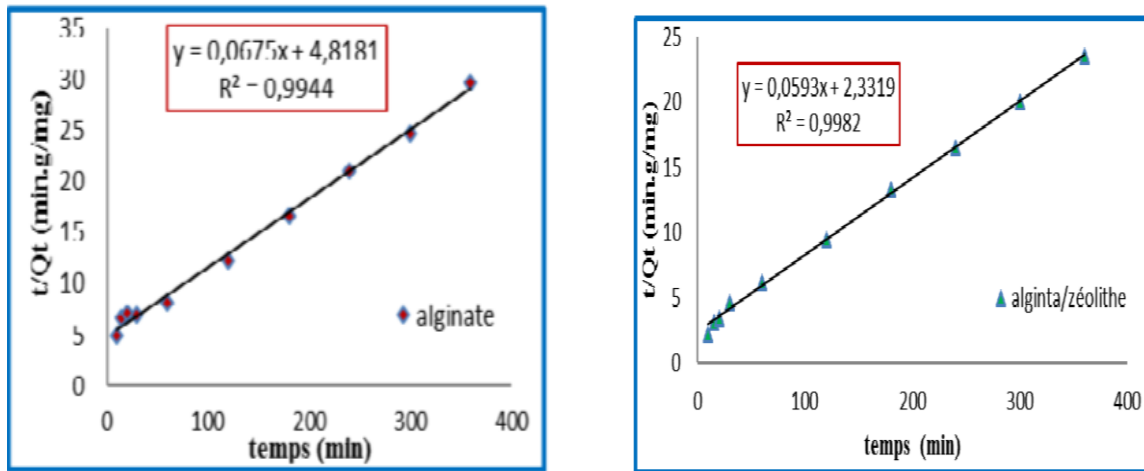
**Q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée à l’équilibre en (mg/g).

**Q<sub>t</sub>**: quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

**t** : temps de contact en (min).

On détermine la quantité adsorbée à l’équilibre (**Q<sub>e</sub>**) et la constante de vitesse de réaction de second ordre d’adsorption (**K<sub>2</sub>**) à partir de la pente et de l’ordonnée à l’origine du tracé linéaire de **t/Q<sub>t</sub>** en fonction de t.

$$t/Q_t = (1/K_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e$$



**Figure N°19** : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-second ordre de l’adsorption de l’uranium sur composite zéolithe/alginate. (Hammache, 2016)

Les paramètres de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième pour l’alginate et du composite zéolithe/alginate sont regroupés dans le tableau n°05

**Tableau N°05**: Valeurs des paramètres cinétiques de l’adsorption de l’uranium par le composite zéolithe/alginate. (Hammache, 2016)

	Pseudo-1er ordre			Pseudo-2eme ordre		
	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>1ads</sub> (min-1)	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2ads</sub> (g/mg.min)
<b>Alginate</b>	<b>0,836</b>	<b>65.917</b>	<b>5.6E-4</b>	<b>0,994</b>	<b>14.814</b>	<b>9.4E-4</b>
<b>Composite zéolithe/alginate</b>	<b>0,986</b>	<b>13.182</b>	<b>1.68E-2</b>	<b>0,998</b>	<b>16.863</b>	<b>1.5E-3</b>

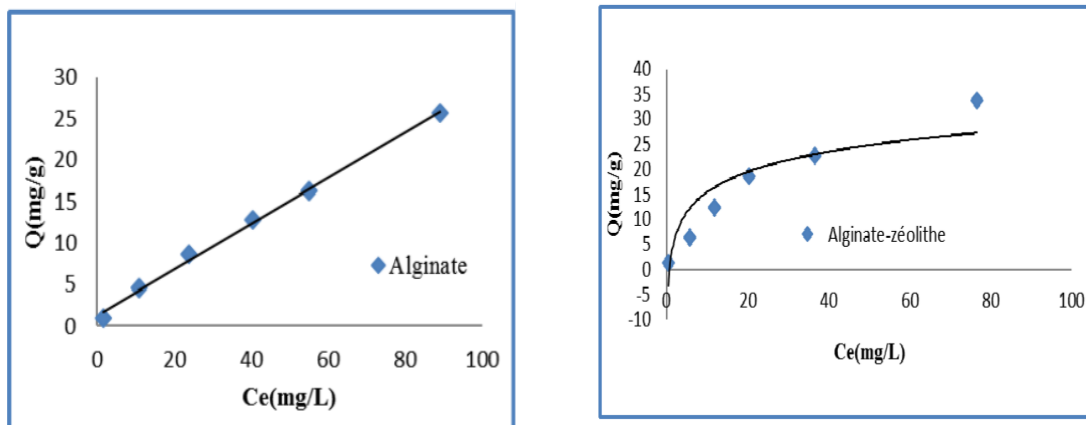
D’après les facteurs de corrélation R<sup>2</sup>, nous remarquons que l’adsorption de l’uranium par les différents adsorbants testés suit une cinétique du pseudo deuxième ordre.

Selon les valeurs des constantes de vitesse déterminées par le modèle de pseudo deuxième ordre, nous remarquons que l’adsorption de l’uranium par l’alginate est rapide par rapport à celles du composite alginate/zéolithe où les constantes de vitesse sont 0.0009 et 0.0015 g/mg.mn

### II.6.5. Etude de l'isotherme de fixation

L'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leurs simplicités de mise en œuvre.

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Elles représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée.



**Figure N°20** : variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration d'équilibre de l'uranium pour l'alginat et le composite zéolithe/alginat (isothermes d'adsorptions). (Hammache, 2016)

Les graphes de la capacité d'adsorption sur la figure n°19 montrent la variation de la capacité d'adsorption  $Q_e$  pour les deux matériaux, pour l'alginat, la variation est linéaire et montre que le nombre des sites libres reste constants au cours de l'adsorption, ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption par les molécules de soluté qui ont modifié la texture de substrat en ouvrant des pores, cette capacité est de l'ordre de 26mg/g dans la gamme de concentration de 10 à 300 mg/L.

Pour le composite zéolithe-Alginat la variation de la capacité d'adsorption  $Q_e$  augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à atteindre le maximum de 22 mg/g.

## II.6.6. Modélisation de l'isotherme

### II.6.6.1. Modèle de LANGMUIR

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. (Hawardda, 1997).

A une température constante, la quantité adsorbée  $Q_e$  (mg/g) est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$  (mg/g) à la concentration à l'équilibre  $C_e$  (mg/l) du soluté et à la constante d'affinité  $K_L$  par l'équation :

$$Q_e/Q_m = K_L C_e / (1 + K_L C_e)$$

Cette équation est basée sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est homogène.
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre elles.
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche mono moléculaire sur la surface de soluté.

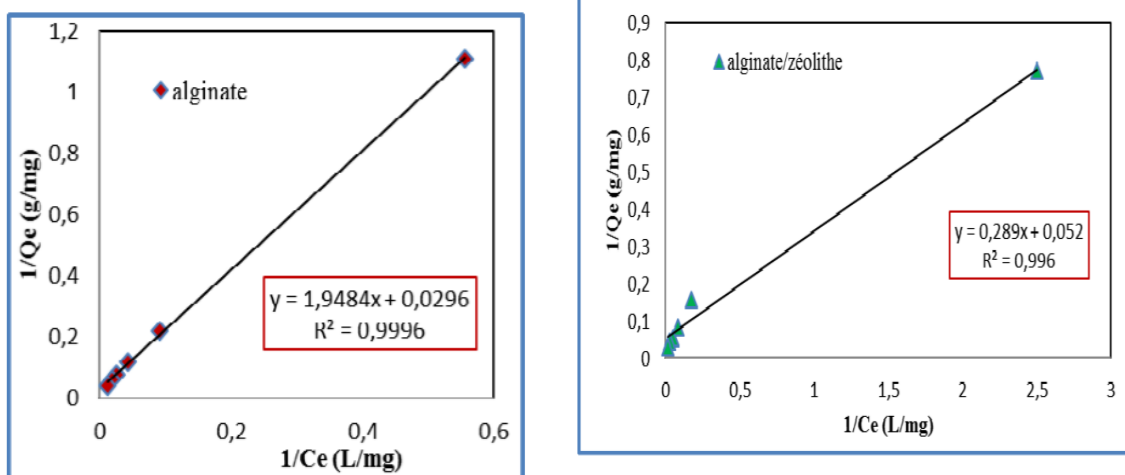
Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir, en coordonnées  $C_e / Q_e = f(C_e)$ , des droites.

Expérimentale (mg/l) (Djilali et al, 2016). Outre ce modèle permet d'identifier le type d'adsorption par le calcul de  $R_L$  (facteur séparation sans dimension).

$$R_L = 1 / (1 + k_L \cdot C_0)$$

- Défavorable pour  $R_L > 1$ .
- Linéaire pour  $R_L = 1$ .
- Irréversible pour  $R_L = 0$ .

Favorable pour  $0 < R_L < 1$



**Figure N°21:** Isotherme d’adsorption de l’uranium sur l’alginate et le composite zéolithe/alginate selon le modèle de LANGMUIR. (Hammache, 2016)

**Tableau N°06:** Coefficients de corrélation et paramètres d’adsorption déduits du modèle de Langmuir après adsorption de l’uranium sur l’alginate et composite zéolithe/alginate.

(Hammache, 2016)

		Alginate	Alginate/zéolithe
Langmuir	R <sup>2</sup>	0,999	0,996
	Q <sub>m</sub>	34,48	19,23
	K <sub>L</sub> (L/mg)	0,014	0,17

### II.6.6.2. Modèle de FREUNDLICH

C’est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l’équilibre d’adsorption. Elle est plus souvent utilisée dans le domaine des solutions très diluées. (Nicolaon, 1972) .Elle se présente sous la forme. (Calvet et al ,1980).

$$Q_e = K_f (C_e)^n$$

Q<sub>e</sub>: Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

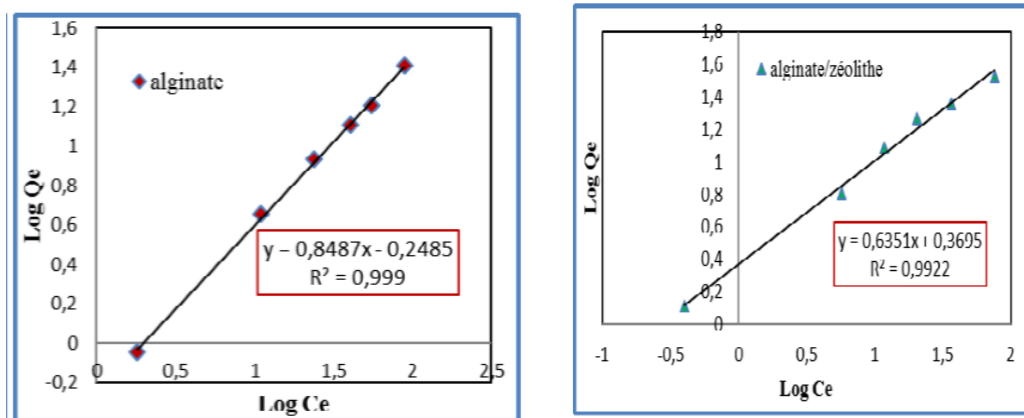
C<sub>e</sub> : concentration à l’équilibre d’adsorption (mg/l).



$K_f$  et  $n$  : constantes expérimentales positives, fonction de la nature de l'absorbât et de l'adsorbant. La linéarisation de ce modèle nécessite de la courbe.

$$\ln Q_e = \ln k_f + 1/n (\ln C_e).$$

En traçant  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $m$  et d'ordonnée à l'origine  $k_f$ .



**Figure N°22:** Isotherme d'adsorption de l'uranium sur l'alginate et le composite zéolithe/alginate selon le modèle de Freundlich. (Hammache, 2016)

**Tableau N°07 :** Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de FREUNDLICH après adsorption de l'uranium sur l'alginate et composite zéolithe/alginate (Hammache, 2016)

		Alginate	Alginate/zéolithe
Freundlich	$R^2$	0,999	0,992
	$1/n$	0,633	0,635
	$K_F$ (mg/g)	6,95	2,33

D'après le tableau n°06, l'isotherme d'adsorption des ions uranyle  $UO_2^{+2}$  par le composite alginate/zéolithe, est bien représentée par le modèle de Langmuir, avec une valeur de capacité maximale d'adsorption de 19.23 mg/g qui est légèrement inférieure à la valeur expérimentale (22.64 mg/g).

D'après le facteur de corrélation  $R^2$  des tableaux n°06 et n°07, l'adsorption de l'uranium par l'alginate est très bien représentée par les deux modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich

### II.6.7. L'effet de la température

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la température fait augmenter la diffusion des molécules d'adsorbant et provoque une meilleure capacité d'adsorption en fonction de la température.

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibres à différentes températures. La variation d'énergie libre de la réaction d'adsorption est donnée par (Ho et al, 1998)

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d$$

Ou

$\Delta G^\circ$  est la variation d'énergie libre (kJ.mol<sup>-1</sup>) ;

**R** est la constante universelle des gaz (8,314 J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);

**T** est la température absolue (K) ;

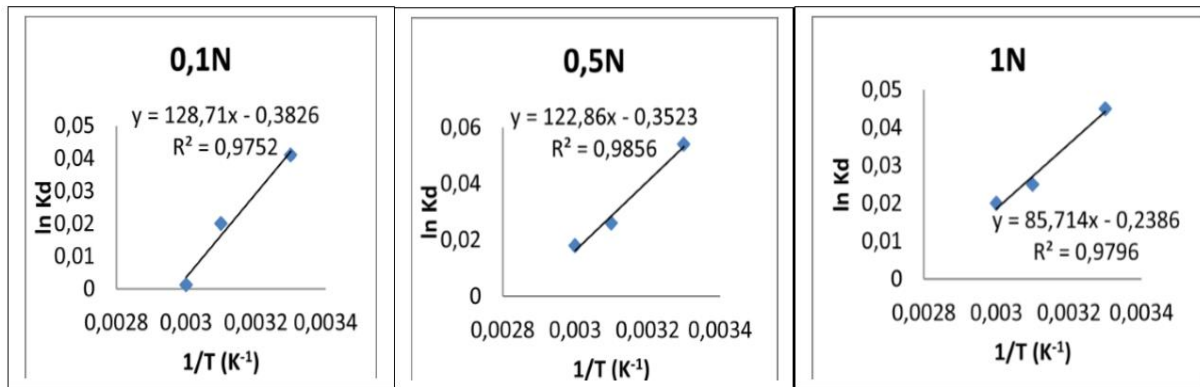
**K<sub>d</sub>** est la constante d'équilibre.

$$K_d = Q_e / C_e \text{ (en L/g)}$$

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent être calculées à partir de l'équation de Van'tHoff comme suit :

$$\ln K_d = \Delta S / R - \Delta H / RT$$

Le tracé de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/t$  est une droite de pente ( $\Delta H^\circ/R$ ) et d'ordonnée à l'origine ( $\Delta S^\circ/R$ ). La détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption se fait à partir des résultats expérimentaux obtenus aux différentes températures.



**Figure N°23 :** Effet de la température sur l’adsorption du VG par les boues traitées par HCl (Antar et al, 2018).

**Tableau N°08 :** Paramètres thermodynamiques relatifs à l’adsorption du VG (Antar et al, 2018).

	$\Delta H^\circ$ (Kj/mole)	$\Delta S^\circ$ (Kj/mole.K)	$\Delta G^\circ$ (Kj/mole)			$R^2$
			25°C	45°C	55°C	
<b>0.1N HCl</b>	<b>-10,701</b>	<b>-3.1809</b>	<b>-10,83</b>	<b>-8,25</b>	<b>-7,52</b>	<b>0,97</b>
<b>0.5N HCl</b>	<b>-10,214</b>	<b>-2,9290</b>	<b>-11,20</b>	<b>-8,52</b>	<b>-7,52</b>	<b>0,98</b>
<b>01N HCl</b>	<b>-71,2626</b>	<b>-1,9754</b>	<b>-11,85</b>	<b>-7,54</b>	<b>-6,23</b>	<b>0,97</b>

La figure n° 23 présente l’influence de la température sur le taux de rétention du colorant sur l’adsorbant. A partir de ces résultats, nous remarquons que ce taux diminue avec l’augmentation de la température. Ce phénomène, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement (Ncibi et al, 2008). Le tableau 15 donne les valeurs de l’enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ), l’enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et l’entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ), les valeurs négatives de ces trois paramètres indiquent que la réaction est spontanée exothermique et que l’ordre de distribution des molécules du colorant sur l’adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution (Belaid et al, 2017). Par ailleurs, les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont inférieure à 20 KJ/mol, ceci indique de manière claire qu’il s’agit bien d’une physisorption (Ncibi et al, 2008).

# Conclusion

L'objectif principal de notre travail, consistait à l'origine de :

- Former les billes à base de la boue (complexe boue-alginate)
- Etudier les paramètres de l'adsorption pour éliminer le colorant violet de gentiane
- Connaître l'efficacité du complexe vis-à-vis du colorant (VG)
- Elaborer les nouvelles méthodes de décontamination de l'eau, plus écologiques et à faible coût.

La démarche adoptée au cours de ce travail a tout d'abord été portée sur la formation des billes boue-alginate par l'encapsulation qui est un procédé économique et écologique pour immobiliser un matériau, tout en conservant leur propriétés d'adsorption ensuite sur la fixation du VG en élaborant les paramètres optimaux de la biosorption du colorant.

Les résultats présentés :

- Permettent de saisir et de connaître la caractérisation des biosorbants (alginate et la boue) en utilisant les méthodes comme Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X.
- Permettent de comprendre le choix de la longueur d'onde spécifique et en suite d'avoir une idée sur l'évolution de l'effet du pH sur la longueur d'onde spécifique en fonction des variations de la densité optique du colorant à des différentes valeurs de pH.
- Montrent l'efficacité d'éliminer 70% et 86% de charge initiale de l'uranium par le matériau alginate et composite zéolithe-alginate avec une cinétique lente et 98% par la zéolithe avec une cinétique rapide.

L'adsorption des ions uranyles sur les trois matériaux à partir d'une solution qui titre dans les 150 mg/L en U dans les conditions opératoires suivantes :

- Avec le matériau NaX : pH=2, rapport S/L =8g/L, temps de contact =1heure, température =20°C, rendement d'adsorption ~ 98%.
- Avec le matériau alginate: pH=2.5, rapport S/L =10g/L, temps de contact =5 heures, température =20°C, rendement d'adsorption ~ 70%.
- Avec le matériau composite zéolithe-alginate : pH=3, rapport S/L =8g/L, temps de contact =5 heures, température =20°C, rendement d'adsorption ~ 86%

- Il a été trouvé que les capacités d'adsorption sont de l'ordre de 26 mg/g pour l'alginate dans la gamme de concentration de 10-300 mg/L et de 22mg/g pour le composite.

La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les deux matériaux (alginate et composite) et les données expérimentales se concordent mieux avec l'isotherme de type Langmuir.

Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du colorant violet de gentiane sur les boues traitées est un processus physisorbtion spontané et exothermique

# Références bibliographiques

**Antar Hanane et Benaïda Meriem** : Biosorption d'un colorant (Violet de gentiane) par les boues traitées de la STEP de Tiaret, Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master Université Ibn Khaldoun de Tiaret 2018

**Arroussi Abdelaziz** : Elaboration et caractérisation des billes à base d'un biopolymère et leurs applications dans l'environnement, mémoire de magister de l'université Abou bekr belkaid 2013

**Beaunier L, Froment M, Klein J**, Surfaces, interfaces et films minces: Observation et analyse. Dunod Bordas, Paris. (1990) PP. 65-107

**Belaid Dj et Kacha S**, « Etude cinétique et thermodynamique d'un colorant basique sur la sciure de bois », Revue de science de l'eau, 2017.

**Bensaid.Ghalia, Chekakfi.Fadhila et Gacem.Hizia** : Fixation du violet de gentiane par la boue de STEP de Tiaret. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master l'université Ibn Khaldoun de Tiaret 2017

**Bouazza.F**, « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Thèse de magister de l'université Abou bekr belkaid » Tlemcen, 2012

**Bouterène Habib, Djellouli sabrina** : Caractérisation et propriétés d'un adsorbant obtenu à partir de l'activation des boues d'épuration, mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master, Université Dr Moulay Tahar de Saida 2016

**Calvet. R, Terce. M et Arvieu .C**, 1980 ; Ann. Agron. PP 385-427.

**Chetouani Asma** : Développement dans le génie tissulaire d'un complexe polyionique à base de gélatine/carboxyméthylcellulose. Mémoire de magister de l'Université de Setif 2011

**Dean J. A.**, Analytical chemistry handbook. New York: McGraw-Hill, 1995.

**Deniau I**, Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques. Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France. 2002.

**Djilali. A, Derrag. A**, 2016; immobilization d'une enzyme végétale (ficus glabatra) sur des particules argileuse en suspension: Effet de la concentration d'argile. Mémoire de master, université Ibn Khaldoun de Tiaret, P21, 22

**Ely Abdellahi**: Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, thèse de doctorat Chimie et Microbiologie de l'eau Université de Limoges 2010

**Gbassi G.K**, Aspects physicochimique de l'encapsulation et de la désencapsulation des probiotique. Thèse Doctorat, 2010



- Goujon Isabelle** : Les Alginates : excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie pharmaceutique-Application à la synthèse d'un gel chimique, thèse de doctorat en pharmacie Université Henri Poincaré, NANCY 1. 2004
- Ghosh, S. N.**; Infrared spectra of some selected minerals, rocks and products, Journal of Materials Science. vol. 13, no 9, 1978
- Hammache Yasmina**, Synthèse et Caractérisation d'un Composite à base de Zéolithe-alginate Application dans la Récupération des Ions Uranyles à partir des Effluents Aqueux. Mémoire de Master II de l'université de M'hamed Bougara de Boumerdes 2016
- Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati** : Les colorants textiles sources de contamination de L'eau : criblage de La toxicité et des méthodes de traitement, : Érudit Journals Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science Volume 24, Number 3, 2011, pp. 193-327
- Hawardda J**, 1967 ; Phys. chemi, P981
- Hesse, M.; Meier, H. & Zeeh, B.** Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, 3135761053, Stuttgart; 1995
- Ho Y.S, Mckay G**, sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J., 70 (1998) 115-154.
- Karim Sebbari**, Modélisation de l'adsorption de l'ion uranyle aux interfaces eau/TiO<sub>2</sub> et eau/NiO par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer. Doctorat d'état, 2011, Chimie, Paris
- Katharina Böhm**, Compost quality determination using infrared spectroscopy and multivariate data analysis, Dissertation Dipl.-Ing universität für bodenkultur wien, 2009
- Koch M., Yediler A., Lienert D., Insel G., Kettrup A.** Ozonation of Hydrolyzed azo Dye Reactive yellow 84(Cl), Chemosphere. 46, 109-113 (2002)
- Layaly Ghannoum Obeid**: Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, Thèse de doctorat de Chimie-Physique Université Pierre et Marie Curie 2014
- Luna-López J. A, Carrillo-López J**, FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films Superficies y Vacío 22(1), marzo; 2009
- Ncibi M.C, Borhane M et Mongi S**, " Etude de la biosorption du Chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne Posidonia oceanica (L.) delile" Erudit, P 441-449, 2008
- Nicolaon.C**, 1972 ; colloïde interface, Ed. SCI. PP 38-172.
- Niu Zhiwei, Fan Qiaohui, Wang Wenhua, Xu Junzhen, Chen Lei, Wu Wangsuo**, Effet of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium (VI) to attapulgite, 2009, Applied Radiation and Isotopes 67, 1582-1590

**Otero M., Rozada F., Calvo, L.F., Garcia A.I., Moran A.**, « Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge », p 55-65(2003).

**Refas Abdelkader**, "Etude de l'adsorption de colorant organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir marc du café, Université Mentouri Constantine, 2010.

**Rehm B. H. A, Valla S**, Bacterial alginates: biosynthesis and applications, Applied Microbiology and Biotechnology 1997, 48, 281

**Renard D., Reddy T.**, Polymères d'origine biologique pour la micro-encapsulation, dans : **Vandamme T., Poncelet D., Subra-Paternault P.**, Micro-encapsulation - Des sciences aux technologies, Tec et Doc, Paris, 2007, Chap.12, pp. 175-188.

**Saeed. Abbasizadeh, Ali Reza. Keshtkar, Mohammad Ali. Mouvian**, Preparation of a novel electrospunpolyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium (VI) and thorium (IV) removal from aqueous solution, 2013, Journal. Chemical Engineering 220, 161-171

**Sassi. M.**, Mise en œuvre d'une boue de laiterie dans l'élimination des micropolluants. Thèse de doctorat, université de Mostaganem 2011

**Seyewetz A. et P. Sisley** (1896). Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l'Académie de Médecine (Éditeur), Paris Masson, France.

**Sule Aytas, Cem Gok**, Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution using calcium alginate bead, 2009, journal of Hazardous Materials 168, 369-375.

**Talidi, A.** Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la prophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat, Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc (2006).

**Venkataraman K.** (1901). The analytical chemistry of synthetic dyes. National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5

**Vincent Emilie** : Les alginates et leurs applications en pharmacie et ingénierie, thèse de doctorat en pharmacie Université Henri Poincaré, Nancy 1. 2010

# Annexes

## Annexe 1



**Figure n°1** : boue résiduaire



**Figure n°2** : violet de gentiane



(a)

(b)

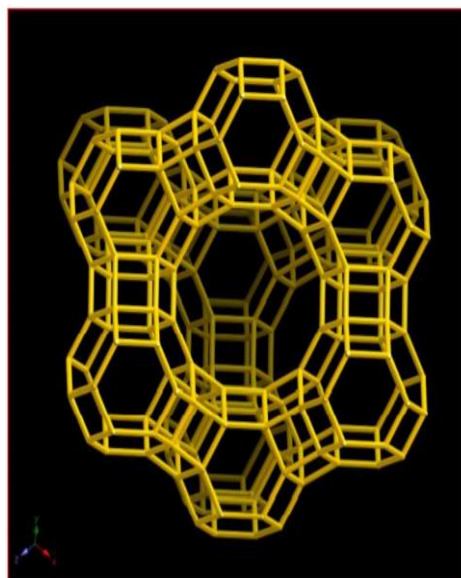


(c)

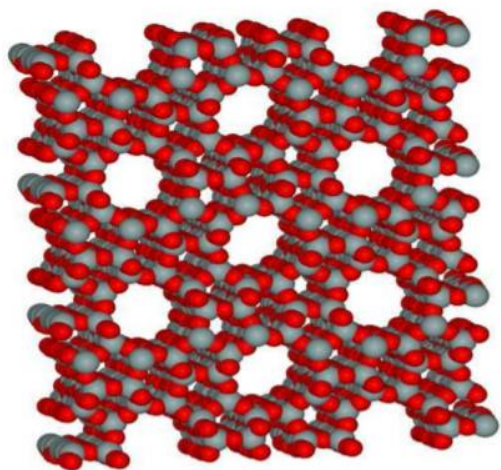
**Figure n°3**: Zéolithes naturelles :

(a) Natrolite, (b) Stibillite

(c) Scolecite



**Figure n°4**: La structure de la Faujasite ou zéolithe X



**Figure n°5:** Structure générale d'une zéolithe



(a)



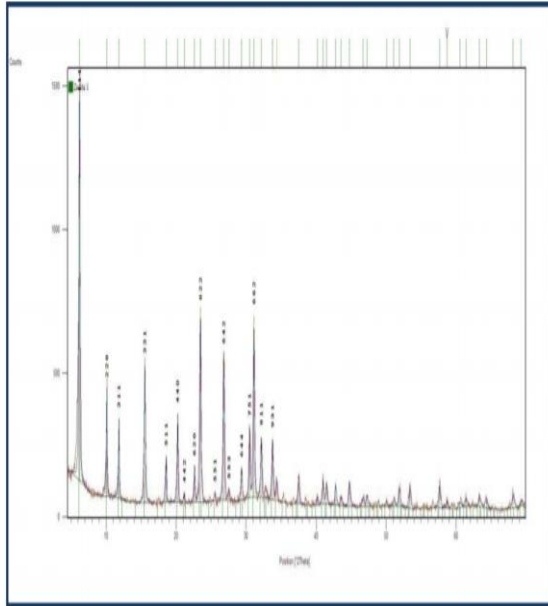
(b)



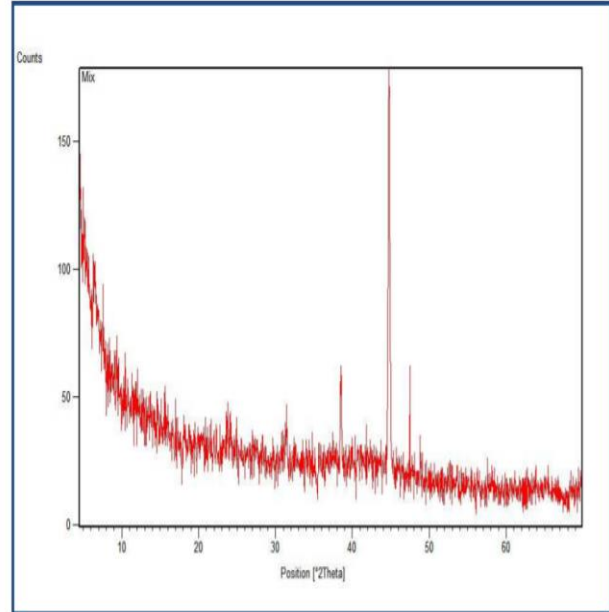
(c)

**Figure n°6 :** Origine des alginates

- (a) *Laminaria digitata*
- (b) *Macrocystis pyrifera*
- (c) *Laminaria hyperborea*



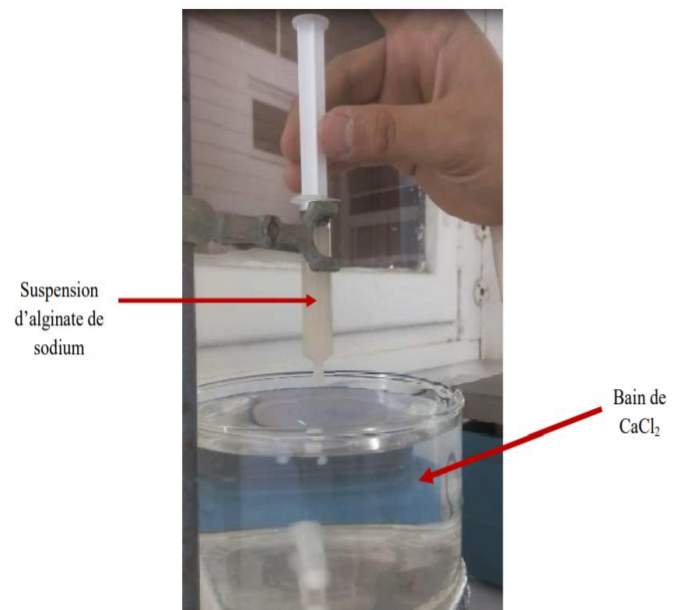
**Figure n°7:** Diffractogramme de l'échantillon élaboré NaX



**Figure n°8:** Diffractogramme de l'échantillon composite Alginate-zéolithe



**Figure n°9 :** préparation du violet de gentiane



**Figure n°10:** photos de la diapositive de la synthèse des billes par extrusion.

## Annexe 2

Tableau n°1 : Détermination de longueur d'onde spécifique

$\lambda$ (nm)	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540
DO	0.0682	0.0991	0.1436	0.2094	0.2926	0.3838	0.4541	0.5717	0.6707	0.7721
$\lambda$ (nm)	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640
DO	0.8188	0.8855	0.9769	1.0526	1.0035	0.7925	0.5105	0.2817	0.1465	0.0681
$\lambda$ (nm)	650									
DO	0.0222									

Tableau n°2: L'effet du pH sur la longueur d'onde spécifique

$\lambda$ (nm)	DO				
	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
500	0,449	0,8002	0,5396	0,4382	0,1688
510	0,5894	0,7651	0,709	0,5923	0,2224
520	0,735	0,9487	0,8802	0,6969	0,2712
530	0,8558	1,1056	1,0343	0,8125	0,3102
540	0,954	1,2152	1,1287	0,889	0,3375
550	1,0314	1,3057	1,2152	0,9545	0,3475
560	1,11431	1,4073	1,3132	1,0431	0,3656
570	1,2887	1,597	1,4808	1,187	0,3881
580	1,3926	1,6937	1,5928	1,27	0,407
590	1,3406	1,6056	1,5155	1,1862	0,3927
600	1,0831	1,241	1,1782	0,9464	0,3243
610	0,7593	0,7922	0,7603	0,6162	0,2316
620	0,4935	0,4366	0,4352	0,3483	0,1478

Tableau n°3 : Détermination de la courbe d'étalonnage

C (mg/l)	1	2	3	4	5	7	9
DO	0.0592	0.1083	0.2028	0.2880	0.4147	0.5471	0.7661

# Résumé

Ce travail contribue à la valorisation des boues issues du traitement des eaux usées de la STEP de Tiaret et à l'élaboration des nouvelles techniques de décontamination de l'eau. Le but est de former les billes à base de la boue (complexe boue-alginate) qui sont ensuite utilisées comme biosorbant pour traiter une eau contaminée par un polluant organique (violet de gentiane considéré dans cette étude comme un représentant modèle des colorants). Ces billes sont issues par la méthode de l'encapsulation. Les résultats présentés permettent de caractériser la boue et l'alginate par la spectroscopie IR, DRX et par la microscopie électronique à balayage (MEB) et mettent en évidence les paramètres qui influencent la biosorption pour la récupération des Ions Uranyles à partir des effluents Aqueux en utilisant l'alginate, la Zéolithe et le composite Alginate/Zéolithe comme biosorbant. Il a été trouvé que, les taux d'adsorption très élevés de l'ordre de 99% pour la zéolithe NaX, 70% pour l'alginate et 85 % pour le composite alginate-zéolithe, ce qui montre que ces matériaux sont très efficaces dans la récupération des ions uranyles. L'étude d'isotherme d'équilibre d'adsorption et l'étude cinétique ont été aussi réalisées.

Mots clés : boue, alginate, encapsulation, biosorption, zéolithe, ions uranyle

## ملخص

يساهم هذا العمل في استعادة الحمأة المستخرجة من محطة الصرف الصحي لولاية تيارت و تطويرها بتقنيات جديدة لإزالة تلوث المياه. الهدف هو تكوين خرز من الطين (معقد الطين-الجينات) والتي تستخدم بعد ذلك كمتص حيوي لمعالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية (تم اعتبار الملون بنفسجي جنسيانا (VG) في هذه الدراسة كمثل نموذجي للأصباغ). يتم إنتاج هذه الخرزات بطريقة التغليف. تسمح النتائج المقدمة بتوصيف الحمأة و الألبينات (Alginate) عن طريق التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ، DRX وعن طريق المسح المجهر الإلكتروني (SEM) وتسليط الضوء على المعلمات التي تؤثر على الإدمصاص الحيوي لاستخلاص أيونات اليورانيل من النفايات السائلة المائية باستخدام الألبينات والزيوليت والمركب الألبينات / الزيوليت كمواد ماصة حيوية. وقد وجد أن معدلات الامتصاص العالية للغاية تصل إلى 99% لزيوليت NaX و 70% للألبينات و 85% لمركب الألبينات والزيوليت ، مما يدل على أن هذه المواد فعالة للغاية. في استعادة أيونات اليورانيل. كما تم إجراء دراسة متساوية الحرارة ودراسة الحركة الحركية.

**الكلمات المفتاحية:** الحمأة ، التغليف ، الإدمصاص الحيوي ، الألبينات ، الزيوليت ، أيونات اليورانيل

## Abstract

This work contributes to the recovery of sludge from wastewater treatment at the Tiaret STEP and to the development of new water decontamination techniques. The goal is to form the sludge-based beads (sludge-alginate complex) which are then used as a biosorbent to treat water contaminated with an organic pollutant (gentian violet considered in this study as a model representative of dyes). These beads are produced by the encapsulation method. The results presented make it possible to characterize the sludge and the alginate by IR spectroscopy, XRD and by scanning electron microscopy (SEM) and highlight the parameters that influence the biosorption for the recovery of Uranyl Ions from the aqueous effluents using the alginate, the zeolite and the composite Alginate / Zeolite as biosorbent. It was found that, the very high adsorption rates of the order of 99% for the NaX zeolite, 70% for the alginate and 85% for the alginate-zeolite composite, which shows that these materials are very efficient. in the recovery of uranyl ions. The absorption equilibrium isothermal study and the kinetic study were also carried out.

Key words: sludge, alginate, encapsulation, biosorption, zeolite, uranyl ions