

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de Technologie  
Département de Génie Mécanique



Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des procédés  
Domaine : Sciences et Technologie  
Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés des matériaux  
Thème

## **Élaboration et application des biocomposites à base de biopolymère anionique**

**Présenté Par :**

Melle. KRATTOU Maroua Naïma

**Devant le jury composé de :**

|                    |                       |                            |              |
|--------------------|-----------------------|----------------------------|--------------|
| Pr. AZZI Hajer     | Pr                    | UAT.B. B (Ain Temouchent)  | Président    |
| Dr. TABTI Affaf    | M C A                 | UAT.B. B (Ain Temouchent ) | Examineur    |
| Pr. BACHIR Cherifa | Pr                    | UAT.B. B (Ain Temouchent ) | Encadrant    |
| DRAI Ikram         | Enseignante Vacataire | UAT.B. B (Ain Temouchent)  | Co-Encadrant |

*Année Universitaire 2025/2026*

# *Remerciements*

Avant tout, je remercie **Allah**, le Tout-Puissant, de m'avoir accordé la santé, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Génie des Procédés de l'Université d'Ain Témouchent Belhadj Bouchaib, dans un cadre scientifique propice à la recherche et à l'expérimentation.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrante **Mme BACHIR Cherifa**, Professeure à l'UAT.B. B, pour avoir accepté de diriger ce mémoire. Je la remercie sincèrement pour ses précieux conseils, son encadrement rigoureux, sa disponibilité ainsi que ses orientations scientifiques qui ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent également à **Melle DRAI Ikram**, enseignante vacataire à l'UAT.B. B et co-encadrante de ce mémoire. Je lui suis particulièrement reconnaissante pour son aide précieuse, son soutien constant, sa disponibilité et les efforts qu'elle a déployés pour m'accompagner tout au long de cette étude. Ses encouragements et ses conseils ont été d'une grande valeur dans l'aboutissement de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à **Mme AZZI Hajer**, Professeure à l'UAT.B. B, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je remercie également **Mme TABTI Affaf**, Maître de conférences à l'UAT.B. B, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de consacrer son temps à l'évaluation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier l'ingénieur du Laboratoire de Génie des Procédés de UAT.B. B **Mme AMRAOUI Bahriya**, qui m'a offert les conditions nécessaires à la réalisation de la partie expérimentale de cette étude.

J'adresse également mes sincères remerciements à **Mme Chouat Nadjat**, mon enseignante depuis mes débuts universitaires, pour son accompagnement, ses encouragements et son soutien qui ont marqué mon parcours académique.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire et m'ont soutenue tout au long de mon parcours universitaire.

# *Dédicace*

J'ai l'honneur et le grand plaisir de dédier ce travail

## **À moi-même**

À moi qui ai choisi de continuer lorsque le chemin semblait difficile, qui ai transformé les échecs en leçons et les défis en opportunités de grandir.

Pour toutes les nuits passées à étudier, pour tous les sacrifices consentis, pour chaque larme versée dans le silence, pour chaque obstacle surmonté avec courage et détermination.

Je me dédie ce travail avec respect et gratitude, en souvenir de toutes les batailles menées pour atteindre ce moment.

## **À ma très chère mère**

Aucune parole ne saurait exprimer l'immensité de mon amour et de ma reconnaissance envers toi. Merci pour tes prières, ton affection infinie, ton soutien inconditionnel et tous les sacrifices que tu as consentis pour mon bonheur et ma réussite. Ta présence à mes côtés a toujours été ma plus grande force.

## **À mon très cher père**

Tu as travaillé sans relâche pour m'offrir la meilleure éducation possible et m'ouvrir les portes d'un avenir meilleur. Aujourd'hui, ce mémoire représente une partie des fruits de tes sacrifices, de ta confiance et de ton soutien. Que Dieu te récompense pour tout ce que tu as fait pour moi.

## **À mon cher frère et à ma chère sœur**

Merci pour votre affection, vos encouragements et tous les moments partagés. Votre présence a illuminé mon parcours et m'a donné le courage d'aller toujours plus loin.

## **À ma chère tante**

Merci pour ton soutien, tes conseils sincères et l'attention que tu m'as toujours accordé. Ta confiance en moi m'a souvent donné la force d'avancer et de croire en mes capacités.

## **À mes amis**

Merci d'avoir partagé avec moi les moments de joie comme les moments difficiles.

Votre présence a rendu ce chemin plus beau et plus léger.



# Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des abréviations.....I

Liste des figures.....III

Liste des tableaux.....V

Résumé.....VI

Abstract.....VII

ملخص.....VIII

Introduction générale.....1

Références bibliographiques.....4

## Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Généralités sur les matériaux composites ..... 6

I.1.1 Définition d'un matériau composite..... 6

I.1.2 Composition d'un composite ..... 6

I.1.3 Classification des matériaux composites..... 7

I.1.4 Propriétés générales des composites ..... 8

I.1.5 Avantages des matériaux composites..... 9

I.1.5.1 Rapport performance /masse avantageux ..... 9

I.1.5.2 Personnalisation des propriétés..... 10

I.1.5.3 Bonne tenue aux environnements agressifs ..... 10

I.1.6 Inconvénients des matériaux composites ..... 10

I.1.6.1 Coût de fabrication élevé ..... 10

I.1.6.2 Procédés de mise en œuvre complexes..... 10

I.1.6.3 Difficulté de recyclage..... 10

I.1.7 Application des matériaux composites..... 10

I.1.7.1 Secteur aéronautique et spatial ..... 10

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1.7.2 Industrie automobile .....                                                  | 11 |
| I.1.7.3 Génie civil et bâtiment.....                                                | 11 |
| I.1.7.4 Industrie navale.....                                                       | 11 |
| I.1.7.5 Sport et loisirs .....                                                      | 11 |
| I.1.7.6 Traitement et dépollution des eaux.....                                     | 12 |
| I.2 Les biocomposites.....                                                          | 12 |
| I.2.1 Définition des biocomposites .....                                            | 12 |
| I.2.2 Sources des constituants des biocomposites .....                              | 13 |
| I.2.2.1 Matrices polymériques elles peuvent être classées selon leur origine :..... | 14 |
| I.2.2.2 Renforts naturels.....                                                      | 14 |
| □ Intérêt environnemental et valorisation locale .....                              | 14 |
| I.2.3 Méthodes de synthèse.....                                                     | 15 |
| I.2.3.1 Mélange à l'état fondu .....                                                | 15 |
| I.2.3.2 Mélange en solution.....                                                    | 15 |
| I.2.3.3 Moulage par compression.....                                                | 15 |
| I.2.3.4 Procédé sol-gel et composites hybrides .....                                | 16 |
| I.2.3.5 La réticulation ionique.....                                                | 16 |
| I.2.4 Application des biocomposites.....                                            | 16 |
| I.2.4.1 Matériaux d'emballage et pièces industrielles.....                          | 17 |
| I.2.4.2 Renforcement de matrice naturelle .....                                     | 17 |
| I.2.4.3 Valorisation de fibres locales.....                                         | 17 |
| I.2.4.4 Valorisation de déchets agricoles .....                                     | 17 |
| I.3 Les biopolymères .....                                                          | 18 |
| I.3.1 Définition d'un biopolymère .....                                             | 18 |
| Polymères biodégradables .....                                                      | 18 |
| I.3.2 Classification des biopolymères .....                                         | 18 |
| I.3.2.1 Les polysaccharides .....                                                   | 18 |

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| I.3.2.2 Les protéines .....                            | 19 |
| I.3.2.3 Les polyesters biodégradables .....            | 19 |
| I.3.3 Sources des biopolymères .....                   | 19 |
| I.3.3.1 Biopolymères d'origine végétale .....          | 20 |
| I.3.3.2 Biopolymère d'origine animale .....            | 20 |
| I.3.3.3 Biopolymère d'origine microbienne.....         | 20 |
| I.3.4 Structure des biopolymères .....                 | 21 |
| I.3.4.1 Structure primaire .....                       | 21 |
| I.3.4.2 Structure secondaire.....                      | 22 |
| I.3.4.3 Structure tertiaire .....                      | 23 |
| I.3.5 Propriétés des biopolymères.....                 | 23 |
| I.3.5.1 Propriétés physico-chimiques.....              | 23 |
| I.3.5.2 Propriétés thermiques .....                    | 24 |
| I.3.5.3 Propriétés mécaniques .....                    | 24 |
| I.3.5.4 Propriétés environnementales .....             | 24 |
| I.4 L'alginate : matrice polymérique choisie .....     | 25 |
| I.4.1 Propriétés physico-chimiques .....               | 26 |
| I.4.1.1 Comportement en solution.....                  | 26 |
| I.4.1.2 Gélification ionotropique Modèle Egg-Box ..... | 26 |
| I.4.2 Applications de l'alginate.....                  | 27 |
| I.4.2.1 L'industrie alimentaire .....                  | 27 |
| I.4.2.2 Pharmaceutiques .....                          | 27 |
| I.4.2.3 Environnementales .....                        | 27 |
| I.5 La poudre de verre .....                           | 28 |
| I.5.1 Définition et origine .....                      | 28 |
| I.5.2 Composition chimique .....                       | 28 |
| I.5.3 Structure .....                                  | 28 |

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| I.5.4 Classification et type de verre .....                  | 28 |
| I.5.4.1 Le verre sodo-calciq (silico-sodo-calciq).....       | 28 |
| I.5.4.2 Le verre borosilicaté .....                          | 29 |
| I.5.4.3 Le verre au plomb (cristal) .....                    | 29 |
| I.5.4.4 Le verre aluminosilicate .....                       | 30 |
| I.5.4.5 Le verre de silice et de quartz fondu.....           | 30 |
| I.5.4.6 Les vitrocéramiques.....                             | 30 |
| I.5.5 Propriétés physico-chimiques du verre .....            | 30 |
| I.5.5.1 Structure et état amorphe .....                      | 30 |
| I.5.5.2 Propriétés mécaniques .....                          | 31 |
| I.5.5.3 Propriétés thermiques .....                          | 31 |
| I.5.5.4 Propriétés chimiques et durabilité .....             | 31 |
| I.6 Adsorption des ions métalliques et choix du cuivre ..... | 33 |
| Références bibliographiques.....                             | 35 |

## Chapitre II : Matériels et méthodes

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| II.1 Méthodes.....                                                   | 43 |
| II.1.1 Spectroscopie UV-Visible.....                                 | 43 |
| II.1.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 43 |
| II.2 Matériaux initiaux.....                                         | 44 |
| II.2.1 Alginate de sodium .....                                      | 44 |
| II.2.2 Poudre de verre .....                                         | 44 |
| II.3 Produits et matériels utilisés .....                            | 46 |
| II.3.1 Réactifs utilisés .....                                       | 46 |
| II.3.2 Matériels utilisés .....                                      | 46 |
| II.4 Méthode de synthèse du biocomposite .....                       | 46 |
| II.4.1 Traitement de la poudre de verre .....                        | 46 |
| II.4.1.1 Traitement par l'hydroxyde de sodium .....                  | 46 |

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.4.1.2 Traitement par l'EDTA .....                                                                 | 47 |
| II.4.1.3 Optimisation de la composition de la charge inorganique .....                               | 47 |
| II.4.2 Préparation du biocomposite.....                                                              | 51 |
| II.5 Application du biocomposite dans l'élimination des ions métalliques .....                       | 52 |
| II.5.1 Protocole expérimental .....                                                                  | 52 |
| □ Formation du complexe $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA.....                                                  | 53 |
| □ Protocole de dosage spectrophotométrique des ions $\text{Cu}^{2+}$ par complexation à l'EDTA ..... | 54 |
| II.5.2 Calcul de rendement d'élimination .....                                                       | 56 |
| II.5.3 Capacité d'adsorption .....                                                                   | 56 |
| Références bibliographiques .....                                                                    | 57 |

### Chapitre III : Résultats et discussion

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1 Optimisation des paramètres de traitement de la poudre de verre.....           | 59 |
| III.1.1 Perte de masse.....                                                          | 60 |
| III.1.2 Capacité de complexation.....                                                | 61 |
| III.1.3 Volume de sédimentation .....                                                | 63 |
| III.2 Validation expérimentale des conditions optimales.....                         | 64 |
| III.3 Caractérisation par spectroscopie IRTF .....                                   | 65 |
| III.3.1 l'alginate de sodium.....                                                    | 65 |
| III.3.2 La charge inorganique .....                                                  | 66 |
| III.3.3 Le biocomposite.....                                                         | 67 |
| III.4 Application du biocomposite dans l'élimination des ions $\text{Cu}^{2+}$ ..... | 69 |
| III.4.1 Choix du matériau adsorbant .....                                            | 70 |
| III.4.2 Etude de la cinétique d'adsorption .....                                     | 71 |
| III.4.3 Étude des isothermes d'adsorption à l'équilibre .....                        | 72 |
| III.5 Performance d'adsorption : étude comparative .....                             | 73 |
| Références bibliographiques .....                                                    | 75 |

|                           |    |
|---------------------------|----|
| Conclusion générale ..... | 77 |
| Perspectives .....        | 79 |

## Liste des abréviations

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie

A : Absorbance

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

CCD : Central Composite Design (Plan Composite Centré)

CMC : Composite à Matrice Céramique

CMM : Composite à Matrice Métallique

CMO : Composite à Matrice Organique

CNTs : Carbon Nanotubes (Nanotubes de carbone)

Cu<sup>2+</sup> : Ion cuivre (II)

CuSO<sub>4</sub> : Sulfate de cuivre

DRX : Diffraction des Rayons X

EDTA : Acide Éthylènediaminetétraacétique

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

FRP : Fiber Reinforced Polymer

GG : Blocs d'acide guluronique

KF : Constante de Freundlich

KL : Constante de Langmuir

k<sub>1</sub> : Constante cinétique du modèle pseudo-premier ordre

k<sub>2</sub> : Constante cinétique du modèle pseudo-second ordre

K<sub>id</sub> : Constante de diffusion intra-particulaire

M : Unité mannuronique

MG : Blocs mixtes mannuronique-guluronique

MM : Blocs d'acide mannuronique

NaOH : Hydroxyde de sodium

PCL : Polycaprolactone

PE : Polyéthylène

PEHD : Polyéthylène Haute Densité

PFO: Pseudo-First Order (Pseudo-premier ordre)

PHA: Polyhydroxyalcanoates

PHBV: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

PLA: Acide Polylactique

PP: Polypropylène

PSO: Pseudo-Second Order (Pseudo-second ordre)

PBS: Polybutylène Succinate

PVA : Polyalcool vinylique

P.V : Poudre de verre brute

Q : Capacité de complexation

Q<sub>e</sub> : Capacité d'adsorption à l'équilibre

Q<sub>t</sub> : Capacité d'adsorption à l'instant t

Q<sub>m</sub> : Capacité maximale d'adsorption (Langmuir)

R<sup>2</sup> : Coefficient de corrélation

RC : Reinforced Concrete (Béton armé)

RSM : Response Surface Methodology (Méthodologie des Surfaces de Réponse)

SiO<sub>2</sub> : Dioxyde de silicium

T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse

V.E.Na : Poudre de verre traitée par EDTA et NaOH

V.E.Na@Alg: Biocomposite à base d'alginate et de poudre de verre traitée

V<sub>s</sub> : Volume de sédimentation

λ : Longueur d'onde

ε : Coefficient d'extinction molaire

## Liste des figures

|                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I-1 : Schéma illustratif d'un matériau composite.....                                                                                                                                                                                            | 6  |
| Figure I-2 : Classification des composites.....                                                                                                                                                                                                         | 7  |
| Figure I-3 : Application des matériaux composites : a) aéronautique ; b) automobile ; c) bâtiment ; d) navires ; e) sport ; f) traitement de l'eau (Cidex composite).....                                                                               | 12 |
| Figure I-4 : Les types de biocomposites.....                                                                                                                                                                                                            | 13 |
| Figure I-5 : Principales méthodes de synthèse des biocomposites.....                                                                                                                                                                                    | 16 |
| Figure I-6 : Exemples des sources des biopolymères.....                                                                                                                                                                                                 | 21 |
| Figure I-7 : Structure primaire (assemblage des acides aminés).....                                                                                                                                                                                     | 22 |
| Figure I-8 : les hélices $\alpha$ .....                                                                                                                                                                                                                 | 22 |
| Figure I-9 : les feuillets $\beta$ .....                                                                                                                                                                                                                | 22 |
| Figure I-10 : Structure tertiaire (repliement de la protéine).....                                                                                                                                                                                      | 23 |
| Figure I-11 : Les algues brunes.....                                                                                                                                                                                                                    | 25 |
| Figure I-12 : Structure chimique de l'alginate de sodium.....                                                                                                                                                                                           | 26 |
| Figure I-13 : Représentation schématique du modèle « Egg-Box » de gélification ionotropique. Les ions $\text{Ca}^{2+}$ (orange) coordonnent les blocs GG (marron) de chaînes d'alginate adjacentes (bleu), formant des jonctions physiques stables..... | 27 |
| Figure II-1 : Poudre d'alginate de sodium.....                                                                                                                                                                                                          | 44 |
| Figure II-2 : La poudre de verre.....                                                                                                                                                                                                                   | 45 |
| Figure II-3 : Concasseur à mâchoires.....                                                                                                                                                                                                               | 45 |
| Figure II-4 : Protocole expérimental de préparation de la poudre de verre modifiée par EDTA et NaOH.....                                                                                                                                                | 48 |
| Figure II-5 : Mode opératoire de détermination de la perte de masse.....                                                                                                                                                                                | 49 |
| Figure II-6 : Protocole de préparation du biocomposite.....                                                                                                                                                                                             | 52 |

|                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure II-7 : La structure chimique du complexe $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA.....                                                                                                                                | 53 |
| Figure II-8 : Courbe d'étalonnage des ions cuivre $\text{Cu}^{2+}$ obtenue par spectrophotométrie<br>UV-Visible.....                                                                                       | 56 |
| Figure III-1 : Effet de la concentration en NaOH, de la température et du temps sur la<br>perte de poids (%) de la poudre de verre traitée.....                                                            | 62 |
| Figure III-2 : Effet de la concentration en NaOH, de la température et du temps sur la<br>capacité de complexation (mg/g) de la poudre de verre traitée.....                                               | 63 |
| Figure III-3 : Effet de la concentration en NaOH, de la température et du temps sur le<br>volume de sédimentation (mL/g) de la poudre de verre traitée.....                                                | 64 |
| Figure III-4 : Le spectre IR de l'alginate de sodium.....                                                                                                                                                  | 66 |
| Figure III-5 : Le spectre IR de la poudre de verre en comparaison avec traitement par<br>EDTA et NaOH.....                                                                                                 | 67 |
| Figure III-6 : Le spectre IR de biocomposite en comparaison avec la poudre de verre<br>traitée.....                                                                                                        | 68 |
| Figure III-7 : Comparaison des performances d'élimination (%) des ions $\text{Cu}^{2+}$ .....                                                                                                              | 70 |
| Figure III-8 : Modélisation cinétique d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ : (a) PFO ; (b) POS ;<br>(c) Weber-Morris ( $C_0=50$ mg/L ; $m=0.25$ g ; $\text{pH}=5$ ; $T=25^\circ$ C ; $t=0-120$ min)..... | 72 |

## Liste des tableaux

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau I-1 : Classification des composites selon la nature de matrice et renfort.....                                                                                         | 7  |
| Tableau I-2 : Classification des composites à matrice organique (polymérique).....                                                                                             | 8  |
| Tableau I-3 : Propriétés générales des matériaux composites.....                                                                                                               | 9  |
| Tableau I-4 : Tableau comparatif des principaux types de verre.....                                                                                                            | 32 |
| Tableau I-5 : Quelques études portant sur les composites à base d'alginate et de verre.....                                                                                    | 33 |
| Tableau II-1 : Réactifs utilisés.....                                                                                                                                          | 46 |
| Tableau II-2 : Paramètres de traitement de la poudre de verre (Input).....                                                                                                     | 47 |
| Tableau II-3 : Concentrations des solutions étalons de $\text{Cu}^{2+}$ et absorbances correspondantes...                                                                      | 55 |
| Tableau III-1 : Matrice expérimentale et résultats du modèle CCD pour l'activation (traitement) de la poudre de verre.....                                                     | 60 |
| Tableau III-2 : Constantes et paramètres cinétiques des modèles PFO, PSO et Weber-Morris.....                                                                                  | 71 |
| Tableau III-3 : Constantes et paramètres des modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich.....                                                                               | 73 |
| Tableau III-4 : Comparaison des performances d'adsorption des ions de $\text{Cu}^{2+}$ de notre étude avec des adsorbants à base d'alginate rapportés dans la littérature..... | 74 |

### Résumé

Le présent travail vise l'élaboration d'un biocomposite à base d'alginate de sodium renforcé par une poudre de verre recyclée et traitée, et de tester son efficacité pour l'élimination de  $\text{Cu}^{2+}$  en solution aqueuse. La poudre de verre de déchets de verreries a été soumise à un traitement chimique par NaOH/EDTA afin d'améliorer ses propriétés de surface. Les conditions optimales de traitement ont été déterminées à l'aide de la méthodologie RSM basée sur le plan CCD, en étudiant l'effet de plusieurs paramètres sur la perte de masse, la capacité de complexation et le volume de sédimentation. Les paramètres optimisés sont : une concentration en NaOH de  $4,80 \text{ mol.L}^{-1}$ , un temps de traitement de 2h55min, une température de  $80^\circ\text{C}$  et un rapport EDTA/charge inorganique de 2,17%(m/m).

Le biocomposite a été ensuite synthétisé par réticulation ionique de l'alginate de sodium et  $\text{CaCl}_2$ . La spectroscopie IRTF a confirmé les modifications chimiques de la poudre de verre ainsi que la bonne incorporation de celle-ci dans la matrice polymérique. Les performances adsorbantes du biocomposite ont été évaluées par spectrophotométrie UV-Visible. Les résultats obtenus ont montré que le biocomposite présente une excellente efficacité d'élimination des ions cuivre, atteignant un rendement de 95%.

L'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption a confirmé l'efficacité du biocomposite vis-à-vis des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , avec une meilleure adéquation aux modèles du pseudo-second ordre (PSO) et de Freundlich.

**Mots-clés :** Alginate de sodium, poudre de verre, biocomposite, adsorption, ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), traitement des eaux.

### Abstract

This work focuses on the synthesis of a biocomposite based on sodium alginate with recycled and treated glass powder, as well as the evaluation of its efficiency towards  $\text{Cu}^{2+}$  ions from aqueous solutions. Waste glass powder was firstly treated with NaOH/EDTA in order to improve its surface properties. The optimal treatment conditions were determined using the (RSM) based on the (CCD), by investigating the effects of several parameters on mass loss, complexation capacity and sedimentation volume. The optimized conditions were found to be a NaOH concentration of  $4.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , a treatment time of 2 h 55 min, a temperature of  $80^\circ\text{C}$  and an EDTA/inorganic charge ratio of 2.17% (w/w).

The biocomposite was then prepared through ionic crosslinking of sodium alginate with calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ). FTIR spectroscopy confirmed both the chemical modification of the glass powder and its successful incorporation into the polymer matrix. The adsorption performance of the biocomposite was evaluated using UV-Visible spectrophotometry. The results demonstrated a high removal efficiency for  $\text{Cu}^{2+}$  ions, reaching 95.09%.

The kinetic and adsorption isotherm studies confirmed the effectiveness of the developed biocomposite, with the experimental data showing a better fit to the pseudo-second-order (PSO) kinetic model and the Freundlich isotherm model.

**Keywords:** Sodium alginate, glass powder, biocomposite, adsorption, copper ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ), water treatment.

يهدف هذا العمل إلى تحضير مركب حيوي قائم على ألجينات الصوديوم ومدعم بمسحوق الزجاج معاد تدويره ومعالج كيميائياً، مع تقييم فعاليته في إزالة أيونات النحاس الثنائي ( $\text{Cu}^{2+}$ ) من المحاليل المائية. خضع مسحوق الزجاج الناتج عن نفايات الزجاج إلى معالجة كيميائية باستعمال هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) و EDTA بهدف تحسين خصائصه السطحية. وتم تحديد الشروط المثلى للمعالجة باستعمال منهجية سطح الاستجابة (RSM) المعتمدة على مخطط التصميم المركب المركزي (CCD)، من خلال دراسة تأثير عدة عوامل على فقدان الكتلة وسعة التعقيد وحجم الترسيب. وقد تمثلت الشروط المثلى في تركيز NaOH قدره 4.80 مول/لتر، وزمن معالجة قدره ساعتان و 55 دقيقة، ودرجة حرارة 80 °م، ونسبة EDTA/الشحنة غير العضوية قدرها 2.17% (كتلة/كتلة).

بعد ذلك تم تحضير المركب الحيوي بواسطة التشابك الأيوني لألجينات الصوديوم باستعمال كلوريد الكالسيوم ( $\text{CaCl}_2$ ). وأكد تحليل IRTF حدوث تعديلات كيميائية على مسحوق الزجاج ونجاح دمج داخل المصفوفة البوليمرية. كما تم تقييم أداء المركب الحيوي في الامتزاز باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible) وأظهرت النتائج كفاءة عالية في إزالة أيونات النحاس، حيث بلغ مردود الإزالة 95.09%.

كما بينت دراسات الحركية ومتساويات الامتزاز أن البيانات التجريبية تتوافق بشكل أفضل مع نموذج الحركية من الرتبة الثانية الكاذبة (PSO) ونموذج فريندليش (Freundlich)، مما يؤكد فعالية المركب الحيوي المحضر في إزالة أيونات النحاس من المحاليل المائية.

**الكلمات المفتاحية:** ألجينات الصوديوم، مسحوق الزجاج، مركب حيوي، الامتزاز، أيونات النحاس ( $\text{Cu}^{2+}$ )، معالجة المياه.

### Introduction générale

L'accès à une eau saine et de qualité supérieure s'impose aujourd'hui comme l'un des défis géopolitiques, environnementaux et sanitaires les plus critiques du XXI<sup>e</sup> siècle. L'industrialisation rapide, l'urbanisation galopante et l'augmentation constante de l'activité humaine ont entraîné le rejet massif de contaminants divers au sein des écosystèmes aquatiques. Parmi ces polluants, les ions métalliques lourds, à l'instar du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) fréquemment rencontré dans les effluents industriels, se distinguent par leur haute toxicité, leur caractère non biodégradable et leur propension à se bioaccumuler le long de la chaîne trophique, représentant un risque écosystémique majeur [1]. Face à l'insuffisance des procédés conventionnels de traitement, la recherche scientifique s'oriente activement vers le développement de technologies d'épuration avancées, simples d'utilisation et hautement performantes, telles que les procédés d'adsorption [2, 3].

Pendant plusieurs décennies, le domaine des matériaux industriels a été dominé par des systèmes synthétiques conventionnels. Toutefois, les préoccupations environnementales croissantes et la nécessité d'une gestion durable des ressources ont provoqué un changement de paradigme majeur, favorisant l'émergence d'une nouvelle génération de matériaux éco-responsables : les biocomposites s'inscrivant pleinement dans les principes de la chimie verte, de l'économie circulaire et de la valorisation des déchets, ces matériaux hybrides visent à substituer les polymères d'origine fossile par des matrices biosourcées, tout en exploitant des charges ou des renforts durables afin d'en améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et applicatives [2,4].

Dans cette perspective, l'alginate de sodium, un polysaccharide naturel extrait d'algues brunes, suscite un intérêt majeur comme matrice polymérique en raison de son abondance et de sa richesse en groupements fonctionnels hydroxyles ( $-\text{OH}$ ) et carboxylates ( $-\text{COO}^-$ ) hautement réactifs [5]. En parallèle, la valorisation de débris de laboratoire usagés permet d'obtenir une poudre de verre, une charge inorganique intéressante pour sa stabilité thermique, son inertie chimique, son renforcement mécanique et son faible coût [6,7]. Afin de maximiser la compatibilité à l'interface matrice/charge et de créer de nouveaux sites actifs, la poudre de verre subit une activation de surface par l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), provoquant une rupture partielle des liaisons siloxanes ( $\text{Si-O-Si}$ ) et la formation de groupements silanols ( $-\text{Si-OH}$ ), suivie d'une fonctionnalisation par un agent chélatant, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) [8,9]. L'élaboration finale du matériau sous forme de billes tridimensionnelles stables

est ensuite assurée en milieu aqueux par un procédé doux de réticulation ionique induit par l'interaction entre les groupements carboxylates de l'alginate et les ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) issus d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  [10].

C'est précisément dans cette démarche de développement durable et d'ingénierie des matériaux que s'inscrit les travaux de recherche menés dans le cadre de ce Projet de Fin d'Études (PFE). L'objectif principal est de concevoir, d'optimiser par une approche statistique et d'évaluer l'efficacité d'un nouveau matériau biocomposite (V.E.Na@Alg) pour l'élimination efficace des ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en solution aqueuse.

Pour répondre à cette problématique, le présent mémoire est structuré autour de trois chapitres fondamentaux :

- **Chapitre I : Étude bibliographique**

Ce premier volet dresse un état de l'art approfondi sur les généralités des matériaux composites et biocomposites. Il aborde ensuite les concepts clés des biopolymères en général et de l'alginate en particulier. Cette étude consiste également le verre choisi comme renfort inorganique. Cette partie se termine par des exemples d'applications des biocomposites à base d'alginate et de la poudre de verre.

- **Chapitre II : Matériels et méthodes**

Cette section expérimentale expose de manière rigoureuse les protocoles mis en œuvre au laboratoire pour le traitement chimique de la poudre de verre par un plan d'expériences basé sur le modèle CCD (Central Composite Design). Elle détaille également les étapes de préparation des billes du biocomposite par réticulation ionique, ainsi que les techniques d'analyse telles que la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la Spectroscopie UV-Visible employées pour évaluer les propriétés structurales et fonctionnelles du matériau.

- **Chapitre III : Résultats et discussion**

Ce dernier chapitre est dédié à la validation et à l'évaluation des performances du système développé. Dans un premier temps, les conditions optimales de traitement de la charge minérale par NaOH/EDTA sont déterminées via le modèle CCD en analysant simultanément les réponses de perte de masse, de capacité de complexation et de volume de sédimentation. Les interactions structurales et la formation de l'architecture hybride sont ensuite examinées par spectroscopie IRTF. Enfin, l'efficacité d'adsorption du biocomposite vis-à-vis du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) est testée à

travers une comparaison de performance avec la poudre de verre brute et traitée. Cette dernière sera complétée par une modélisation mathématique rigoureuse de la cinétique à travers les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre et des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

Une conclusion générale et des perspectives d'avenir viendront clore ce manuscrit.

### Références bibliographiques

- [1] Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. (Cuivre / Métaux lourds).
- [2] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2018). Green adsorbents for pollutant removal.
- [3] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment.
- [4] Nanda, S., & Berruti, F. (2021). Agricultural waste and recycled materials as feedstock for sustainable composites.
- [5] Lee, K. Y., & Mooney, D. J. (2012). Alginate : Properties and biomedical applications.
- [6] Shi, C., Wu, Y., Riefler, C., & Wang, H. (2005). Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders.
- [7] Aliabdo, A. A., Abd Elmoaty, A. E. M., & Aboshama, A. Y. (2016). Utilization of waste glass powder in concrete.
- [8] Iler, R. K. (2013). The chemistry of silica. (Silanols).
- [9] Harris, D. C. (2020). Quantitative chemical analysis. (EDTA).
- [10] Dada, A. O., et al. (2012). Langmuir and Freundlich isotherms studies.

## Chapitre I : Etude bibliographique

## I.1 Généralités sur les matériaux composites

### I.1.1 Définition d'un matériau composite

Un composite est la combinaison de plusieurs matériaux non miscibles, de nature différente, dont les propriétés se complètent, dans le but d'obtenir un matériau hétérogène présentant des performances supérieures à celles de ses constituants pris individuellement. Un matériau composite se compose d'un renfort (la structure du matériau), assurant la résistance mécanique, et d'une matrice (phase contenu ou enveloppe) généralement polymère (résine thermoplastique ou thermodurcissable ou métallique) [1], cette matrice garantit la cohésion de l'ensemble et assure la transmission des forces vers le renfort (figure I-1).

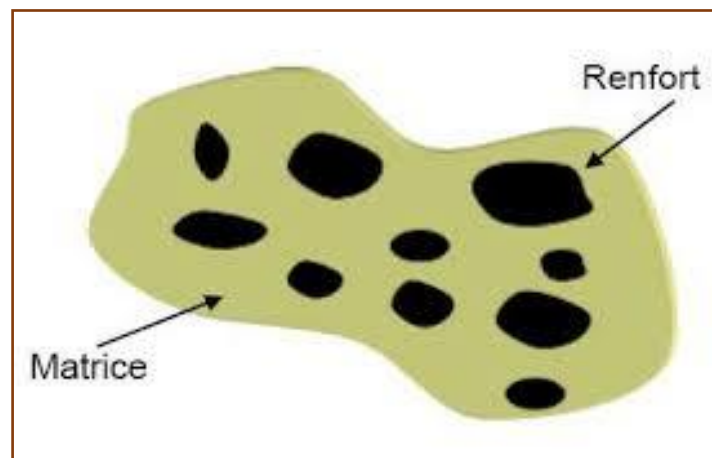


Figure I-1 : Schéma illustratif d'un matériau composite

### I.1.2 Composition d'un composite

Un matériau composite est constitué de l'association de deux phases distinctes mais complémentaires : la matrice et le renfort.

**La matrice** représente la phase continue qui englobe le renfort, assure la cohésion de l'ensemble et protège les éléments internes contre les agressions extérieures. Elle joue également un rôle essentiel dans la transmission des efforts mécaniques vers les renforts, tout en garantissant la géométrie et la stabilité dimensionnelle de la structure finale [2].

**Le renfort** est la phase dispersée intégrée dans la matrice et constitue l'élément principal responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques, notamment la résistance et la rigidité [1].

Ainsi, la combinaison de ces deux constituants permet d'obtenir un matériau aux performances supérieures à celles de chacun des composants pris séparément.

### I.1.3 Classification des matériaux composites

On distingue trois grandes catégories de matériaux composites (figure I-2), classées selon la nature de leur matrice :

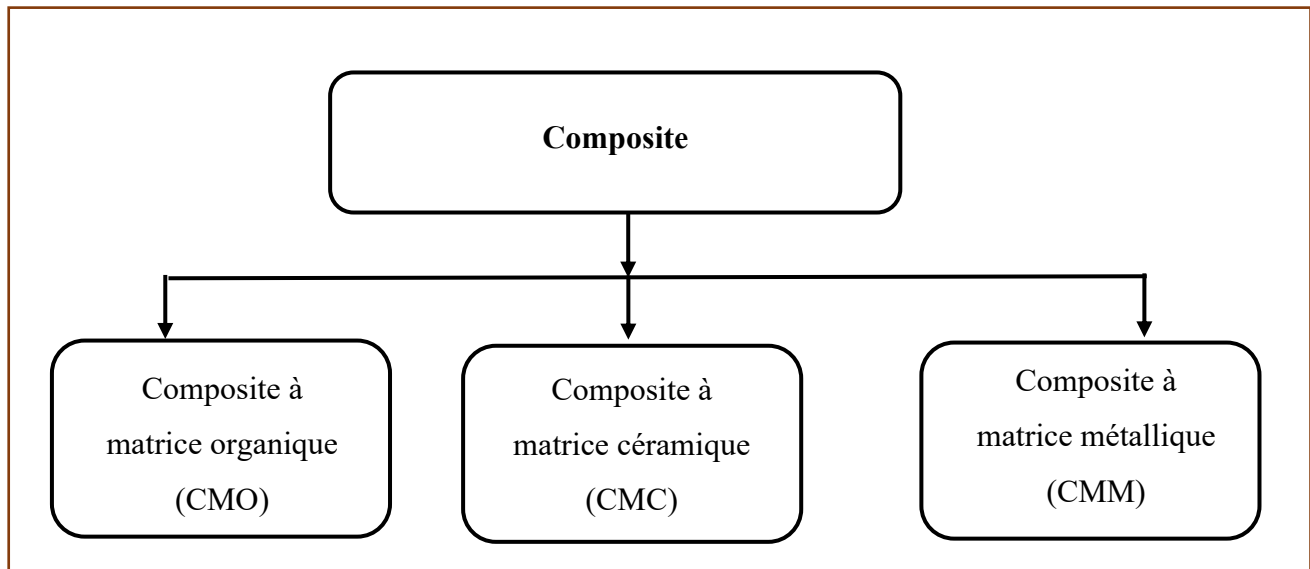


Figure I-2 : Classification des composites

Pour chaque famille, la nature des renforts associés à la matrice peut varier (tableau I-1) :

Tableau I-1 : Classification des composites selon la nature de matrice et renfort

| Type de composite | Nature de la matrice                                                                                                         | Exemples de renforts                                                                |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| CMO               | Résines thermodurcissables (époxy, polyester) ou thermoplastiques (PE, PP)                                                   | Fibres de verre, fibres de carbone, fibres d'aramide (Kevlar), particules minérales |
| CMC               | Céramiques : Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbure de silicium (SiC), nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) | Fibres de (SiC), fibres de carbone, particules minérales                            |
| CMM               | Aluminium Al, magnésium Mg, titane Ti                                                                                        | Carbure de silicium (SiC), Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), fibres de carbone   |

Les composites à matrice organique (polymérique) sont aujourd'hui les plus répandus et se subdivisent généralement en deux catégories (tableau I-2) :

*Tableau I-2 : Classification des composites à matrice organique (polymérique)*

| <b>Catégorie</b>              | <b>Définition</b>                                                                                | <b>Coût</b>     | <b>Propriétés</b>                                        | <b>Domaines d'applications</b>                                        |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Composite à grande diffusion  | Matériaux composites polymériques largement produits et utilisés dans des applications courantes | Faible à modéré | Propriétés mécaniques satisfaisantes mais standard       | Industrie générale, fabrication de pièces usuelles                    |
| Composite à haute performance | Matériaux composites conçus pour offrir des performances mécaniques élevées                      | Élevé           | Excellente résistance, grande légèreté, haute durabilité | Aéronautique, nautisme, sport, loisirs, secteurs de haute technologie |

#### **I.1.4 Propriétés générales des composites**

Les matériaux composites présentent des propriétés spécifiques qui résultent de l'association d'une matrice continue et d'un renfort (tableau I-3). Cette combinaison permet d'obtenir des performances adaptées aux exigences mécaniques et environnementales actuelles. Les propriétés finales dépendent de la nature des constituants, de leur proportion ainsi que de la qualité de l'interface matrice/renfort [3].

Tableau I-3 : Propriétés générales des matériaux composites

| Type de propriété | Caractéristiques principales                                    | Influence de la matrice                                                            | Influence du renfort                                                         |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Mécaniques        | Résistance élevée, bonne rigidité, bon rapport résistance/poids | Assure la cohésion et le transfert des contraintes                                 | Améliore la résistance, la rigidité et la tenue à la fatigue                 |
| Thermiques        | Stabilité dimensionnelle, résistance variable à la température  | Limite ou améliore la tenue thermique selon sa nature (polymère, métal, céramique) | Peut réduire la dilatation thermique et améliorer la résistance à la chaleur |
| Chimiques         | Bonne résistance à la corrosion et aux agents chimiques         | Protège le renfort contre l'environnement extérieur                                | Généralement peu sensible à la corrosion (selon le matériau)                 |
| Physiques         | Faible densité, légèreté                                        | Détermine en partie la masse volumique                                             | Influence la densité et les propriétés électriques ou thermiques             |

### I.1.5 Avantages des matériaux composites

Les matériaux composites occupent aujourd'hui une place prépondérante dans le domaine de l'ingénierie en raison des nombreux avantages qu'ils présentent par rapport aux matériaux traditionnels. Ces performances résultent de l'association d'une matrice continue et d'un renfort, dont l'interaction permet d'obtenir des propriétés adaptées à des applications spécifiques.

#### I.1.5.1 Rapport performance /masse avantageux

Les composites se distinguent par leur faible densité, associée à une résistance mécanique et une rigidité élevée. Cette caractéristique, appelée performance spécifique, permet de concevoir des structures plus légères tout en maintenant un niveau de sécurité satisfaisant, ce qui est particulièrement recherché dans les secteurs du transport et de l'aéronautique [4].

### **I.1.5.2 Personnalisation des propriétés**

Un atout majeur des composites réside dans la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques en fonction des besoins. En modifiant la nature de la matrice, le type de renfort, son orientation ou encore sa proportion, il est possible d'optimiser les propriétés mécaniques, thermiques ou physiques du matériau final [5].

### **I.1.5.3 Bonne tenue aux environnements agressifs**

Les composites, en particulier ceux à matrice polymérique, présentent une résistance notable à la corrosion, à l'humidité et à certains agents chimiques. Cette propriété contribue à prolonger la durée de vie des structures et à réduire les opérations de maintenance [6].

### **I.1.6 Inconvénients des matériaux composites**

Malgré leurs nombreux avantages, les matériaux composites présentent certaines limites qui peuvent restreindre leur utilisation dans certaines applications :

#### **I.1.6.1 Coût de fabrication élevé**

Les procédés de fabrication (moulage, stratification, infusion) ainsi que les matières premières peuvent être coûteux, surtout pour les composites à haute performance [7].

#### **I.1.6.2 Procédés de mise en œuvre complexes**

La fabrication nécessite souvent un contrôle précis des conditions (température, pression, taux de fibres), ce qui rend le processus plus délicat que pour les matériaux traditionnels [8].

#### **I.1.6.3 Difficulté de recyclage**

La séparation de la matrice et du renfort est complexe, ce qui limite le recyclage, en particulier pour les composites à matrice thermodurcissable [7].

### **I.1.7 Application des matériaux composites**

#### **I.1.7.1 Secteur aéronautique et spatial**

Dans le domaine aéronautique, les composites sont largement utilisés pour la fabrication d'éléments structuraux tels que les ailes, les fuselages et divers composants internes (figure I-3-a). Leur faible masse associée à une résistance mécanique élevée permet de réduire le poids global des avions et, par conséquent, de diminuer la consommation de carburant tout en garantissant des performances mécaniques satisfaisantes [2].

### **I.1.7.2 Industrie automobile**

Le secteur automobile intègre de plus en plus les matériaux composites afin d'alléger les véhicules et d'améliorer leur efficacité énergétique. Ils sont utilisés dans la conception de pièces de carrosserie, de panneaux et de certains éléments structuraux (figure I-3-b). Leur résistance à la corrosion constitue également un avantage pour accroître la durée de vie des composants [9].

### **I.1.7.3 Génie civil et bâtiment**

Dans le domaine de la construction, les composites sont notamment utilisés pour le renforcement des structures existantes en béton armé (figure I-3-c). Sous forme de tissus ou de lamelles renforcées en fibres, ils permettent d'améliorer la capacité portante et la durabilité des ouvrages [10].

### **I.1.7.4 Industrie navale**

Grâce à leur bonne résistance à l'humidité et aux milieux marins, les composites sont largement utilisés dans la fabrication des coques de bateaux et d'équipements nautiques (figure I-3-d). Leur légèreté contribue également à améliorer les performances et la maniabilité des embarcations. En outre, leur caractère anisotrope permet aux ingénieurs d'ajuster précisément la rigidité structurelle selon les directions de contrainte sollicitées lors de la navigation, offrant ainsi une flexibilité de conception supérieure aux alliages métalliques traditionnels [11].

### **I.1.7.5 Sport et loisirs**

Les matériaux composites occupent une place importante dans le domaine sportif en raison de leur combinaison entre légèreté, rigidité et résistance mécanique. Ils sont utilisés dans la fabrication des vélos, skis, raquettes, planches nautiques et autres équipements sportifs de haute performance (figure I-3-e). L'utilisation de ces matériaux permet d'améliorer le confort de l'utilisateur, d'augmenter les performances sportives et de réduire les contraintes mécaniques lors de l'utilisation. Par ailleurs, ces structures polymères présentent des propriétés intrinsèques d'isolation thermique et acoustique, garantissant une meilleure durabilité face aux sollicitations environnementales répétées [11].

### I.1.7.6 Traitement et dépollution des eaux

Les composites et biocomposites sont de plus en plus utilisés dans le domaine du traitement des eaux grâce à leurs propriétés adsorbantes et filtrantes. Ils interviennent dans les procédés de microfiltration, d'ultrafiltration et d'adsorption des polluants organiques et métalliques (figure I-3-f). Les biocomposites à base de polymères naturels présentent un intérêt particulier en raison de leur caractère biodégradable, de leur faible coût et de leur efficacité dans l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées. Ces matériaux constituent ainsi une alternative écologique et prometteuse pour la dépollution des milieux aquatiques [12].

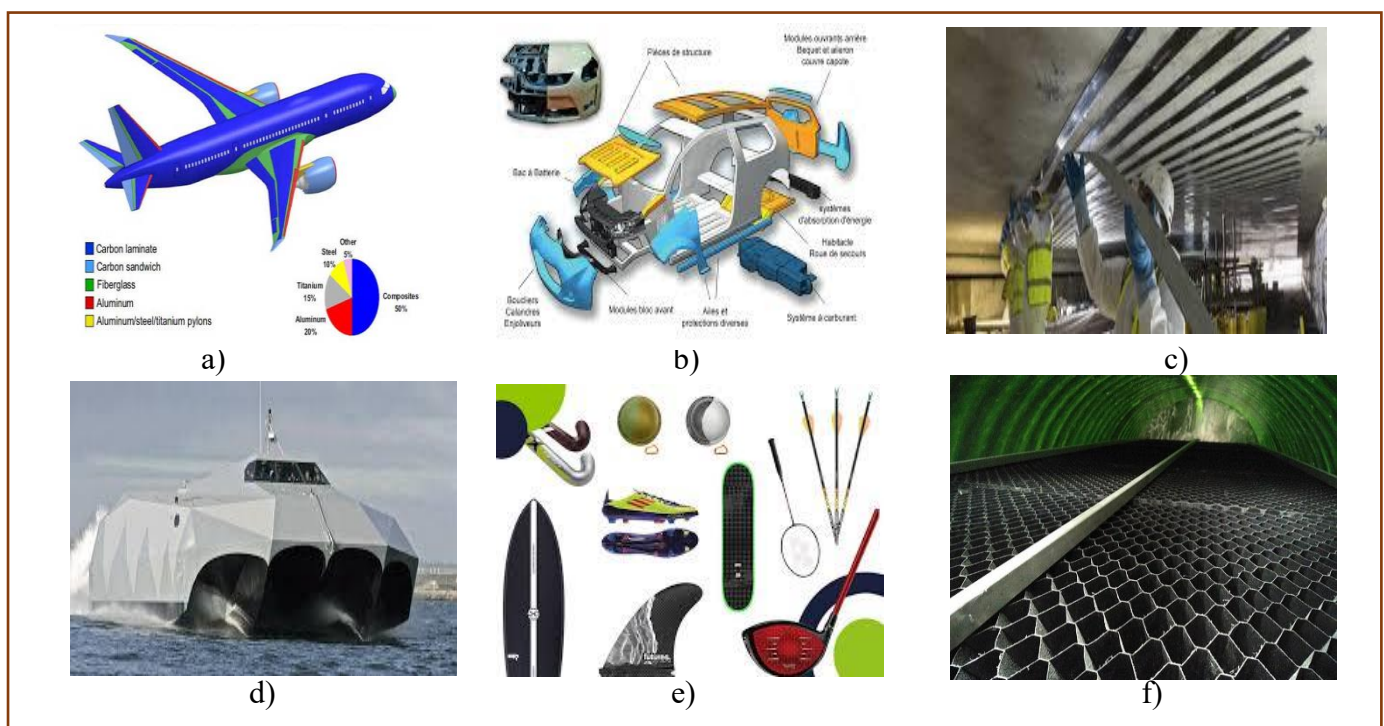


Figure 1-3 : Application des matériaux composites : a) aéronautique ; b) automobile ; c) bâtiment ; d) navires ; e) sport ; f) traitement de l'eau (Cidex composite)

## I.2 Les biocomposites

### I.2.1 Définition des biocomposites

Les biocomposites sont des matériaux composites constitués d'au moins un composant d'origine biologique ou renouvelable. Ils résultent généralement de l'association d'une matrice polymérique (biosourcée ou biodégradable) et d'un renfort naturel, le plus souvent sous forme de fibres végétales (lin, chanvre, jute, cellulose, etc) [13].

Un biocomposite peut être défini comme un matériau composite dont la phase de renfort est d'origine naturelle, indépendamment de l'origine de la matrice polymérique. Ainsi, un biocomposite n'est pas nécessairement entièrement biodégradable ; le terme « bio » peut faire référence soit à l'origine renouvelable des constituants, soit à leur aptitude à la biodégradation [14].

Les biocomposites visent à combiner de bonnes performances mécaniques à une réduction significative de l'impact environnemental par rapport aux composites conventionnels renforcés par des fibres synthétiques. À ce titre, ils s'inscrivent pleinement dans les principes de la chimie verte et du développement durable, en favorisant l'utilisation de ressources renouvelables ainsi que la valorisation de sous-produits agricoles ou forestiers [13].

-On distingue généralement trois types de biocomposites (figure I-4) :

- Biocomposites à matrice artificielle et renfort naturel.
- Biocomposites à matrice naturelle et renfort synthétique.
- Biocomposites à matrice et renfort naturel.

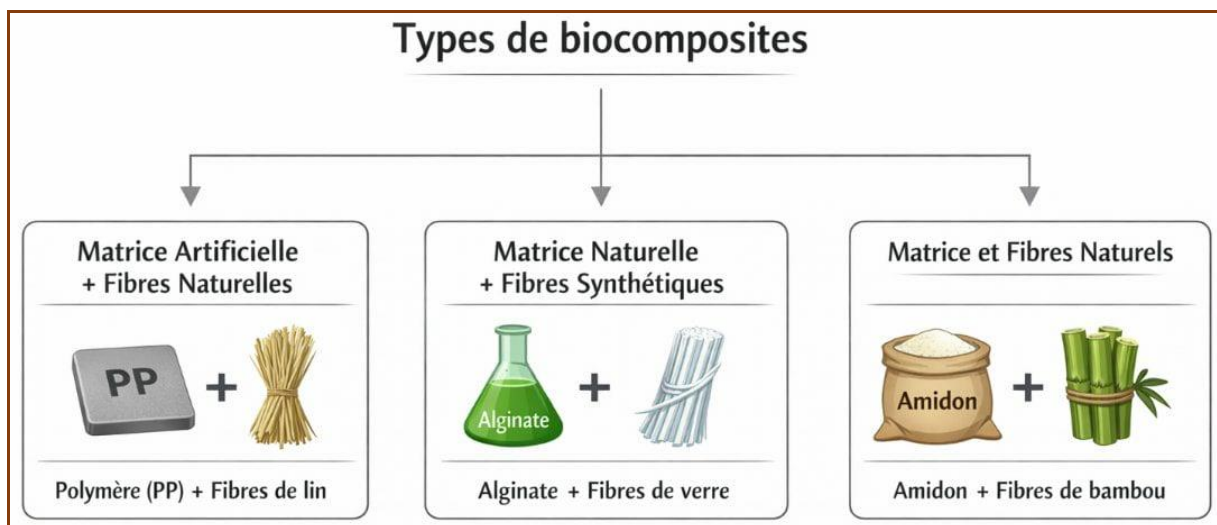


Figure I-4 : Les types de biocomposites

### I.2.2 Sources des constituants des biocomposites

Les biocomposites associent une matrice polymérique assurant la cohésion du matériau et un renfort contribuant à l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques. Le choix de ces constituants conditionne directement les performances finales [13].

**I.2.2.1 Matrices polymériques** elles peuvent être classées selon leur origine :

**-Issues de la biomasse** Elles sont produites à partir de la biomasse végétale (amidon, cellulose, les huiles végétales)

**-L'acide polylactique (PLA)** est obtenu par polymérisation de l'acide lactique issu de la fermentation de sucres agricoles (maïs, betterave, canne à sucre). Ce polymère présente une bonne rigidité et transparence, ce qui en fait un candidat idéal pour la production de films, de fibres ou de pièces moulées.

**-Les polyhydroxyalcanoates (PHA)** sont produits par voie microbienne à partir de sucres ou d'huiles végétales [15].

**I.2.2.2 Renforts naturels**

Ce sont des particules issues de la biomasse ou de déchets agricoles, comme les poudres de bois, les coques de fruits ou les écailles végétales, qui peuvent renforcer la matrice et modifier certaines propriétés thermiques ou mécaniques [16].

Avant leur incorporation, subissent souvent des traitements mécaniques ou chimiques afin d'améliorer l'adhésion interfaciale [17].

- **Intérêt environnemental et valorisation locale**

L'utilisation de constituants naturels dans les biocomposites contribue à :

- ✓ La réduction de l'utilisation de polymères d'origine pétrochimiques.
- ✓ La valorisation des déchets agricoles et fibres locales, favorisant ainsi une économie circulaire.
- ✓ La possibilité de biodégradation ou de recyclage en fin de vie, répondant aux exigences du développement durable.

Les biocomposites constituent ainsi une alternative durable aux composites conventionnels, en associant une matrice polymérique et un renfort d'origine renouvelable afin de réduire l'impact environnemental tout en maintenant des performances adaptées [18]. Toutefois, les propriétés finales de ces matériaux dépendent principalement de la nature de la matrice utilisée. Il devient donc essentiel d'examiner les biopolymères, qui représentent une option privilégiée dans la conception de biocomposites écologiques.

De manière générale, un polymère est une macromolécule formée par la répétition d'unités monomériques reliés par des liaisons covalentes [18]. Selon leur origine, les polymères peuvent être naturels, synthétiques ou semi-synthétiques.

### **I.2.3 Méthodes de synthèse**

L'élaboration des biocomposites repose sur l'association d'une matrice polymérique biosourcée ou biodégradable avec un renfort d'origine naturelle (fibres végétales, particules ou charges minérales) [13]. Le procédé de fabrication influence directement la dispersion du renfort, l'adhésion matrice/charge ainsi que les propriétés mécaniques et thermiques du matériau final (figure I-5) :

#### **I.2.3.1 Mélange à l'état fondu**

Le mélange à l'état fondu constitue l'une des techniques les plus utilisées pour les matrices thermoplastiques telles que le PLA ou le PHBV. le polymère est chauffé jusqu'à sa fusion, puis le renfort est incorporé sous agitation mécanique ou par extrusion. Cette méthode est compatible avec les procédés industriels classiques (extrusion, injection, moulage par compression) et permet une dispersion relativement homogène du renfort [19]. Toutefois, la température doit être soigneusement contrôlée afin d'éviter la dégradation des fibres naturelles [20].

#### **I.2.3.2 Mélange en solution**

Cette technique est particulièrement adaptée aux biopolymères hydrosolubles tels que l'amidon, le chitosane ou l'alginate. La matrice est dissoute dans un solvant approprié, généralement l'eau, puis le renfort est incorporé sous agitation jusqu'à obtention d'un mélange homogène. La solution est ensuite coulée et séchée afin d'éliminer le solvant. Ce procédé est largement utilisé pour la fabrication de films et membranes biocomposites en laboratoire [21].

#### **I.2.3.3 Moulage par compression**

Le moulage par compression consiste à introduire le mélange matrice/renfort dans un moule chauffé, suivi de l'application d'une pression pendant une durée déterminée. Cette technique permet d'obtenir des pièces présentant de bonnes propriétés mécaniques et une orientation contrôlée des fibres [21].

### I.2.3.4 Procédé sol-gel et composites hybrides

Dans le cas des biocomposites hybrides organique-inorganique, la méthode sol-gel permet l'incorporation de charges minérales (silice, oxydes métalliques, argiles) au sein d'une matrice polymérique, favorisant la formation d'un réseau structuré à l'échelle nanométrique [22].

### I.2.3.5 La réticulation ionique

Constitue également une approche particulièrement pertinente pour les matrices polymériques naturelles. Elle repose sur l'interaction entre les groupements fonctionnels du polymère et des ions multivalents, permettant la formation d'un réseau tridimensionnel stable. Cette méthode, généralement réalisée en milieu aqueux et dans des conditions modérées, a été retenue dans cadre de ce travail pour la synthèse du biocomposite étudié [23].

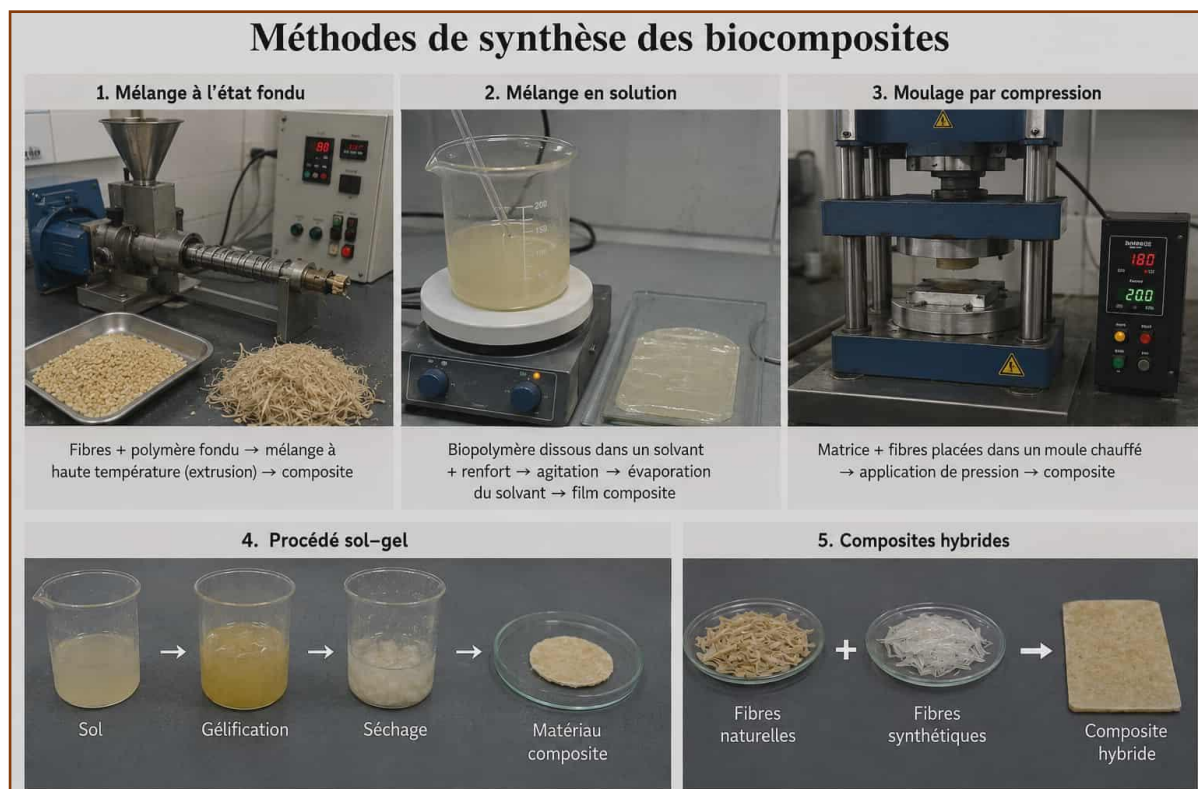


Figure I-5 : Principales méthodes de synthèse des biocomposites

### I.2.4 Application des biocomposites

Les biocomposites connaissent aujourd'hui un large éventail d'applications dans divers secteurs, en raison de leur légèreté et de leur caractère plus respectueux de l'environnement [19]. De nombreux travaux de recherche illustrent l'utilisation de ces matériaux dans des domaines variés :

#### **I.2.4.1 Matériaux d'emballage et pièces industrielles**

Un biocomposite a été élaboré à partir de polyéthylène haute densité (PEHD) et de l'amidon renforcé par des fibres de lin. Ce matériau est destiné à des applications industrielles telles que l'emballage ou la fabrication de pièces, tout en respectant les contraintes économiques et environnementales [19].

#### **I.2.4.2 Renforcement de matrice naturelle**

Les matériaux hybrides sont des matériaux constitués de deux ou plusieurs phases différentes, généralement une matrice polymérique et une charge organique ou minérale, permettant d'obtenir des propriétés améliorées par rapport aux matériaux initiaux [9]. Dans le cas des biocomposites hybrides, l'association de biopolymères tels que l'amidon ou la chitosane avec des argiles locales permet de développer des structures modifiées présentant de meilleures propriétés mécaniques, thermiques et chimiques [24]. Les interactions entre les différents constituants favorisent une amélioration de la stabilité structurale du matériau et ouvrent des perspectives intéressantes dans des domaines nécessitant des matériaux résistants et durables [15].

#### **I.2.4.3 Valorisation de fibres locales**

L'utilisation de fibres naturelles issues de la biomasse comme agents de renforcement dans les biocomposites représente une approche écologique et économique très prometteuse [25]. Parmi ces fibres, les fibres d'alfa, de lin, de jute ou de chanvre sont largement étudiées pour leurs bonnes propriétés mécaniques et leur disponibilité locale [19]. Par exemple, les biocomposites à base de polymère biosourcé PHBV renforcé par des fibres d'alfa ont montré une amélioration des propriétés physiques et mécaniques du matériau, tout en permettant la valorisation des ressources végétales locales et la réduction des impacts environnementaux [26].

#### **I.2.4.4 Valorisation de déchets agricoles**

Les déchets agricoles constituent une source importante de matières premières renouvelables pouvant être utilisées dans l'élaboration de biocomposites [26]. Des matériaux composites ont ainsi été préparés à partir de polyesters bactériens et de fibres naturelles issues d'Agave americana [25]. Cette approche permet de combiner biodégradabilité, faible coût et bonnes performances mécaniques. Elle contribue également à la valorisation des déchets agricoles et

à la réduction des problèmes environnementaux liés à leur accumulation, tout en favorisant le développement de matériaux écologiques destinés à diverses applications industrielles [27].

### **I.3 Les biopolymères**

#### **I.3.1 Définition d'un biopolymère**

Les biopolymères sont des polymères issus d'organismes vivants ou synthétisés à partir de ressources renouvelables. Selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) en France, le terme “biopolymère” désigne des polymères appartenant à la catégorie des bioproduits, le terme “bio” faisant référence à l'utilisation de ressources biologiques renouvelables plutôt qu'à des procédés biotechnologie [28]. Les bioproduits correspondent à des matériaux non alimentaires dérivés de la biomasse, tels que les plantes, les algues, les organismes marins et les déchets organiques [29].

Les biopolymères sont souvent associés à la notion de biodégradabilité [30,31].

#### **Polymères biodégradables**

Les polymères biodégradables peuvent provenir de ressources fossiles tels que le polyalcool vinylique (PVA), la polycaprolactone (PCL) ou le polybutylène (PBS), ou encore de la biomasse (les polysaccharides, les protéines, les polymères d'origine bactérienne, etc.). Ces matériaux répondent aux préoccupations environnementales actuelles et ont connu des avancées significatives ces dernières années [32].

#### **I.3.2 Classification des biopolymères**

La classification des biopolymères selon leur structure chimique permet de distinguer trois grandes familles : les polysaccharides, les protéines et les polyesters biodégradables. Cette classification facilite la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques, de leur comportement mécanique et de leurs domaines d'application, notamment dans la conception de biocomposites [33].

##### **I.3.2.1 Les polysaccharides**

Les polysaccharides sont des polymères naturels constitués d'unités monosaccharidiques reliées par des liaisons glycosidiques [34]. Ils représentent la famille la plus abondante dans la biosphère. Parmi les principaux polysaccharides figurent la cellulose, l'amidon, le chitosane ainsi que l'Alginate [35].

Ces biopolymères se caractérisent par leur hydrophilie, leur biodégradabilité et leur capacité à former des films, des hydrogels ou des matrices composites. Leur richesse en groupements fonctionnels ( $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ) favorise les modifications chimiques et les interactions avec des charges minérales ou organiques [36].

### **I.3.2.2 Les protéines**

Les protéines constituent une autre famille majeure de biopolymères. Elles sont formées par l'enchaînement d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques, donnant lieu à des structures hiérarchisées (primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire) [37]. Des exemples courants incluent la gélatine, le collagène, la caséine et les protéines végétales telles que le gluten et les protéines de soja.

Ces matériaux présentent une excellente biocompatibilité et des propriétés mécaniques modulables, favorisant leur utilisation dans les domaines biomédical, pharmaceutique et environnementale [38].

### **I.3.2.3 Les polyesters biodégradables**

Les polyesters biodégradables regroupent des polymères caractérisés par la présence de fonctions ester dans leur chaîne principale, susceptibles d'être hydrolysées en milieu biologique [39]. Un exemple représentatif est celui des Polyhydroxyalcanoates (PHA), produits par fermentation bactérienne à partir de ressources renouvelables [40].

Ces polymères possèdent des propriétés thermoplastiques comparables à certains polymères synthétiques, tout en étant biodégradables et compostables dans des conditions appropriées [41].

### **I.3.3 Sources des biopolymères**

Les biopolymères se caractérisent par leur origine biologique ou durable. Selon leur provenance, ils peuvent être classés en trois catégories principales : végétale, animale et microbienne (figure I-6). Cette classification permet une meilleure compréhension de leur structure, de leurs propriétés et de leurs domaines d'applications [33].

### **I.3.3.1 Biopolymères d'origine végétale**

Les biopolymères d'origine végétale constituent la source la plus abondante et la plus exploitée. Ils sont principalement extraits de la biomasse agricole et forestière [42].

- Cellulose (issue du bois et des fibres végétales)

- Amidon (provenant du maïs, du blé, de la pomme de terre)

- Alginate (les algues.....)

Ces polymères sont largement utilisés en raison de leur disponibilité, de leur biodégradabilité et de leur faible toxicité [34].

### **I.3.3.2 Biopolymère d'origine animale**

Certains biopolymères sont obtenus à partir de ressources animales :

- Chitosane (issu de la désacétylation de la chitine présente dans les carapaces de crustacés)

- Gélatine (dérivée du collagène)

- Protéines naturelles (caséine, kératine)

Ces matériaux sont souvent utilisés dans les domaines biomédical et environnemental en raison de leur biocompatibilité [38].

### **I.3.3.3 Biopolymère d'origine microbienne**

Les biopolymères peuvent également être synthétisés par des micro-organismes via des procédés de fermentation :

- Polyhydroxyalcanoates (PHA), produits par certaines bactéries

- Exopolysaccharides bactériens

Ces polymères présentent des propriétés mécaniques intéressantes ainsi d'une biodégradabilité contrôlée [40].

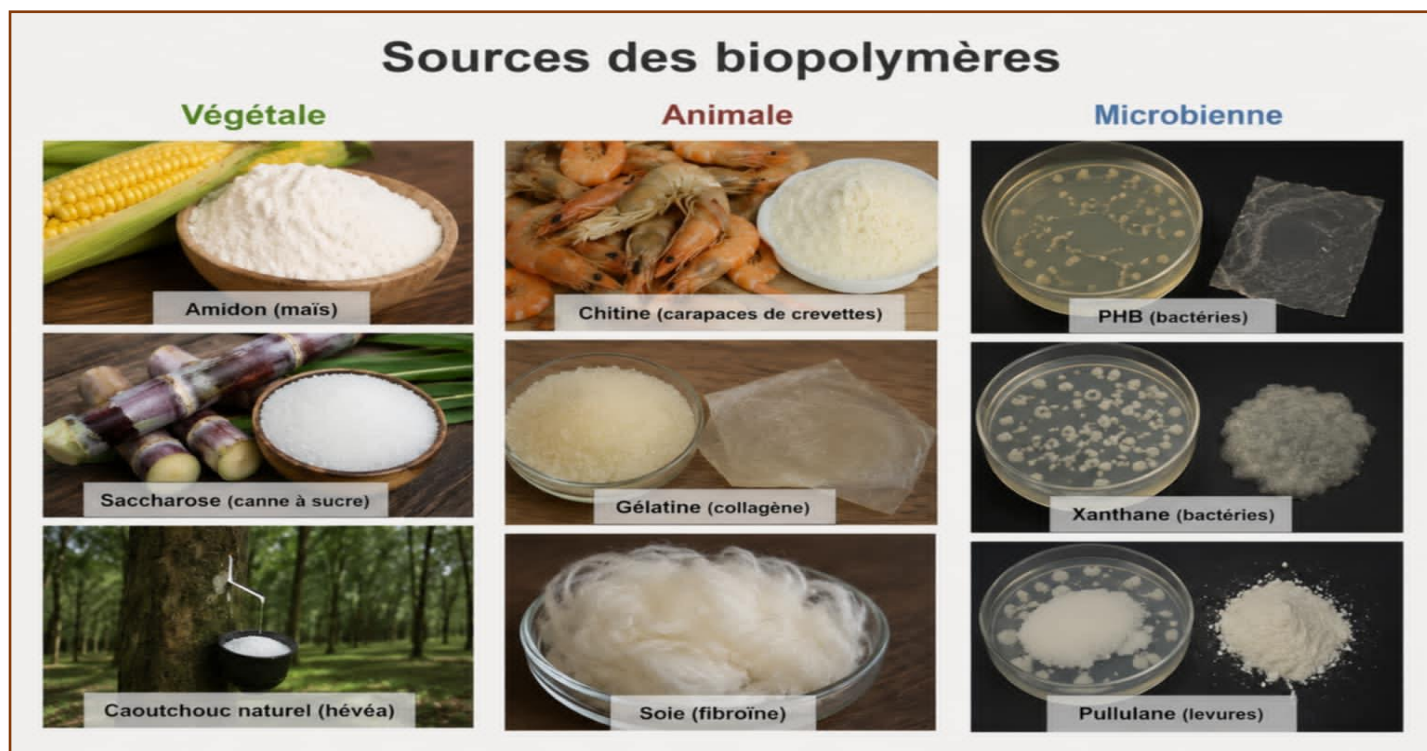


Figure I-6 : Exemples des sources des biopolymères

### I.3.4 Structure des biopolymères

La structure chimique des biopolymères joue un rôle déterminant dans leurs propriétés physicochimiques et leurs interactions avec les polluants, les principales structures sont :

#### I.3.4.1 Structure primaire

La structure primaire correspond à la séquence chimique des unités constitutives de la chaîne polymérique. Dans le cas des polysaccharides, elle est définie par l'enchaînement de monosaccharides reliés par des liaisons glycosidiques, tandis que pour les protéines elle correspond à la succession linéaire d'acides aminés liés par des liaisons peptidiques (figure I-7) :

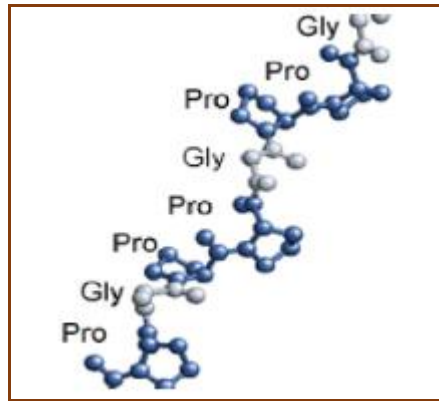


Figure I-7 : Structure primaire (assemblage des acides aminés) [35]

### I.3.4.2 Structure secondaire

La structure secondaire résulte des interactions locales au sein de la chaîne macromoléculaire, principalement assuré par des liaisons hydrogène. Dans les protéines, elle se manifeste par la formation de structures régulières telles que les hélices  $\alpha$  (figure I-8) et les feuillets  $\beta$  (figure I-9). Dans certains polysaccharides, elle peut conduire à une organisation ordonnée favorisant une cristallinité partielle [34].

Cette structuration intermédiaire contribue de manière significative à la stabilité mécanique et thermique du matériau.

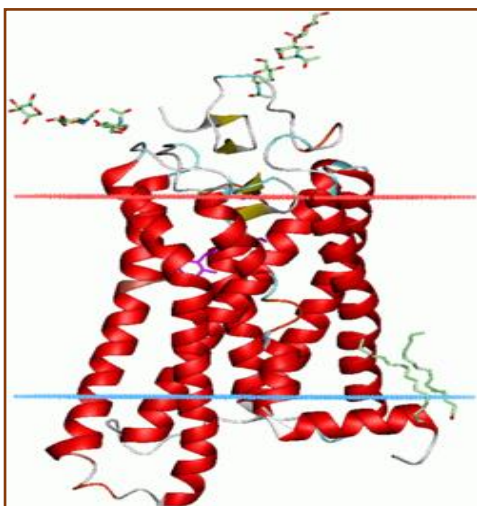


Figure I-8 : les hélices  $\alpha$



Figure I-9 : les feuillets  $\beta$

### I.3.4.3 Structure tertiaire

La structure tertiaire correspond à la conformation tridimensionnelle globale adoptée par la macromolécule (figure I-10). Elle est stabilisée par différentes interactions physico-

chimiques, notamment : les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques, les forces de Van der Waals ainsi que les ponts disulfures dans le cas des protéines.

Cette organisation tridimensionnelle confère au biopolymère ses propriétés fonctionnelles finales, notamment en termes de rigidité, de résistance mécanique et de comportement en solution [39].



*Figure I-10 : Structure tertiaire (repliement de la protéine)*

### **I.3.5 Propriétés des biopolymères**

Les biopolymères possèdent un ensemble de propriétés intrinsèques étroitement liées à leur structure chimique ainsi qu'à leur origine naturelle [35]. Ces caractéristiques conditionnent à la fois leur comportement lors des procédés de mise en œuvre et leurs performances dans diverses applications industrielles et environnementales.

#### **I.3.5.1 Propriétés physico-chimiques**

Les biopolymères se distinguent par la présence de groupements fonctionnels polaires tels que les fonctions hydroxyle ( $-OH$ ), carboxyle ( $-COOH$ ) et amine ( $-NH_2$ ), favorisant les interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène, interactions électrostatiques). Ils présentent généralement un caractère hydrophile marqué, ce qui leur confère une forte affinité pour l'eau [35].

Cette particularité se traduit par une capacité de gonflement en milieu aqueux et, dans le cas de certains polysaccharides, par une aptitude à former des gels [43].

Par ailleurs, leur structure chimique permet diverses modifications chimiques (réticulation, estérification, éthérification) offrant la possibilité d'ajuster leurs propriétés en fonction des applications visées [36].

### **I.3.5.2 Propriétés thermiques**

Sur le plan thermique, les biopolymères présentent généralement une température de dégradation relativement plus basse que celle des polymères pétrosourcés ce qui peut limiter leur transformation par des procédés thermiques conventionnels ; leur sensibilité à la chaleur constitue une contrainte importante dans leur mise en œuvre.

Toutefois leur stabilité thermique peut être améliorée par l'ajout de plastifiants ou charges minérales [31].

Par ailleurs, la présence d'une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) joue un rôle déterminant dans la rigidité et le comportement mécaniques du matériau en fonction de la température [36].

### **I.3.5.3 Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques des biopolymères dépendent fortement de leur degré de cristallinité et des interactions interchaînes [33]. A l'état sec ces matériaux présentent souvent une rigidité relativement élevée, mais peuvent être fragiles.

L'incorporation de renforts tels que des fibres naturelles ou des charges inorganiques, permet d'améliorer significativement leur résistance mécanique. En outre, leur sensibilité à l'humidité influence notablement leurs performances mécaniques, notamment la résistance à la traction et l'allongement à la rupture [42].

### **I.3.5.4 Propriétés environnementales**

Les biopolymères présentent des avantages environnementaux significatifs en raison de leur origine renouvelable (végétale, animale ou microbienne) [29]. Leur utilisation contribue à la réduction de l'empreinte carbone par rapport aux polymères synthétiques conventionnels.

De plus certains biopolymères peuvent être compostables ou biodégradables dans des conditions environnementales appropriées, ce qui les rend particulièrement attractifs dans une perspective de développement durable [30].

Dans ce contexte, le choix du biopolymère constitue une étape déterminante dans la conception de biocomposites performants. Compte tenu des propriétés précédemment décrites, l'alginate a été retenu dans le cadre de cette étude comme matrice principale pour la synthèse du biocomposite. Ce biopolymère joue un rôle essentiel en tant que support des

renforcements inorganiques, permettant l'élaboration d'un matériau fonctionnel, et respectueux de l'environnement.

#### I.4 L'alginate : matrice polymérique choisie

L'alginate est un polysaccharide naturel extrait principalement d'algues brunes (figure I-11), constitué de chaînes linéaires d'acides uroniques : acide  $\beta$ -D-mannuronique (M) et acide  $\alpha$ -L-guluronique (G) [44]. Ces unités se succèdent selon des séquences variables formant des blocs homogènes (M-M, G-G) ou hétérogènes (M-G). Grâce à la présence de groupements carboxylates le long de sa chaîne, l'alginate possède la capacité de former des gels en présence de cations divalents tels que le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), selon le modèle dit « egg-box ». Ce mécanisme de réticulation repose spécifiquement sur l'interaction des cations avec les blocs d'acide guluronique, dont la stéréochimie permet de stabiliser efficacement la structure tridimensionnelle du réseau [45].



*Figure I-11 : Les algues brunes*

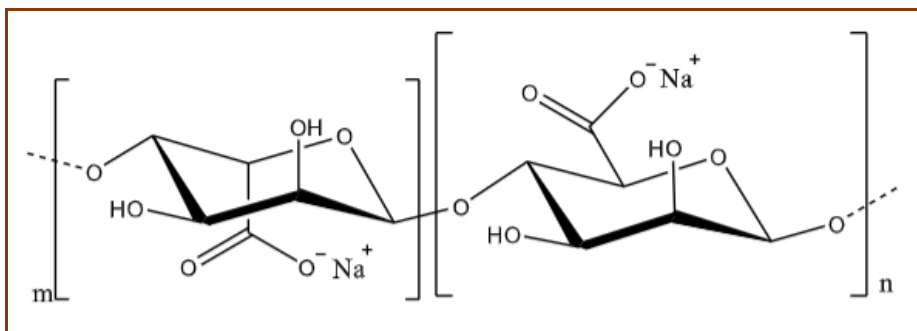


Figure I-12 : Structure chimique de l'alginate de sodium

#### I.4.1 Propriétés physico-chimiques

##### I.4.1.1 Comportement en solution

En solution aqueuse, l'alginate sodique adopte une conformation pseudo-ruban et se comporte comme un polyélectrolyte anionique fortement hydraté [46]. Sa viscosité est sensible au pH, à la force ionique et à la concentration en polymère : en dessous de pH 3.5, les groupements carboxylates se protonent et l'acide alginique précipite [40]. Tandis qu'entre pH 4 et 10 le polymère reste soluble et stable [40]. Les mesures rhéologiques oscillatoires permettent de distinguer le régime viscoélastique des solutions du comportement gel élastique [46].

##### I.4.1.2 Gélification ionotropique Modèle Egg-Box

La gélification de l'alginate par des ions divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) constitue sa propriété la plus exploitée [46]. Le mécanisme repose sur le modèle « egg-box » : les ions  $\text{Ca}^{2+}$  coordinent les groupements carboxylates des blocs GG de deux chaînes adjacentes, créant des zones de jonction physiques coopératives. La rigidité du gel (module élastique  $G'$ ) est directement proportionnelle à la teneur en blocs GG et à la concentration en ions calcium [46]. La gélification peut être réalisée par diffusion externe (ajout de  $\text{CaCl}_2$ ), par gélification interne (libération lente de  $\text{Ca}^{2+}$  depuis le glucono- $\delta$ -lactone), ou par atomisation en drageoir [47].

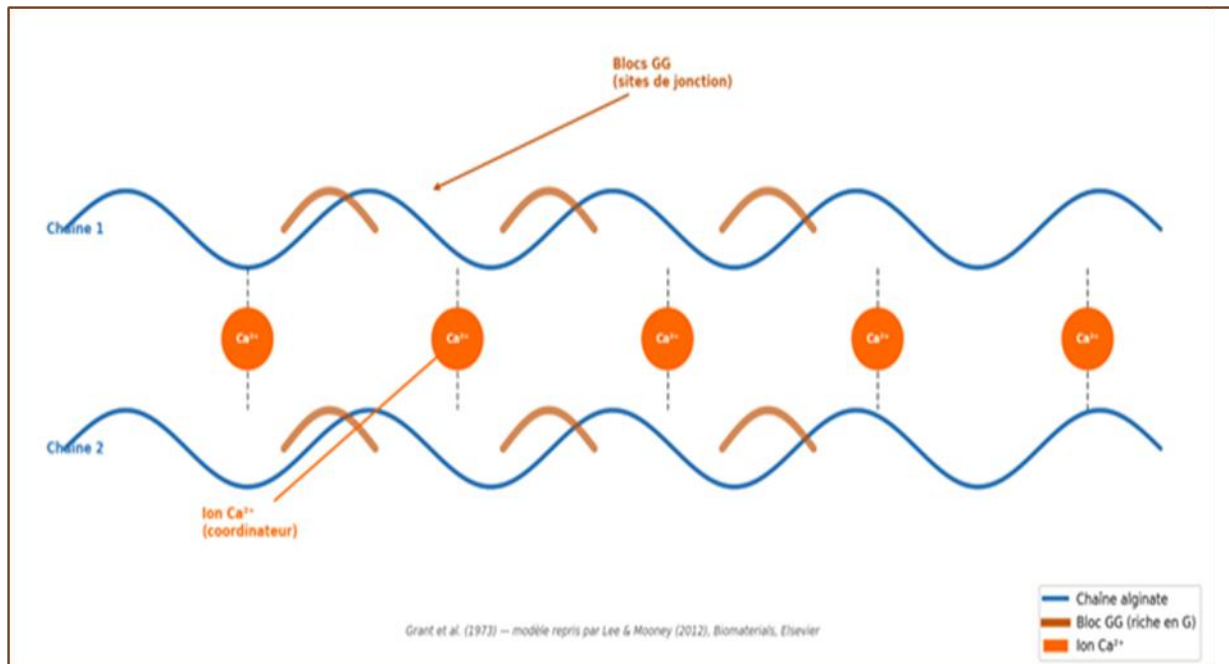


Figure I-13: Représentation schématique du modèle « Egg-Box » de gélification ionotropique. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  (orange) coordonnent les blocs GG (marron) de chaînes d'alginate adjacentes (bleu), formant des jonctions physiques stables [46, 47].

#### I.4.2 Applications de l'alginate

L'alginate est un biopolymère naturel, grâce à sa biocompatibilité, sa biodégradabilité, sa non-toxicité et sa capacité à former des gels stables est utilisé dans plusieurs applications [48], tels que :

##### I.4.2.1 L'industrie alimentaire

- Agent épaississant, stabilisant et gélifiant.
- Utilisé dans les produits laitiers, les desserts et les boissons.

##### I.4.2.2 Pharmaceutiques

- Système de libération contrôlée des médicaments.
- Encapsulation de principes actifs.

##### I.4.2.3 Environnementales

- Traitement des eaux usées.
- Adsorption des métaux lourds.
- Elimination des colorants et autres polluants.

L'association d'une matrice biopolymère telle que l'alginate avec des charges inorganiques constitue une stratégie efficace pour concevoir des matériaux composites à la fois durables, performants et respectueux de l'environnement [49]. Dans cette synthèse, la poudre de verre a été choisie comme charge inorganique principale afin de renforcer la matrice d'alginate et d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du biocomposite obtenu.

## **I.5 La poudre de verre**

### **I.5.1 Définition et origine**

La poudre de verre est un matériau inorganique amorphe obtenu par broyage de déchets ou de rebuts de verre. Elle constitue une source secondaire de matière première présentant un intérêt croissant dans les domaines de l'adsorption, du génie des matériaux et de la dépollution. Sa valorisation dans des matrices cimentaires ou géopolymères est étudiée depuis plusieurs années, notamment grâce à sa composition chimique riche en silice à l'état amorphe, ce qui lui confère un comportement pouzzolanique lorsque la granulométrie est suffisamment fine [50].

### **I.5.2 Composition chimique**

Le verre le plus répandu dans les déchets est le verre sodo-calcique (soda-lime glass). Sa composition typique est d'environ 70–75 % en poids de  $\text{SiO}_2$ , 12–16 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  et 10–15 % de  $\text{CaO}$ . Dans ce système ternaire, la silice ( $\text{SiO}_2$ ) joue le rôle de formateur de réseau, tandis que  $\text{CaO}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  sont des modificateurs de réseau dont la concentration influence fortement les propriétés du matériau. Des teneurs moindres en  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peuvent également être présentes selon l'origine du verre [51].

### **I.5.3 Structure**

Le verre possède une structure amorphe (non cristalline), ce qui le distingue fondamentalement des minéraux cristallins. L'analyse DRX confirme la nature amorphe des poudres de verre, tandis que les spectres FTIR indiquent la présence d'un réseau silicaté avec des modifications dans la connectivité des liaisons. Son traitement par  $\text{NaOH}$  ou  $\text{EDTA}$  pour en modifier les propriétés de surface. [52]

### **I.5.4 Classification et type de verre**

#### **I.5.4.1 Le verre sodo-calcique (silico-sodo-calcique)**

Le verre sodo-calcique est le type de verre le plus courant et le moins cher. Il contient environ 70 % de silice, ainsi que de la soude, de la chaux et de petites quantités d'autres composés. La

soude abaisse la température à laquelle la silice fond, tandis que la chaux stabilise la silice. Environ 90 % du verre fabriqué est de type sodo-calcique. Il est chimiquement stable, peu coûteux et très maniable car il peut être ramolli plusieurs fois au cours de la fabrication d'un produit. [53]

Dans la vie quotidienne, le verre sodo-calcique se retrouve sous la forme de bouteilles, de pots du domaine alimentaire, de verres à boire et de verre plat. Ces objets possèdent une surface lisse, exempte de pores. Contrairement au verre borosilicaté, il est plus sensible aux variations de température et ne se prête pas à un usage impliquant des changements brusques de température [53].

#### **I.5.4.2 Le verre borosilicaté**

Le verre borosilicaté est couramment utilisé pour des applications en chimie et en ingénierie. Le plus connu est le Pyrex (1915) qui possède une bonne résistance aux chocs thermiques. On en fait des ustensiles de laboratoire et de cuisine, ainsi que des fibres de verre et du matériel de stockage de déchets radioactifs. Sa résistance aux chocs thermiques est supérieure à celle du verre sodo-calcique [54].

Avec environ 80 % de silice et 13 % d'oxyde de bore, il bénéficie d'un faible coefficient de dilatation thermique, ce qui lui permet de supporter des fluctuations soudaines de température sans se casser.

Le verre borosilicaté à coefficient de dilatation 3.3 présente une haute résistance à l'eau, aux acides, aux solutions salines, aux halogènes et aux solvants organiques. Seuls l'acide fluorhydrique, l'acide phosphorique concentré chaud et les solutions fortement alcalines le corrodent significativement [54].

#### **I.5.4.3 Le verre au plomb (cristal)**

Le verre au plomb a une composition typique : silice (62 %), oxyde de plomb (21 %), potasse (7 %). On l'appelle cristal si la teneur en oxyde de plomb est supérieure à 24 %. Il sert en gobeletterie et en verrerie d'art, pour les téléviseurs et en électronique. Le cristal est limpide, très sonore et très résistant à la dévitrification. En élevant la teneur en plomb à 60 %, on obtient un verre dense utilisé pour la protection contre les rayons X [55].

Le point de fusion du verre au plomb se situe généralement entre 600 °C et 700 °C. La présence d'oxyde de plomb abaisse considérablement le point de fusion, permettant au verre d'être fondu et façonné à des températures plus basses que les autres types [55].

#### **I.5.4.4 Le verre aluminosilicate**

Les principaux composants de ce verre sont la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), auxquels peuvent être ajoutés d'autres oxydes comme l'oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ou des oxydes alcalins ( $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Le verre aluminosilicate est utilisé dans des applications avancées telles que l'aérospatiale et l'électronique en raison de sa grande durabilité et de sa résistance thermique. Son point de fusion varie de 1 600 °C à 1 800 °C. L'oxyde d'aluminium augmente la température de fusion mais améliore les propriétés mécaniques et thermiques du verre [56].

#### **I.5.4.5 Le verre de silice et de quartz fondu**

Le verre de silice est un verre de haute pureté (99.9999 %) fabriqué selon des procédés synthétiques. On l'utilise pour la fabrication de tubes de lampes à halogène, d'éléments d'optique et de miroirs de télescope. Il possède des niveaux de transmission élevés jusqu'à une longueur d'onde d'environ 190 nm, ce qui le rend adapté aux stérilisations par UV. Le verre de quartz est plus économique mais assure une moins bonne transmission dans le spectre UV [57].

#### **I.5.4.6 Les vitrocéramiques**

Les vitrocéramiques sont des dérivés du verre dont la fabrication est basée sur le principe de dévitrification. Elles sont notamment utilisées en verrerie culinaire résistante au feu, comme les plaques de cuisson [58].

### **I.5.5 Propriétés physico-chimiques du verre**

#### **I.5.5.1 Structure et état amorphe**

Le verre possède une structure sans ordre à longue portée, proche de celle d'un liquide figé. En diffraction des rayons X (DRX), les verres produisent un halo de diffusion diffus, contrairement aux cristaux qui donnent des pics étroits et intenses [59].

La composition du verre détermine ses propriétés tant lors de son élaboration et de sa mise en forme (viscosité, coefficient de dilatation, température de transition vitreuse  $T_g$ ) que dans ses conditions d'utilisation (indice de réfraction, transparence, couleur, durabilité chimique, résistivité électrique). Ces propriétés sont étroitement liées à sa structure [60].

### **I.5.5.2 Propriétés mécaniques**

La densité du verre sodo-calcique est de  $2.5 \text{ g/cm}^3$ , soit une masse de  $2.5 \text{ kg}$  par  $\text{m}^2$  et par  $\text{mm}$  d'épaisseur pour les vitrages plans. La résistance du verre à la compression est très élevée :

$1\,000 \text{ MPa}$ . Pour briser un cube de verre de  $1 \text{ cm}$  de côté, la charge nécessaire est de l'ordre de  $10 \text{ tonnes}$  [61].

Contrairement aux métaux, le verre n'a pas de plage plastique. Il est élastique jusqu'à sa limite de rupture, et la rupture est soudaine, sans signe préalable visible. La résistance à la compression du verre dépasse de loin celle des autres matériaux de construction [61].

Le verre possède des qualités thermo-mécaniques remarquables et sa mise en forme est aisée. Sa dureté appréciable autorise un excellent état de surface et de poli. Seuls les matériaux de très grande dureté peuvent en rayer la surface.

### **I.5.5.3 Propriétés thermiques**

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est la température à laquelle se produit le passage d'un état de liquide surfondu à un état solide vitreux. Lors de cette transition, la viscosité se situe entre  $10^{12}$  et  $10^{14} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Les méthodes les plus courantes pour la déterminer sont l'analyse thermique différentielle (ATD) et la dilatométrie [62].

À température ambiante, le verre est considéré comme un solide avec une viscosité très élevée d'environ  $10^{19} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , mais ne présente aucune plasticité macroscopique et est donc considéré comme un matériau fragile : la rupture survient brutalement sous l'effet d'une contrainte croissante [62].

### **I.5.5.4 Propriétés chimiques et durabilité**

La réactivité de la surface du verre augmente avec la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$ , ce qui est attribué à l'élévation de la concentration en ions  $\text{Na}^+$  et en espèces sous-coordinées à la surface du verre.

La surface du verre est affectée lorsqu'elle est exposée pendant une longue période aux alcalis et aux gaz ammoniacaux en milieu humide, en conjonction avec des températures élevées [63]. Le tableau I-4 résume les principaux type de verre.

Tableau I-4 : Tableau comparatif des principaux types de verre

| Propriété                    | Sodo_ calcique         | Borosilicaté                  | Au plomb                    | Alumiosilicate                 |
|------------------------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> (%)         | 71-75                  | ≈80                           | ≈62                         | variables                      |
| Additif principal            | Na <sub>2</sub> O, CaO | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | PbO                         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Densité(g.cm <sup>-3</sup> ) | ≈2.5                   | ≈2.2                          | ≈3.0-5.9                    | ≈2.5-2.8                       |
| Tg(C°)                       | ≈530                   | ≈525                          | ≈400-450                    | ≈600-700                       |
| Résistance thermique         | faible                 | élevée                        | faible                      | très élevée                    |
| Résistance chimique          | Moyenne                | très élevée                   | bonne                       | très élevée                    |
| Application                  | Bouteilles,<br>Vitres  | Laboratoire,<br>Pyrex         | Cristallerie,<br>blindage X | Aérospatiale,<br>smartphones   |

Les travaux rapportés dans la littérature montrent que l'association de l'alginate avec des matériaux vitreux ou minéraux permet d'améliorer les propriétés mécaniques, structurales et fonctionnelles des composites obtenus. Toutefois, peu d'études se sont intéressées à l'utilisation de la poudre de verre recyclée comme charge inorganique dans des biocomposites destinés au traitement des eaux contaminées par les métaux lourds. C'est dans ce contexte que s'inscrit la présente étude, qui vise à évaluer les performances d'un biocomposite alginate/poudre de verre pour l'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup>. Le tableau I-5 présente des exemples d'applications des composites à base d'alginate et de verre.

Tableau I-5 : Quelques études portant sur les composites à base d'alginate et de verre

| Matériau élaboré                                                       | Principaux résultats                                                                                                | Référence |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Composite alginate/verre bioactif nanoparticulaire                     | L'incorporation du verre bioactif a amélioré les propriétés biologiques et la stabilité du composite.               | [64]      |
| Composite alginate/verre bioactif ICIE16M                              | L'ajout du verre a augmenté la résistance mécanique des structures poreuses par rapport à l'alginate seul.          | [65]      |
| Bio-encre composite alginate-méthylcellulose/verre bioactif mésoporeux | Le verre bioactif a amélioré les propriétés fonctionnelles et la bioactive du matériau composite.                   | [66]      |
| Composite à base d'alginate utilisé comme adsorbant                    | Les composites à base d'alginate ont montré une bonne efficacité d'adsorption du cuivre.                            | [67]      |
| Composite alginate /verre bioactif contenant Sr/Mg                     | L'association alginate-verre a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et le potentiel régénératif du matériau | [68]      |

### I.6 Adsorption des ions métalliques et choix du cuivre

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux contaminées en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son efficacité élevée et de son faible coût. Cette technique repose sur la fixation des espèces dissoutes à la surface d'un matériau adsorbant grâce à différentes interactions physicochimiques. Parmi les nombreux polluants métalliques, le cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) est fréquemment rencontré dans les effluents industriels provenant des secteurs de l'électroplacage, de l'exploitation minière, de la métallurgie, de la fabrication des batteries et des pesticides [69]. Bien que le cuivre soit un oligoélément essentiel à faible concentration, son accumulation excessive dans l'environnement et les organismes vivants peut entraîner des

effets toxiques importants, notamment des atteintes hépatiques, rénales et neurologiques. En raison de sa toxicité potentielle, de sa présence fréquente dans les eaux usées industrielles et des réglementations environnementales strictes concernant son rejet, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont souvent choisis comme polluant modèle dans l'études d'adsorption visant à évaluer les performances de nouveaux matériaux adsorbants [70].

**Références bibliographiques**

- [1] Chawla, K. K. (2012). *Composite materials: Science and engineering* (3rd ed.). Springer.
- [2] Berthelot, J. M. (2012). *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. Lavoisier.
- [3] Mallick, P. K. (2021). *Fiber-reinforced composites: Materials, manufacturing, and design* (4th ed.). CRC Press.
- [4] Barbero, E. J. (2018). *Introduction to composite materials design* (3rd ed.). CRC Press.
- [5] Campbell, F. C. (2010). *Structural composite materials*. ASM International.
- [6] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials science and engineering: An introduction* (10th ed.). Wiley.
- [7] Soutis, C. (2005). Fibre reinforced composites in aircraft construction. *Progress in Aerospace Sciences*, 41(2), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2005.02.004>
- [8] Oliveux, G., Dandy, L. O., & Leeke, G. A. (2015). Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and applications. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 1(2), 61–100. <https://doi.org/10.1179/2055035515Y.0000000005>
- [9] Pickering, S. J. (2006). Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37((8), 1206–1215. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.030>
- [10] Koronis, G., Silva, A., & Fontul, M. (2013). Green composites: A review of automotive applications and market potential. *Composites Part B: Engineering*, 53, 257–269. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.04.045>
- [11] Teng, J. G., Zhang, J. W., & Smith, S. T. (2002). *FRP strengthened RC structures*. Wiley.
- [12] Mouritz, A. P. (2012). *Introduction to aerospace materials*. Woodhead Publishing.
- [13] Crini, G., & Lichtfouse, E. (Eds.). (2018). *Green adsorbents for pollutant removal: Fundamentals and chitinological applications*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2>.

- [14] Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2021). Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. CRC Press.
- [15] Pickering, K. L., Efendy, M. G. A., & Le, T. M. (2016). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 98–112.
- [16] Fiore, V., Di Bella, G., & Valenza, A. (2015). Glass-bamboo/epoxy hybrid composites for marine applications. *Materials & Design*, 80, 298–308. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.038>
- [17] Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P. J., Kamal, M. R., & Heuzey, M. C. (2019). Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 307–360. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002>
- [18] Drzal, L. T. (2005). Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. CRC press.
- [19] Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1552–1596. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>
- [20] European Bioplastics. (2022). Bioplastics market data 2022. European Bioplastics Association.
- [21] Moad, G. (2017). Processing of biocomposites by melt blending and extrusion. In M. Jawaid, M. Thariq, & N. Saba (Eds.), *Mechanical and physical testing of biocomposites* (pp. 211–231). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100841-6.00011-6>
- [22] Rhim, J. W., Park, H. M., & Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1629–1652. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008>
- [23] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press.
- [24] Jawaid, M., & Abdul Khalil, H. P. S. (2011). Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites : A review. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>

- [25] Nanda, S., & Berruti, F. (2021). Agricultural waste as feedstock for sustainable biocomposites. *Journal of Cleaner Production*, 308, Article 127318. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127318>
- [26] Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883–2892. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>
- [27] ADEME. (2021). Les bioplastiques et biopolymères. ADEME.
- [28] Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K. H., Hess, M., Hodge, P., Kubisa, P., Rinaudo, M., & Schué, F. (2012). Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*, 84(2), 377–410. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-12-04>
- [29] Emadian, S. M., Onay, T. T., & Demirel, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management*, 59, 526–536. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>.
- [30] Chabert, B. (2016). Biomatériaux polymères. Dunod.
- [31] Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E. (2013). *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine* (3rd ed.). Elsevier.
- [32] Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
- [33] Berg, J. M., Tymoczko, J. L., Gatto, G. J., & Stryer, L. (2019). *Biochemistry* (9th ed.). W.H. Freeman.
- [34] El Achaby, M., Qaiss, A., & Bouhfid, R. (2013). Agave fibre reinforced biocomposites: Processing, mechanical and thermal properties. *Journal of Composite Materials*, 47(15), 1887–1898. <https://doi.org/10.1177/0021998312453163>
- [35] Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2021). *Lehninger principles of biochemistry* (8th ed.). W.H. Freeman.

- [36] Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., & Chiellini, E. (2011). Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 36((8), 981–1014. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.001>
- [37] Chen, G. Q., & Patel, M. K. (2012). Plastics derived from biological sources : Present and future. *Chemical Reviews*, 112(4), 2082–2099. <https://doi.org/10.1021/cr200162d>
- [38] Neves, M. I., Moroni, L., & Barrias, C. C. (2020). Modulating alginate hydrogels for next-generation tissue engineering applications. *Materials*, 13(3), Article 629. <https://doi.org/10.3390/ma13030629>
- [39] Lee, K. Y., & Mooney, D. J. (2012). Alginate : Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37(1), 106–126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>
- [40] Draget, K. I., Skjåk-Bræk, G., & Smidsrød, O. (1997). Alginate based new materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21(1-2), 47–55. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(97\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(97)00040-8)
- [41] Pereira, L. (2018). Seaweeds as source of bioactive substances and biomaterials. CRC Press.
- [42] Hay, I. D., Rehman, Z. U., Moradali, M. F., Wang, Y., & Rehm, B. H. A. (2013). Microbial alginate production, modification and its applications. *Microbial Biotechnology*, 6(6), 637–650. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12076>
- [43] Haddar, M., Kaddami, H., & Raihane, M. (2021). PHBV reinforced with alfa fibres : Effect of chemical treatments on interfacial adhesion and mechanical properties. *Polymer Composites*, 42(9), 4521–4534. <https://doi.org/10.1002/pc.26167>
- [44] Ali, A., Khan, A., & Ahmad, S. (2022). Valorization of agro-waste into biodegradable composites for sustainable packaging applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(14), 20412–20428. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17215-w>
- [45] Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539–1641. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2003.08.002>

- [46] Gheorghita, D., Radu, I. C., Hubca, G., & Vasilescu, M. (2021). Polyelectrolyte behavior and oscillatory rheological properties of sodium alginate aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 254, Article 117342. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117342>
- [47] Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J. C., & Thom, D. (1973). Biological interactions between polysaccharides and divalent cations : The egg-box model. *FEBS Letters*, 32(1), 195–198. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(73\)80770-7](https://doi.org/10.1016/0014-5793(73)80770-7)
- [48] Puscaselu, R., Lobiuc, A., Dimian, M., & Covasa, M. (2020). Alginate: From source to useful applications. *Polymers*, 12(8), Article 1817. <https://doi.org/10.3390/polym12081817>
- [49] Abdelwahab, N. A., Garas, M. I., & Hassan, A. A. (2023). Alginate-based hybrid biocomposites reinforced with inorganic fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(12), Article e53621. <https://doi.org/10.1002/app.53621>
- [50] Geminez-carbo, E., Soriano, L., Roig-Flores, M., Serna, P. (2021) Characterization of Glass Powder from Glass Recycling Process Waste and Preliminary Testing
- [51] Serva, A., Guerault, A., Yoshiki, I., Gouillart, E., Burov, E., Salanne, M. (2020). Structural and dynamic properties of soda-lime-silica in the liquid phase.
- [52] Oliviera Lima, A., Graça, P., Hammami, I., Macêdo, A. (2026). Waste-Glass-Derived Porous Silica: Synthesis and Structural Characterization.
- [53] Wypych, G. (2022). *Databook of Impact Modifiers*.
- [54] Shelby, J. E. (2020). *Introduction to glass science and technology* (3rd ed.). Royal Society of Chemistry.
- [55] Abouhaswa, A. S., & Rammah, Y. S. (2021). Structural, optical properties and radiation shielding expertise of lead borate glasses modified by copper oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 551, Article 120417. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120417>
- [56] Varshneya, A. K., & Mauro, J. C. (2019). *Fundamentals of inorganic glasses* (3rd ed.). Elsevier.
- [57] Zheng, Y., Wang, Z., & Taylor, R. (2020). High-purity synthetic silica glass for advanced ultraviolet optics: A review of manufacturing and properties. *Optical Materials*, 108, Article 110190. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110190>

- [58] Dittmer, M., & Rüssel, C. (2021). Crystallization kinetics and mechanical properties of high-strength glass-ceramics. *Ceramics International*, 47(6), 8122–8130. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.165>
- [59] Mauro, J. C. (2021). *Materials kinetics: Transport and rate phenomena*. Elsevier.
- [60] Harrison, R. J. (2022). Structural mechanics and property tuning of silicate glasses. *Acta Materialia*, 224, Article 117502. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117502>
- [61] Wondraczek, L. (2021). Mechanical properties of oxide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 104(9), 4295–4315. <https://doi.org/10.1111/jace.17882>
- [62] Zanutto, E. D., & Cassar, D. R. (2023). The glass transition temperature conundrum: Definitive methods and critical reviews. *Progress in Materials Science*, 132, Article 101031. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101031>
- [63] Gin, S., Wang, M., & Ryan, J. V. (2021). Chemical durability of oxide glasses: An international perspective on mechanisms and modeling. *npj Materials Degradation*, 5(1), 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00185-3>
- [64] Zheng, K., Sui, B., Illi, J. A., Boccaccini, A. R., & Mo, X. (2021). Incorporation of bioactive glass nanoparticles into alginate hydrogels improves biological stability and cell response. *Materials Science and Engineering: C*, 119, Article 111580. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111580>
- [65] Distler, T., Fournier, N., Grünewald, A., Polak, C., & Boccaccini, A. R. (2020). Polymer-bioactive glass composites for bone tissue engineering: Influence of ICIE16M bioactive glass on physical and mechanical properties of alginate hydrogels. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 104, Article 103632. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103632>
- [66] Schuhladen, K., Mukundan, S., Liverani, L., Spaeth, C., & Boccaccini, A. R. (2019). Formulation and characterization of alginate-methylcellulose bioinks loaded with mesoporous bioactive glass nanoparticles. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7, Article 321. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00321>
- [67] Sari-Erkan, S., Arslan-Alaton, I., & Olmez-Hanci, T. (2024). Alginate-based composite adsorbents for the efficient removal of copper ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ) from industrial effluents:

Kinetics, isotherms, and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(12), 17845–17860. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32145-w>

[68] Gomez-Cerezo, N., Casarrubios, L., Saiz-Pardo, M., & Vallet-Regi, M. (2021). Effects of Sr and Mg co-doped bioactive glass/alginate composites on mechanical enhancement and bone regenerative potential. *Acta Biomaterialia*, 125, 312–325. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.02.033>

[69] Qasem, N. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater by adsorption on bio-adsorbents: A review of recent advances. *Journal of Water Process Engineering*, 40, Article 101942. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101942>

[70] Joseph, L., Jun, B. M., & Park, C. M. (2023). Removal of copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) from aqueous solutions using sustainable biopolymer-based composites: Mechanisms, kinetics, and thermodynamics. *Chemosphere*, 315, Article 137741. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137741>

## Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les matériaux utilisés ainsi que la méthodologie expérimentale adoptée pour l'élaboration et la caractérisation du biocomposite à base d'alginate renforcé par la poudre de verre. Il décrit les différentes étapes de préparation des échantillons, depuis le traitement des matières premières jusqu'à la synthèse du composite, ainsi que les techniques d'analyse employées pour évaluer ses propriétés.

## II.1 Méthodes

Dans le cadre de cette étude, différentes techniques ont été utilisées afin d'évaluer les performances du biocomposite élaboré et d'étudier sa capacité d'adsorption des ions métalliques. Ces techniques sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-Visible.

### II.1.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique dans le domaine ultraviolet et visible (200–800 nm). Elle permet de déterminer la concentration des espèces en solution selon la loi de Beer-Lambert [1].

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \dots\dots\dots \text{Équation II-1}[1]$$

Où :

A=absorbance (sans unité)

$\epsilon$ =coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

C=concentration molaire ( $mol \cdot L^{-1}$ )

l= longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux

Dans cette étude, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type jenway 6800UV/VIS afin de suivre l'évolution de la concentration des ions cuivre ( $Cu^{2+}$ ) avant et après adsorption, permettant ainsi d'évaluer les performances du biocomposite élaboré.

### II.1.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique analytique permettant d'identifier les groupements fonctionnels présents dans un matériau, en analysant les vibrations des liaisons chimiques sous l'effet d'un rayonnement infrarouge [2].

La caractérisation par spectroscopie IRTF a été réalisée par un appareil de type BRUKER dans l'intervalle de longueur d'onde  $500-4000\text{ cm}^{-1}$ .

## II.2 Matériaux initiaux

### II.2.1 Alginate de sodium

L'alginate de sodium est un polysaccharide naturel extrait d'algues brunes, il est utilisé dans cette étude comme matrice polymérique principale pour l'élaboration du biocomposite. Il se présente sous forme de poudre (figure II-1) soluble dans l'eau, permettant l'obtention de solutions homogènes après agitation.



*Figure II-1 : Poudre d'alginate de sodium*

### II.2.2 Poudre de verre

Dans le cadre de cette étude, la poudre de verre utilisée a été obtenue à partir de déchets de verre provenant de matériel de laboratoire utilisé.

Ces débris ont été soigneusement collectés, puis broyés au niveau du laboratoire de génie civil afin d'obtenir une poudre fine (figure II-2) adaptée à son incorporation dans la matrice polymérique [3,4].

Elle est largement utilisée comme charge inorganique dans les composites en raison de ses propriétés [5] :

- ✓ Inertie chimique : résiste aux réactions chimiques avec la matrice.
- ✓ Stabilité thermique : améliore la résistance à la chaleur du composite.
- ✓ Renforcement mécanique : augmente la rigidité et la résistance à la traction de la matrice polymérique.
- ✓ Disponibilité et faible coût, notamment lorsqu'elle est issue du recyclage du verre.



*Figure II-2 : La poudre de verre*

La poudre de verre a été préparée par les étapes suivantes :

- Collecte du verre : Récupération de déchets de verre provenant de matériel de laboratoire usagé.
- Nettoyage : Lavage pour éliminer les impuretés, étiquettes et contaminants.
- Séchage : Séchage du verre pour éliminer l'humidité.
- Broyage grossier : Le verre est broyé en morceaux plus petits à l'aide d'un concasseur ou broyeur (figureII-3).
- Broyage fin : Les morceaux sont ensuite réduits en poudre fine à l'aide d'un moulin (type broyeur à billes ou broyeur à marteaux).
- Tamisage : La poudre est tamisée pour obtenir une granulométrie uniforme selon les besoins ( $< 100 \mu\text{m}$ ).
- Stockage : La poudre de verre est conservée dans des conteneurs secs et hermétiques pour éviter l'humidité.



*Figure II-3 : Concasseur à mâchoires*

### II.3 Produits et matériels utilisés

#### II.3.1 Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés dans ce travail sont cités dans le tableau II-1.

*Tableau II-1 : Réactifs utilisés*

| Réactifs                     | Puretés |
|------------------------------|---------|
| Chlorure de calcium          | 99%     |
| Hydroxyde de sodium          | 98%     |
| Ethylènediaminetétraacétique | 99%     |
| Sulfate de cuivre            | 98%     |

#### II.3.2 Matériels utilisés

Dans le cadre de ce travail expérimental, un ensemble de matériels courants de laboratoire a été mobilisé afin d'assurer la préparation des échantillons, tels que : l'agitateur magnétique, la balance, l'étuve, le pH-mètre, le compte-gouttes, la plaque chauffante, les boîtes à pétri, et la verrerie courante de laboratoire.

### II.4 Méthode de synthèse du biocomposite

La synthèse du biocomposite à base d'alginate et de poudre de verre a été réalisée selon une méthode de réticulation ionique, permettant la formation d'un réseau tridimensionnel stable. Cette méthode comprend plusieurs étapes, allant de la préparation des matières premières jusqu'à l'obtention du matériau final.

#### II.4.1 Traitement de la poudre de verre

La poudre de verre a été soumise à un traitement chimique en deux étapes afin d'améliorer ses propriétés de surface et sa réactivité vis-à-vis de la matrice polymérique.

##### II.4.1.1 Traitement par l'hydroxyde de sodium

La poudre a été traitée par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH), permettant une activation de la surface par rupture partielle des liaisons siloxane (Si–O–Si) et formation de groupements silanol (–Si–OH). Cette étape favorise l'augmentation de la surface spécifique et améliore l'adhésion avec l'alginate [6].

### II.4.1.2 Traitement par l'EDTA

Un traitement par l'EDTA a été réalisé. En tant qu'agent chélatant, l'EDTA permet de complexer les ions métalliques présents à la surface du verre, contribuant ainsi à purifier la surface et à modifier ses propriétés chimiques [7].

Après chaque traitement, la poudre a été soigneusement rincée à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre ( $\text{pH} \approx 8$ ), afin d'éliminer les résidus de réactifs présents. Enfin, le produit obtenu a été séché avant son utilisation dans la synthèse du biocomposite.

### II.4.1.3 Optimisation de la composition de la charge inorganique

Afin de déterminer les conditions optimales de traitement de la poudre de verre, un plan d'expériences basé sur le modèle plan composite centré (CCD, Central Composite Design) a été utilisé. C'est une méthode statistique largement utilisée dans la méthodologie des surfaces de réponse (RSM). Elle permet d'étudier simultanément l'effet de plusieurs variables expérimentales ainsi que leurs interactions, tout en réduisant le nombre d'expériences nécessaires. Cette approche facilite la modélisation et l'optimisation des procédés en identifiant les conditions opératoires les plus favorables pour obtenir les performances recherchées.

Dans cette étude, le modèle CCD a été adopté afin d'optimiser les paramètres de traitement de la poudre de verre et d'améliorer les propriétés du biocomposite élaboré.

Dans cette étude, quatre facteurs principaux (tableau II-2) ont été considérés (Input) :

- La concentration en NaOH (mol/L)
- Le temps de traitement (h)
- La température ( $^{\circ}\text{C}$ )
- Le ratio EDTA/charge inorganique (% m/m)

*Tableau II-2 : Paramètres de traitement de la poudre de verre (Input)*

| / | Paramètres               | Unités             | Minimum | Maximum |
|---|--------------------------|--------------------|---------|---------|
| A | C(NaOH)                  | mol/L              | 2       | 5       |
| B | Temps t                  | h                  | 2       | 4       |
| C | Température T            | $^{\circ}\text{C}$ | 80      | 120     |
| D | Rapport EDTA/inorganique | % (w/w)            | 2       | 3.5     |

Chaque expérience a été réalisée en utilisant une masse de poudre de verre de 4 g. Après traitement, les échantillons ont été lavés jusqu'à atteindre un pH compris entre 8 et 9, puis séchés à 140 °C après filtration (figure II-4).

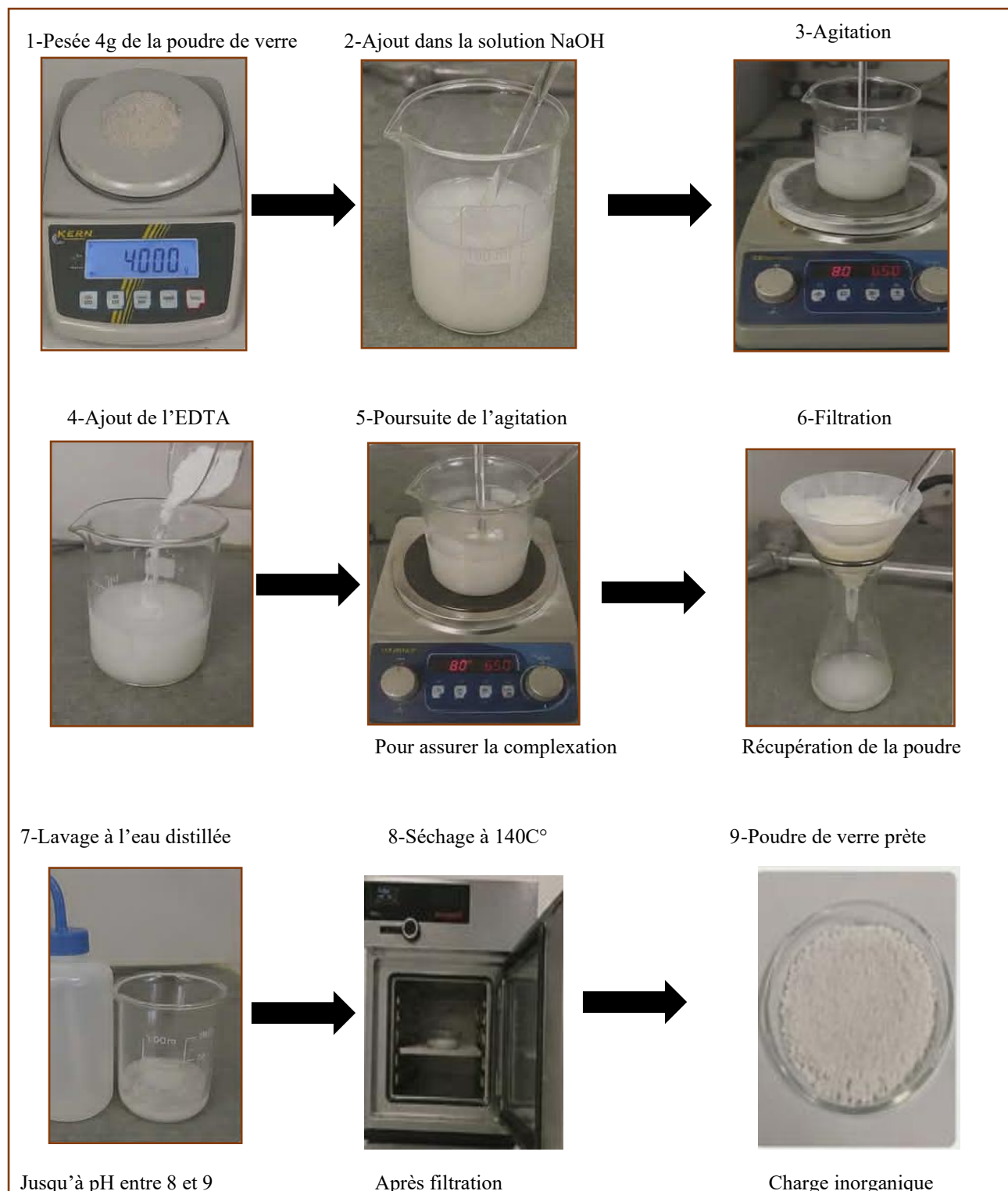


Figure II-4 : Protocole expérimental de préparation de la poudre de verre modifiée par EDTA et NaOH

Pour la suite de l'étude statique, les paramètres de sortie (Output) du modèle CCD tels que la perte de masse, la capacité de complexation et le volume de sédimentation, permettent d'apprécier respectivement l'effet du traitement chimique sur la structure du matériau, son aptitude à interagir avec les ions métalliques, ainsi que son comportement en milieu dispersé. Les modes opératoires correspondants à chaque paramètre sont décrits ci-après :

➤ **Perte de masse (%) (figure II-5)**

1-Peser une masse initiale de poudre de verre avant traitement ( $m_0$ ).

2-Effectuer le traitement (NaOH + EDTA).

3-laver puis sécher l'échantillon à 140 °C jusqu'à masse constante.

4-Peser la masse finale obtenue ( $m_1$ ).

5-Calculer la perte de masse à l'aide de la relation suivante :

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \dots\dots \text{Équation II-2}$$

Où :

$m_0$  : Masse initiale (mg) ;  $m_1$  : Masse finale (mg)



Figure II-5 : Mode opératoire de détermination de la perte de masse

➤ **Capacité de complexation (mg/g)**

1-Préparer une solution de  $\text{CuSO}_4$  de concentration de  $C=5 \text{ mol.L}^{-1}$

2-Ajouter une masse de poudre de verre traitée  $m=0.25\text{g}$

3-Maintenir le mélange sous agitation pendant 1h

4-Filtrer afin de séparer la phase solide.

5-Mesurer la concentration finale en ions métalliques à l'aide de spectroscopie UV-visible. Étant donné que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  présentent une faible absorbance dans le domaine UV-Visible, rendant leur détection directe peu précise avec le spectrophotomètre Jenway 6800 UV/Vis, il est nécessaire de former un complexe coloré avant l'analyse. Dans cette étude, le complexe  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA a été utilisé, car il présente une bande d'absorption bien définie autour de 745 nm, permettant une détermination fiable de la concentration en ions cuivre.

6-Calculer la capacité de complexation selon la relation :

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m} \dots\dots\dots \text{Équation II-3 [4]}$$

Où :

$C_0$  : Concentration initiale( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;  $C_f$  : Concentration finale( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;  $V$  : Volume de la solution (L) ;  $m$  : Masse de l'adsorbant (g)

➤ **Volume de sédimentation ( $\text{ml.g}^{-1}$ )**

1-Peser une masse connue de matériau sec ( $m=1 \text{ g}$ ).

2-Introduire dans une éprouvette graduée (100 mL).

3-Ajouter un volume défini d'eau distillée (50 mL).

4-Agiter pour disperser (agitateur ou vortex).

5-Laisser reposer pendant un temps standardisé (24 h).

6-Lire le volume final occupé par le solide sédimenté  $V_s$ .

7-Calculer le volume de sédimentation selon :

$$V_{sed} = \frac{V_s}{m} \dots\dots\dots \text{Équation II-4 [4]}$$

Où :

$V_{sed}$  : Volume de sédimentation ( $\text{mL.g}^{-1}$ ) ;  $V_s$  : Volume sédimenté (mL) ;  $m$  : Masse de matériau (g)

#### II.4.2 Préparation du biocomposite

La préparation du biocomposite à base d'alginate et de poudre de verre a été réalisée par une méthode de réticulation ionique, permettant la formation d'un réseau tridimensionnel stable en présence d'ions calcium [8]. Cette méthode est décrite selon les étapes suivantes (figure II-6) :

1-Dissoudre 0.75 g d'alginate de sodium dans 50 ml d'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à obtention d'une solution homogène.

2-Ajouter 1.2 g de poudre de verre à la solution d'alginate.

3-Maintenir l'agitation pendant 2 h afin d'assurer une dispersion uniforme de la charge inorganique.

4-Introduire le mélange goutte à goutte à l'aide d'un compte-gouttes dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  (0.5 mol/L).

5-Former des billes de biocomposite par réticulation ionique (interaction entre  $\text{Ca}^{2+}$  et les groupements carboxylates de l'alginate).

6-Récupérer les billes formées et les laver à l'eau distillée pour éliminer l'excès de  $\text{CaCl}_2$ .

7-Sécher les billes obtenues dans une étuve à 80 °C jusqu'à masse constante.

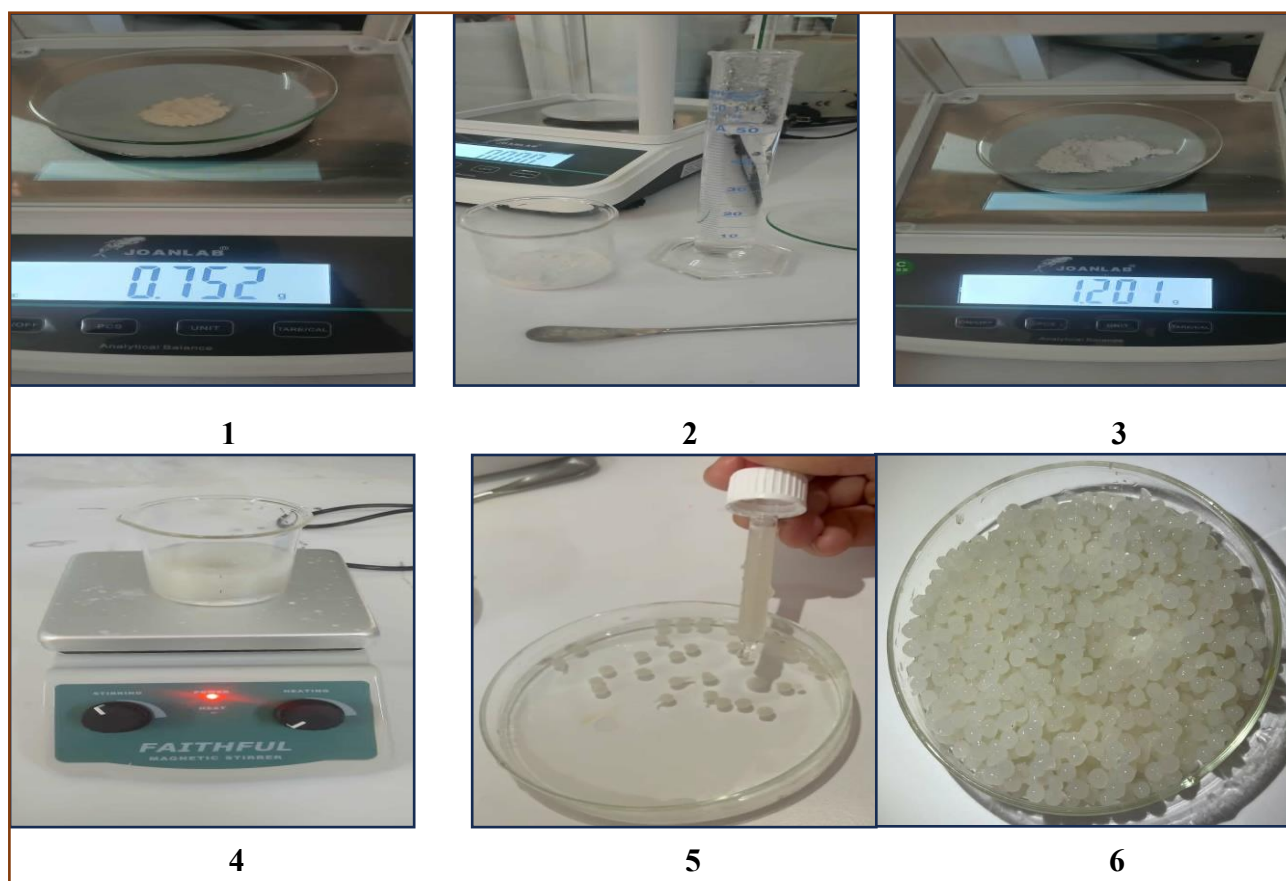


Figure II-6 : Protocole de préparation du biocomposite

## II.5 Application du biocomposite dans l'élimination des ions métalliques

Afin d'évaluer les performances du biocomposite élaboré, des essais d'adsorption ont été réalisés pour l'élimination des ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en solution aqueuse (figure II-8). Ce type de polluant métallique est fréquemment rencontré dans les effluents industriels et représente un risque environnemental important.

### II.5.1 Protocole expérimental

1-Préparer une solution de  $\text{CuSO}_4$  de concentration initiale  $C_0 = 5 \text{ g.L}^{-1}$

2-Introduire un volume déterminé de cette solution dans un bécher.

3-Ajouter une masse connue de biocomposite.

4-Maintenir le mélange sous agitation pendant un temps donné afin de permettre l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

5-Mesurer la concentration finale ( $C_f$ ) à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible. La quantification de ces ions nécessite la formation préalable du complexe coloré.

- **Formation du complexe  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA**

L'EDTA est agent chélatant polyaminocarboxylique qui forme avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  un complexe stable de couleur bleu, le complexe  $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$  (figureII-7), présente un maximum absorption à 745 nm. La formation de ce complexe est favorisée en milieu légèrement basique [9].

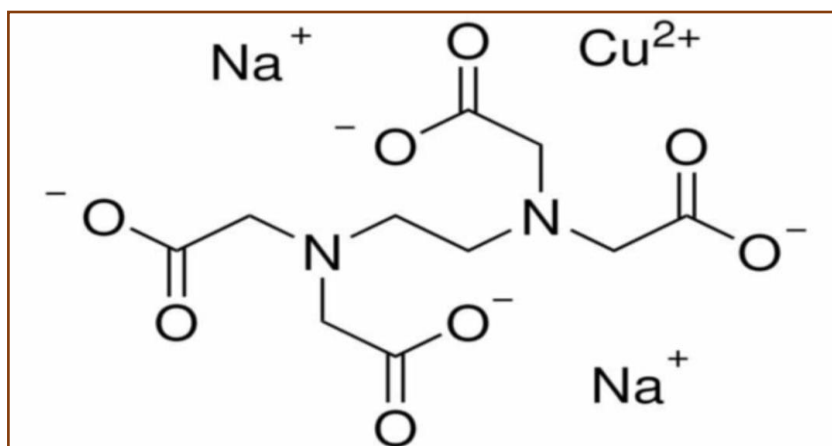
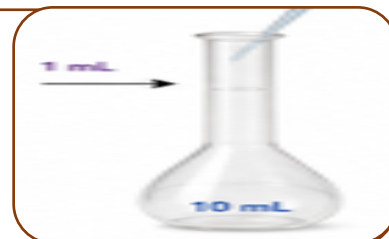


Figure II-7 : La structure chimique du complexe  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA

- **Protocole de dosage spectrophotométrique des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par complexation à l'EDTA**

**1- Prélever l'échantillon**

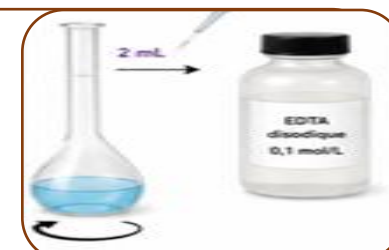
Prélever 1 mL de la solution à analyser (après adsorption)  
et le placer dans une fiole jaugée de 10ml

**2-Ajuster le pH**

Ajouter 1 mL de solution tampon  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
(pH=9-10) afin d'ajuster le pH optimal pour la formation  
du complexe

**3-Ajouter l'EDTA**

Ajouter 2ml de solution d'EDTA disodique ( $0.1\text{mol.L}^{-1}$ ).  
Agiter pour assurer une complexation complète des ions  $\text{Cu}^{2+}$

**4-Compléter et laisser réagir**

Ajuster à 10mL avec de l'eau distillée.  
Agiter et laisser réagir pendant 5 minutes à T ambiante  
Jusqu'à l'apparition de la coloration bleu-violette caractéristique  
du complexe  $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$

**5-Mesurer l'absorbance**

Mesurer l'absorbance à  $\lambda=745\text{nm}$  à l'aide du  
Spectrophotomètre UV-Visible (jenway 6800UV/VIS),  
En utilisant un blanc préparé dans les mêmes conditions  
(sans ions  $\text{Cu}^{2+}$ ) comme référence



Une solution mère de  $\text{CuSO}_4$  a été préparée à une concentration connue ( $5 \text{ g.L}^{-1}$ ). À partir de cette solution, une série de solutions étalons de différentes concentrations a été obtenue par dilution successive avec de l'eau distillée. L'absorbance de chaque solution a été mesurée à la longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda = 745 \text{ nm}$ ) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible afin d'établir la courbe d'étalonnage des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Les concentrations des solutions étalons ainsi que les valeurs d'absorbance correspondantes sont présentées dans le tableau II-3 :

*Tableau II-3 : Concentrations des solutions étalons de  $\text{Cu}^{2+}$  et absorbances correspondantes*

| Solution étalon | Concentration $C_i$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | Absorbance |
|-----------------|--------------------------------------------|------------|
| S1              | 1                                          | 0.05       |
| S2              | 2                                          | 0.07       |
| S3              | 5                                          | 0.27       |
| S4              | 6                                          | 0.28       |
| S5              | 8                                          | 0.38       |
| S6              | 9                                          | 0.41       |
| S7              | 10                                         | 0.45       |

La concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement établie avec des solutions standards de  $\text{CuSO}_4$  de concentrations connues (traitées selon le même protocole avec l'EDTA), en traçant l'absorbance à 745nm, en fonction de la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) (figureII-8). La courbe d'étalonnage obtenue présente une excellente linéarité entre l'absorbance et la concentration des ions cuivre, avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.997$ , confirmant la validité de la méthode analytique utilisée.

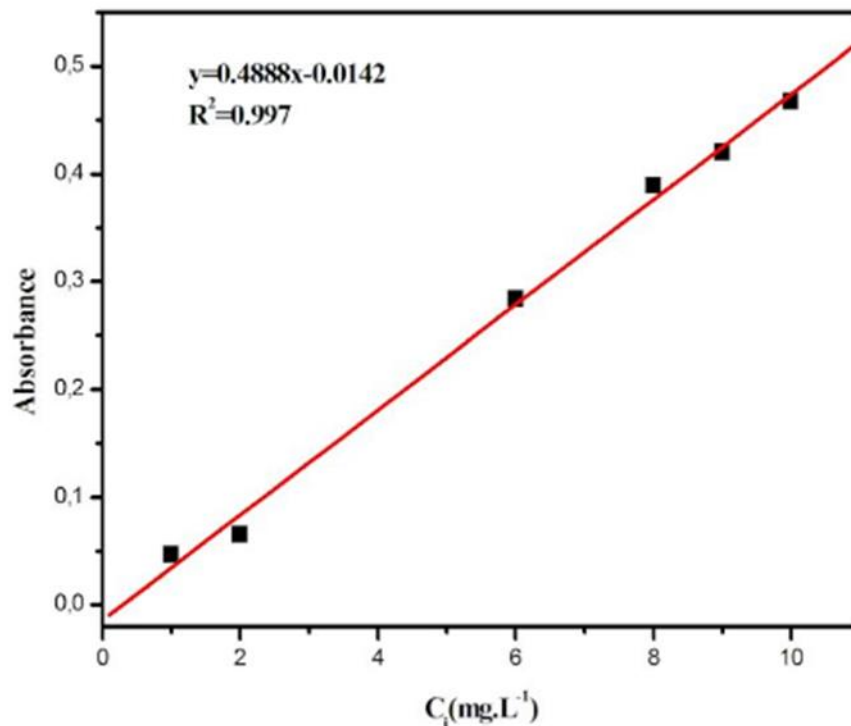


Figure II-8 : Courbe d'étalonnage des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  obtenue par spectrophotométrie UV-Visible

### II.5.2 Calcul de rendement d'élimination

Le rendement d'élimination des ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a été déterminé afin d'évaluer l'efficacité du biocomposite dans le traitement des solutions contaminées [10]. Ce paramètre exprime le pourcentage d'ions métalliques retirés de la solution après contact avec le matériau. Il est calculé à partir des concentrations initiale ( $C_0$ ) et finale ( $C_f$ ) mesurées par spectrophotométrie UV-Visible, selon la relation suivante :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots \text{Équation II-5}$$

Où :

$C_0$  : Concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;  $C_f$  : Concentration finale ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

### II.5.3 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) permet de quantifier la quantité d'ions cuivre adsorbée par unité de masse du biocomposite. Ce paramètre est essentiel pour comparer les performances des matériaux adsorbants. Il est déterminé en fonction de la différence entre les concentrations initiale et finale, du volume de la solution et de la masse du matériau utilisé, selon l'expression suivante :

$$qe = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m} \dots\dots\dots \text{Équation II-3 [4]}$$

Ainsi, la démarche expérimentale adoptée, basée sur une optimisation rigoureuse des paramètres de synthèse et une méthodologie analytique adaptée, confère à ce travail une base scientifique solide, essentielle pour l'analyse et la discussion approfondie des résultats présentés dans le chapitre suivant.

**Références bibliographiques**

- [1] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). Principles of instrumental analysis (7th ed.). Cengage Learning.
- [2] Stuart, B. (2014). Infrared spectroscopy : Fundamentals and applications. John Wiley & Sons.
- [3] Aliabdo, A. A., Abd Elmoaty, A. E. M., & Aboshama, A. Y. (2016). Utilization of waste glass powder in the production of cement and concrete. *Construction and Building Materials*, 124, 866–877.
- [4] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2018). Green adsorbents for pollutant removal. Springer.
- [5] Mredha, M. T. I., et al. (2018). Effect of inorganic fillers on mechanical properties of polymer composites. *Materials Today Communications*, 17, 36–45.
- [6] Iler, R. K. (2013). The chemistry of silica. Wiley.
- [7] Harris, D. C. (2020). Quantitative chemical analysis (10th ed.). W. H. Freeman.
- [8] Lee, K. Y., & Mooney, D. J. (2012). Alginate : Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37(1), 106–126.
- [9] Martell, A. E., & Smith, R. M. (2013). Critical stability constants (Vol. 1). Springer.
- [10] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145–155.

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, les différents résultats obtenus au cours de cette étude sont présentés et discutés afin d'évaluer les propriétés et les performances d'adsorption du biocomposite élaboré à base d'alginate et de la poudre de verre modifiée. L'étude porte principalement sur l'optimisation statistique des conditions de traitement de la poudre de verre par un plan d'expérience CCD, la caractérisation structurale par spectroscopie IRTF, ainsi que l'application du biocomposite dans l'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution aqueuse. Cette dernière englobe l'évaluation des performances d'adsorption, la modélisation de la cinétique ainsi que la description des isothermes de ce système.

### III.1 Optimisation des paramètres de traitement de la poudre de verre

Afin d'améliorer les propriétés de surface de la poudre de verre, une méthodologie d'optimisation basée sur un plan d'expériences de type CCD a été appliquée. Cette approche a permis d'étudier l'influence de la concentration en NaOH (A), du temps (B), de la température (C) et du rapport EDTA/Charge inorganique(D) sur les propriétés fonctionnelles du matériau et de déterminer les conditions optimales de traitement de la poudre de verre. En outre, l'objectif principal de cette optimisation était l'identification des conditions opératoires permettant d'obtenir simultanément une capacité de complexation (mg/g) élevée, une perte de masse (%) modérée et un volume de sédimentation (mL/g) adéquat. Les différentes combinaisons expérimentales des essais ou la matrice opératoire suggérée par le modèle et les réponses obtenues sont présentées dans le (Tableau III-1).

*Tableau III-1 : Matrice expérimentale et résultats du modèle CCD pour l'activation (traitement) de la poudre de verre*

|       | Facteur 1                    | Facteur 2 | Facteur 3 | Facteur 4                    | Réponse 1      | Réponse 2    | Réponse 3 |
|-------|------------------------------|-----------|-----------|------------------------------|----------------|--------------|-----------|
|       | A : $\text{C}_{\text{NaOH}}$ | B : t     | C : T     | D : Rapport EDTA/inorganique | Perte de poids | Complexation | $V_s$     |
| Essai | mol/l                        | h         | °C        | % (w/w)                      | %              | mg/g         | mL/g      |
| 1     | 4                            | 3         | 100       | 3.5                          | 41.25          | 147.8        | 10        |
| 2     | 2                            | 2         | 120       | 2                            | 49.75          | 175.06       | 8         |
| 3     | 5                            | 4         | 80        | 2                            | 72.75          | 226.23       | 5         |
| 4     | 3.5                          | 3         | 100       | 3,5                          | 60.5           | 333.63       | 8         |
| 5     | 2                            | 2         | 80        | 2                            | 36.75          | 35.11        | 6         |
| 6     | 3.5                          | 2         | 100       | 3,5                          | 12.75          | 102.22       | 4         |

L'analyse statistique de cette matrice (Tableau III-1) démontre une interaction étroite entre les variables A, B, C et D (les facteurs opératoires) et les propriétés de la charge. Afin d'analyser l'influence de ces facteurs sur chaque réponse, une analyse des surfaces de réponse été exploité.

### III.1.1 Perte de masse

La Figure III-1 illustre l'influence des paramètres de traitement sur la perte de masse de la poudre de verre. Une augmentation de la concentration en NaOH ainsi que du temps de traitement entraine généralement une augmentation de la perte de masse, traduisant une attaque chimique contrôlée (activation alcaline) de la surface du verre, induisant la dissolution partielle des réseaux silicates (Si-O-Si) du réseau amorphe et la formation de liaisons silanols (Si-OH) disponibles [1].

En revanche, comme les montres (tableau III-1 : Essai 2) ainsi que la (figure III-1), des températures plus élevées semblent réduire cette perte, ce qui pourrait résulter de la formation d'une couche superficielle enrichie en silicates hydratés limitant la dissolution supplémentaire du verre [2,3]. Ces résultats confirment que les paramètres choisis influencent fortement la modification de surface de la poudre de verre et son degré d'altération chimique.

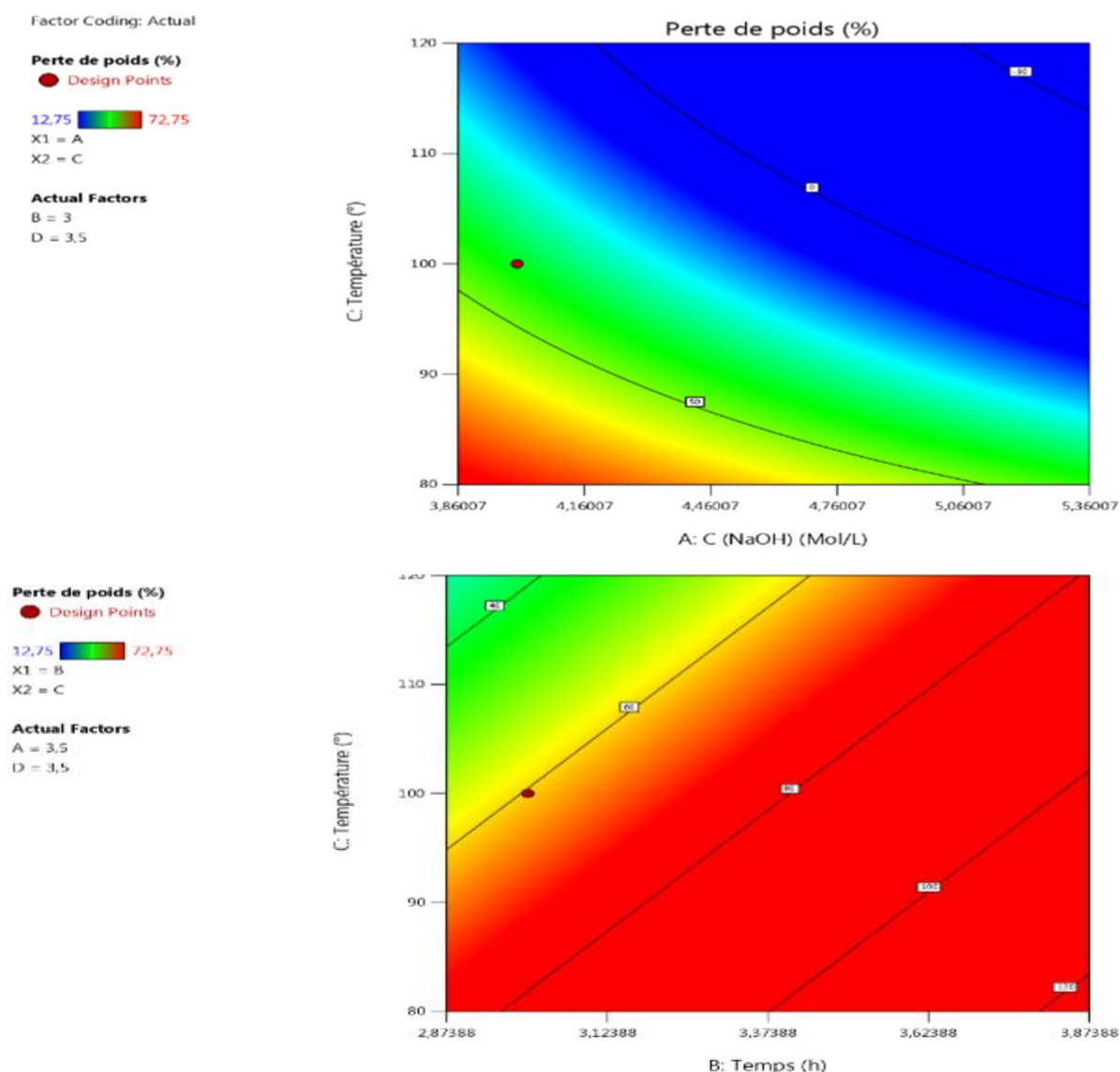


Figure III-1 : Effet de la concentration en NaOH, de la température et du temps sur la perte de poids (%) de la poudre de verre traitée

### III.1.2 Capacité de complexation

La capacité de complexation constitue l'un des critères les plus importants dans l'évaluation de l'efficacité du traitement de surface. Les résultats présentés à la (figure III-2) montrent que les meilleures performances sont obtenues pour des concentrations modérées en NaOH combinées à des températures et des temps de traitement intermédiaires. Dans ces conditions, l'activation alcaline favorise la formation de groupements hydroxyles de surface en préservant la structure du matériau. Ces fonctions réactives facilitent ensuite la fixation des molécules d'EDTA, augmentant ainsi le nombre de sites capables de complexer les ions métalliques.

A l'inverse, une augmentation excessive de la concentration en NaOH provoque une diminution de cette capacité (Essai 1 du Tableau III-1). Cette baisse d'efficacité provient

d'une dégradation de la surface du matériau. En outre, l'attaque chimique alcaline agressive détruit les sites actifs disponibles de la surface de poudre de verre pour fixer les ions métalliques.

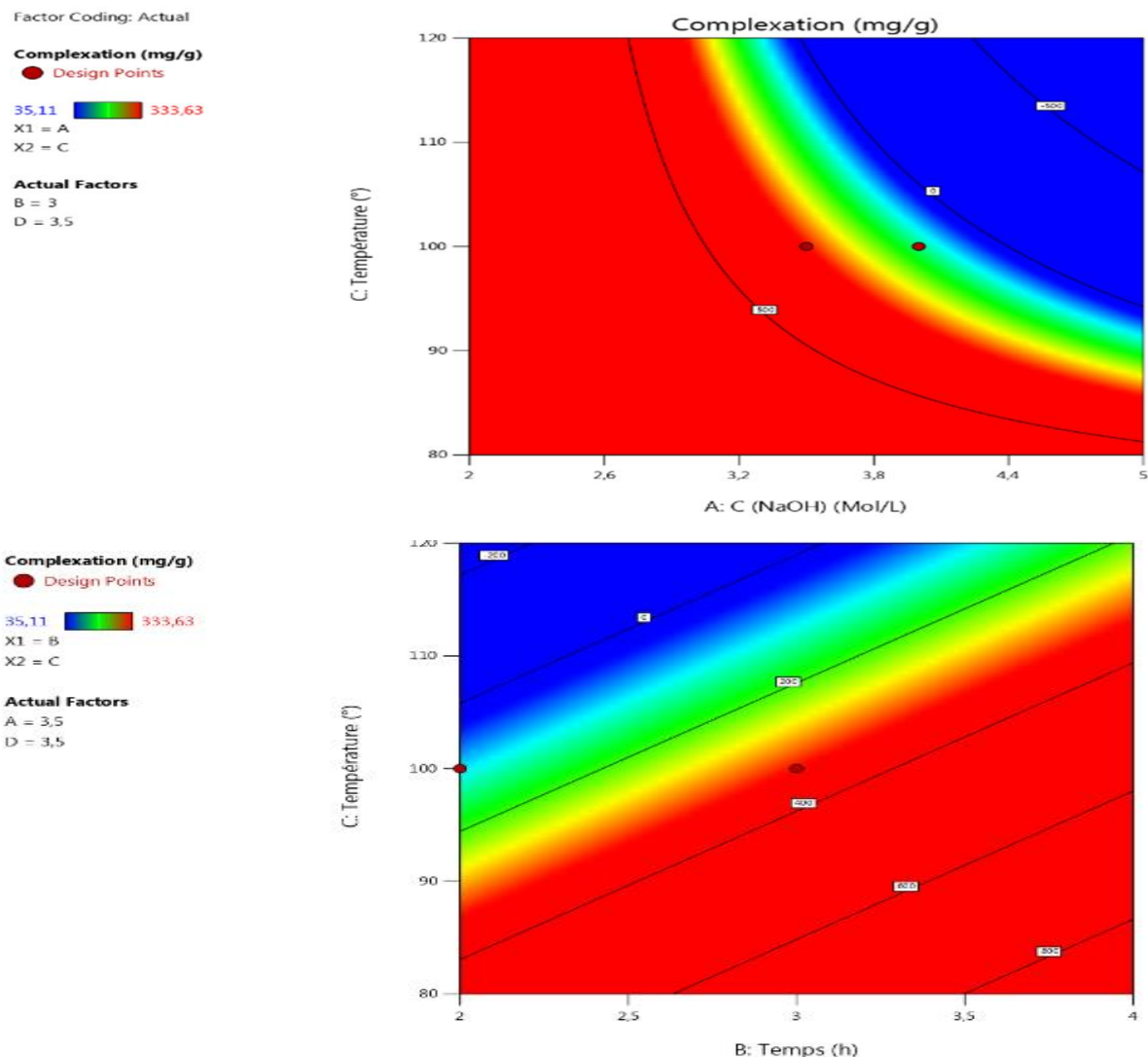


Figure III-2 : Effet de la concentration en NaOH, de la température et du temps sur la capacité de complexation (mg/g) de la poudre de verre traitée

### III.1.3 Volume de sédimentation

Le volume de sédimentation reflète sur l'état de dispersion et la modification de la charge de surface des particules. Une augmentation des paramètres expérimentaux, notamment la concentration en NaOH et la température de traitement, conduit globalement à une augmentation du volume de sédimentation, comme l'indiquent les zones rouges observées sur la Figure III-3. Ce comportement physique est attribué à l'augmentation de la densité de charge négative à la surface des particules. En effet, le traitement alcalin (NaOH) génère un

milieu basique qui favorise la déprotonation des groupements Silanols en espèces  $\text{SiO}^-$ , augmentant ainsi les répulsions électrostatiques. Ce phénomène induit une modification de la rugosité de la poudre de verre, favorise une meilleure dispersion colloïdale des particules et augmente leur capacité de rétention. À l'inverse, les faibles concentrations et températures donnent des volumes de sédimentation plus faibles, traduisant une structure moins développée ou agglomérée du matériau traité.

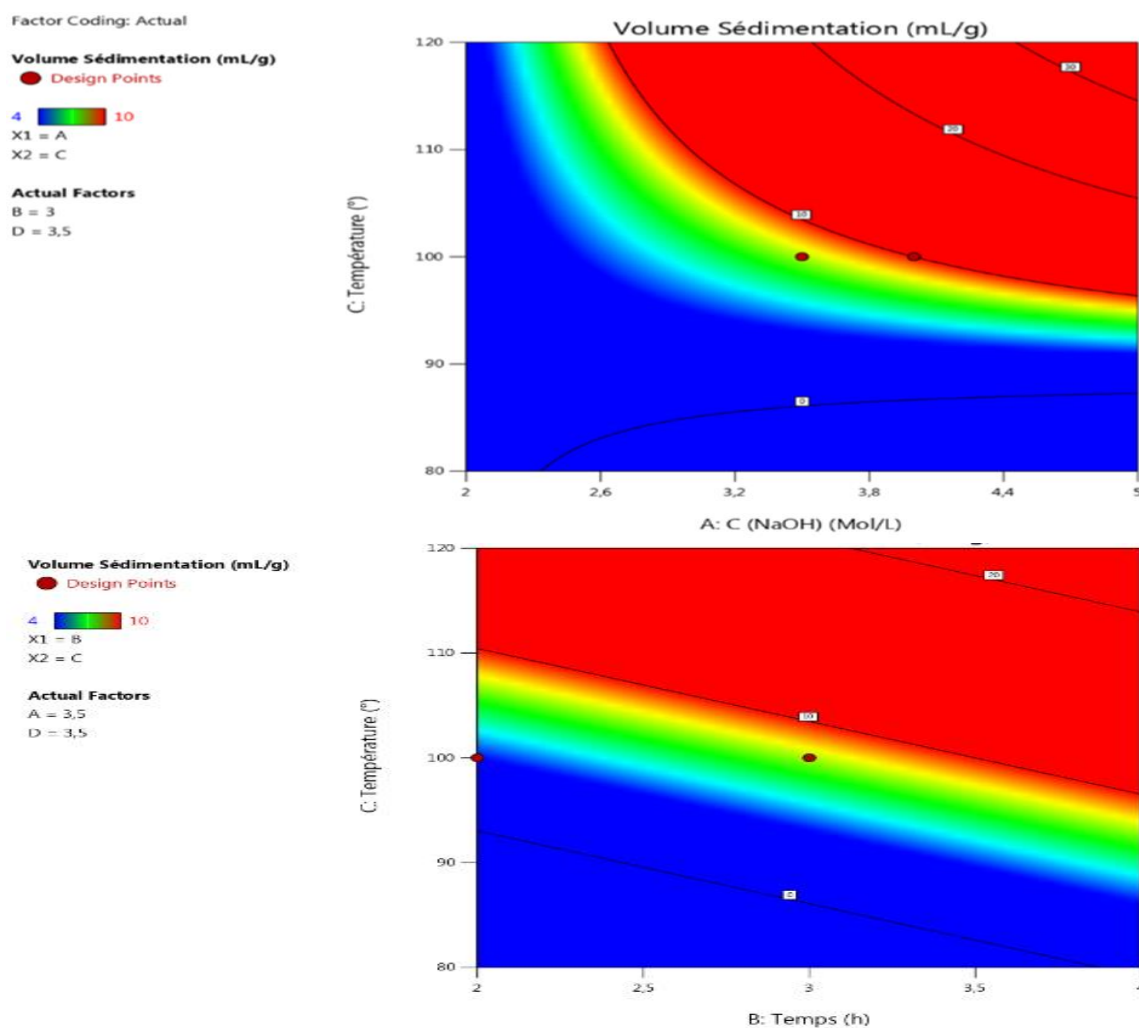


Figure III-3 : Effet de la concentration en NaOH, de la température et du temps sur le volume de sédimentation (mL/g) de la poudre de verre traitée

### III.2 Validation expérimentale des conditions optimales

Les résultats obtenus via la fonction de la désirabilité globale du plan d'expérience ont permis de sélectionner les conditions opératoires optimales suivantes :

Concentration en NaOH : 4.80 mol/L ;

Temps de traitement : 2h55min ;

Température : 80 °C ;

Rapport EDTA/charge inorganique : 2.17 % (m/m).

Dans ces conditions optimisées, une capacité de complexation élevée, une perte de masse modérée et un volume de sédimentation adéquat ont été validés expérimentalement, traduisant une bonne stabilité et une réactivité de surface améliorée. Ces paramètres optimisés ont été retenus pour la préparation de la charge inorganique utilisée dans la synthèse du biocomposite.

### III.3 Caractérisation par spectroscopie IRTF

#### III.3.1 l'alginate de sodium

Dans cette étude, l'analyse IRTF de l'alginate de sodium a été réalisée afin de mettre en évidence sa structure chimique et de confirmer la présence des fonctions caractéristiques responsables de ses propriétés d'adsorption. L'interprétation des bandes d'absorption obtenues sur la (figure III-4) révèle plusieurs signaux caractéristiques, confirmant la nature polysaccharidique de ce biopolymère.

- **Une large bande observée entre 3200 et 3500  $\text{cm}^{-1}$**  est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (O–H), caractéristiques des polysaccharides hydrophiles ; son élargissement traduit la présence de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires ainsi que l'eau d'hydratation résiduelle [4].
- **Une bande faible et peu résolue aux alentours de 2920  $\text{cm}^{-1}$**  correspond aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons C–H des cycles pyranosiques constitutifs du squelette polymérique [4].
- **Les deux bandes intenses situées vers 1600  $\text{cm}^{-1}$  et 1410  $\text{cm}^{-1}$**  sont respectivement attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des groupements carboxylate ( $\text{COO}^-$ ) sous leur forme ionisée, caractéristiques du sel sodique de l'alginate. La présence et le positionnement de ces deux bandes confirment la nature carboxylate des groupements acides des unités  $\beta$ -D-mannuronique (M) et  $\alpha$ -L-guluronique (G) qui composent la chaîne polymérique [4,9].
- **Dans la région 1200–1000  $\text{cm}^{-1}$**  les bandes observées sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C–O et C–O–C du squelette glycosidique, typiques des polysaccharides [4].

- Les absorptions en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  constituent la région d'empreinte moléculaire, où les bandes sont associées aux déformations des cycles pyranosiques et aux vibrations des liaisons glycosidiques reliant les unités monomériques entre elles.

L'ensemble de ces résultats est en parfait accord avec les données rapportées dans la littérature pour l'alginate de sodium [4], confirmant la pureté et l'identité chimique du produit utilisé.

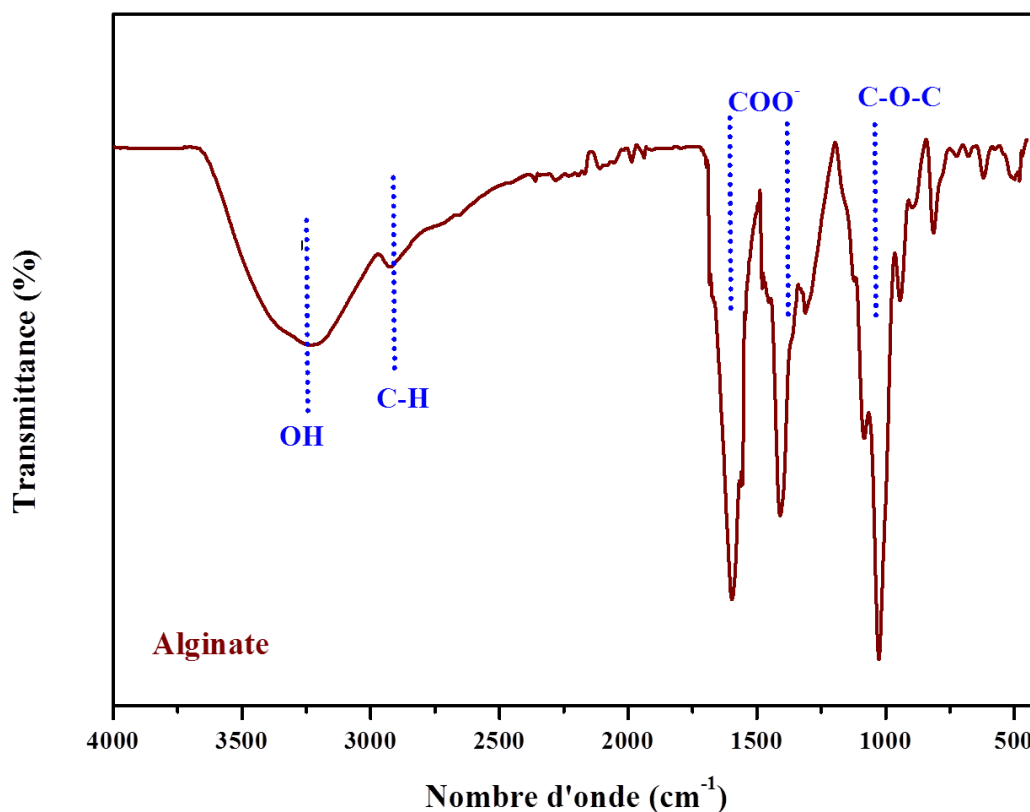


Figure III-4 : Le spectre IR de l'alginate de sodium

### III.3.2 La charge inorganique

La caractérisation de la poudre de verre avant et après modification chimique a été réalisée par spectroscopie IRTF afin d'identifier les modifications induites par le traitement optimal au NaOH et à l'EDTA. Le spectre IRTF de la poudre de verre brute (P.V), comparé à celui de la poudre de verre traitée (V.E.Na) sur la (figure III-5), met en évidence plusieurs modifications structurales :

- La large bande observée autour de  $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles ( $\text{--OH}$ ), indiquant la présence d'eau adsorbée et de silanols ( $\text{Si-OH}$ ) à la surface du verre. La déformation de cette bande

après traitement suggère une activation ou hydroxylation accrue de la surface du matériau [1,3].

- **Les bandes situées aux environs de  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$**  correspondent aux vibrations asymétriques des liaisons Si–O–Si, caractéristiques de la structure silicatée du verre. Une modification de l'intensité et un faible déplacement de ces bandes après traitement indique une altération partielle du réseau silicaté par l'attaque alcaline [1,3].
- **L'apparition de nouvelles bandes vers  $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$**  est associée aux vibrations des groupements carboxylates provenant de l'EDTA greffés ou complexés. Cela confirme l'interaction réussie de l'agent complexant avec la surface de la poudre de verre [2,3].

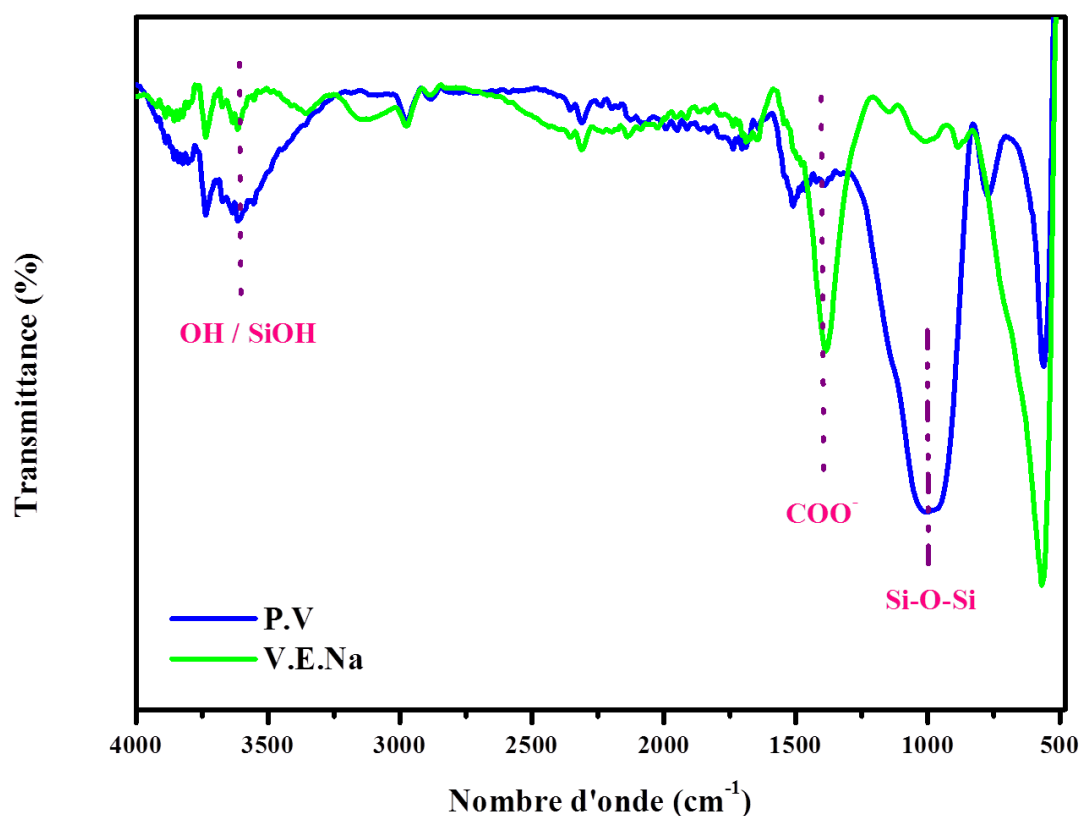


Figure III-5 : Le spectre IR de la poudre de verre en comparaison avec traitement par EDTA et NaOH

### III.3.3 Le biocomposite

Le spectre IRTF du biocomposite (V.E.Na@Alg) comparé à celui de V.E.Na (figure III-6), met en évidence plusieurs modifications caractéristiques de la formation de l'architecture hybride et les interactions entre l'alginate et la charge inorganique:

- **La bande large observée entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$**  correspond aux vibrations des groupements hydroxyles ( $-\text{OH}$ ). Son intensification dans le biocomposite indique la superposition des fonctions hydroxyles de l'alginate et du verre, ainsi que des interactions hydrogène entre les différents constituants du matériau [4,9].
- **bandes situées autour de 1600–1400  $\text{cm}^{-1}$**  sont attribuées aux vibrations des groupements carboxylates ( $-\text{COO}^-$ ) de l'alginate. Le déplacement remarquable ( de 1610 à 1590  $\text{cm}^{-1}$ ) et la modification de l'intensité de ces bandes après réticulation traduisent l'interaction ionique entre l'alginate et les ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), confirmant ainsi la formation des billes réticulées [8,10].
- **Les bandes localisées vers 1000–1100  $\text{cm}^{-1}$**  correspondent aux vibrations des liaisons Si–O–Si caractéristiques de la poudre de verre. Leur présence dans le spectre du biocomposite confirme l'incorporation de la charge inorganique dans la matrice polymérique [1,3].

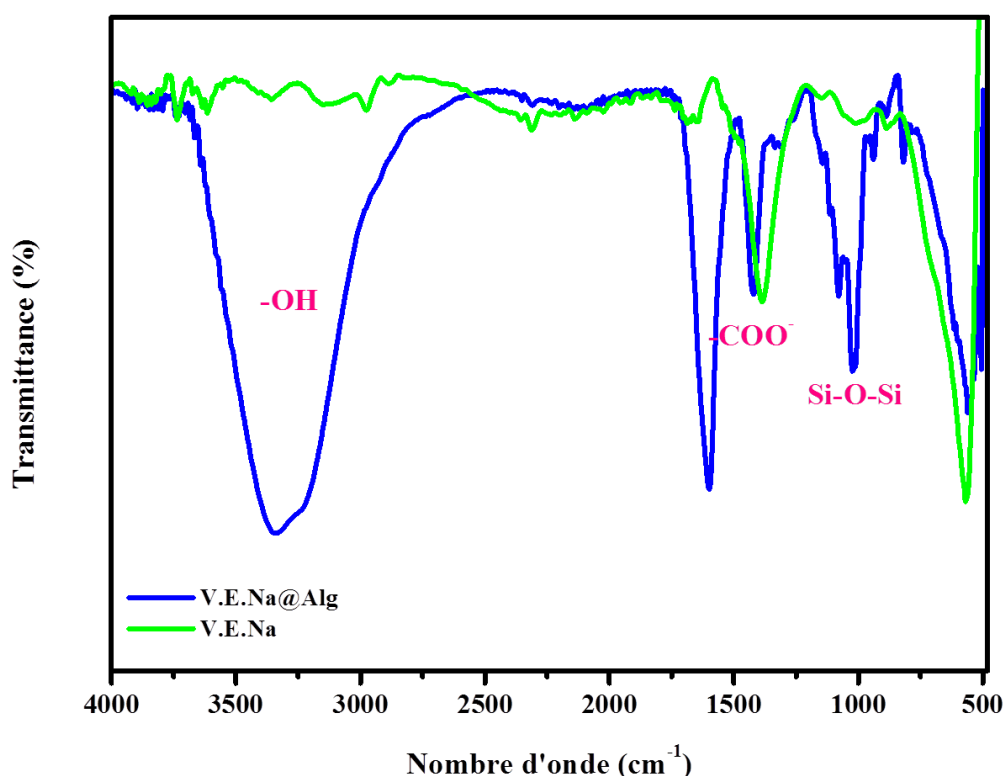


Figure III-6 : Le spectre IR de biocomposite en comparaison avec la poudre de verre traitée

En revanche, l'ensemble des résultats IRTF confirme la réussite du traitement de surface de la poudre de verre ainsi que son incorporation au sein de la matrice alginate. La présence simultanée des groupements carboxylates de l'Alginate, des fonctions Silanols issues de

l'activation alcaline et des sites complexant apportés par EDTA confère au biocomposite une densité élevée de sites actifs susceptibles d'interagir avec des ions métalliques.

Sur la base de ces caractéristiques structurales, les performances du matériau ont été évaluées dans l'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution aqueuse.

### III.4 Application du biocomposite dans l'élimination des ions $\text{Cu}^{2+}$

Dans le cadre de la valorisation des matériaux hybrides pour le traitement des eaux contaminées, le biocomposite V.E.Na@Alg a été évalué en tant qu'adsorbant pour l'élimination des ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en solution aqueuse. L'étude menée vise non seulement à déterminer l'efficacité épuratoire de ce matériau, mais également à mieux comprendre les mécanismes responsables de la fixation des espèces métalliques à sa surface. Pour ce faire, les performances d'adsorption ont été examinées à travers une étude cinétique ainsi que les équilibres établis entre l'adsorbant et l'adsorbat à l'aide de modèles d'isothermes appropriés.

#### III.4.1 Choix du matériau adsorbant

Pour justifier l'intérêt de la formulation hybride, des essais comparatifs ont été menés sur la base de la capacité d'élimination des ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) présents en solution aqueuse. Une comparaison des performances d'adsorption de la poudre de verre brute (Verre), de la poudre de verre traitée (V.E.Na) et du biocomposite élaboré (V.E.Na@Alg) a été réalisée à température ambiante en mettant en contact une masse fixe (50 mg) de trois adsorbants distincts avec 50 mL d'une solution de cuivre, et les performances d'adsorption obtenues à l'équilibre sont présentées à la (figure III-7). Cette approche permet de mettre en évidence l'influence de la modification de la charge minérale ainsi que l'apport de l'alginate de sodium sur l'efficacité du procédé d'élimination des ions métalliques.

Le biocomposite V.E.Na@Alg présente la meilleure performance avec un taux d'élimination de 95.09 %. Cette amélioration remarquable est liée à un effet synergique : la matrice tridimensionnelle des microbilles d'alginate offre une grande accessibilité physique et une forte densité de groupements carboxylates, tandis que la charge de verre activée apporte des sites de coordination supplémentaires. De plus, ils créent un réseau poreux hautement hydrophile qui favorise la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par échange ionique et chélation stable.

Au vu des résultats obtenus, le biocomposite V.E.Na@Alg a été sélectionné comme matériau adsorbant pour la suite de l'étude en raison de son taux d'élimination élevé (95.09 %).

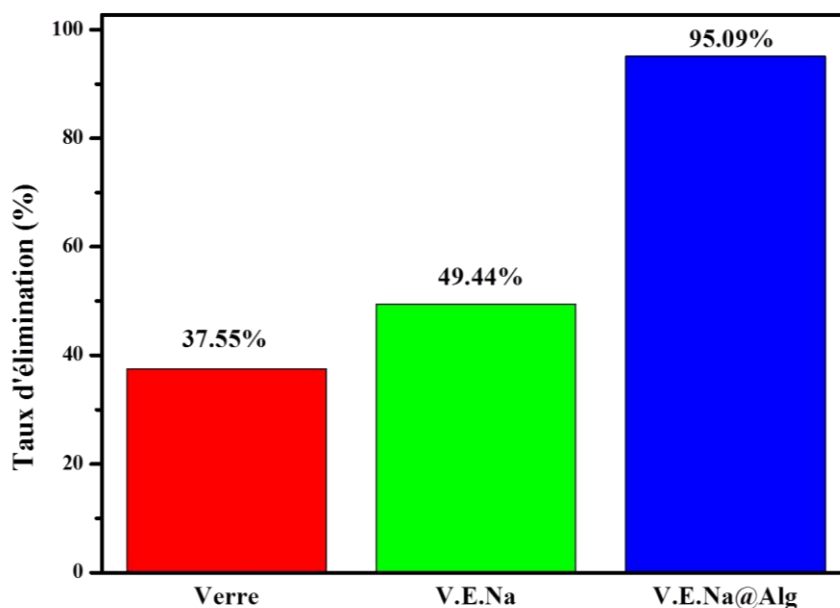


Figure III-7 : Comparaison des performances d'élimination (%) des ions  $\text{Cu}^{2+}$

#### III.4.2 Etude de la cinétique d'adsorption

Afin de comprendre le mécanisme d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par le biocomposite synthétisé, une étude cinétique ainsi que l'étude de l'isotherme d'adsorption a été réalisée. Cette étude permet d'évaluer la vitesse d'adsorption, le mode d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que la nature de la surface adsorbante.

L'ajustement linéaire de ces trois modèles est illustré respectivement par la figure III-8(a,b,c). Le modèle du pseudo-premier ordre PFO (figure III-8-a) révèle un coefficient de corrélation faible ( $R^2 = 0.6999$ ) et une capacité d'adsorption théorique (388.56 mg/g) s'écartant fortement de la valeur expérimentale (338 mg/g). Ce modèle est donc inadapté. À l'inverse, le modèle du pseudo-second ordre PSO (figure III-8-b) montre une excellente corrélation ( $R^2 = 0.9921$ ) [5]. La capacité d'adsorption calculée (342.00 mg/g) est extrêmement proche de la valeur expérimentale (338 mg/g), avec un écart inférieur à 1.2 %. La constante de vitesse  $k_2$  et la vitesse initiale d'adsorption élevée ( $h = 33.33 \text{ mg}/(\text{g}.\text{min})$ ) confirment la rapidité de fixation au début du processus.

Tableau III-2 : Constantes et paramètres cinétiques des modèles PFO, PSO et Weber-Morris

| Modèle Cinétique             | Équation linéaire                                               | Paramètres calculés                                                                                                                             | Coefficient de corrélation ( $R^2$ ) |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Pseudo-Premier Ordre (PFO)   | $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t$<br>Equation III-1 [5] | $q_{e\_th} = 388.56 \text{ mg/g}$<br>$k_1 = 0.03162 \text{ min}^{-1}$                                                                           | 0.6999                               |
| Pseudo-Second Ordre (PSO)    | $t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e$<br>Equation III-2 [5]     | $q_{e\_th} = 342.00 \text{ mg/g}$<br>$k_2 = 2.85 \times 10^{-4} \text{ g/(mg} \cdot \text{min)}$<br>$h = 33.33 \text{ mg/(g} \cdot \text{min)}$ | 0.9921                               |
| Diffusion Intra-particulaire | $q_t = K_{id} \cdot t^{0.5} + C$<br>Equation III-3 [12]         | $K_{id} = 26.83 \text{ mg/(g} \cdot \text{min}^{0.5})$<br>$C = 33.69 \text{ mg/g}$                                                              | 0.8999                               |

Ces caractéristiques prouvent que l'étape limitante globale est une chimisorption. Ce mécanisme implique l'établissement de liaisons de coordination fortes et de partages d'électrons entre les orbitales d-vacantes des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les doublets d'électrons libres portés par les groupements carboxylates (de l'alginate) et silanols/EDTA (de la charge de verre). Le modèle de Weber-Morris (figure III-8-c) fournit des informations complémentaires sur le transport de masse. Le coefficient  $R^2$  (0.8999) indique que la diffusion interne joue un rôle actif. Cependant, la droite ne passe pas par l'origine et présente une ordonnée à l'origine non nulle ( $C = 33.69 \text{ mg/g}$ ). Cette valeur positive de  $C$  quantifie l'épaisseur de la couche limite et démontre que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique étape limitante. Le processus d'adsorption est donc contrôlé simultanément par une diffusion externe à travers le film liquide et par la cinétique chimique de chimisorption au niveau des sites actifs.

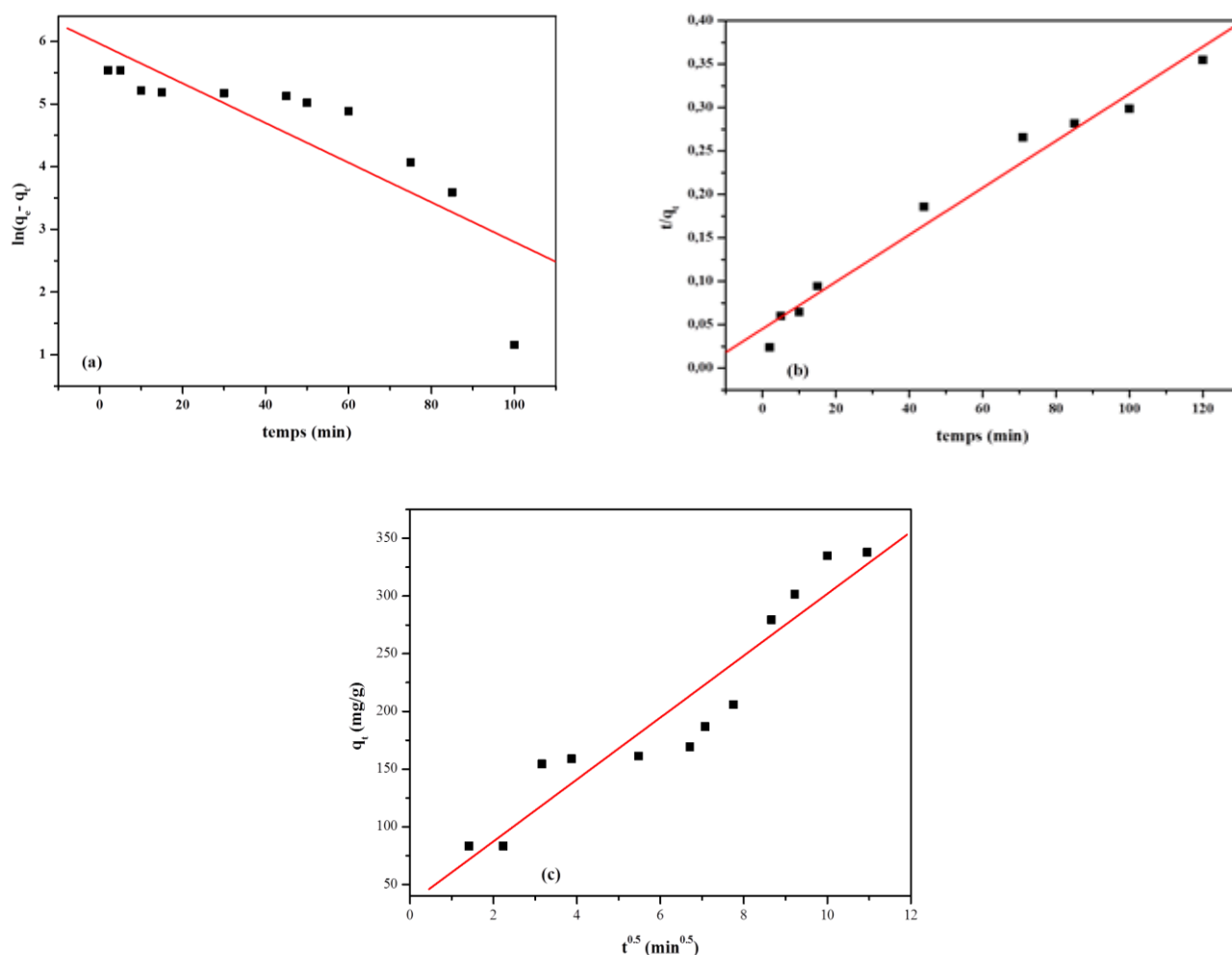


Figure III-8 : Modélisation cinétique d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  : (a) PFO ; (b) PSO ; (c) Weber-Morris ( $C_0=50 \text{ mg/L}$  ;  $m=0.25\text{g}$  ;  $\text{pH}=5$  ;  $T=25^\circ \text{C}$  ;  $t=0\text{-}120\text{min}$ )

### III.4.3 Étude des isothermes d'adsorption à l'équilibre

L'étude des isothermes permet de décrire la distribution des ions métalliques entre la phase liquide et la surface du biocomposite lorsque l'équilibre est atteint [6]. Les données expérimentales ont été modélisées par les équations de Langmuir et de Freundlich. Les constantes et paramètres dérivés de ces modèles sont regroupés dans le (tableau III-3).

Le modèle de Langmuir, fondé sur l'hypothèse d'une adsorption en monocouche sur une surface homogène sans interactions, présente un coefficient de corrélation insuffisant ( $R^2 = 0.8088$ ), montrant les limites de ce modèle pour décrire précisément le système à l'équilibre.

En revanche, le modèle de Freundlich offre un excellent ajustement linéaire avec un coefficient de corrélation élevé ( $R^2 = 0.9874$ ). Cela démontre que le processus d'adsorption s'effectue préférentiellement sur une surface énergétiquement hétérogène, composée de sites

d'énergies d'activation distinctes (les fonctions carboxylates de la matrice et les groupements chélatants de la charge minérale). Ce comportement est compatible avec une distribution en multicouches.

*Tableau III-3 : Constantes et paramètres des modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich*

| Modèle d'Isotherme      | Équation linéaire                                                  | Paramètres calculés                                                                  | Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> ) |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Isotherme de Langmuir   | $C_e/q_e = 1/(q_m \cdot K_L) + C_e/q_m$<br>Equation III-4 [6]      | $q_m = 359.71 \text{ mg/g}$<br>$K_L = 0.112 \text{ L/mg}$                            | 0.8088                                       |
| Isotherme de Freundlich | $\ln(q_e) = \ln(K_F) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$<br>Equation III-5 [6] | $K_F = 42,15$<br>$(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$<br>$n = 2.490$<br>$1/n = 0.4012$ | 0.9874                                       |

L'interprétation des constantes de Freundlich confirme cette affinité : la valeur du facteur d'intensité  $n$  est égale à 2.49 ( $n > 1$ ), traduisant une forte interaction entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et le réseau hybride. De plus, le paramètre d'hétérogénéité  $1/n$  est mesuré à 0.4012. Étant compris entre 0 et 1, ce coefficient confirme de manière rigoureuse le caractère hautement favorable et spontané de l'adsorption du cuivre sur le biocomposite élaboré [7].

### III.5 Performance d'adsorption : étude comparative

Une analyse comparative des matériaux similaires décrits dans la littérature à base d'alginate a été réalisée afin d'apprécier l'efficacité du matériau développé dans ce travail. Les principales données relatives aux performances adsorbantes et aux modèles d'isothermes correspondants sont regroupées dans le (tableau III-4).

Tableau III-4 : Comparaison des performances d'adsorption des ions de  $\text{Cu}^{2+}$  du notre étude avec des adsorbants à base d'alginate rapportés dans la littérature

| Matériau composite                                               | Qmax<br>(mg/g) | Modèle<br>d'isotherme | Modèle cinétique | Référence   |
|------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------|------------------|-------------|
| Alginate/argile<br>(montmorillonite)                             | 28.4           | Langmuir              | PSO              | [8]         |
| Alginate/argile<br>(bio-nanocomposite)                           | 288            | Langmuir              | PSO              | [9]         |
| Alginate(CA)/graphène<br>oxyde (CA-GO)                           | 98.1           | Langmuir              | PSO              | [10]        |
| CNT/alginate de<br>sodium/acide<br>Polycrylique<br>(CNTs@SA/PAA) | 358.52         | Freundlich            | PSO              | [11]        |
| Verre.EDTA.NaOH.alginate<br>de sodium<br>(V.E.Na@Alg)            | 338            | Freundlich            | PSO              | Cette étude |

Les données rassemblées dans le (tableau III-4) montrent que le biocomposite développé (V.E.Na@Alg) possède une capacité de rétention compétitive par rapport à des nombreux adsorbants décrits dans la littérature avec une capacité d'adsorption de 359.71 mg/g.

Cette performance peut être attribuée à la synergie entre les différents constituants du matériau. La matrice d'alginate apporte un grand nombre de groupement hydroxylates capables d'interagir avec les ions métalliques, tandis que la poudre de verre activée et fonctionnalisée par l'EDTA introduit des sites complexants supplémentaires. En outre, la

combinaison de ces fonctions chimiques favorise simultanément les mécanismes de chélation, de complexation et d'échange ionique, conduisant à une amélioration significative de l'affinité du matériau pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Par ailleurs, la concordance entre le modèle cinétique du PSO et l'isotherme de Freundlich suggère que l'adsorption se déroule principalement sur une surface hétérogène comportant des sites actifs de différentes énergies, ce qui est cohérent avec la nature hybride du biocomposite élaboré.

### Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis d'évaluer les propriétés structurales et les performances adsorbantes du biocomposite élaboré à base d'alginate de sodium et de poudre de verre modifiée. L'analyse IRTF a confirmé l'efficacité du traitement chimique appliqué à la poudre de verre ainsi que sa bonne incorporation dans la matrice polymérique.

Les essais d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont montré que le biocomposite présente une capacité d'élimination élevée, atteignant un rendement maximal de 95,09 %, nettement supérieur à celui de la poudre de verre brute et traitée. L'étude cinétique a révélé une meilleure adéquation avec le modèle du pseudo-second ordre, tandis que l'étude des isothermes a montré que le modèle de Freundlich décrit le mieux le comportement d'adsorption du matériau.

L'ensemble de ces résultats démontre que le biocomposite élaboré possède des propriétés favorables pour l'élimination des ions métalliques en solution aqueuse et constitue un matériau adsorbant prometteur pour des applications de traitement des eaux contaminées.

**Références bibliographiques**

- [1] Palomar, T., Chabas, A., Bastidas, D. M., Fuente, D. de la, & Verney-Carron, A. (2017). Effect of marine aerosols on the alteration of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.018>
- [2] Bashir, S. T., Yang, L., Anderson, R., Tang, P. L., Liggat, J. J., & Thomason, J. L. (2017). A simple chemical approach to regenerating the strength of thermally damaged glass fibre. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 102, 76–87. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.025>
- [3] Bouchikhi, A., Mamindy-Pajany, Y., Maherzi, W., Mercier, C., El-Moueden, H., Benzerzour, M., Peys, A., & Abriak, N.-E. (2020). Use of residual waste glass in an alkali-activated binder: Structural characterization, environmental leaching behavior and comparison of reactivity. *Journal of Building Engineering*, 34, 101903. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101903>
- [4] Lee, K. Y., & Mooney, D. J. (2012). Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37(1), 106–126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>
- [5] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- [6] Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, Article 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- [7] Totito, T. C., Laatikainen, K., Pereao, O., Bode-Aluko, C., & Petrik, L. (2021). Adsorptive recovery of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by polyethylene terephthalate nanofibres modified with 2-(aminomethyl)pyridine. *Applied Sciences*, 11(24), 11912. <https://doi.org/10.3390/app112411912>
- [8] Râpă, M., Țurcanu, A. A., Matei, E., Predescu, A. M., Pantilimon, M. C., Coman, G., & Predescu, C. (2021). Adsorption of copper (II) from aqueous solutions with alginate/clay hybrid materials. *Materials*, 14(23), 7187. <https://doi.org/10.3390/ma14237187>
- [9] Guerrero, J. D., Marchesini, F. A., Ulla, M. A., & Gutierrez, L. B. (2023). Effect of biocomposite production factors on the development of an eco-friendly chitosan/alginate-

based adsorbent with enhanced copper removal efficiency. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126416. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126416>

[10] Pan, L., Wang, Z., Yang, Q., & Huang, R. (2018). Efficient removal of lead, copper and cadmium ions from water by a porous calcium alginate/graphene oxide composite aerogel. *Nanomaterials*, 8(11), 957. <https://doi.org/10.3390/nano8110957>

[11] Chang, P., Zhou, S., Wang, T., Hua, D., Liu, S., Okoro, O. V., Shavandi, A., & Nie, L. (2024). Eco-friendly carbon nanotubes reinforced with sodium alginate/polyacrylic acid for enhanced adsorption of copper ions: Kinetics, isotherm, and mechanism adsorption studies. *Molecules*, 29(19), 4518. <https://doi.org/10.3390/molecules29194518>

[12] Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–60.

### Conclusion générale

Le présent travail avait pour objectif l'élaboration et la caractérisation d'un biocomposite à base d'alginate de sodium renforcé par une poudre de verre modifiée, ainsi que l'évaluation de ses performances dans l'élimination des ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) présents en solution aqueuse.

À cet effet, une poudre de verre issue de déchets verreries de laboratoire a été valorisée par un traitement chimique utilisant le NaOH et l'EDTA afin d'activer sa surface et d'améliorer ses propriétés physico-chimiques. Le biocomposite a été ensuite élaboré par réticulation ionique de l'alginate de sodium à l'aide du chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ), conduisant à l'obtention de billes sphériques stables destinées aux essais d'adsorption.

L'étude d'optimisation réalisée à l'aide du modèle CCD (Central Composite Design) et de la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) a permis de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables pour le traitement de la poudre de verre. Les résultats obtenus ont montré que :

- ✓ Les paramètres expérimentaux influencent significativement la perte de masse, la capacité de complexation et le volume de sédimentation ;
- ✓ Le traitement alcalin et complexant améliore les propriétés de surface de la poudre de verre ;
- ✓ La diminution de la perte de masse traduit une meilleure stabilité du matériau traité ;
- ✓ L'augmentation de la capacité de complexation témoigne d'une amélioration des interactions entre le matériau et les ions métalliques ;
- ✓ Le volume de sédimentation reflète la stabilité de la suspension et dépend fortement des conditions opératoires appliquées.

Les résultats de l'optimisation ont permis de déterminer les conditions expérimentales optimales pour le traitement de la poudre de verre destinée à l'élaboration du biocomposite. Les meilleures performances ont été obtenues pour une concentration en NaOH de  $4.80 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , un temps de traitement de 2 h 55 min, une température de  $80^\circ\text{C}$  et un rapport EDTA/charge inorganique de 2.17 % (m/m). Ces conditions ont permis d'améliorer les propriétés de surface de la poudre de verre, favorisant ainsi son intégration dans la matrice d'alginate et contribuant à l'obtention d'un biocomposite présentant des propriétés adaptées à l'adsorption des ions métalliques.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a mis en évidence des modifications structurales significatives après le traitement chimique de la

poudre de verre. Les déplacements et les variations d'intensité de certaines bandes caractéristiques confirment l'activation de la surface du matériau. Les spectres IRTF du biocomposite ont également révélé la présence simultanée des bandes caractéristiques de l'alginate de sodium et de la poudre de verre modifiée, attestant ainsi de la bonne intégration de la charge minérale au sein de la matrice polymérique.

L'application du biocomposite dans l'élimination des ions cuivre a montré des résultats très satisfaisants. L'étude comparative réalisée entre la poudre de verre brute, la poudre de verre modifiée et le biocomposite a démontré la supériorité de ce dernier, avec un taux d'élimination atteignant 95.09 %, contre 49.44 % pour la poudre de verre traitée et 37.55 % pour la poudre de verre brute. Cette amélioration est attribuée à la présence des groupements fonctionnels de l'alginate ainsi qu'à l'activation préalable de la surface de la poudre de verre, favorisant la fixation des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

L'étude cinétique de l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  a montré que le modèle du pseudo-second ordre (PSO) décrit le mieux les résultats expérimentaux avec un coefficient de détermination élevé ( $R^2 = 0.9921$ ), comparativement au modèle du pseudo-premier ordre ( $R^2 = 0.6999$ ). Ce résultat suggère que le processus d'adsorption est principalement gouverné par des interactions chimiques entre les sites actifs du biocomposite et les ions cuivre. Par ailleurs, le modèle de Weber-Morris ( $R^2 = 0.8999$ ) indique que la diffusion intraparticulaire participe au mécanisme d'adsorption sans constituer l'unique étape limitante. L'étude des isothermes d'adsorption a révélé une meilleure adéquation avec le modèle de Freundlich, traduisant une adsorption sur une surface hétérogène possédant des sites actifs de différentes énergies. Ces résultats confirment la bonne affinité du biocomposite élaboré vis-à-vis des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et son potentiel pour le traitement des eaux contaminées.

En conclusion, les résultats obtenus démontrent que le biocomposite à base d'alginate de sodium et de poudre de verre modifiée constitue un matériau adsorbant performant, économique et respectueux de l'environnement pour l'élimination des ions métalliques en solution aqueuse. Cette étude contribue à la valorisation de déchets verreries tout en proposant une solution prometteuse pour le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds.

### Perspectives

À la lumière des résultats obtenus, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- Étudier l'influence du pH, de la température et de la concentration initiale en ions métalliques sur les performances d'adsorption ;
- Évaluer la réutilisation du biocomposite à travers plusieurs cycles adsorption–désorption ;
- Tester l'efficacité du matériau vis-à-vis d'autres métaux lourds tels que  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ;
- Appliquer le biocomposite au traitement d'effluents industriels réels ;
- Développer de nouveaux biocomposites à partir d'autres déchets valorisables afin d'améliorer davantage leurs performances environnementales et économiques.