الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Yahia FARES de MEDEA

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الدكتور يحي فارس بالمدية

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et environnement
Option : Génie des procédés

THESE DE DOCTORAT (système classique)

Thème

Etude de l'adsorption compétitive de mélanges de composés inorgano-organiques hydrosolubles sur supports gélifiés à base d'oxyhydroxydes métalliques et d'argiles modifiées, influence de co-adsorbats.

Présenté par :

Mme. HATTALI Ahlem Eps. Bensari

Devant le jury :

Mme. KHAOUANE Latifa	(PR)	Univ-Médéa	Présidente
M. ALOUAOUI Redha	(MCA)	Univ-Médéa	Examinateur
M. BOUTOUMI Hocine	(PR)	Univ-Blida	Examinateur
Mme. BENSACIA Nabila	(MCA)	Univ-Blida	Examinatrice
M. BOURAS Omar	(PR)	Univ-Blida	Directeur de thèse
M. HANINI Salah	(PR)	Univ-Médéa	Co-directeur de thèse

Juin 2023

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit des efforts fournis et des sacrifices consentis par plusieurs personnes que je ne pourrai oublier de remercier.

Tout d'abord je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terminer ce travail.

Mes remerciements vont à mes encadreurs Mr. BOURAS OMAR et Mr. HANINI SALAH qui m'ont fait le grand honneur de suivre mon travail et qui ne m'ont ménagé aucun effort pour me guider et m'orienter. Leurs qualités humaines, leurs encouragements, leurs patiences, et la confiance qu'ils m'ont accordée et m'ont permis de réaliser ce travail.

Je remercie Madame KHAOUANE Latifa, professeur à l'université Yahia Farés de Médéa pour avoir accepté d'examiner ce travail et qui m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen.

J'adresse mes sincères remerciements à :

- Monsieur ALOUAOUI Redha, maître de conférences, à l'université Yahia Farés de Médéa, Monsieur BOUTOUMI Hocine, professeur, à l'université de Blida1 et Madame BENSACIA Nabila, professeur, à l'université de Blida1 d'avoir accepté aimablement d'être membres du jury et de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.
- Tous les techniciens et ingénieurs du département chimie industrielle, université Blida1 pour leur soutien pratique apporté durant mon travail.

Que mon mari croit en ma sincère reconnaissance pour son soutien permanent et ses encouragements.

Je ne saurai oublier de remercier mes chers parents, ma belle-mère, mes sœurs et mon frère, mes nièces (Hana et Lina) et mon neveu Ali qui étaient toujours à mes côtés et m'ont tant aidé et soutenu. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Enfin, je souhaiterai exprimer mes remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, ont eu l'amabilité de m'aider et ont contribué à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Remerciements
Sommaire
Liste de tableaux
Liste de figures
Liste des abréviations
Résumé
INTRODUCTION GENERALE 1
I. Synthèse bibliographique 4
I.1. Les nanoparticules magnétiques (NPMs) 4
I.2. Les matériaux adsorbants 6
I.2.1. Les Ferrofluides 7
I.2.2. Les argiles modifiées 9
I.2.3. Les alginates 12
I.3. Les polluants utilisés 15
I.3.1. Le vert de méthyl 15
I.3.2. Le plomb 16
I.3.3. Le cadmium 17
II. Matériels et méthodes 18
II.1. Introduction 18
II.2. Matériaux utilisés 18
II.3. Méthodologie de préparation des adsorbants 19
II.3.1. Préparation de l'argile modifiée 19
II.3.2. Préparation des nanoparticules magnétiques (FF) 20
II.3.2.1. Préparation du Ferrofluide acide (FFa) 20
II.3.2.2. Préparation du Ferrofluide citraté (FFc) 21
II.3.3. Préparation des billes gélifiées 22
II.3.3.1. Preparation des billes souples 22
II.3.3.2. Preparation des billes renforcées et poreuses 23
II.4. Caractérisation physico-chimique des billes sorbantes 24
II.4.1. Diamètre 24
II.4.2. Taux d'humidité 24
II.4.3. Masse volumique 24
II.4.4. pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) 25
II.5. Caractérisation structurale et morphologique 26

II.5.1. Diffraction des rayons X 26
II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) 27
II.5.3. Spectroscopie Raman 27
II.5.4. Microscopie électronique a balayage (MEB) 27
II.6. Mesure de magnétisme 28
II.7. Propriétés mécaniques des billes 28
II.8. Méthodes d'analyse des polluants 29
II.8.1. Spectroscopie d'absorbance UV-Visible 29
II.8.2. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) 29
II.9. Sorption en systèmes discontinu 30
II.9.1. Polluants utilisés 30
II.9.1.1. Vert de méthyle (polluant organique) 30
II.9.1.2. Polluants inorganiques (Cadmium et Plomb) 30
II.9.2. Préparation des courbes d'étalonnages 30
II.9.3. Effet de pH 31
II.9.4. Cinétiques de sorption en système mono compose simple 31
II.9.5. Effet de la concentration initiale du polluant 32
II.9.6. Isothermes de sorption 33
II.9.7. Sorption compétitive en système binaires 33
II.9.7.1. Etude cinétique 33
II.9.7.2. Isothermes de sorption 33
II.10. Modélisation des résultats d'adsorption 34
II.10.1. Modélisation des cinétiques de sorption en système discontinu 34
II.10.1.1. Modèle de pseudo premier ordre (PFO) 34
II.10.1.2. modèle de pseudo second ordre (PSO) 35
II.10.1.3. modèle d'Elovich 35
II.10.1.4. Modélisation de la diffusion intra-particulaire 35
II.10.2. Modélisation des isothermes de sorption 37
II.10.2.1. Isothermes de sorption en système mono composé 37
II.10.2.2. Isothermes de sorption en système binaires 39
II.10.3. Développement de nouveaux modèles empiriques 40
III. Résultats et discussion 42
III.1. Introduction 42
III.2. Caractérisation des adsorbants 42
III.2.1. Caractérisation de l'argile modifiée 42

III.2.2. Caractérisation des nanoparticules magnétiques 43
III.2.2.1. Diffraction des rayons X 43
III.2.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier (IRTF) 44
III.2.2.3. Spectroscopie Raman 44
III.2.2.4. Mesure de magnétisme 45
III.2.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) 46
III.2.3. Caractérisation des billes gélifiées 47
III.2.3.1. Caractérisation physico-chimique 47
III.2.3.2. Analyse morphologique par MEB 50
III.2.3.3. Analyse infrarouge à transformer de Fourrier (IRTF) 51
III.2.3.4. Propriétés mécaniques des billes 55
III.3. Etude de sorption en système mono composés simples 57
III.3.1. Vert de méthyle 57
III.3.1.1. Effet de pH 57
III.3.1.2. Cinétique de sorption 59
III.3.1.3. Effet de la concentration initiale de VM 60
III.3.1.4. Modélisation des cinétiques de sorption 63
III.3.1.5. Isotherme de sorption 73
III.3.2. Cadmium 79
III.3.2.1. Effet de pH 79
III.3.2.2. Cinétique de sorption de cadmium 80
III.3.2.3. Isotherme de sorption du cadmium 84
III.3.3. Plomb 86
III.3.3.1. Effet de pH 86
III.3.3.2. Cinétique de sorption de Plomb 88
III.3.3.3. Isotherme de sorption du Plomb 90
III.4. Etude de la sorption de VM en système binaire 92
III.4.1. Etude de la cinétique d’adsorption 92
III.4.2. Isothermes d’adsorption 94

III.4.3. Modélisation des isothermes d’adsorption 95
CONCLUSION GENERALE 98

Annexe A
Annexe B
Annexe C
Annexe D
Annexe E

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Comportement structural des particules d'un fluide magnétique sous l'action d'un champ magnétique (image obtenue par microscope électronique) Page 6

Figure I.2 : Présentation d'une structure d'alginate. Page 13

Figure II.1 Organigramme montrant les différentes méthodes expérimentales de traitement et de modification de la bentonite utilisée Page 19

Figure II.2 Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes. Page 22

Figure II.3. Structure chimique de vert de méthyle Page 30

Figure III.1 Diffractogramme des nanoparticules magnétiques préparées Page 43

Figure III.2 Spectre IRTF des nanoparticules magnétiques préparées Page 44

Figure III.3. Spectre Raman des nanoparticules magnétiques. Page 44

Figure III.4. Courbe de magnétisme des nanoparticules magnétiques préparées Page 46

Figure III.5. Images MEB des nanoparticules magnétiques. Page 46

Figure III.6. Photographies numériques montrant des billes gélifiées souples et effet du magnétisme. Page 47

Figure III.7. Photographies numériques montrant des billes renforcées poreuses Page 47

Figure III.8. Exemple de distribution granulométrique de bille gélifiées de type AMt-FeF. Page 48

Figure III.9 Courbes pH_{PZC} des billes souples Page 49

Figure III.10. Courbes pH_{PZC} des billes renforcées poreuses Page 49

Figure III.11. Photos de microscopie électronique a balayage Page 51

Figure III.12. Spectre IRTF des billes gélifiées souples. Page 52

Figure III.13. Spectrs IRTF des matrices AMt-FeF, avant et après adsorption de VM. Page 53

Figure III.14. Mécanisme d'adsorption de VM sur AMt-FeF Page 53

Figure III.15. Spectres IRTF des billes gélifiées renforcées et poreuses Page 54

Figure III.16. (a) Courbes de la Force-déplacement. (b) Courbes de force-déplacement ($H^{3/2}$) des billes gélifiées. Page 57

Figure III.17. Courbes d'évaluation de l'effet de pH sur le rendement d'élimination de VM par les billes gélifiées souples. Page 58

Figure III.18. Billes AMt-AL avant et après adsorption de VM. Page 59

Figure III.19. Cinétiques de sorption de VM par les billes souples biocomposites à pH=9, C_0=10 mg L^{-1}, T=28 °C et vitesse d'agitation=250 tr min^{-1} Page 60

Figure III.20. Courbes d'effet de la concentration sur la quantité sorbée de VM. A : AAl-Mt, B : AAl-MtF, C: AFe-Mt, D: AFe-MtF. Page 61

Figure III.21. Modification non linéaire des cinétiques de sorption du VM par les billes gélifiées sélectionnées Page 64

Figure III.22 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps selon le modèle de Weber et Morris. Page 70
Figure III.23. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps selon le modèle de Crank. Page 71
Figure III.24. Modélisation des isothermes de sorption du VM (a) AFe-Mt, (b) AFe-MtF, (c) Modèles proposés AFe-Mt,(d) Modèles proposés AFe-Mt F t=3h, C_0 = 10 mg L^{-1}, T=28 ±2 °C Page 75
Figure III.25. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du VM (a) A S/Al-Mt, (b) AAl-MtF, (c) Modèles proposés AAl-Mt, (d) Modèles proposés AAl-MtF t=3h, C_0 = 10 mg L^{-1}, T=28 ±2 °C Page 75
Figure III.26. Courbes de Qe cal en fonction de Qe exp pour la matrice AMt-FeF. Page 78
Figure III.27. Courbes d'effet de pH sur le taux d'élimination de Cd^{2+} Page 80
Figure III.28 : Courbes cinétiques de sorption de cadmium Page 81
Figure III.29. Courbe de modélisation des cinétiques de Cd^{2+} selon le modèle de PFO Page 81
Figure III.30. Courbes de la modélisation des cinétiques de Cd^{2+} selon le modèle de PSO Page 81
Figure III.31. Courbe de modélisation des cinétiques de Cd^{2+} selon le model d'Elovich Page 81
Figure III.32. Courbe de modélisation des cinétiques de sorption du Cd selon le modèle de Crank Page 84
Figure III.33. Courbe de modélisation de la cinétique d'adsorption selon le modèle de Weber morris Page 84
Figure III.34. Courbes des isothermes de sorption de Cd^{2+} Page 84
Figure III.35. Courbes d'effet de pH sur la sorption de Pb^{2+} Page 86
Figure III.36. Courbes des cinétiques de sorption de Pb^{2+} Page 88
Figure III.37. Isothermes de sorption de Pb^{2+}par les billes renforcees, poreuses et magnétiques. Page 90
Figure III.38. Cinétiques d'adsorption en mélanges binaires (VM-Pb) montrant l'influence du Pb^{2+} sur la sorption de VM par les billes souples et magnétiques (AMt-FeF) à différents rapports adsorbat/co-adsorbat « r ». Page 92
Figure III.39. Isothermes d'adsorption en mélanges binaires (VM-Pb) montrant l'influence du Pb^{2+} sur la sorption de VM sur les billes gélifiées et magnétiques a différents rapport r. Page 94
Figure III.40. Capacités d'adsorption calculées en fonction des valeurs expérimentales. Analyse de VM dans les systèmes binaires (VM-Pb). (a) : r = 2.5 :7.5 ; (b) : r = 1. Page 97
Figure III.41. Capacités d'adsorption calculées en fonction des valeurs expérimentales. Analyse de Pb^{2+} en système binaire (VM-Pb). (a) : r = 2.5 :7.5 ; (b) : r = 1. Page 97

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Application des argiles modifiées dans l'adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques Page 10

Tableau I.2 Quelques argiles modifiées par intercalation et pontage et leurs applications dans l'adsorption des polluants organiques et inorganiques Page 12

Tableau I.3 Quelques exemples de références des matériaux composites adsorbants Page 14

Tableau I.4 Travaux de sorption du plomb sur des nanoparticules magnétiques Page 16

Tableau I.5 Travaux de sorption de Cd par différents adsorbants. Page 17

Tableau II.1 Réactifs et produits chimiques utilisés Page 18

Tableau II.2 Composition des billes gélifiées souples Page 23

Tableau II.3 Différentes formulations utilisés dans les billes renforcées poreuses Page 24

Figure II.4 Caractérisation physico-chimiques du vert de méthyle utilisé Page 30

Tableau II.5 Conditions opératoires utilisées dans les tests de cinétiques de sorption Page 32

Tableau III.1 Propriétés de surface de Mt-Al et Mt-Fe Page 42

Tableau III.2 Caractérisation physique des billes biocomposites préparées Page 50

Tableau III.3 Tableau des attributions des bandes d'absorption du groupement fonctionnel Page 54

Tableau III.4 Valeurs de module de Young 0 température T = 22 ± 2 °C. Page 56

Tableau III.5. Effet de pH sur le rendement d'élimination du vert de méthyl par les billes gélifiées Page 58

Tableau III.6. Résultats des cinétiques de sorption du VM par les billes préparées à pH=9, C=10 mg L^{-1}, T=28 ± 2 °C et v =250 cpm Page 60

Tableau III.7 effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination (r) et la quantité adsorbée (Qe) de VM (T=28 ± 2 °C, pH=9, vitesse d'agitation =250 cpm Page 62

Tableau III.8 Elimination du VM en utilisant différents matériaux et procédés Page 62

Tableau III.9. Modélisation non linéaire des cinétiques de sorption Page 65

Tableau III.10 Paramètres de modélisation des cinétiques de sorption obtenus par les formes linéaires des modèles mathématiques Page 67

Tableau III. 11Paramètres de modélisation de la diffusion intreparticulaire dans la matrice AMt-Fe pour différentes valeurs de concentration initiale de VM. Page 69

Tableau III.12 Paramètres de modélisation de la diffusion intreparticulaire dans la matrice AMt-FeF pour différentes valeurs de concentration initiale de VM. Page 69

Tableau III. 13 Coefficient de diffusion de film (Df) de différentes matrices (C_0=10 mg L^{-1}) Page 72

Tableau III. 14 Coefficient de diffusion de pore (Dp) de différentes matrices (C_0=10 mg L^{-1}) Page 73
Tableau III.15. Paramètres de modélisation des isothermes de sorption Page 76
Tableau III.16. Paramètres de modélisation des modèles empiriques proposés Page 76
Tableau III.17. Effet de pH sur le rendement d'élimination du cadmium Page 79
Tableau III.18. Paramètres de modélisation de la cinétique d'adsorption de Cd Page 82
Tableau III.19 Paramètres de la cinétique de sorption pour quelques adsorbants Page 83
Tableau III.20. Paramètres de modélisation de la diffusion intraparticulaire Page 83
Tableau III.21. Paramètres de modélisation des isothermes de sorption de Cd^{2+} Page 85
Tableau III.22. Effet de pH sur le rendement d'élimination du plomb par les billes gélifiées poreuses et renforcées. Page 87
Tableau III.23. Paramètres de modélisation de la cinétique d'adsorption de Pb^{2+} Page 89
Tableau III.24. Paramètres de modélisation des isothermes de sorption de Pb^{2+} Page 91
Tableau III.25. Capacité de sorption de VM par les billes souples et magnétiques (AMt-FeF) en système binaire (VM/Pb) (pH= 3, T=20 ± 2 °C) Page 93
Tableau III.26. Paramètres de modélisation des isothermes d'adsorption de VM et Pb en système mono composés simple (pH=3, C=10 mg L^{-1}, T=20 ± 2 °C et v =225 cpm) Page 95

LISTE DES ABREVIATIONS

Fe-Mt : Montmorillonite pontée au fer.

Al-Mt : Montmorillonite pontée à l'aluminium.

FF : Ferrofluid citraté.

PVA : Alcool polyvinylique.

CC : Carbonate de calcium.

AS : Alginate de sodium.

VM : Vert de Méthyle.

Cd : Cadmium.

Pb : Plomb.

FFs : Ferrofluides surfactés.

FFi : Ferrofluides ioniques.

M : Moment magnétique permanent.

m_{ss} : Aimantation spécifique.

V_p : Volume d'une particule.

Hm : Champ magnétique.

MON : Matiere organique naturelle.

COD : Carbone organique dissous.

CIA : Composés inorgano-Argileux

COA : Complexes organo-Argileux.

COIA :Composés organo-Inorgano-Argileux.

ADN : Acide désoxyribonucléique.

BS : Billes souples

BRPM : Billes renforcées poreuses et magnétiques.

ENOF : Entreprise nationale des substances utiles et des produits non ferreux.

Mt-Na : Montmorillonite sodique.

PCBA : Solution pontante (polycation à base d'Aluminium).

PCBF : Solution pontante (polycation à base de Fer).

FFa : Ferrofluid acide.

AF : Billes souples à base d'alginate de sodium et de ferrofluid citraté.

AFe-Mt : Billes souples à base d'alginate de sodium et de la montmorillonite pontée au fer.

AFe-MtF : Billes souples à base d'alginate de sodium et de la montmorillonite pontée au fer et ferrofluid citraté.

AAl-Mt : Billes souples à base d'alginate de sodium et de la montmorillonite pontée à l'aluminium.

AAl-MtF : Billes souples à base d'alginate de sodium et de la montmorillonite pontée à l'aluminium et ferrofluid citraté.

F : Formulation des billes renforcées et poreuses.

D_{bille} : Diamètre des billes gélifiées.

d_{bille} : Rayon de la bille.

TH : Taux d'humidité en %.

P_{bille} : Masse volumique moyenne des billes gélifiées.

pH_{pzc} : pH de point de charge nulle.

DRX : Diffraction des rayons X.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

UV-Visible : Spectroscopie d'absorbance dans le domaine d'ultra-violet et visible.

SAA : Spectroscopie d'absorbance atommique.

pKa : Constante d'acidité.

V : Volume de la solution en mL.

m : Masse des billes gélifiées humides en mg.

Qt : Quantité du polluant adsorbée au temps t en mg g^{-1}.

Qe : Quantité du polluant adsorbée à l'équilibre en mg g^{-1}.

r : Taux d'élimination du polluant en %.

C_0 : Concentration initiale du polluant en $mg.L^{-1}$.

Ct : Concentration finale du polluant en $mg.L^{-1}$.

t : Temps en min.

PFO : Modèle de pseudo premier ordre.

K_1 : Constante de vitesse du modèle de pseudo premier ordre en (min^{-1}).

PSO : Modèle de pseudo seconde ordre.

K_2 : Constante de vitesse du modèle de pseudo seconde ordre en (g mg^{-1} min^{-1}).

K : Constante du modèle proposé pour la cinétique de sorption.

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

α : Vitesse d'adsorption initiale en (mg g^{-1} min^{-1}).

K_d : Constante de diffusion intra-particulaire en mg. g^{-1}. $temps^{-1/2}$.

Dp : Coefficient de diffusion de pore en ($cm^2.s^{-1}$).

Df : Coefficient de diffusion de film en ($cm^2.s^{-1}$).

K_F : Constante d'équilibre du modèle de Freundlich en ($mg.g^{-1}$).

n : Exposant du modèle de Freundlich.

Qm : Capacité maximale d'adsorption en ($mg.g^{-1}$).

K_L : Constante d'équilibre du modèle de Langmuir en ($L.mg^{-1}$).

ms : Exposant du modèle de Sips.

Ks : Constante d'équilibre du modèle de Sips en ($L.mg^{-1}$).

Ke : Constante d'équilibre du modèle d'Elovich en (L mg^{-1}).

B_1 : Constante du modèle de Temkin relative à la chaleur de sorption en (J/mol).

K_t : Constante d'équilibre du modèle de Temkin en (Lg^{-1}).

x : Paramètre de modélisation

y : Paramètre de modélisation

a : Paramètre de modélisation

b : Paramètre de modélisation

c : Paramètre de modélisation

d : Paramètre de modélisation

e : Paramètre de modélisation

f : Paramètre de modélisation

D : Diamètre moyen des particules.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé en (nm).

Θ : Angle de Bragg du pic (en radian).

β : Elargissement du pic à mi-hauteur en (radian).

σ : Contrainte appliquée (force par unité de surface) en Pa.

E : Module de Young ou module élastique en Pa.

ε : Déformation.

H : Déplacement en mm

ν : Coefficient de Poisson

T : Température en ^{0}C.

Rqi : Rapport des capacités de sorption d’ion i en système binaire.

Rm : Rapport massique

R_L : Facteur de séparation

Résumé :

Cette étude vient dans le contexte de développer de nouvelles générations de billes gélifiées magnétiques pour l'adsorption des polluants hydrosolubles. Cette nouvelle génération est à base d'une argile Algérienne modifiée (argile pontée au fer (Fe-Mt) et/ou à l'aluminium (Al-Mt)), des nanoparticules magnétiques (FF), d'alcool polyvinylique (PVA), de carbonate de calcium (CC) et d'alginate de sodium (AS).

L'étude de l'effet de pH, la cinétique d'adsorption, l'effet de la concentration de la solution polluante et l'effet de la masse de sorbant ont été faite en système discontinu pour les trois polluants choisis (le vert de méthyle, le plomb et le cadmium).

Modélisation des résultats de la cinétique de sorption par les modèles mathématiques classiques (pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre, Elovich, model de diffusion interparticulaire de Crank et celui de Webber et Morris) ; et la modélisation des résultats d'isothermes de sorption par les modèles de : Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin, Elovich. Les résultats relatifs aux tests de sorption ont été modélisés grâce au programme Matlab et Origin.8.

Vue la complexité du phénomène de sorption et le nombre de paramètres qui pourront l'influencer, nous avons développé de nouveaux modèles empiriques avec plusieurs paramètres dans l'étude des cinétiques de sorption, la diffusion intraparticulaire et les isothermes de sorption afin de s'approcher plus des conditions réelles. L'adsorption compétitive a été étudiée pour le système binaire (VM-Pb)

Mots Clés : Adsorption, Argile, Alginate de sodium, Nanoparticules magnétiques.

Abstract

This study comes of developing new generations of magnetic gel beads for water depollution. This new generation is based on a modified Algerian clay (iron and/or aluminum pillared montmorillonite), magnetic nanoparticles (FF), polyvinyl alcohol (PVA), calcium carbonate (CC) and sodium alginate (AS).

pH effect, kinetics sorption study, initial pollutant concentration effects and sorbent mass effect has been studied in discontinuous system for the three selected pollutants (the methyl green, lead and cadmium). Modeling of kinetics sorption by classical mathematical models (PFO, PSO, Elovich, interparticle diffusion model of Crank and that of Webber and Morris). Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin, Elovich models has been used for modeling sorption isotherms, using the Matlab and Origin.8 program.

Because of the complexity of the sorption phenomenon and the number of parameters that can influence it, we have developed new empirical models with several parameters in the study of kinetics sorption, intraparticle diffusion and sorption isotherms in order to approach more real conditions. The competitive adsorption has been studied for binary system (MG-Pb).

Key words: Adsorption, clay, Sodium alginate, Magnetic nanoparticles.

الملخص :

تأتي هذه الدراسة في سياق تطوير أجيال جديدة من حبيبات الهلام المغناطيسية لامتصاص الملوثات القابلة للذوبان في الماء. يعتمد هذا الجيل الجديد على الطين الجزائري المعدل (الطين المجسور بالحديد (Fe-Mt) و / أو الألومنيوم (Al-Mt)) والجسيمات النانوية المغناطيسية (FF) وكحول البولي فينيل (PVA) وكربونات الكالسيوم (CC) و ألجينات الصوديوم.

تم دراسة تأثير الأس الهيدروجيني وحركية الامتزاز وتأثير تركيز المحلول الملوث وتأثير كتلة المادة الماصة في نظام متقطع للملوثات الثلاثة المختارة (أخضر الميثيل والرصاص والكادميوم).

نمذجة نتائج حركية الامتصاص بواسطة النماذج الرياضية الكلاسيكية (الدرجة الأولى الزائفة، الدرجة الثانية الزائفة، إيلوفيتش، نموذج الانتشار بين الجسيمات ونمذجة نتائج متساويات الامتصاص بواسطة نماذج:فراندليتش ، لنجمير، سيبس ، تمكان ، إيلوفيتش. تمت نمذجة النتائج المتعلقة باختبارات الامتصاص باستخدام برنامج ماتلاب و أوريجين. 8.

نظرًا لتعقيد ظاهرة الامتصاص وعدد العوامل التي يمكن أن تؤثر عليها ، فقد طورنا نماذج تجريبية جديدة مع العديد من العوامل في دراسة حركية الامتصاص والانتشار داخل الجسيمات وتساوي درجة حرارة الامتصاص من أجل الاقتراب من ظروف أكثر واقعية.

تمت دراسة الامتزاز التنافسي للنظام الثنائي (MG-Pb)

الكلمات المفتاحية : الامتزاز، الطين، ألجينات الصوديوم، الجسيمان النانوية المغناطيسية.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Un stress hydrique, qui peut également être une pénurie d'eau, est une situation dans laquelle la demande en eau dépasse les ressources hydriques disponibles.

Au début des années 2020 et selon le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), environ deux milliards de personnes dans le monde n'ont pas eu accès à l'eau potable et près de la moitié de la population mondiale a connu de graves pénuries d'eau pendant au moins une partie de l'année. Dans ce contexte, l'Algérie figure parmi les pays les plus exposés à un éventuel stress hydrique à l'horizon 2030.

A travers le recueil des données auprès des organismes concernés dont le ministère des ressources en eaux (MRE), l'Office National d'Assainissement (ONA), les Stations d'Epuration des Eaux Usées (STEP) et les Stations de Lagunage (SL) de l'Algérie. Les résultats obtenus montrent que les potentialités hydriques, y compris eaux de surfaces et eaux souterraines, s'élèvent à 18 milliards de m^3. Elles restent très faibles par rapport à la demande croissante de la population [1].

Selon le Groupe international d'experts sur les ressources de l'ONU, les différents gouvernements ont généralement beaucoup investi dans des grands projets inefficaces en termes de barrages, canaux, aqueducs, pipelines et réservoirs d'eau qui se sont avérés généralement ni durables du point de vue environnemental, ni économiquement viables.

Afin de pallier à cette problématique, la construction de nouvelles usines de traitement des eaux usées s'est présentée comme une solution la plus évidente à ce problème mondial.

En Algérie, les eaux de rejet qui sont estimées à 1.5 milliard de mètres cubes/an pourraient réutiliser dans le domaine d'agriculture après traitement. Du point de vue traitement, de nombreuses techniques, de natures diverses, sont proposées aujourd'hui pour traiter les eaux usées ; la floculation, la précipitation, l'adsorption, la dégradation biologique, la photocatalyse, etc. Les poudres d'argiles modifiées hydrophobes et organophyles comme matériaux adsorbants se sont avérées très efficaces dans le traitement des eaux de rejets industriels. Néanmoins, elles restent confrontées à la difficulté de séparation solide/liquide après traitement.

Afin de répondre à cette problématique, la mise en forme par immobilisation des particules de la poudre dans un gel d'alginate a permis de préparer plusieurs classes de billes gélifiées et éliminer tous les problèmes de colmatage. De plus, elles offrent des avantages liés à la non-toxicité, haute réactivité, disponibilité et de faible coût [2].

Cette étude qui fait suite à un ensemble de travaux a pour but de développer un nouveau procédé d'extraction en phase solide assistée par un champ magnétique pour suivre une démarche d'éco-conception. La préparation d'une nouvelle génération de billes gélifiées magnétiques, poreuses efficaces et non toxiques permet d'éliminer, à la fois, les ions métalliques [3,4] et les micropolluants organiques hydrosolubles [4].

Ces billes magnétiques composites sont à base d'argile Algérienne modifiée (argile pontée au fer (Fe-Mt) et/ou à l'aluminium (Al-Mt)), de nanoparticules magnétiques (FF), d'alcool polyvinylique (PVA), de carbonate de calcium (CC) et d'alginate de sodium (AS). L'introduction des nanoparticules magnétiques dans la formulation a pour rôle essentiel la séparation magnétique facile du système binaire (Billes gélifiées/Liquide) [5]. Du point de vue traitement, la séparation magnétique, qui ne génère pas de déchets secondaires et ne produit aucune pollution supplémentaire, peut être effectuée en discontinu ou en flux continu et peut devenir une méthode prometteuse dans l'élimination de ces polluants hydrosolubles. [5].

La méthodologie proposée dans cette présente étude s'articule autour des points suivants :

- Une synthèse bibliographique actualisée et riche relative à l'emploi des hydrogels et les billes gélifiées dans la sorption des polluants organiques et/ou inorganiques.
- La préparation et la caractérisation des poudres des nanoparticules (FF) et des billes gélifiées.
- Les tests de sorption du vert de méthyle (VM), cadmium (Cd) et plomb (Pb) ont été réalisés en système discontinu. Dans ces différents tests de sorption, les effets du pH, des cinétiques de sorption, de la concentration initiale de la solution polluante et de la masse de sorbant ont été examinés
- En mélanges binaires, l'étude de sorption compétitive de composés inorgano-organiques hydrosolubles est réalisée sur les billes gélifiées composites et magnétiques.
- Les résultats des cinétiques de sorption sont modélisés par les modèles mathématiques classiques (pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre, Elovich, diffusion interparticulaire de Crank et Webber et Morris) et ceux des isothermes de sorption sont modélisés par les modèles de Freundlich, Langmuir, Sips, Tempkin et Elovich.
- Vue la complexité du phénomène de sorption et le nombre de paramètres qui

pourront l’influencer, de nouveaux modèles empiriques avec plusieurs paramètres ont été développés en utilisant un algorithme générique dans l’étude des cinétiques de sorption, la diffusion intraparticulaire et les isothermes de sorption afin de s’approcher davantage des conditions réelles.

- La thèse se termine par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus et trace les perspectives qui peuvent être envisagé dans le future.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Synthèse bibliographique

I.1.Les nanoparticules magnétiques (NPMs)

La nanoscience est l'une des disciplines de recherche et de développement les plus importantes de la science moderne et ont fortement attiré aussi bien les chercheurs scientifiques que les industriels.
Les nanoparticules magnétiques ont des applications étendues dans plusieurs domaines tels que le biomédical, la biotechnologie, l'ingénierie, la science des matériaux et les domaines environnementaux [6-9].

Les ferrofluides (FF) sont connus sous le nom de liquides magnétiques. Ce sont des matériaux relativement récents et ont fait leur apparition dans la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Ils n'existent pas à l'état naturel et il a donc fallu les synthétiser.
La première approche a été réalisée par Wilson en 1779 qui a préparé un fluide constitué de fines particules de fer dans de l'eau [10]. Cependant, on ne peut parler d'uneréelle synthèse de ferrofluide qu'à partir de 1963 où Stephen Papell [11], chimiste de la NASA, réalisa un mélange de poudre de magnétite Fe_3O_4 et du kérosène (liquideporteur) en présence d'acide oléique en tant qu'agent surfactant. L'objectif était de fabriquer un liquide de propulsion pour fusées en absence de gravité [10].
Le FF est une suspension colloïdale stable de nanoparticules magnétiques dans un liquide porteur qui peut être polaire ou non polaire. Chaque particule porte un moment magnétique permanent, et de dimensions typiques d'environ 10 nm.
A l'échelle macroscopique, un ferrofluide est un fluide homogène rendu noir par les particules magnétiques [9].
Ces nanoparticules magnétiques sont non-toxiques, très stables chimiquement très efficaces dans le traitement des eaux. A côté de ces nombreux avantages, le FF reste confronté à un inconvénient majeur lié à son oxydation et agglomération.
De ce fait, le recouvrement de ces nanoparticules magnétiques par une couche dematériau approprié permet d'éviter leur agglomération et leur oxydation.
Selon le type du revêtement, les FF sont classés en deux groupes principaux :

- **Les ferrofluides surfactés (FFs) :** Ce sont des nanoparticules magnétiques (généralement de la magnétite, Fe_3O_4) enrobées d'agents tensioactifs (molécules amphiphiles, comme l'acide oléique et l'éthylhexyl-sulfosuccinate de sodium en

aérosol) afin d'empêcher leur agrégation [9]. Dans ce cas, le solvant est non polaire (solvants organiques ou huiles). La stabilité du FF provient des répulsions stériques entre les particules dues aux molécules de tensioactif ou polymère adsorbées à leur surface et compatibles avec le solvant [12].

- **Les ferrofluides ioniques (FFi):** Ce sont des nanoparticules magnétiques chargés électriquement pour maintenir la stabilité du système colloïdal. Généralement, ils sont constitués de la maghemite, γ-Fe_2O_3, et différentes ferrites, MFe_2O_4, où M = Mn, Co, Zn, Cu, Ni) sont obtenues par une méthode de précipitation chimique, etune réaction acido-basique entre les nanoparticules et le milieu maintient la surface chargée électriquement [9]. Dans ce cas, le solvant est polaire (eau). La surface des nanoparticules est chargée et la stabilité de ce FF est assurée par des répulsions électrostatiques. La charge superficielle des nanoparticules magnétiques provient de l'ionisation des groupements hydroxyles de surface au contact de l'eau ou de l'adsorption à la surface des particules de molécules organiques ionisables [12].

Le domaine de stabilité des FF en fonction du pH est profondément modifié lorsque les particules sont fonctionnalisées par des molécules organiques ionisables comme par exemple, les ions citrates. Dans ce cas, le ferrofluide sera nommé « ferrofluide citraté » [13].

Les ions citrates s'adsorbent à la surface des particules et leurs fonctions carboxylates complexent le fer superficiel. Il reste en moyenne une à deux fonctions carboxylates libres par ion citrate qui assurent la charge des nanoparticules [13].

En milieu acide (pH < 5), la protonnation des groupements carboxylates entraine l'annulation de la charge de surface et donc la précipitation du FF.

Aux pH supérieurs à 5, la surface des nanoparticules fonctionnalisées par les ions citrates se charge négativement avec des contre-ions Na^+. Ceci assure donc la stabilité colloïdale du FF.

En particulier, le FF est stable à un pH voisin de 7 et peut ainsi former une dispersion stable en milieu alginate [13]

En général, les nanoparticules utilisées pour préparer des FF présentent un comportement de type ferromagnétique ou ferrimagnétique. Elles sont suffisamment petites et présentent une aimantation permanente puisque chaque particule est considérée comme étant un

mono-domaine magnétique. Cela signifie que chaque particule porte un moment magnétique permanent M [14]. L'intensité de ce moment est donnée par l'équation I.1.

$$M = m_{ss} \times V_p \qquad \text{Eq. I.1}$$

Où m_{ss} représente l'aimantation spécifique du matériau constituant les particules et V_p, le volume d'une particule.

Pour des particules de maghemite, l'aimantation spécifique m_S est égale à $3{,}1.10^5$ $A.m^{-1}$, ce qui conduit, pour une particule de diamètre égal à 7 nm à une valeur du moment magnétique M égale à $5{,}4.10^{-24}$ $A.m^2$, soit environ 6000 μB (μB : magnéton de Bohr).

Ces nanoparticules sont magnétiquement uni axiales. En effet et en absence de champ magnétique, le moment magnétique des particules est orienté dans la direction de facile aimantation coïncidant en général avec l'axe optique de la nanoparticule.

En présence de champ magnétique quelconque (Hm), les propriétés magnétiques des nanoparticules confèrent à la solution un comportement paramagnétique géant.

Lorsqu'un champ magnétique constant est appliqué, les particules initialement orientées de façon aléatoire tendent à s'orienter dans la même direction que le champ. L'aimantation initialement nulle, augmente jusqu'à la saturation.

Le comportement de l'aimantation est réversible : il n'y a pas d'hystérésis ni d'aimantation rémanente [14].

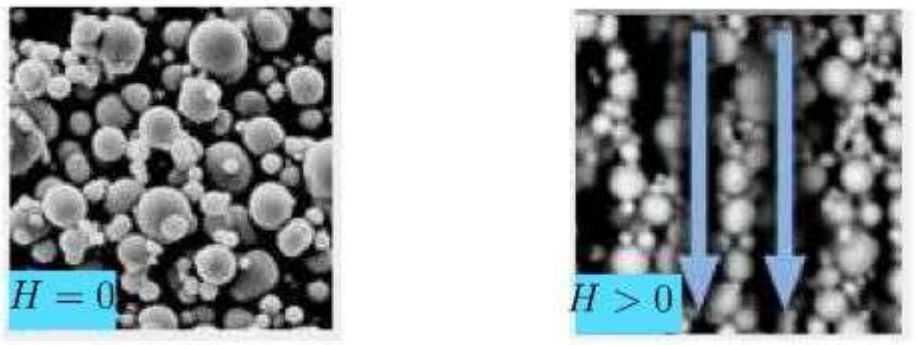


Figure I.1 : Comportement structural des particules d'un fluide magnétique sous l'action d'un champ magnétique (image obtenue par microscope électronique) [14].

I.2.Les matériaux adsorbants

Les matériaux de base utilisés dans cette étude pour la préparation des billes gélifiées sont les ferrofluides, l'argile modifiée et l'alginate de sodium, l'alcool polyvinylique (PVA) et le carbonate de calcium. Dans cette partie, nous allons citer quelques

applications de ces matériaux de base dans le domaine de traitement des eaux polluées.

I.2.1. Les Ferrofluides

La recherche d'adsorbants verts est donc actuellement en plein essor dans le monde académique. La littérature concernant les adsorbants magnétiques est moins riche mais a pris de l'ampleur ces dernières années. Cependant, les matériaux magnétiques utilisés ne sont pas toujours bien contrôlés. En effet, le matériau magnétique ne doit pas être utilisé uniquement pour ses propriétés magnétiques. Un contrôle judicieux de la surface par une fonctionnalisation adaptée aux polluants ciblés permettra de renforcer les propriétés de sorption de la matrice polymère.

L'adsorption sur des charbons actifs est la plus efficace actuellement mais reste confrontée aux inconvénients liés aux coûts, la récupération difficile les pertes de matériaux [15].

Yano et al. [16] ont comparé une séparation magnétique à champ fort (High Gradient Magnetic Separation : HGMS) à un filtre à sable et ont constaté que pour 150 $mg.L^{-1}$ de déchets solides, la vitesse d'écoulement nécessaire à travers un filtre à sable est de 8.10^{-1} $m.s^{-1}$ contre 6.10^{-2} $m.s^{-1}$ par HGMS.

Le principe de base de la séparation magnétique en dépollution consiste à ajouter au milieu des particules magnétiques qui adsorbent divers polluants (organiques et/ou inorganiques) puis de les extraire grâce à l'application d'un gradient de champ magnétique.

Le développement de cette méthode a conduit à ajouter des particules d'oxyde de fer dans des eaux chargées en métaux lourds pour servir de noyaux autour desquels se condensent les oxydes des cations à séparer. Les particules magnétiques et leurs coques de polluants sont ensuite récupérées à l'aide d'aimants [17]. Même si cette technique est simple et efficace elle ne peut être utilisée qu'avec les cations métalliques qui sont capables de précipiter autour de l'oxyde de fer.

Les résines magnétiques MIEX mises au point par la société australienne « ORICA » en 1995 sont déjà utilisées dans de nombreuses usines de production d'eau [18, 19]. Ce sont des particules de maghémite (γ-Fe_2O_3) dispersées dans des billes constituées d'une résine anionique. Du fait de leur taille micrométrique, ces particules ont une

grande surface spécifique, ce qui rend la vitesse d'échangeionique avec les polluants très rapide [18].

Elles sont efficaces pour éliminer la Matière Organique Naturelle (MON) des eaux, elles permettent d'éliminer de 30% à 70% de carbone organique dissous (COD) [19]. Ces résines permettent aussi d'éliminer l'arsenic, les bromures, les chromes et de diminuer la dose de coagulant et donc le volume de boues mais elles n'éliminent pas la turbidité [18]. Elles sont récupérées du milieu par sédimentation grâce à leur densité importante.

Ces résines anioniques ont cependant l'inconvénient d'être fabriquées à partir de produits issus de l'industrie pétrochimique peu respectueux del'environnement pouvant relarguer les polluants (styrène, acrylique, di-vinylbenzène,…).De plus elles, ne disposent que d'un seul type de groupement fonctionnel correspondant à des fonctions amine tertiaire ou quartenaire chargées positivement.

Le procédé Sirofloc à base de magnétite est aussi utilisé dans plusieurs usines de potabilisation des eaux dans le monde. Il a été mis au point dans les années 1970-1980 par des chercheurs australiens du « CSIRO » [20-21].

Cette méthode consiste à ajouter des particules de magnétite naturelle chargées positivement dans l'eau en cours de potabilisation et permet d'éliminer essentiellement des polluants anioniques

Sur le plan académique, de plus en plus de chercheurs cherchent à développer de nouveaux supports sorbants magnétiques performants à base d'oxydes de fer magnétiques, comme la maghemite γ-Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4, facilement préparés par co-précipitation alcaline.

En effet, A. Ngomsik et al. [22]. ont adsorbé des métaux tels que Co^{2+}, Ni^{2+}, Eu^{3+}, La^{3+} par des nanoparticules magnétique.

Pour leur part, Ghannoum obeid [15] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les nanoparticules fonctionnalisées par les ions citrate et ont pu adsorber presque de 97 % sur une gamme de pH étendue (4,2 à 10,3). En milieu acide, par contre, la quantité retenue a diminué de façon drastique jusqu'à atteindre 2% à pH 2.

De leur côté, M. Faraji et al. [23] ont réussi à adsorber des colorants anioniques avec des particules de maghemite en présence de cétyl triméthylammonium.

Dans un autre laboratoire, S. Yean et L. Cong [24] ont étudié la sorption des cations As (III) sur des nanoparticules de maghemite alors que H. Tavallali et A. Danechyar [25] se

sont intéressés plutôt à greffer des tensioactifs cationiques à la surface de nanoparticules pour renforcerleur capacité de sorption vis-à-vis des colorants anioniques.

Dans le même contexte, des zéolithes magnétiques ainsi que des argiles magnétiques ont été développées et utilisées dans la sorption de plusieurs métaux [26-27].Dans ce même contexte, un charbon actif magnétique a été synthétisé et utilisé dans l'élimination du trinitrophénol [28] et de l'aniline [29].

Par la suite, des composites à base de de nanoparticules avec des biopolymères ont fait l'objet de nombreux travaux. En effet, des nanoparticules magnétiques ont été encapsulées au sein de matrices biopolymères à base d'alginate [30, 31] ou de chitosane [32-34] puis utilisées pour éliminer des colorants toxiques.

Pour leur part, Soni et al. [35] ont étudié la sorption de l'o-nitrophénol sur des microsphères magnétiques à base d'alginate.

Dans un autre travail, des billes d'alginate magnétiques ont été préparées puis utilisées pour éliminer des métaux [36-38].

A.M. Salgueiro et al. [39] ont greffés du carraghénane à la surface des particules magnétiques qu'ils ont utilisé dans la sorption des nanoparticules magnétiques ont été encapsulées dans les gels de chitosane et de l'alginate et utilisées dans la sorption de métaux et/ou des polluants organiques [40-43].

Dans un autre laboratoire, N. Wang et al. [44] ont couplé des particules de maghemite avec des molécules de cyclodextrine pour favoriser l'adsorption du bisphénol A

En 2016, Amir Hatamie et al. [45] ont prouvé l'effet coagulant du ferrofluide dans le traitement de l'eau et ont montré que les fluides magnétiques utilisés ont pu, à la fois, diminuer la turbidité de l'eau et 'éliminer les cations et les anions dangereux.

Une année plus tard, Hassan Yadaei et son équipe [46] ont étudié l'adsorption du cadmium sur un nanohybride carbone-chitosane mésoporeux magnétique et ont pu éliminer une quantité maximale de l'ordre de 252 mg/g.

De leur côté, D. Talbot et al. (2018) [47] ont préparé un nouveau nanocomposite magnétique à base d'une solution d'alginate de sodium et de ferrofluide et ont pu éliminer 273 mg/g du bleu de méthylène.

I.2.2. Les argiles modifiées

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, certains minéraux argileux ont été modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes.

Ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement et selon la nature de la modification, à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi, à des catalyseurs hétérogènes.

On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques et/ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination…, etc.

C'est dans ce contexte que divers chercheurs ont utilisé les argiles modifiées dans la catalyse, le traitement des eaux, la nanotechnologie (élaboration des nanocomposites…etc).

Du point de vue élaboration, les argiles modifiées sont préparées par différentes méthodes chimiques comme l'intercalation, le pontage et l'activation chimique

a. Activation chimique

L'attaque acide est une méthode utile pour modifier les matériaux argileux et préparer des catalyseurs. Cette attaque commence par l'adsorption des protons de l'acide sur la surface du solide et dans les espaces interfoliaires à travers la substitution des ions échangeables par des protons. Ce traitement chimique crèe une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [48]. Le Tableau I.1 montre quelques études relatives à l'activation chimique ainsi que leurs applications dans le domaine du traitement des eaux polluées.

Tableau I.1 **:** Application des argiles modifiées dans l'adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques

Argile modifiée	**Agent modificateur**	**Adsorbat**	**Référence**
Bentonite	Acide sulfurique	Aniline	[49]
Bentonite	Acide sulfurique	Colorant	[50]
Bentonite	Acide chlorhydrique	Bleu de Méthylène	[51]
Bentonite	Oxyde de manganèse	Violet Cristal (VC)	[52]
Montmorillonite	HCl et peroxyde d'hydrogène	Chlorobenzène	[53]
Montmorillonite	Acide sulfurique	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni	[54]
Montmorillonite	Acide sulfurique	Zn, Cu, Mn, Cd, Pb, Ni	[55]

b. Intercalation et pontage

La modification des argiles brutes et/ou purifiées par intercalation a permis de préparer des argiles intercalées de natures très diverses selon la nature des agents intercalants (composés organiques, métaux tris-chélates, complexes organométalliques, tensions actifs, …, etc.). Le Tableau I.2 montre quelques argiles modifiées par intercalation et pontage et leurs applications dans l'adsorption des polluants organiques et inorganiques.

De façon très globale, elles sont classées dans trois grandes catégories :

- ✓ **Les Composés Inorgano-Argileux (CIA)** dans lesquels sont intercalés des polycations hydrox-métalliques à base d'aluminium, de fer ou de titane. Ces espèces se fixent sur les sites d'échange dans les espaces interfoliaires de l'argile.
- ✓ **Les Complexes Organo-Argileux (COA)** où la molécule intercalée est de type organique. La première génération est a été intercalée par des tensioactifs detype ammonium quaternaire contenant une longue chaîne aliphatique (C12-C18) comme les alkylamines, alkyl carbazole, polydiméthylsiloxane, sels de quinolinium ou de pyridinium, sels de phosphonium…. pour provoquer l'expansion de la distance entre les feuillets d'argile.

  Toutefois, ces complexes COA qui se sont avérés très hydrophobes et organophyle ont été confrontés à l'instabilité thermique. Par la suite, des efforts ont été effectués pour synthétiser des argiles organiques thermostables en intercalant du stilbonium, des sels d'imidazolium et des sels de phosphonium.
- ✓ **Les Composés Organo-Inorgano-Argileux (COIA)** appelés aussi argiles pontées mixtes contenant, à la fois, les molécules organiques et polycations hydroxy-métalliques dans les espaces interfolaires des complexes organo inorgano-argileux. Ces argiles ont alors la possibilité d'adsorber à la fois des polluants organiques et/ou inorganiques

Tableau I.2 : Quelques argiles modifiées par intercalation et pontage et leurs applications dans l'adsorption des polluants organiques et inorganiques

Argile modifiée	**Type de modification**	**Agent modificateur**	**Adsorbat**	**Référence**
Montmori-llonite	Pontage et Fixation des Tensioactifs	Polycations de fer (Cetyltrimetylammo-nium chloride).	Colorant Textile anionique sec (SAP)	[56]
Bentonite	Insertion des Tensioactifs	Dodécylammonium	p-chloropnol, 4-nitrophénol	[57]
Montmori-llonite	Pontage et fixation des tensioactifs cationiques	Polycations hydroxy métalliques (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+})	p-chlorophénol, diuron, méthyl para-thion	[58]
Smectite	Insertion des tensioactifs par échange cationique	Benzyl triméthyl ammonium (BTMA) et hexadecyl tri méthyl ammonium (HDTMA)	Phénol	[59]
Kaolinite	Pontage	Poly (oxo zirconium) et le tetra-butyl ammonium (TBA)	Cu^{2+}	[60]
Montmori-llonite	Pontage	Polycations de fer	4-nitrophenoletle jaunebasique 28	[61]
Bentonite	Insertion des Tensioactifs	Bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium (CTMAB)	Cu^{2+}, Zn^{2+},Mn^{2+}, Co^{2+}	[62]

I.2.3. Les alginates

L'utilisation des polymères biodégradables et biocompatibles, pour l'immobilisation et l'encapsulation de molécules biologiques actives permet d'éviter un certain nombre de problèmes rencontrés avec des macromolécules synthétiques.

L'alginate ou l'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitue de deux unités mono-saccharidiques : l'acide ß-D-mannuronique etl'acide α-L-guluronique [63]. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liésentre eux par des liaisons glycosidiques du type β-(1-4).

Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'uneespèce à l'autre.

L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G, et une fraction ou les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (Figure I.2).

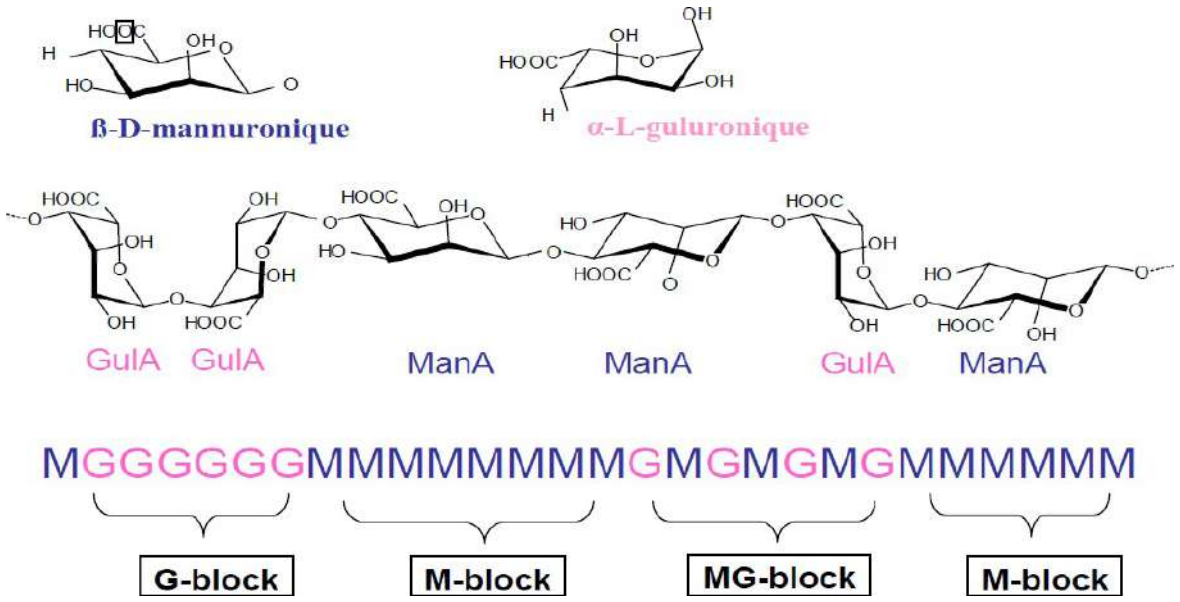


Figure I.2 : Présentation d'une structure d'alginate [63].

L'alginate a l'avantage de pouvoir gélifier et former un hydrogel dans des conditions spécifiques (pH et température constants). Il est constitué de résidus poly anions et forme une chaine chargée négativement lorsque dissout dans une solution aqueuseionique. L'hydrogel se forme lorsque les chaines d'alginates rencontrent des cations divalents tels que les cations Ca^{2+} ou Sr^{2+} [64].

Cet agencement original est appelé structure en boite à œufs ou « egg-box » dans laquelle les œufs sont représentés par le cation qui se lie de façon coopérative aux blocs G [65].

Pour cette raison, ce sont les blocs G qui sont responsables de la gélification des chaînes d'alginate [64] dictant les propriétés mécaniques de l'hydrogel en fonction du contenu en bloc G de l'alginate.

Récemment, plusieurs études ont été menées pour encapsuler des adsorbants dans une matrice polymère en vue de leur utilisation dans le domaine de dépollution des eaux (Tableau I.3).

L'encapsulation d'un sorbant dans une matrice polymère permet la combinaison d'adsorbants. Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution.

Tableau I.3 : Quelques exemples de références des matériaux composites adsorbants

Anion adsorbé	**Composite**	**Références**
Nitrate	- HDL-alginate/PVA (8% wtHDL) - Alginate/nanoparticule de fer	[66] [67]
Florure	- Alginate/Oxyde de fer - Alginate/oxyde de Fe(III) etZr (IV) - Billes alginate/lanthane - Alginate/zirconium - Alginate/hydrotalcite Zn/Al etMg/Al - Alginate/nano-hydroxyapatite - Particule d'alginate/Al (III) - Alginate/hydroxyapatite	[68] [69] [70] [71] [72] [73] [74] [75]
Phosphate	- Granulation alginate/hydroxyapatite - Alginate/HDL Mg/Al - Alginate-Al/N-isopropylacrylamide - Alginate/cerium (III) - Composite volcanique/alginate	[76] [77] [78] [79] [80]
Chromate	- Nanofibre d'Alginate/polyaniline -Biocomposite alumine/alginate - Composite d'alginate/gélatine - Alginate/goethite - Alginate/HDL - Alginate/Fe (III) - Fe_3O_4-alginate en Ce^{3+}	[81] [82] [83] [84] [85] [86] [87]
arséniat	- Alginate/goethite - Alginate/goethite - Alginate/oxyde de fer - Alginate/Fe(III) - Alginate dopé par Fe(III) - Alginate/hydr(oxyde) métallique - Alginate/charbon actif	[88] [89] [90] [91] [92] [93] [94]

Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosan, l'agarose, des carbohydrates [95] ou la cellulose.

Des polymères synthétiques tels que le polystyrène [96] ou le polyacrylique ont également été utilisés puisqu'ils sont de former desgels organisés en réseaux tridimensionnels. Le

choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes, influence directement les propriétés finales du gel : porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement [97]

Dans la pratique, la gélification d'alginate peut être effectuée selon deux technologies : [98]

- **La gélification par diffusion**

Le produit contenant l'alginate en solution est immergé dans un bain contenant les ions calcium. Il se forme alors instantanément en surface une pellicule gélifiée permettant de figer la forme qui reste cependant très fragile puisque la structure interne n'est pas assurée.

Toutefois, cette pellicule reste perméable aux ions calcium qui peuvent diffuser vers le centre si le temps d'immersion est suffisant. Ce procédé n'est utilisé que pour les formes de tailles assez petites et permet une gélification dans un temps raisonnable.

- **La gélification dans la masse**

Ce procédé nécessite le recours à un réactif réticulant, capable de créer progressivement dans toute la masse des zones de jonction de façon à réaliser un gel homogène. Vu que le gel ne doit se former qu'après la mise en forme, il importe que le réticulant ne réagisse pas trop rapidement ; c'est pourquoi, on incorpore aux solutions d'alginate des sels retardateurs [99]. Le réticulant le plus utilisé est le sulfate de sodium alors que le sel retardateur n'est autre que le sulfate de calcium.

I.3.Les polluants utilisés

Dans cette étude, trois polluants ont été utilisés : Un polluant organique (le vert de méthyle) et deux polluants inorganiques (Cadmium et Plomb).

I.3.1. Le vert de méthyle

Le vert de méthyle (VM) est largement utilisé en médecine et en biologie [100] et pour identifier l'ADN [101] comme solutions de coloration. Comme pour la plupart des colorants, le VM est non seulement chimiquement et photolytiquement stable, mais possède également une structure aromatique complexe, qui entrave le processus de biodégradation dans la nature et constitue ainsi une menace pour la vie aquatique [102].

Un certain nombre d'adsorbants ont été appliqués pour éliminer le VM des solutions aqueuses, tels que les feuilles de graphène [103], la sépiolite [104], les fibres de luffa [105], la bentonite activée et les résines polymères [106]. Parmi ces matériaux, le graphème est un matériau assez efficace pour le traitement des eaux usées ; cependant, le coût élevé et la complexité de fonctionnement limitent ses applications, ce qui nous amène à développer des adsorbants plus économiques, facilement disponibles et très efficaces [104].

I.3.2. Le plomb

Les cations de métaux lourds Pb^{2+} qui sont toxiques [105], ont reçu une grande attention en raison de leurs effets toxiques et cancérigènes chez l'homme.

Le plomb naturel dans l'environnement ne représente qu'environ 4 % du total émissions et existe principalement sous des formes inorganiques [106,107]. Son existence est liée notamment à des activités industrielles ('industrie minière, métallurgie, sidérurgie) qui représentent environ 80 % des émissions de Pb dans l'environnement [108,109].

Au cours de la dernière décennie, plusieurs travaux scientifiques se sont consacrés à l'utilisation des nanoparticules dans le domaine du traitement de l'eau en raison de leurs propriétés spécifiques puisqu'ils peuvent potentiellement améliorer l'adsorption, la catalyse et surtout la séparation magnétique qui apparaît comme des processus prometteurs [110-115].

Le Tableau I.4 présente quelques exemples d'études d'adsorption de Pb^{2+} par des matériaux magnétiques lors la dernière décennie.

Tableau I.4 Travaux de sorption du plomb sur des nanoparticules magnétiques

Année de publicationn	Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)	pH	Ref.
2020	Nano-CIS	2600 µmol/g	4	[116]
	Nano-CIS	1900 µmol/g	6	[117]
	Fe_3O_4 en poudre	15.8		[118]
	Oxyde de cristal de fer	9.206	6	[119]
	Fe_3O_4-HBPA_ASA	165.46	8	[120]
2019	MNPs-COOH	0.855mmol/g	6	[121]
2018	CHT/ALG/Fe_3O_4@SiO_2	228.73	4.2	[122]

I.1.1. Le cadmium

Le cadmium (Cd) est l'un des métaux lourds que l'on peut trouver dans les eaux usées flux provenant de la galvanoplastie, de la fusion, des pigments de peinture, des batteries, industries des engrais, des mines et des alliages [123,124]. L'exposition à forte concentrationdes êtres humains au Cd peut endommager des organes majeurs (reins, foie, poumons), système immunitaire et systèmes reproductif, et autres [125,126]. De ce fait, l'élimination du Cd de n'importe quel plan d'eau devient importante et indispensable. Le Tableau I. 5 présente la capacité d'adsorption de Cd par quelques d'adsorbants utilisés récemment.

Tableau I.5 Travaux de sorption de Cd par différents adsorbants.

Année de publication	**Adsorbant**	**Capacité d'adsorption (mg g^{-1})**	**pH**	**Reference**
2023	**nanocomposites alginate-halloysite (Hy/Alg)**	132	5	[127]
2022	Halloysite nano tubes (HNTs), nanoparticules de fer (FeNPs), et billes d'alginate.	2.47	5	[128]
2020	chitosane immobilisé dans de l'alginate	207.0	5	[129]
2019	billes d'hydrogel de cellulose (SCHBs)	95.62	-	[130]
2018	billes de chitosane greffé par le poly(méthacrylamide)	178.6	5	[131]

Références

[1] L. Bouchaala , N. Charchar, A. E. Gherib. (2017) Ressources Hydriques: Traitement Et réutilisation Des Eaux Usees En Algerie.Algerian Journal of Arid Environment “AJAE”. 7, 1, 84-95.

[2] Venkatrajan and all., (2015) Synthesis of magnetic alginate hydrid beads for efficient chromium (VI) removal. International Journal of Biological Macromolecules. 72, 862-867.

[3] Z. Wu, W. Deng, W. Zhou, J. Luo., (2019) Novel magnetic polysaccharide/graphene oxide @Fe_3O_4 gel beads for adsorbing heavy metal ions. Carbohydrate Polymers, 216, 119–128.

[4] A. Prokop, Y. Iwasaki, A. Harada, (2014) Fundamental Biomedical Technologies. Volume 7. Series editor, Mauro Ferrari, Ph.D., Houston, TX, USA.

[5] A. Bee and all., (2011)Magnetic Alginate beads for Pb (II) ions removal from wastewater. Journal of Colloidal and Interface Science. 362, 486-492.

[6] J. Ma, Y. Jing, Y. Yao and J. Sun, (2012) Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite. Dyes Pigm., 93, 1441.

[7] M.I.A. Abdel Maksoud, A. M. Elgarahy, C. Farrell, A. Al-Muhtaseb, D. W. Rooney, A. I. Osman (2020) Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents. Coordination Chemistry Reviews. 403, 213096.

[8] R. Shariqsrijon Sinha and B. Jayita, (2021) Nanotechnology-enabled biomedical engineering: Current trends, future scopes, and perspectives. Nanotechnology Reviews. 10, 1, 728-743.

[9] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J. N. Pons, (1996) Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium, Progress in Colloid & Polymer Science, 100, 212.

[10] R.E. Rosensweig, (1985) Ferrohydrodynamics. Cambridge University Press.

[11] B. Abou. (1999) Instabilité interfaciale d’une couche de ferrofluide sous champ magnétique normal ; Etude de la transition hexagones-carrés. PhD thesis, Ecole Supérieur de Physique et Chimie Industrielles (ESPCI).

[12] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J. N. Pons, (1999) Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles, Journal of Molecular Liquids, 83, 233.

[13] N. K. Lazaridis, and C. Charalambous, (2005) Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads. Water Res.39, 18, 4385-96.

[14] M. Pauly (2010) Structuration de nanoparticules magnetiques d’oxydes de fer de films et etudes de leurs proprietes magnetiques et de magnetotransport. These de doctorat. Université de strasbourg.

[15] L. G. Obeid, (2014) Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l’adsorption de polluants présents dans les eaux. Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

[16] J. Yano, (1979) Application of HGMS for water treatment in steel industry, Industrial Applications of Magnetic Separation, 78, 134.

[17] D. Kodera, **(1905)** La séparation électromagnétique et électrostatique des minéraux, L'Eclairage Electrique.

[18] R. D. Ambashta, M. SillanpÃ.Ã., (2010) Water purification using magnetic assistance: A review, Journal of Hazardous Materials, 180, 38.

[19] M. R. D. Mergen, B. Jefferson, S. A. Parsons, P. Jarvis, (**2008)** Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use, Water Research, 42, 1977.

[20] B. A. Bolto, D. R. Dixon, R. J. Eldridge, E. A. Swinton, D. E. Weiss, D. Willis, H. A. J. Battaerd, P. H. Young, (1975) Use of magnetic polymers in water treatment Journal of Polymer Science, Polymer Symposia, 49, 211.

[21] B. A. Bolto, (1996) Magnetic particle technology: desalination and water reuse applications, Desalination, 106, 137.

[22] A.F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote, V. Cabuil, (2005) Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review, Comptes Rendus Chimie, 8, 963.

[23] M. Faraji, Y. Yamini, E. Tahmasebi, A. Saleh, F. Nourmohammadian, (2010) Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal of reactive dyes from the textile companiesâ€™ wastewaters, Journal of the Iranian Chemical Society, 7, S130.

[24] S. Yean, L. Cong, C. T. Yavuz, J. T. Mayo, W. W. Yu, A. T. Kan, V. L. Colvin, M. B. Tomson, (2005) Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, Journal of Materials Research, 20, 3255.

[25] H.Tavallali, A. Daneshyar, (2012) Fast removal and recovery of congo red by modified iron oxide magnetic nanoparticles, International Journal of ChemTech Research, 4, 1174.

[26] H. Faghihian, M. Moayed, A. Firooz, M. Iravani, (2014) Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs+ and Sr2+ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Comptes Rendus Chimie, 17, 108.

[27] I. W. Nah, K.Y. Hwang, C. Jeon, H. B. Choi, (2006) Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite, Minerals Engineering, 19, 1452.

[28] D. Mohan, A. Sarswat, V. K. Singh, M. Alexandre-Franco, C. U. Pittman Jr, (2011) Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water, Chemical Engineering Journal, 172, 1111.

[29] B. Kakavandi, R. K. Rezaei, S. Nasseri, A. Ameri, A. Esrafily, (2013) Synthesis and properties of Fe3O4-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 10, 19.

[30] V. Rocher, A. Bee, J.M. Siaugue, V. Cabuil, (2010) Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads. J Hazard Mater. 178, 434-9.

[31] V. Rocher, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, (2008) Removal of organic dyes by magnetic alginate beads, Water Research, 42, 1290.

[32] L. Obeid, A. Bée, D. Talbot, S. B. Jaafar, V. Dupuis, S. b. Abramson, V. Cabuil, M. Welschbillig, (2013) Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange, Journal of Colloid and Interface Science, 410, 52.

[33] R. Jiang, Y.Q. Fu, H.-Y. Zhu, J. Yao, L. Xiao, (2012) Removal of methyl orange from aqueous solutions by magnetic maghemite/chitosan nanocomposite films: Adsorption kinetics and equilibrium, Journal of Applied Polymer Science, 125, E540.

[34] D. H. K. Reddy, S.-M. Lee, (2013) Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions, Advances in Colloid and Interface Science, 202, 68.

[35] A. Soni, K. Tiwari, A. K. Bajpai, (2012) Adsorption of o-nitrophenol onto nano iron oxide and alginate microspheres: Batch and column studies, African Journal of Pure and Applied Chemistry, 6, 161. 233.

[36] A. Bée, D. Talbot, S. Abramson, V. Dupuis, (2011) Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater, Journal of Colloid and Interface Science, In Press, Accepted Manuscript. Journal of Colloid and Interface Science. 362, 2, 486-92.

[37] A.-F. Ngomsik, A. Bee, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, (2006) Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant, Water Research, 40, 1848.

[38] A. Idris, N. S. M. Ismail, N. Hassan, E. Misran, A.-F. Ngomsik, (2012) Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18, 1582.

[39] A. M. Salgueiro, A. L. Daniel-da-Silva, A. V. Girao, P. C. Pinheiro, T. Trindade, (2013) Unusual dye adsorption behavior of Î°-carrageenan coated superparamagnetic nanoparticles, Chemical Engineering Journal, 229, 276.

[40] M. M. Lakouraj, F. Mojerlou, E. N. Zare, (2014) Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions, Carbohydrate Polymers, 106, 34.

[41] X. Sun, L. Yang, Q. Li, J. Zhao, X. Li, X. Wang, H. Liu, (2014) Amino-functionalized magnetic cellulose nanocomposite as adsorbent for removal of Cr(VI): Synthesis and adsorption studies, Chemical Engineering Journal, 241, 175.

[42] Y. Chang, D. Chen, (2005) Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosanbound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions., J Colloid Interface Sci., 283, 446.

[43] Y.-C. Chang, D.-H. Chen, (2005) Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Acid Dyes on a Carboxymethylated Chitosan-Conjugated Magnetic Nano-Adsorbent, Macromolecular Bioscience, 5, 254.

[44] N. Wang, L. Zhou, J. Guo, Q. Ye, J.-M. Lin, J. Yuan, (2014) Adsorption of environmental pollutants using magnetic hybrid nanoparticles modified with Î²-cyclodextrin, Applied Surface Science, 305, 267.

[45] A. Hatamie, (2016) Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for surface water treatment. Journal of Molecular Liquids. 694-702.

[46] H.Y. Mostafa ,H. Beykia ,F. Shemiran, (2018) Ferrofluid mediated chitosan@mesoporous carbon nanohybrid for green adsorption/preconcentration of toxic Cd(II): Modeling, kinetic and isotherm study. Reactive and Functional Polymers. 122, 85-97.

[47] D. Talbot and S. Abramson, (2018) pH-sensitive magnetic alginate/γ-Fe_2O_3 nanoparticles for adsorption/desorption of a cationic dye from water. Journal of Water Process Engineering. 25, 301-308.

[48] Ur. Rehman, M.S. Munir, M. Ashraq, M. Rashid, N. Nazar, M.F. Danish, M. andHan, J.I. (2013) Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. Chemical Engineering Journal, 228, 54 – 62.

[49] N. Seghairi, S. Achour, (2003) Influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de L'aniline. Larhyss Journal. ISSN 1112-3680, n° 02, 115-125.

[50] A.S. Özcan et al., (2004) Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. Journal of Colloid and Interface Science. 276, 1, 39-46.

[51] M. Hajjaji et al., (2009) Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. Applied Clay Science. 46, 4, 418-421.

[52] E. Eren, and B. Afsin, (2009) Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples. Journal of Hazardous Materials 166 (2-3): 830-835.

[53] R. Sennour, G. Mimane, A. Benghalem and S. Taleb, (2009) Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite. Applied Clay Science **43** (3-4): 503-506.

[54] K. G. Bhattacharyya, and S. S. Gupta (2009) Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) ions from water onto Kaolinite: Influence of acid activation. Adsorption Science and Technology 27(1): 47-68.

[55] G. A. Kovo, (2016) Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. beni-suef university journal of basic and applied sciences. 5, 1–12

[56] O. Bouras., T. Chami, M. Houari, H. Khalaf, J.C. Bollinger, M. audet, (2001) Removal of sulfacid brillant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant modified Ti-pillared montmorillonite. Enviromental Technology. 405-411.

[57] M.Akçay and G. Akçay (2004) The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite. Journal of Hazardous Materials 113 (1-3): 189-193.

[58] O. Bouras (2003) Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges.

[59] Y. H. Shen (2004) Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics."Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 232(2-3) 143-149.

[60] K. G. Bhattacharyya and S. S. Gupta (2006) Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution. Separation and Purification Technology 50(3): 388-397.

[61] F. Zermane, O. Bouras, M. Baudu, J. Philippe Basly, (2010) Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo inorgano pillared montmorillonite clay, Journal of Colloid and Interface Science 350, 315–319.

[62] R. Zhu, Q. Chen, R. Zhu, Y. Xu, F. Ge, J. Zhu, H. He, (2015) Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment. Applied Clay Science. 107, 90-97.

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

[64] X. Hou, X. Wang, B. Gao and J. Yang (2008) Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres. Carbohydrate Polymers. 72(2): 248-254.

[65] W. W. Yang, , G. S. Luo and X. C. Gong (2005) Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336. Separation and Purification Technology. 43(2): 175-182.

[66] N.T. Kim Phuong, (2014) Entrapment of Mg−Al layered double hydroxide into alginate/polyvinyl alcohol beads for water remediation. J. Environ. Chem. Eng. 2, 1082–1087.

[67] C.-S. Lee, J. Gong, , C.V. Huong, D.-S. Oh, and Y.S.Chang, (2016) Macroporous Alginate Substrate-Bound Growth of Fe0 Nanoparticles with High Redox Activities for Nitrate Removal from Aqueous Solutions. Chemical Engineering Journal. 298, 206-213.

[68] M.G.Sujana, A. Mishra, , and B.C. Acharya, (2013) Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies. Appl. Surf. Sci. 270, 767–776.

[69] S.K. Swain, T. Patnaik, P.C. Patnaik, , U. Jha, and R.K. Dey, (2013) Development of new alginate entrapped Fe(III)–Zr(IV) binary mixed oxide for removal of fluoride from water bodies. Chem. Eng. J. 215–216, 763–771.

[70] Y.HUO, W. DING, X. HUANG, J. XU, and M. ZHAO, (2011) Fluoride Removal by Lanthanum Alginate Bead: Adsorbent Characterization and Adsorption Mechanism. Chin. J. Chem. Eng. 19, 365–370.

[71] S.M.Prabhu, and S. Meenakshi, (2015) Novel one-pot synthesis of dicarboxylic acids mediated alginate–zirconium biopolymeric complex for defluoridation of water. Carbohydr.Polym. 120, 60–68.

[72] S. Mandal, V.S. Patil, and S. Mayadevi, (2012) Alginate and hydrotalcite-like anionic clay composite systems: Synthesis, characterization and application studies. Microporous Mesoporous Mater. 158, 241–246.

[73] K. Pandi, , and N. Viswanathan, (2015) Enhanced defluoridation and facile separation of magnetic nano-hydroxyapatite/alginate composite. Int. J. Biol. Macromol. 80, 341–349.

[74] Q. Zhou, X. Lin, B. Li, and X. Luo, (2014) Fluoride adsorption from aqueous solution by aluminum alginate particles prepared via electrostatic spinning device. Chem. Eng. J. 256, 306–315.

[75] K. Pandi, and N. Viswanathan, (2014) Synthesis of alginate bioencapsulated nano-hydroxyapatite composite for selective fluoride sorption. Carbohydr. Polym. 112, 662–667.

[76] A. Sarker, J. Amirian, Y.K. Min, and B.T. Lee, (2015) HAp granules encapsulated oxidized alginate–gelatin–biphasic calcium phosphate hydrogel for bone regeneration. Int. J. Biol. Macromol. 81, 898–911.

[77] Y.-U. Han, C.-G. Lee, J.-A. Park, J.-K. Kang, I. Lee, and S.-B. Kim, (2012). Immobilization of Layered Double Hydroxide into Polyvinyl Alcohol/Alginate Hydrogel Beads for Phosphate Removal. Environ. Eng. Res. 17, 133–138

[78] J. Wan, T. Tao, Y. Zhang, X. Liang, A. Zhou, and C. Zhu, (2016) Phosphate adsorption on novel hydrogel beads with interpenetrating network (IPN) structure in aqueous solutions:kinetics, isotherms and regeneration. RSC Adv 6, 23233–23241.

[79] H. Yang, Q. Zhou, W. Luo, C. Yan, and C. Zhou, (2015a) The preparation of a cross-linked cerium (III)-loaded alginate bead adsorbent for the removal of phosphate from wastewater. Desalination Water Treat. 1–12.

[80] W. Chen, L. Li, W. Zhang, F. Xu, M. Niu, J. Wang, and Y. Wang, (2014) Microwave-Assisted Dried Volcanic Tephra/Calcium Alginate Composite for Phosphate Removal from Micro-Polluted Wastewater: Phosphate Removal by Dried Volcanic Tephra/Calcium Alginate Composite. CLEAN - Soil Air Water 42, 561–570.

[81] C.-G. Lee, J.-A. Park, I. Lee, J.-K. Kang, S.-Y. Yoon, and S.-B. Kim, (2013) Preparation of magnetic alginate–layered double hydroxide composite adsorbents and removal of Cr(VI) from aqueous solution. Water Sci. Technol. Water Supply 13, 846.

[82] K.-W. Jung, T.-U. Jeong, H.-J. Kang, and K.-H. Ahn, (2016) Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. Bioresour. Technol.211, 108–116.

[83] R. Karthik, and S. Meenakshi, (2015) Removal of Cr(VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers. Int. J. Biol. Macromol. 72, 711–717.

[84] V. Gopalakannan, and N. Viswanathan, (2016) One pot synthesis of metal ion anchored alginate–gelatin binary biocomposite for efficient Cr(VI) removal. Int. J. Biol. Macromol. 83, 450–459.

[85] V. Gopalakannan, S. Periyasamy, and N. Viswanathan, (2016) One pot eco-friendly synthesis of highly dispersed alumina supported alginate biocomposite for efficient chromium(VI) removal. J. Water Process Eng. 10, 113–119.

[86] P. Agrawal, and A.K. Bajpai, (2011) Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solutions by iron oxide-impregnated alginate nanocomposites: batch and column studies. Toxicol. Environ. Chem. 93, 1277–1297.

[87] H. Šillerová, M. Komárek, C. Liu, J. Poch, and I. Villaescusa, (2015) Biosorbent encapsulation in calcium alginate: Effects of process variables on Cr(VI) removal from solutions. Int. J. Biol. Macromol. 80, 260–270.

[88] H. Lee, D. Kim, J.Kim, M.-K. Ji, Y.-S. Han, Y.-T. Park, H.-S. Yun, and J. Choi, (2015) As(III) and As(V) removal from the aqueous phase via adsorption onto acid mine drainage sludge (AMDS) alginate beads and goethite alginate beads. J. Hazard. Mater. 292, 146–154.

[89] H. Basu, R.K. Singhal, M.V. Pimple, and A.V.R. Reddy, (2015) Arsenic Removal from Groundwater by Goethite Impregnated Calcium Alginate Beads. Water. Air. Soil Pollut. 226, 1–11.

[90] A. Sigdel, J. Park, H. Kwak, and P.-K. Park, (2016) Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads. J. Ind. Eng.

Chem. 35, 277–286.

[91] P. Singh, S.K. Singh, J. Bajpai, A.K. Bajpai, and R.B. Shrivastava, (2014) Iron crosslinked alginate as novel nanosorbents for removal of arsenic ions and bacteriological contamination from water. J. Mater. Res. Technol. 3, 195–202.

[92] A. Banerjee, D. Nayak, and S. Lahiri, (2007) Speciation-dependent studies on removal of arsenic by iron-doped calcium alginate beads. Appl. Radiat. Isot. 65, 769–775.

[93] F. Garlaschelli, G. Alberti, N. Fiol, and I. Villaescusa, (2013) Application of Anodic Stripping Voltammetry to assess sorption performance of an industrial waste entrapped in alginate beads to remove As(V). Arab. J. Chem

[94] A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, and H. Elhadidy, (2014) Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. Int. J. Biol. Macromol. 68, 125–130

[95] X. Hou, X. Wang, B. Gao and J. Yang (2008) Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres. Carbohydrate Polymers 72(2): 248-254.

[96] W. W. Yang, G. S. Luo and X. C. Gong (2005) Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336. Separation and Purification Technology 43(2): 175-182.

[97] Y.A. Mørch, I. Donati, B.L. Strand, G. Skjåk-Braek (2006) Effect of Ca^{2+}, Ba^{2+}, and Sr^{2+} on alginate microbeads. Biomacromolecules. 7(5):1471-80.

[98] A. Ely (2010) Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, thèse de doctorat, Université de Limoges.

[99] B. KHAKNEGAR, R. ETTINGER (1977) Removal time: a factor in the accuracy of irreversible hydrocolloid impressions. Journal of oral rehabilitation. 4, 4, 369-376.

[100] S. Bouguerra Neji et al., (2009) ACTIVATION D'UNE ARGILE SMECTITE TUNISIENNE À L'ACIDE SULFURIQUE :RÔLE CATALYTIQUE DE L'ACIDE ADSORBÉ PAR L'ARGILEJ. Soc. Chim. Tunisie, 11, 191-203.

[101] A. PAYELLEVILLE, (2018) Étude de la méthylation de l'ADN chez Photorhabdus luminescens TT01. Thèse de doctorat. UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

[102] F.D. Mai, C. C. Chen, J. L. Chen and S. C. Liu, J. (2008) Photodegradation of methyl green using visible irradiation in ZnO suspensions: determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography-photodiode array-electrospray ionization-mass spectrometry method
Chromatogr. A, 1189 355.

[103] A. A. Farghali, M. Bahgat, W. M. A. El Rouby, and M. H. Khedr, (2013) Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption, Journal of Alloys and Compounds. 555, 193–200.

[104] G.Rytwo, S. Nir, M. Crespin and L. Margulies, (2000) Adsorption and Interactions of Methyl Green with Montmorillonite and Sepiolite. J. Colloid Interface Sci. 222, 12.

[105] G. Rytwo, D. Tropp and C. Serban, (2002) Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations
Appl. Clay Sci., 20, 6, 273-282.

[106] X. Tang and all. (2015) Evaluation and modeling of methyl green adsorption from aqueous solutions using loofah fibers.,Korean J.Chem. Eng., 32(1) 125-131

[107] A. Maghni and all., (2017) Sorption removal of Methyl Green from aqueous solution using activated bentonite. Acta Physica Polonica Series a. 132, 3, 448-450.

[108] J. Ma, Y. Jing, Y. Yao and J. Sun, (2012)Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite. Dyes Pigm., 93, 1441.

[109] E. Callender, (2003) Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. Treatise on Geochemistry. 9, 67- 105.

[110] J.O. Nriagu, (1978) The biogeochemistry of lead in the environment, Elsevier, Amsterdam, ,p. 1011.

[111] J.O. Nriagu, (1979) Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere, Nature 279, 404–411.

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

[113] S. Periyasamy, V. Gopalakannan, N. Viswanathan, (2018) Hydrothermal assisted magnetic nano-hydroxyapatite encapsulated alginate beads for efficient Cr (VI) uptake from water, Journal of Environmental Chemical Engineering. 6,1443–1454.

[114] M.I.A. Abdel Maksoud, A.M. Elgarahy, C. Farrell, A. Al-Muhtaseb, D.W. Rooney, A.I. Osman, (2020) Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents, Coordination Chemistry Reviews 403.

[115] R.C. Popescu, E. Andronescu, B.S. Vasile, (2019) Recent Advances in Magnetite Nanoparticle Functionalization for Nano-medicine, Nanomaterials. 9, 1791.

[116] A.A. Edathil, E. Alhseinat, F. Banat, (2019) Removal of heat stable salts from industrial lean methyl diethanol amine using magnetic alginate/iron oxide hydrogel composite, International Journal of Greenhouse Gas Control. 83, 117–127.

[117] R.E. Rosensweig, (1985) Ferrohydrodynamics. Cambridge University Press..

[118] A.N.A. Hosain, A. El Nemr, A. El Sikaily, M.E. Mahmoud, M.F. Amira, (2020) Surface Modifications of Nanochitosan Coated Magnetic Nanoparticles and Their Applications in Pb (II), Cu (II) and Cd (II) Removal, J. Environ. Chem. Eng. 8.

[119] S. Shi, C. Xu, X. Wang, Y. Xie, Y. Wang, Q. Dong, L. Zhu, G. Zhang, D. Xu, (2020) Electrospinning Fabrication of Flexible Fe3O4 Fibers by Sol-Gel Method with High Saturation Magnetization for Heavy Metal Adsorption, Mater. Des. 186.

[120] S. Mahanty, S. Chatterjee, S. Ghosh, P. Tudu, T. Gaine, M. Bakshi, S. Das, P. Das, S. Bhattacharyya, S. Bandyopadhyay, (2020) Synergistic Approach towards the Sustainable Management of Heavy Metals in Wastewater Using Mycosynthesized Iron Oxide Nanoparticles: Biofabrication, Adsorptive Dynamics and Chemometric Modeling Study, J. Water Process Eng. 37.

[121] H. Wang, Z. Wang, R. Yue, F. Gao, R. Ren, J. Wei, X. Wang, Z. Kong, (2020) Functional Group-Rich Hyperbranched Magnetic Material for Simultaneous Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution, J. Hazard. Mater. 384.

[122] Z. Wu, W. Deng, W. Zhou, J. Luo, (2019) Novel Magnetic Polysaccharide/Graphene Oxide @Fe3O4 Gel Beads for Adsorbing Heavy Metal Ions, Carbohydr. Polym. 216,119–128.

[123] P.R.R. Lalhmunsiama, S.M. Hong, K.J. Jin, S.M. Lee, (2017) Iron-Oxide Modified Sericite Alginate Beads: A Sustainable Adsorbent for the Removal of As (V) and Pb (II) from Aqueous Solutions, J. Mol. Liq. 240 497–503.

[124] Z.-G. Cui, K. Ahmed, S.F. Zaidi, J.S. Muhammad, (2021) Ins and outs of cadmium-induced carcinogenesis: mechanism and prevention,Cancer Treat. Res. Commun., 27 100372.

[125] H. Alyasi, H.R. Mackey, K. Loganathan, G. McKay, (2020) Adsorbent minimisation in a two-stage batch adsorber for cadmium removal, J. Ind. Eng. Chem., 81, 201–208.

[126] I. Suhani, S. Sahab, V. Srivastava, R.P. Singh, (2021) Impact of cadmium pollution on food safety and human health, Curr. Opin. Toxicol., 27, 1–7.

[127] J.A. Álvarez-Álvarez, A. Aguilar-Aguilar, A. Robledo-Cabrera, R. Ocampo-Perez, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, (2023) Contribution of halloysite as nanotubular clay mineral on mechanism and adsorption rate of Cd(II) onto nanocomposites alginate-halloysite, Environmental Research. 216, 4.

[128] H. Masud, N. Ravi, D. Jianhua, Q. Fangjie, A. Md Ariful, L. Yanju, (2022) Magnetic responsive mesoporous alginate/β-cyclodextrin polymer beads enhance selectivity and adsorption of heavy metal ions. Int J Biol Macromol.15, 207, 826-840.

[129] K.-Z. Małgorzata, (2020) Adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by chitosan immobilized in alginate beads. Journal of Environmental Chemical Engineering.8, 4, 103878.

[130] F. Wang, Q. Li, B. Gao, Q. Yue, W. Zhou (2019) Adsorption and recyclingof Cd(II) from wastewater usingstraw cellulose hydrogel beads. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 80.

[131] Z.A. Sutirman , M. M. Sanagi , K. J. Abd Karim , W. A.Wan Ibrahim, (2018) Equilibrium, kinetic and mechanism studies of Cu(II) and Cd(II) ions adsorption by modified chitosan beads. International journal of biological macromolecules.116, 255-263.

MATERIELS ET METHODES

II. Matériels et méthodes

II.1. Introduction

L'objectif principal de ce travail est d'étudie de l'adsorption compétitive en mélanges binaires de composés inorgano-organiques hydrosolubles sur des billes gélifiées composites. En suivant cette approche, nous avons développé une nouvelle génération debilles gélifiées sphériques, magnétiques et efficaces destinées à traiter des eaux usées. A cet effet, plusieurs formulations ont été préparées, caractérisées et utilisées dans les tests de sorption du vert de méthyl (colorant cationique) du Cd et du Pb.

Du point de vue élaboration, les billes préparées sont réparties en deux grandes catégories : Billes Souples (BS) et Billes renforcées poreuses magnétiques (BRPM).

Ces nouvelles génération de matrices gélifiées sorbantes sont synthétisées à partir des formulations de plusieurs mélanges à base d'argile pontée à aluminium (Mt- Al) ou au fer (Mt-Fe), de nanoparticules magnétiques (FF), d'alginate de sodium (AS), d'alcool polyvinylique (PVA) et de carbonate de calcium (CC).

II.2. Matériaux utilisés

Le Tableau II.1 présente les réactifs et les produits chimiques utilisés

Tableau II.1. Réactifs et produits chimiques utilisés.

Composés chimiques	**Pureté (%)**	**Provenance**
Alginate de sodium de forte viscosité (350 - 550 mPa.S	90,8 – 106,0	Panreac
Carbonate de calcium	99	Merck
Alcool Polyvinylique (Degré de polymérisation : 1600 et Degré d'hydrolysation : 97,5 - 99,5 %)	97.5 – 99.5	Fluka
Chlorrure de fer Hexahydrate		Panreac
Chlorrure de fer dihydrate		Panreac
Chlorure de sodium	99.5	Tm media
Ammoniac		Panreac
Trisodium citrate		Panreac
Nitrate de fer Nonahydrate	98	Biochem
Nitrate d'argent		Sigma aldrish
Le chlorure d'hydrogène	37	Panreac
Chlorure de calcium	93	Prolabo
Hydroxyde de sodium	99	Panreac
Vert de méthyle		Réactifs ral
Chlorure de cadmium	99	
Nitrate de plomb	99.5	

II.3. Méthodologie de préparation des adsorbants

Dans cette section, nous présentons les différentes méthodes de préparation des constituants des billes composites (argile pontée au fer ou à l'aluminium, nanoparticules magnétiques ou ferrofluide et alginate de sodium.

II.3.1. Préparation de l'argile modifiée

L'argile brute utilisée provient d'un lot de bentonite naturelle d'origine volcanique (gisement de Maghnia à l'ouest d'Algérie) fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux).

En raison de la présence de certaines phases cristallines (comme le quartz et la calcite), cette bentonite a été purifiée puis intercalée aux polycations de fer ou d'aluminium, selon les conditions déjà optimisées antérieurement [1]. L'ensemble du protocole de préparation d'argile pontée est résumé dans l'organigramme de la Figure II.1.

Le procédé expérimental détaillé est présenté dans la partie Annexe A

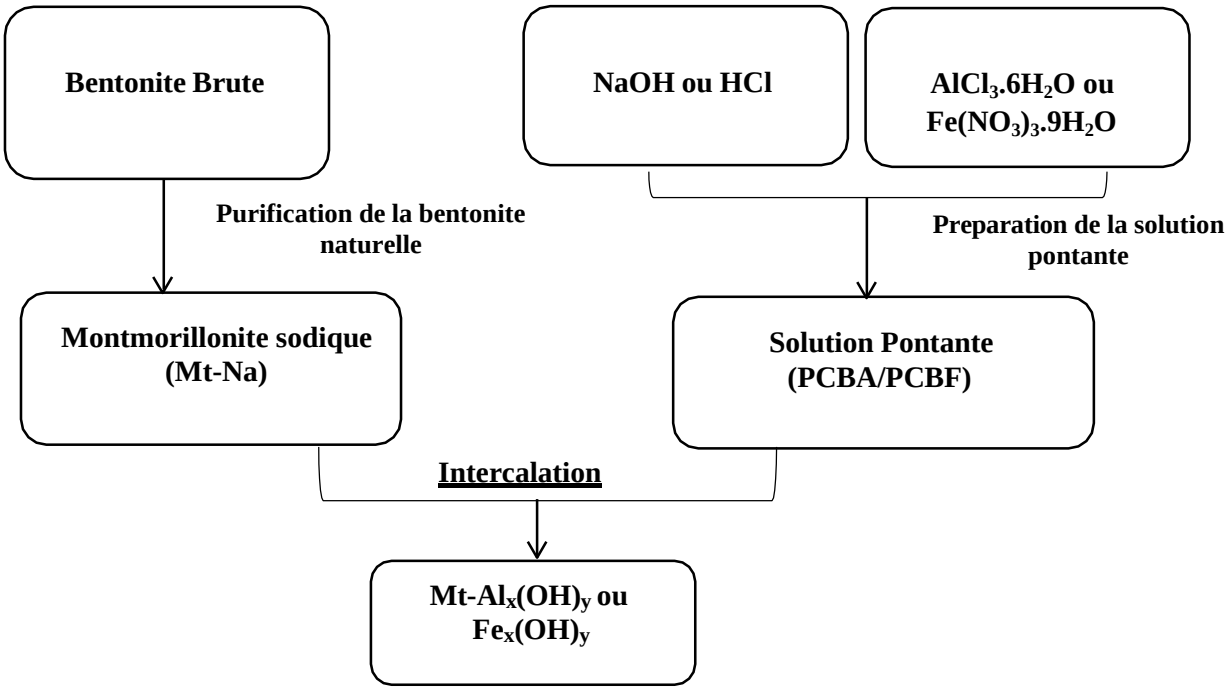


Figure II.1 Organigramme montrant les différentes méthodes expérimentales de traitement et de modification de la bentonite utilisée.

II.3.2. Préparation des nanoparticules magnétiques (FF)

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes proposées d'insérer ces nanoparticules au sein du système sous la forme de poudre stable appelée ferrofluide citraté.

Les ferrofluides sont considérés comme des matériaux intelligents du fait de leur capacité à répondre à la sollicitation d'un champ magnétique : Cette réponse est liée aux interactions au sein du fluide entre les nanoparticules et les molécules du solvant qui l'entourent. Ces interactions sont suffisamment importantes pour transmettre le comportement magnétique des particules à l'ensemble de la solution.

II.3.2.1.Préparation du Ferrofluide acide (FFa)

La préparation de ce matériau nécessite d'effectuer successivement les opérations suivantes optimisées antérieurement [2]:

- Une masse de 180 g de $FeCl_2$ (1.42 mol) est mélangée avec 100 mL de solution concentré HCl (~11 $mol.L^{-1}$) , puis diluée dans 3,5 L d'eau distillée.
- Ce mélange initial est titré par un volume de 715 mL de $FeCl_3$ (2,2 $mol.L^{-1}$)
- Une solution concentrée d'ammoniaque (1L, ~11 $mol.L^{-1}$) est ensuite ajoutée très rapidement. L'ensemble est agité vigoureusement pendant 30 minutes, puis soumis à une décantation par emploi d'un aimant néodyme.
- Le précipité obtenu est lavé une fois à l'eau distillée.

La co-précipitation alcaline conduit à un précipité noir de magnétite (Fe_3O_4). Cette étape conditionne, à la fois, le rendement de la synthèse et la taille des particules.

- Le précipité est transféré en milieu acide par ajout de 2 L d'acide nitrique 2 $mol.L^{-1}$
- Après 30 minutes d'agitation, la solution est à nouveau décantée.

Cette étape qui permet d'inverser les charges de surface consiste à utiliser successivement les opérations ci-dessous. Les particules de magnétite deviennent alors chargées positivement avec des contre-ions NO_3^-.

- Une solution de $Fe(NO_3)_3$ (323 g dans 800 mL d'eau distillée, 1,67 $mol.L^{-1}$) est ajoutée au précipité cationique et l'ensemble est agité à ébullition pendant 30 minutes, puis décanté sur des plaques magnétiques. Cette étape permet de transformer par oxydation la Magnétite en Maghémite.
- Le précipité est lavé en milieu acide d'une solution de HNO_3 (11 $mol.L^{-1}$).
- L'ensemble est décanté magnétiquement après 10 minutes d'agitation.
- Le précipité est lavé plusieurs fois à l'acétone, puis à l'éther di-éthylique. Il est ensuite dispersé dans 1L d'eau et l'excès de solvant est évaporé par chauffage. Cette étape consiste à éliminer tous les ions gênants accumulés lors de la synthèse et permet d'obtenir une dispersion colloïdale stable par re-dispersion du précipité dans un volume d'eau contrôlé.

II.3.2.2.Préparation du Ferrofluide citraté (FF)

Le ferrofluide acide obtenu précédemment sert de précurseur pour préparer le ferrofluide citraté selon les étapes suivantes [2] :

- A un volume de 200 mL de ferrofluide acide, on ajoute la masse de citrate de sodium équivalente à ($9{,}52.10^{-2}$ mol) nécessaire pour avoir un rapport $[citrate]/[Fe]$= 13%,

  [Fe] étant la concentration en fer du ferrofluide acide, déterminée par SAA.
- L'ensemble est agité pendant 30 minutes, chauffé à 80 °C puis décanté sur plaques magnétiques à température ambiante.
- Le précipité est lavé avec 300 mL d'acétone. L'ensemble est agité pendant 10minutes puis à nouveau décanté sur plaques magnétiques.
- Le processus est répété trois fois dont le dernier lavage est effectué avec l'éther.

Le précipité obtenu est alors repris dans 200 mL d'eau distillée et l'éther résiduel est évaporé à 60 °C. On obtient alors un ferrofluide citraté (FF).

II.3.3. Préparation des billes gélifiées

Les billes gélifiées composites qui ont été préparé dans cette étude, sont classées en deux grandes familles : - Billes composites souples et magnétiques.

- Billes composites renforcées, poreuses et magnétiques.

La Figure II.2 illustre le dispositif expérimental de préparation des différentes billes gélifiées.

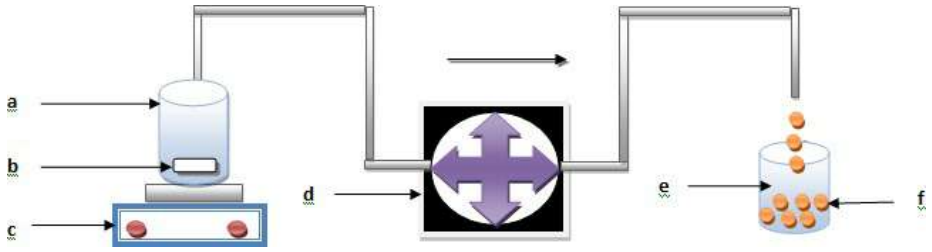


Figure II.2 Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes. (a) Mélange de (A Mt-Al ou Mt-Fe) ou (AMt-Al/PVA) ; (b) Barreau magnétique ; (c) Agitateur magnétique ; (d) Pompe péristaltique ; (e) Solution de ($CC/CaCl_2$) ; (f) Billes gélifiées.

II.3.3.1.Préparation des billes souples

Une solution visqueuse et homogène d'alginate de sodium (AS) est préparée par ajout progressif de 1 g d'AS (en poudre) à 100 mL d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 4 heures. Des masses de poudres Al-Mt, Fe-Mt et/ou FF sont alors ajoutées séparément et lentement dans la solution initiale d'alginate de sodium sous agitation rapide pendant une durée de deux heures. .

Les suspensions homogènes ainsi obtenues sont introduites goute à goute (3.3 $mL.min^{-1}$) à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M; 200 mL). Les billes ainsi obtenues sont soumises à une série de trois lavages successifs avec l'eau distillée et une agitation magnétique pendant 1h30 puis conservées dans l'eau distillée dans des flacons ambrés.

Les compositions des différentes formulations sont rassemblées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Composition des billes gélifiées souples

Formulation	AS (g)	Al-Mt (g)	Fe-Mt (g)	FF (g)
AS	1	0	0	0
AF	1	0	0	0.3
AFe-Mt	1	0	2.5	0
AFe-MtF	1	0	2.5	0.3
AAl-MtF	1	2.5	0	0.3
AAl-Mt	1	2.5	0	0

II.3.3.2.Préparation des billes renforcées et poreuses

Le procédé consiste à dissoudre 1.3 g d'alginate de sodium dans 50 mL d'eau distillée sous agitation mécanique à 450 tr.min^{-1} jusqu'à la dissolution complète du solide. La solution d'alginate obtenue est translucide et visqueuse.

Par la suite, des masses de poudres Mt-Al, Mt-Fe, FF et/ou CC sont alors ajoutées séparément et lentement dans la solution initiale AS. Les mélanges obtenus restent maintenus sous agitation rapide pendant une durée d'une heure.

La solution de PVA est préparée en chauffant à une température de 80 ± 2 °C, sous agitation magnétique pendant 30 min le mélange (PVA et eau distillée) puis en la refroidissant à l'air libre.

Des solutions de PVA sont ajoutés goutte à goutte aux mélanges (AS/CC), (AS/ Mt-Al /CC), (AS/Mt-Fe/FF/CC) ou (AS/Mt-Al/FF/CC), sous agitation magnétique moyenne d'environ une heure à température ambiante (20 ± 2 °C).

La formation des billes consiste à introduire ces mélanges, goutte à goutte (5 mL.min^{-1}), à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M ; 100 mL) et d'acide borique (6 % m/v ; 100 mL) sous une faible agitation magnétique.

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

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

Tableau II.3. Différentes formulations utilisés dans les billes renforcées poreuses

N°	Code	AS (g)	FF (g)	Mt-Fe (g)	Mt-Al (g)	PVA (g)	CC (g)
F1	AS/PVA	1.3	-	-	-	1	0.25
F2	AS/CC1	1.3	-	-	-	0.25	1.27
F3	AS/Al-Mt/PVA	1.3	-	-	3	1	0.25
F4	AS/Al-Mt/CC	1.3	-	-	2.5	0.25	1.27
F5	AS/FF/PVA	1.3	1.3	-	-	1	0.25
F6	AS/Al-Mt/FF/PVA	1.3	1.3	-	1.3	1	0.25

II.4. Caractérisation physico-chimique des sorbants

Dans cette section nous avons déterminé les méthodes utilisées pour la détermination de : diamètre, teneur en eau, masse volumique et pH_{pzc} des billes gélifiées composites préparées.

II.4.1. Diamètre des billes gélifiées

Les diamètres des billes gélifiées préparées ont été déterminés à l'aide d'un pied à coulisse digital.

II.4.2. Taux d'humidité

Le Taux d'Humidité des billes gélifiées préparées a été déterminé selon l'équation suivante

$$TH\ \% = \frac{mh - ms}{ms} * 100 \qquad \text{(Eq. II.1)}$$

Où m_h et m_S représentent respectivement les masses des billes humides et sèches.

II.4.3. Masse volumique

La masse volumique moyenne des billes gélifiées $\boldsymbol{\rho_{bille}}$ est déterminée à partir d'une moyenne de trois expériences par gravimétrie à l'aide d'une balance analytique et des fioles jaugées. La procédure consiste à mettre 1g de billes gélifiées dans chaque fiole jaugée.

La masse volumique des billes est déterminée par la formule suivante :

$$\rho\ billes = \frac{(m3-m2)}{m3-m4} \text{ x } \rho\ liquide \qquad \text{(Eq.II.2)}$$

$$\rho\ liquide = \frac{(m2-m1)}{V} \qquad \text{(Eq.II.3)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

- m_1 : Masse de la fiole vide en g.
- m_2 : Masse de la fiole pleine de liquide (eau distillée) jusqu'au trait de jauge en g.
- m_3 : Masse de la fiole contenant l'eau distillée et les billes en g.
- m_4 : Masse de la fiole contenant l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et les billes en g.

II.4.4. pH de point de charge nulle (pH_{PZC})

Les propriétés acido-basiques des billes gélifiées ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1981) [3].

Les titrages des suspensions sont réalisés à l'aide d'acide nitrique HCl (0,01 M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M). La solution à titrer (50 mL d'eau distillée contenant des billes gélifiées) est dosée soit par HCl ou par NaOH. Le suivi du pH est effectué à l'aide d'un pH-mètre.

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface. Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acido-basiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères :

$[S\text{-}OH_2^+] \Leftrightarrow SOH + H^+$

$SOH \Leftrightarrow SO^- + H^+$

Avec :

$$Ka_1 = [H^+] \times [SOH]/[S - OH_2^+] \qquad \text{(Eq.II.4)}$$

$$Ka_2 = [H^+] \times [SO^-]/[S - OH] \qquad \text{(Eq.II.5)}$$

Le nombre total de sites de surface :

$[S]_{tot}=[S\text{-}OH_2^+]+[S\text{-}OH] + [S\text{-}O^-]$ (Eq.II.6)

Il est alors possible de déterminer le pH_{pzc} qui est le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle.

$pH_{pzc} = ½ (pKa1 + pKa2)$ (Eq.II.7)

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Qs :

$$Qs = \frac{(Ca - Cb + [OH^-] - [H^+])}{m}$$ (Eq.II.8)

Où les paramètres suivants représentent :

Qs : Charge de surface en $mol.g^{-1}$; Ca : Concentration d'acide ajoutée en $mol.L^{-1}$;

Cb : Concentration de base ajoutée en $mol.L^{-1}$;m : Prise d'essai en g.

Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Qs = \frac{(Ca + [OH^-] - [H^+])}{m}$$ (Eq.II.9)

$$Qs = \frac{(-Cb + [OH^-] - [H^+])}{m}$$ (Eq.II.10).

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH.

II.5. Caractéristiques structurales et morphologiques

Les méthodes structurelles utilisées dans cette étude sont le DRX, IRTF, et Raman, par contre, le MEB a été utilisé pour déterminer la morphologie des échantillons.

II.5.1. Diffraction des rayons X

Le diffractomètre à rayon X (DRX) utilisé dans cette étude est de type (Rigaku ;SmartLab SE; detector D/TEX U250).

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [4].

Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier (IRTF)

La méthode spectrométrique d'absorption infrarouge est fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. Les analyses spectroscopiques effectuées par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque (Frontier FT-IR/ Jasco type 4100).

L'analyse IRTF est utilisée pour mettre en évidence et identifier les groupements fonctionnels caractérisant les supports sorbants synthétisés.

Les pastilles de KBr sont préparées en comprimant sous une pression de 10 bars un mélange de 1 mg de la substance à analyser avec 0,25 g du bromure de potassium pur initialement séché à 105 °C.

II.5.3. Spectroscopie Raman

Le spectromètre de micro-Raman (Confocal LabRam HRevolution) de Horiba Jobin Yvon est utilisé dans l'analyse des nanoparticules magnétiques. C'est un appareil qui présente une très bonne résolution spatiale, grâce à l'association d'un microscope optique muni de différents objectifs (×10, x40 et ×100), et une excellente résolution spectrale due à sa focale de 800 mm combinée à des réseaux de 2400, 1800 , 600 ou 300traits par mm (g/mmm). Le dispositif de mesure de micro-Raman est présenté dans la partie Annexe B.

II.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules.

Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

L'analyse de l'échantillon a été réalisé par un microscope électronique à balayage (MEB) de type (QUANTA 250; HV: 20Kv; spot: 3; détecteur: ETD)

II.6. Mesure de magnétisme

Un magnétomètre à échantillon vibrant permet de mesurer l'aimantation M d'un échantillon en fonction du champ magnétique appliqué H à température ambiante. L'analyse de la forme des courbes obtenues en balayant un large domaine de champs magnétiques H, typiquement de 0 à 8.105 $A.m^{-1}$ (soit de 0 à 104 Oe) permet de déterminer le comportement magnétique de l'échantillon, ainsi que les grandeurs associées telles que l'aimantation à saturation, la susceptibilité magnétique ou l'aimantation rémanente.

La mesure est effectuée en plaçant l'échantillon entre les pièces polaires d'un électroaimant. Celui-ci est alors mis en vibration à la fréquence de 200 Hz.

La vibration de l'échantillon magnétique induit dans une bobine de détection une force électromotrice (f.e.m.) créant un courant proportionnel à la variation du flux magnétique. Ce courant est mesuré à l'aide d'un détecteur synchrone. Une sonde de Hall reliée à un gaussmètre mesure le champ magnétique au niveau des pièces polaires. Un ordinateur pilote le courant passant dans l'électroaimant, et permet de calculer l'aimantation de l'échantillon à partir du courant induit mesuré.

Le magnétomètre vibrant (VSM) utilisé dans cette étude est de marque : MicroSense EasyVsM 20160209-01.

II.7. Propriétés mécaniques des billes

L'étude des propriétés mécaniques des billes gélifiées préparées est réalisé dans le but d'optimiser les billes gélifiées les plus rigides et les plus résistantes aux chutes de pression pour une application à la sorption en système discontinu.

L'approche adoptée est de mesurer la déformation des billes sous un chargement uniaxial qui permet d'estimer la force nécessaire à la rupture d'une bille.

Les tests sont menés à l'aide d'une machine de compression uni-axiale instrumentée Lloyd instrument 6000R (Fareham).

La machine est équipée d'un capteur de force de 2 N et connectée à un ordinateur PC ou les données obtenues (évolution de la force en fonction du déplacement) sont traitées et sauvegardées avec le logiciel R-Control.

Des mesures préliminaires ont été réalisées pour déterminer la distance de descente du piston, la vitesse de déplacement du piston ainsi que le taux d'écrasement que nous souhaitons imposer à la bille gélifiée.

Dans cette analyse mécanique, chaque bille sphérique étudiée est soumise à une faible vitesse de compression de l'ordre de 1 $mm.min^{-1}$ à la température de 20 ± 2°C.

Cette vitesse permet de relever avec suffisamment de précision les informations délivrées par le capteur de force et de déplacement. L'essai effectue est répété de la même manière sur trois billes provenant du même lot de billes gélifiées composites.

II.8. Méthodes d'analyse des polluants

II.8.1. Spectroscopie d'absorbance UV-Visible

Le spectrophotomètre type UV-1700 phamaspec Shimadzu est utilisé pour déterminer les concentrations des différentes solutions du vert de méthyl à la longueur d'onde maximale appropriée λ_{max} = 626 nm.

II.8.2. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Les concentrations des différentes solutions du Cd et Pb sont déterminées en utilisant un spectrophotomètre d'absorption atomique de type : iCE3500 AA System aux conditions d'analyses suivantes :

Pour Cd :

- Longueur d'onde : 228.8nm.
- Fente : 0.5nm.
- Courant de la lampe : 50%.
- Correction de fond : Quadline.
- Flamme : Air-C_2H_2.
- Débit combustible 1.1 L/min.

Pour Pb :

- Longueur d'onde : 217.0nm.
- Fente : 0.5nm.
- Courant de la lampe : 75%.
- Correction de fond : non.
- Flamme : Air-C2H2.
- Débit combustible 1.0 L/min.

II.9.Sorption en système discontinu

II.9.1. Polluants utilisés

II.9.1.1.Vert de méthyle (Polluant organique)

L'efficacité des différentes billes gélifiées élaborées est évaluée envers le Vert de méthyle (VM), choisi comme molécule modèle des polluants organiques hydrosolubles. Les principales caractéristiques du Vert de méthyl ainsi que sa formule semi développées sont respectivement regroupées dans le Tableau II.4 et la Figure II.3

Tableau II.4. Caractéristiques physico-chimiques du vert de méthyle utilisé.

Caractéristiques	Absorbance maximale λ_{max} (nm)	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	pKa	Nature du Colorant
Vert de méthyle	626	458.47	11.5	Cationique

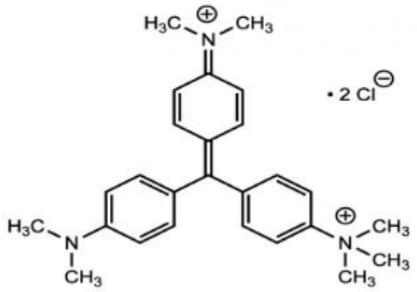


Figure II.3. Structure chimique de vert de méthyle

II.9.1.2. Polluants inorganiques (Cadmium et Plomb)

Les polluants inorganiques utilisés sont le cadmium et le plomb. Pour cela, des solutions mères de chlorure de cadmium $CdCl_2$ et de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ sont préparées à la même concentration de 1 $g.L^{-1}$.

II.9.2. Préparation des courbes d'étalonnages

La méthode utilisée pour établir les courbes d'étalonnages des polluants (organique et inorganique) consiste à préparer d'abord des solutions mères de concentrations (pour le VM ; 1 $g.L^{-1}$ pour $CdCl_2$ et $Pb(NO_3)_2$) à partir desquelles des solutions filles de

concentrations bien déterminées (allant de 2 à 10 $mg.L^{-1}$ et 10 à 100 $mg.L^{-1}$) sont préparées par dilutions successives.

Les absorbances des différentes solutions de VM et des polluants métalliques (Cd et Pb) sont déterminées respectivement par spectrophotomètre UV-Visible de type UV-1700 phamaspec Shimadzu à la longueur d'onde maximale (λ_{max} = 626 nm) et par le spectrophotomètre d'absorption atomique de type iCE3500 AA System.

II.9.3. Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que celle de l'adsorbat.

La technique de traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH.

C'est la raison pour laquelle, toute étude relative à l'optimisation de la capacité d'adsorption doit prendre en considération le comportement de l'adsorbat en fonction du pH.

Dans cette étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption du VM (polluants organique) et les deux métaux lourds (Cd et Pb) par les billes gélifiées préparées.

Les tests ont consisté à mettre en contact des séries de 50 mL de chaque solution polluante (C_0 = 10 $mg.L^{-1}$) avec des séries de masses de 0.5 g de billes. L'étude est effectuée à différentes valeurs de pH allant de 3 à 9.

Tous les mélanges sont préparés à température ambiante (20 ± 2 °C) et soumis à la même agitation de (250 cpm pour le VM) et (225 cpm pour le Cd et le Pb) à l'aide d'un agitateur mécanique (Edmund Bühler GmbH SM-30).

Toutes les solutions obtenues après équilibre sont alors analysées par la spectrophotométrie UV-Vis (pour le VM) et par la spectrophotométrie d'absorption atomique (pour les métaux Cd et Pb) aux conditions suscitées précédemment.

L'effet de pH est étudié en examinant les quantités adsorbées de chaque polluant à différents pH.

II.9.4. Cinétiques de sorption en systèmes mono-composés simples

L'étude expérimentale des cinétiques de sorption est réalisée en mettant en contact, dans une série de plusieurs flacons en verre ambré de 250 mL fermés à bouchons, des mêmes masses (m) de billes gélifiées humides avec des mêmes volumes (V) de chaque solution de polluant (organique ou inorganique) de concentration initiale (C_0).

L'ensemble est placé sous agitation à 250 cpm (sur une table oscillante (Ikalabortechnik KS 501)), et à température ambiante.

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24h heures de contact.

Après séparation Billes/Solution par filtration, les solutions des polluants sont alors analysées soit par spectrophotomètre UV-Visible ou par spectrophotométrie d'absorption atomique, selon le type de polluant. Le tableau II.5 présente les conditions opératoires correspondantes.

Tableau II.5. Conditions opératoires utilisées dans les tests des cinétiques de sorption

Paramètres	Billes Souples	Billes Renforcées poreuses
C_0 ($mg.L^{-1}$)	10	10
pH	9/3	5.8/7
V (mL)	50	50
m (g)	0.5	0.5
Vitesse d'agitation (cpm)	250/225	225

Les quantités sorbées (Qt) et le rendement d'élimination (r) sont calculées à partir de des équations du bilan de matière suivantes :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * V \qquad \text{(Eq. II.11)}$$

$$r = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% \qquad \text{(Eq. II.12)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Qt : Capacité de sorption à temps t (en $mg.g^{-1}$) ; r : le taux d'élimination de polluant (%) ; C_0 et Ct : Concentrations initiale et finale du polluant ($mg.L^{-1}$) ; V : Volume de la solution (L) ; m : masse des billes (g).

II.9.5. Effet de la concentration initiale du polluant

L'effet de la concentration initiale est étudié on analysant les résultats obtenus des cinétiques de sorption à différentes concentrations de vert de méthyl (25, 50, 75 et 100 mg L^{-1}) sur les billes souples.

II.9.6. Isothermes de sorption

Des masses de billes gélifiées variant de 0.5 à 2.5 mg sont mélangées avec des volumes de 100 mL de chaque solution polluante (C_0 = 10 mg.L^{-1}), et agitées pendant des durées correspondants aux temps de pseudo-équilibre déterminés préalablement dans les études cinétiques. .

Les quantités adsorbées à l'équilibre Qe sont calculés à partir de des équations du bilan de matière suivantes :

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \qquad \text{(Eq. II.13)}$$

Avec C_0 et Ce : Concentrations initiale et à l'équilibre du polluant (mg.L^{-1}) ; V : Volume de la solution (L) ; m : masse des billes (g).

II.9.7. Sorption compétitive en systèmes binaires

II.9.7.1. Etude cinétique

La procédure utilisée dans l'étude de la cinétique de sorption en systèmes binaires est identique à celle utilisée dans la sorption en systèmes mono composés simples.

Ainsi donc et pour les différents mélanges binaires, nous avons choisi d'étudier le couple d'adsorbat suivant : (VM/Pb) en examinant les rapports massiques suivants : 2.5 :7.5 ; 1 ; 7.5 :2.5.

Les conditions expérimentales utilisées dans l'étude de la sorption compétitive des deux polluants (organique et inorganique) est effectuée à pH = 3, T = 20 ± 2 °C, vitesse d'agitation = 225 cpm et le temps d'équilibre 200 min.

II.9.7.2. Isothermes de sorption

Nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé en systèmes mono composés simples.

Pour les différents mélanges binaires, nous avons étudié le couple d'adsorbat (VM/Pb) en examinant les effets du rapport massique (r = 2.5 :7.5 ; 1 ; 7.5 : 2.5) et le temps d'équilibre 200 min.

II.10. Modélisation des résultats d'adsorption

Les données expérimentales obtenues des études relatives aux cinétiques et isothermes de sorption sont exploités en les ajustant à un certain nombre de modèles mathématiques les plus adéquats.

Contrairement à la régression linéaire, la régression non linéaire n'implique pas de transformation de modèle et donc la structure d'erreur est inchangée. L'analyse de régression non linéaire des modèles d'adsorption a récemment attiré l'attention des chercheurs travaillant dans les études d'adsorption dans des systèmes discontinus.

La présente étude se concentre en premier lieu sur l'emploi de :

- Modélisation linéaire et non linéaire des cinétiques de sorption
- Modélisation de la diffusion intra-particulaire
- Modélisation des isothermes de sorption
- Développement de nouveaux modèles empiriques relatifs aux cinétiques et isothermes de sorption.

II.10.1. Modélisation des cinétiques de sorption en système mono composé

II.10.1.2. Modèle de pseudo premier ordre (PFO)

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus de sorption. Il est décrit par l'équation non linéaire de Lagergren suivante [5] :

$$Q_t = Q_e\,(1 - e^{-K_1 t}) \qquad \text{(Eq. II.14)}$$

La forme linéaire de cette même équation est :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln (Q_e) - K_1 t \qquad \text{(Eq. II. 15)}$$

Q_e (mg g^{-1}) : La quantité de polluant sorbée à l'équilibre ; Q_t (mg g^{-1}) : La quantité de polluant sorbée à l'instant t ; K_1 (min^{-1}) : Constante de vitesse du modèle PFO.

Ce modèle irréversible permet de caractériser les cinétiques de sorption en prenant en compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

II.10.1.3. Modèle de pseudo second ordre (PSO)

Le modèle de HO et Mckay en 1999 [6] est un modèle cinétique de pseudo second ordre qui est définit par la relation II.14 suivante :

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1+k_2 Q_e t} \qquad \text{(Eq. II.16)}$$

La forme linéaire de cette même équation donne l'équation II.15 :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} t + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \qquad \text{(Eq. II.17)}$$

Avec Q_e (mg g^{-1}) : la quantité de polluant sorbée à l'équilibre ; Q_t (mg g^{-1}) : la quantité de polluant sorbée à l'instant t ; K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) : constante de vitesse du modèle PSO.

II.10.1.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit :

$$dQt/dt = \alpha \exp(-\beta Qt) \qquad \text{(Eq. II.18)}$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [7] supposent que $\alpha\beta t >> 1$.

En appliquant les conditions : Qt = 0, à t = 0 et Qt = Qt à t = t, l'équation III.9 devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta}\ln t \qquad \text{(Eq. III.19)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Qt : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

II.10.1.5. Modèle de diffusion intra-particulaire

Pour un mélange solide-liquide, le procédé de sorption de soluté est généralement caractérisé soit par un transfert de masse externe (diffusion de la couche limite), ou une diffusion intra-particulaire ou les deux.

Le mécanisme de sorption chimique implique souvent la réaction entre les groupes fonctionnels de surface des sorbants et des sorbats.

Il se forme ainsi des complexes inorgano-métalliques, des complexes organométalliques ou des réactions d'échange de cations en raison de la grande capacité d'échange cationique que possèdent ces sorbants.

La dynamique de sorption d'une espèce organique-inorganique par un sorbant poreux peut être décrite par les trois étapes successives suivantes :

(i) Transport du soluté à la surface extérieure du sorbant qui est également appelé transfert de masse du film ou de la couche limite de diffusion (diffusion du film) ;

(ii) Transport de soluté dans les pores du sorbant à l'exception pour une petite quantité de sorption qui se produit sur la surface externe (diffusion dans les pores) ;

(iii) Sorption du soluté à la surface intérieure du sorbant [8].

Parmi les trois étapes, la troisième étape est supposée être très rapide et ne représente pas l'étape déterminant la vitesse dans la sorption des composés organiques-inorganiques. En général, cette étape est considérée comme étant une réaction d'équilibre et donc négligeable. Le taux global de sorption peut être volontairement contrôlé par l'étape la plus lente qui serait soit la diffusion de film soit la diffusion dans les pores ou la combinaison de ces deux diffusions [8].

Le modèle de diffusion intra-particulaire (transfert de masse interne), proposé par Weber et Morris [9] permet d'examiner l'existence de la diffusion intra-particulaire. Il est représenté par l'équation suivante :

$$Qt = K_d\, t^{1/2} \qquad \text{(Eq.II.20)}$$

Où K_d représente la constante de la diffusion intra-particulaire en mg. g^{-1}. $temps^{-1/2}$. Afin de déterminer la nature du modèle de diffusion intra-particulaire (film ou pore), les cinétiques de sorption d'un soluté dans un sorbant de géométrie sphérique (billes gélifiées dans le cas de cette étude) sont tracées puis modélisées en utilisant les expressions des coefficients de pore (*Dp*) ou de film (effectif) (Df) obtenues par Crank[10].

Pour calculer les coefficients de diffusion intra-particulaire, les équations utilisées peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\frac{Q_t}{Q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D_p\, \pi^2}{a^2} \times t\right) \qquad \text{(Eq.II.21)}$$

$$\frac{Q_t}{Q_e} = 6\left(\frac{D_f}{\pi\, a^2}\right)^{1/2} \times t^{1/2} \qquad \text{(Eq.II.22)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Dp : Coefficient de diffusion de pore en $cm^2.s^{-1}$.

Df : Coefficient de diffusion de film en $cm^2.s^{-1}$.

Qt : Quantité de polluant sorbée à l'instant « t » par gramme de sorbant en $mg.g^{-1}$.

Qe : Quantité de polluant sorbée à l'équilibre par gramme de sorbant en $mg.g^{-1}$.

a : Diamètre de la bille en cm.

II.10.2. Modélisation des isothermes de sorption

II.10.2.1. Isothermes de sorption en système mono composé

Parmi les modèles représentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée Qe et la concentration du soluté en solution Ce, nous pouvons citer les modèles classiques suivants : Langmuir, Freundlich, Tempkin, Elovich et Sips.

a. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est semi empirique. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène du sorbant, avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption [11]. L'équation du modèle s'écrit comme suit :

$$Qe = Q_m K_F Ce^n \qquad \text{(Eq. II.23)}$$

Dont la forme linéaire est la suivante :

$$\log Q_e = \log (Q_m K_F) + n * \log C_e \qquad \text{(Eq. II.24)}$$

Avec Qm : Capacité maximale d'adsorption en $mg.g^{-1}$; K_F : Paramètre relatif à la capacité de sorption ; n : Paramètre relatif à la distribution des énergies de sorption.

Ces paramètres de Freundlich sont des constantes caractéristiques du couple (sorbant/sorbat), déterminées expérimentalement à une température donnée.

Néanmoins, ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale de sorption. Il est limité aux milieux dilués et ne prend en compte que des interactions sorbat / sorbant. Le coefficient n est une mesure de l'intensité de sorption ou de l'hétérogénéité de la surface. Ainsi donc, si n = 1, la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration. Par contre si n < 1, la sorption est quantitativement plus importante et pour n > 1 : l'intensité de sorption est plus faible [11].

b- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface du sorbant est homogène en termes d'énergie et ne tient pas compte des interactions entre les molécules sorbées [12].

A l'équilibre, l'équation du modèle de Langmuir est donnée comme suit :

$$Qe = \frac{K_L Q_m C_e}{1+K_L C_e} \qquad \text{(Eq. II.25)}$$

Don't la forme linéaire est la suivante:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m K_L} \qquad \text{(Eq. II.26)}$$

Avec Qm : Capacité maximale de sorption en $mg.g^{-1}$; K_L : Rapport entre les constantes de vitesse de sorption et désorption.

b- Modèle de Sips

Sips a proposé une équation semblable dans la forme à l'équation de Freundlich, maiselle a une limite quand la concentration est suffisamment grande [13].

$$Q_e = \frac{Q_m K_s C_e^{ms}}{1+K_s C_e^{ms}} \qquad \text{(Eq. II.27)}$$

Avec K_s : Constante d'équilibre de Sips, ms : L'exposant du modèle de Sips.

b- Modèle d'Elovich

La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir au sujet de l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de site disponible varie dans ce modèle de manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches. L'isotherme d'Elovich s'exprime par [14] :

$$Qe/Qm=Ke\ Ce\ \exp(Qe/Qm) \qquad \text{(Eq II.28)}$$

La linéarisation de l'équation (Eq II.21) donne :

$$Ln(Qe/Ce) = Ln(Ke.Qm) + Qe/Qm \qquad \text{(Eq. II.29)}$$

Qm (mg g^{-1}) est la quantité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, Ke (L mg^{-1}) est la constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat.

c- Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat.

L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [14]

$$Qe = (RT/bt)Ln(K_t .Ce) \qquad \text{(Eq. II.30)}$$

Ou sous la forme linéaire :

$$Qe = B_1\ LnK_t + B_1\ LnCe \qquad \text{(Eq. II.31)}$$

Avec B_1= RT/ bt (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_t (Lg^{-1}), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

II.10.2.2. Isothermes de sorption en systèmes binaires

La sorption compétitive des polluants (VM/Pb) a été étudié par un modèle d'isotherme multi-composants. L'isotherme de sorption de Langmuir est couramment utilisée dans l'adsorption à un ou plusieurs composants en raison de ses performances pour décrire le comportement d'adsorption. L'isotherme de sorption de Langmuir en système mono-composé peut être étendue à l'isotherme aux multi-composants : Modèle compétitif de Langmuir non modifié [15].

Le modèle de Langmuir non modifié est utilisé dans l'adsorption compétitive. Il est basé sur l'hypothèse de la similitude de tous les sites actifs sur le sorbant de surface et que toutes les molécules de l'adsorbat sont également en compétition envers les sites actifs [15].

Le modèle de Langmuir non modifié est le suivant :

$$\mathbf{Qe_i} = \frac{\mathbf{K_{L,i} Q_{m,i} C_{e,i}}}{\mathbf{1 + K_{L,j} C_{e,j}}} \qquad \text{(Eq. II. 32)}$$

Qm et $K_{L,i}$ sont les paramètres non modifiés du modèle de Langmuir dérivés de l'isotherme de Langmuir mono-composé.

II.10.3. Développement de nouveaux modèles empiriques

Comme le phénomène de diffusion est très complexe et pour plus de souplesse dans la modélisation, nous avons développé des modèles empiriques relatifs aux cinétiques de sorption, à la diffusion intraparticulaire et aux isothermes de sorption. Le tableau N° présente les modèles empiriques proposés.

Les paramètres associés à chaque modèle sont calculés en utilisant des algorithmes génériques à l'aide du logiciel MATLAB.

a. Modèles empiriques proposés pour la diffusion intraparticulaire sont :

- **Diffusion dans les pores**

Modèle C1 (avec 2 paramètres)

$$Q_t/Q_e = 1 - (6/\pi^2 exp(-D_P\ \pi^2/a^2)\ t^x) \qquad \text{(Eq. II.33)}$$

Modèle C 2 (avec 3 paramètres)

$$Q_t/Q_e = 1 - (y\ exp(-D_P\ \pi^2/a^2) t^x) \qquad \text{(Eq. II.34)}$$

- **Diffusion dans le film**

Modèle A1 (avec 2 paramètres)

$$Q_t/Q_e = 6\left(D_f/\pi\ a^2\right)^x t^x \qquad \text{(Eq. II.35)}$$

Modèle A2 (avec 2 paramètres)

$$Q_t/Q_e = 6\left(D_f/\pi\ a^2\right)^{\frac{1}{2}} t^x \qquad \text{(Eq. II.36)}$$

Modèle A3 (avec 3 paramètres)

$$Q_t/Q_e = y\left(D_f/\pi\, a^2\right)^{\frac{1}{2}} t^x \qquad \text{(Eq. II.37)}$$

Modèle A4 (avec 3 paramètres)

$$Q_t/Q_e = y\left(\left(D_f/\pi\, a^2\right) t\right)^x \qquad \text{(Eq. II.38)}$$

Modèle A5 (avec 2 paramètres)

$$Q_t/Q_e = x\left(D_f/\pi\, a^2\right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(Eq. II.39)}$$

b. Modèles empiriques proposés pour les cinétiques de sorption

$$\mathrm{Q_t} = \mathrm{Q_e}\left[1-(1+(\mathrm{x}-1)\mathrm{K\,t})^{1/1-\mathrm{x}}\right] \qquad \text{(Eq. II.40)}$$

c. Modèles empiriques proposés pour les isothermes de sorption

1ier Modèle : B1

$$Q_e = (a\, C_e^b + (c + C_e))/(1 + d\, C_e) * Q_m \qquad \text{(Eq. II.41)}$$

2eme Modèle : B2

$$Q_e = \left(a * C_e^b + \mathrm{c} * e^{-\mathrm{d}*C_e}\right) * Q_m \qquad \text{(Eq. II.42)}$$

3eme Modèle : B3

$$Q_e = (a\, C_e/(1 + b\, C_e) + c\, e^{-d\, C_e}) * Q_m \qquad \text{(Eq. II.43)}$$

4eme Modèle : B4

$$Q_e = \left(a\, C_e^b + c\, C_e^d/\left(1 + e\, C_e^f\right)\right) * Q_m \qquad \text{(Eq. II.44)}$$

5eme Modèle : B5

$$Q_e = \left(a\, C_e^b + C\, exp^{dC_e^e}\right) * Q_m \qquad \text{(Eq. II.45)}$$

6eme Modèle : B6

$$Q_e = \left(a\, C_e^b + c\, C_e^d/\left(1 + e\, C_e^f\right)\right) * Q_m \qquad \text{(Eq. II.46)}$$

7eme Modèle : B7

$$Q_e = (a\, C_e^b + c\, C_e/(1 + d\, C_e) + e\, e^{-fC_e}) * Q_m \qquad \text{(Eq. II.47)}$$

Références

[1] O. Bouras, (2003) Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges.

[2] V. G. Rocher, (2008) Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE.

[3] R. Kummert, W. Stumm, (1980) The surface complexation of organic acids on hydrous γ-Al2O3, J. Colloid Interface Sci., 75 373–385.

[4] A. Attaf, A. Bouhdjer, H. Saidi, M. S. Aida, N. Attaf, H. Ezzaouia, (2017) On tuning the preferential crystalline orientation of spray pyrolysis deposited indium oxide thin films. Thin Solid Films. 625,177–179.

[5] S. Lagergren, (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption geioster stoffe. Kunglinga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. 24, 1-39.

[6] Y. S. Ho, G. Mckay, (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry. 34, 451-465.

[7] .K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, (2006) Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. Adsorption. 12, 185-204.

[8] S. J. Allen, G. McKay, and K. Y. H. Khader, (1989) lntraparticle Diffusion of a Basic Dye During Adsorption onto Sphagnum Peat. Environmental Pollution. 56, 39 – 50.

[9] Jr.W. J. Weber, J.C. Morris, and J. Sanit, (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution, Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng., 89, 31 – 59.

[10] J. Crank, (1975) The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press Oxford, Second Edition.

[11] F. Ferrandon, H. Bouabane, M. Mazet, (1995) Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Revue des sciences de l'eau. 8, 183-200.

[12] Mansur, H. S.; Sadahira, C. M.; Souza, A. N.; Mansur, A. A. P. FTIR Spectroscopy Characterization of Poly(vinyl alcohol) Hydrogel with Different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering: C* 28 (2008) 539-548.

[13] K. Bouarouri, M. W. Naceur, S. Hanini, S. Soukane, M. Laidi, N. Drouiche, (2020) Adsorption of humic acid from seawater on organo Mg-Fe-layered double hydroxides: isotherm, kinetic modeling and ionic strength. Desalination and Water Treatment. 195, 114-127.

[14] 0. FERRANDON, H. BOUABANE, M. MAZE, (1995) Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, 8183-200

[15] M. Touihri, F. Guesmi, C. Hannachi, B. Hamrouni, L. Sellaoui, M. Badawi, J. Poch, N. Fiol, (2021) Single and simultaneous adsorption of Cr(VI) and Cu (II) on a novel Fe3O4/

pine cones gel beads nanocomposite: Experiments, characterization and isotherms modeling. Chemical Engineering Journal. 416, 129101.

RESULTATS ET DISCUSSION

III.Résultats et discussion

III. 1. Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, des nanoparticules magnétiques (FF) ont été préparées et caractérisés par les techniques MEB, DRX, IRTF, spectroscopie Raman, magnétomètre vibrant et le pH_{pzc}.

- Deux types d'argiles modifiées (argile pontée au fer Mt-Fe et argile pontée à l'aluminium Mt-Al) ont été préparés. .
- Plusieurs formulations de billes gélifiées (souples, poreuses et renforcées) à base d'alginate de sodium(AS), ferrofluide FF, argile pontée au fer Mt-Fe, argile pontée à l'aluminium Mt-Al, alcool polyvinylique (PVA) et carbonate de calcium (CC) ont été préparés et caractérisés par des essais physico-chimiques et tests mécaniques.
- L'étude de la cinétique de sorption et de la diffusion intraparticulaire en système discontinu a été effectuée pour le vert de méthyle, le cadmium et le plomb.
- L'adsorption compétitive en systèmes binaires a été étudiée.
- Les effets de pH de la solution, de la concentration initiale de polluant et de la masse d'adsorbant ont été étudiés.
- La modélisation des résultats obtenus a été réalisée en utilisant les modèles empiriques classiques (Freundlich, Langmuir, Sips, Tempkin et, Evolich) ainsi de nouveaux modèles empiriques que nous avons développés.
- Les logiciels Matlab et Origin.V ont été utilisés pour tracer les graphes et déterminer les paramètres liés à chaque modèle.

III. 2. Caractérisation des adsorbants

III.2.1. Caractérisation de l'argile modifiée

Comme le montre le tableau III.1, les propriétés de surface des argiles pontées à l'aluminium ou au fer ont été déjà déterminées et publiées précédemment [1].

Tableau III.1 Propriétés de surface de Mt-Al et Mt-Fe.

Argile pontée	Potentiel Zeta (±5mV) pH				Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Distance basal (001)A°
	3	3.4	6.5	9.7		
Mt-Fe	-1	-1	-16	+1	270	26
Mt-Al	20	1	6	14	230	20

III.2.2. Caractérisation des nanoparticules magnétiques (FF)

III.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III.1 relative au spectre DRX des nanoparticules magnétiques synthétisées montre de larges pics qui peuvent être liés à la mauvaise cristallinité des particules.

Les deux phases magnétite et maghémite sont difficile à mettre en œuvre à cause de la similitude de leurs diffractogrammes.

La comparaison entre le diffractogramme des nanoparticules magnétiques à celui de la référence de la maghémite (N° 96-901-2693) confirme la présence d'une structure cristalline de la maghémite. Comme le montre la Figure III.1, tous les pics de γ -Fe_2O_3 (30,29, 35,71, 37,35, 43,28, 53,81, 57,39 et 63,06) sont indexés dans le spectre DRX.

La diffraction des rayons X permet d'avoir accès au diamètre cristallin (DRX), à partir du diffractogramme représenté sur la Figure II.1. Nous pouvons donc accéder au diamètre moyen des particules à l'aide de la relation de Scherrer (Eq.III.1) [2] :

$$D = \frac{0.9*\lambda}{\beta*\cos\Theta} \qquad \text{(Eq.III.1)}$$

Avec :

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé, Θ : l'angle de Bragg du pic (en radian) et β : l'élargissement du pic à mi-hauteur (en radian) déterminé par le logiciel Origin.V.

Le diamètre cristallin obtenu pour le pic (311) est 68.87 nm, et le diamètre cristallin moyen est de l'ordre de 156.72 nm.

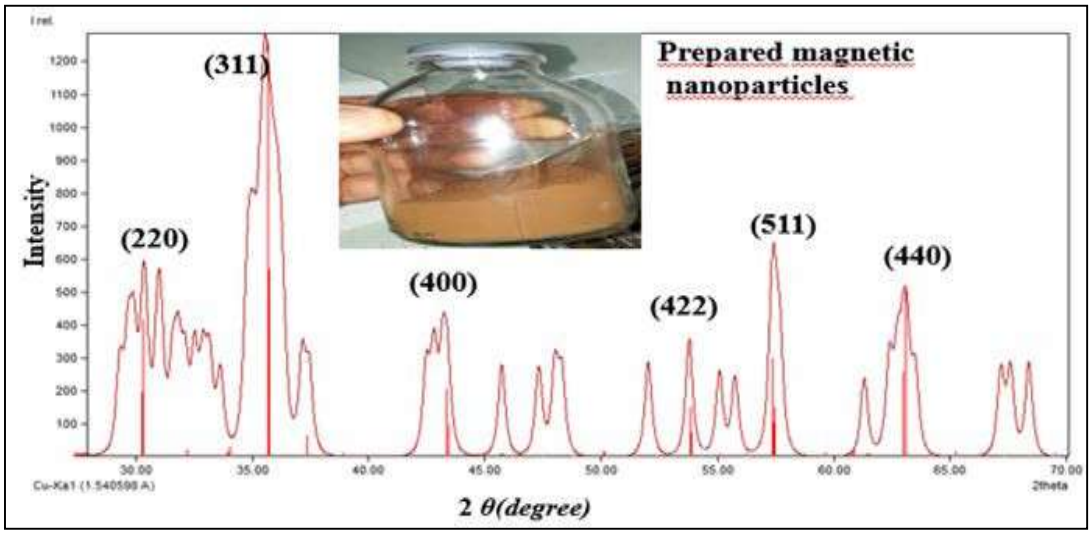


Figure III.1. Diffractogramme des nanoparticules magnétiques préparées

III.2.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF)

La Figure III.2 présente le spectre IRTF des nanoparticules magnétiques qui est caractérisé par [3] :

- Deux bandes d'absorption sortantes à 636 and 586 cm^{-1}, correspondantes à la vibration de la liaison (Fe-O).
- Une importante bande d'absorption sortante à 3400 cm^{-1}, correspondante à la vibration de la liaison (-OH).
- Double bandes d'absorption sortantes 1616 cm^{-1} et 1386 cm^{-1}, caractéristiques au groupement carboxyle ($-COO^-$).

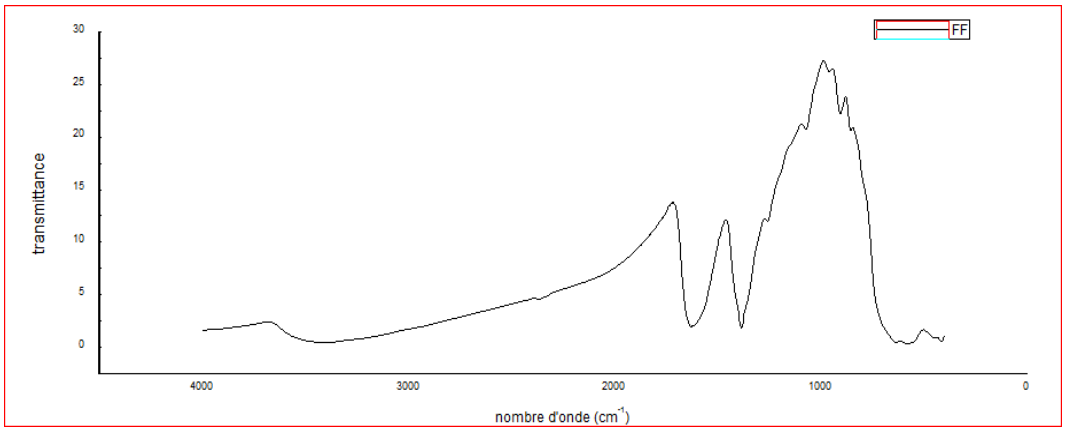


Figure III.2. Spectre IRTF des nanoparticules magnétiques (FF).

III.2.2.3. Spectroscopie Raman

La Figure III.3 présente l'analyse Raman des nanoparticules magnétiques, ainsi que la photographie de ces derniers par le microscope Olympus BX41.

La photographie du ferrofluide obtenu par le microscope Olympus montre l'existence de deux matériaux : un de couleur rouge et l'autre de couleur noir.

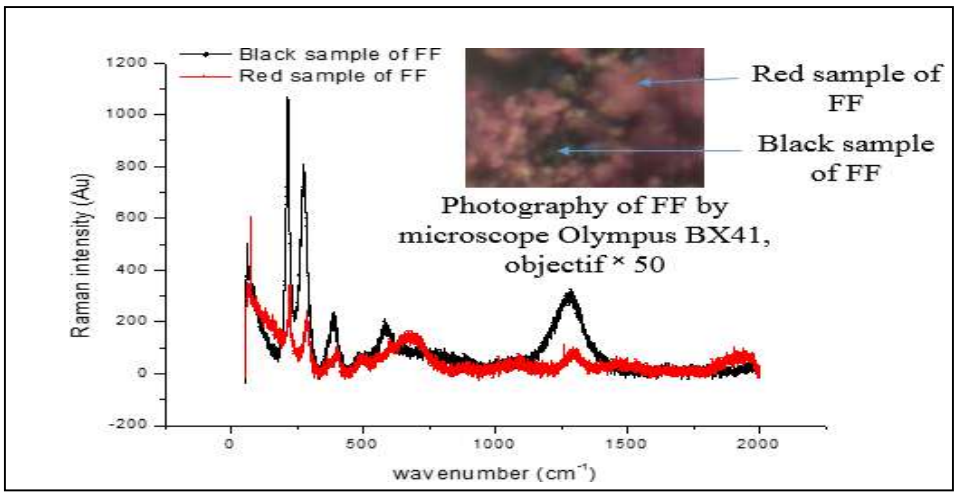


Figure III.3. Spectre Raman des nanoparticules magnétiques (FF).

La présence de ces deux matériaux de couleurs différentes est due probablement au processus de synthèse du ferrofluide.

En effet et lors de la précipitation de la magnétite (Fe_3O_4) à partir de mélanges de sels (Fe^{2+} et Fe^{3+}), deux réactions distinctes pourraient se produire après ajout de l'hydroxyde d'ammonium au mélange et précipitation des magnétites (Fe_3O_4). En effet, les deux phases $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ se forment à pH > 8 par hydroxylation des ions ferreux et ferriques dans des conditions anaérobiques [4].

Dans de telles conditions, il se produit la formation des nanoparticules magnétiques (Fe_3O_4) de couleur noir. Selon les réactions suivantes [5] :

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$2FeOOH + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4\downarrow + 2H_2O$$

La magnétite (Fe_3O_4) se transforme, par la suite, en maghemite (Fe_2O_3) à travers une réaction d'oxydation par ajout de nitrate de fer.

De ce fait, la phase de couleur rouge identifiée par le microscope Olympus BX 41 est attribuée à la maghémite alors que celle de couleur noir est attribuée à la magnétite.

Les spectres Raman obtenus lors de l'analyse de la magnétite (Fe_3O_4) présentés dans la Figure III.3 révèlent des pics photoniques qui correspondent aux déplacements suivants : (390, 520, 625, 1300 cm^{-1}). Ces pics concordent parfaitement avec ceux obtenus antérieurement par K.S. K. Varadwaj et al. [4].

L'étude comparative des résultats obtenus par la spectroscopie Raman et ceux à base des données RMX montre que le ferrofluide préparé est un mélange de maghémite de couleur rouge et de magnétite de couleur noir.

III.2.2.4. Mesure du magnétisme

Les mesures du magnétisme du ferrofluide sont effectuées par un Magnétomètre vibrant (VSM). Les résultats correspondants donnent la variation d'aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué.

La Figure III.4 montre le caractère magnétique de ferrofluide préparé, mesurées à l'aide d'un magnétomètre vibrant à 25 °C, avec un champ magnétique allant jusqu'à 22 kOe et une vibration d'échantillon de l'ordre de 75 hz.

Le ferrofluide préparé présente un comportement super paramagnétique. Les valeurs d'aimantation de saturation, de coercivité et de rémanence sont respectivement de l'ordre de 35,4 ému g^{-1}, 4,90 Oe et 0,21 ému g^{-1}.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus antérieurement par Ani Idris [6] qui a travaillé sur d'autres types de billes gélifiées magnétiques de natures différentes.

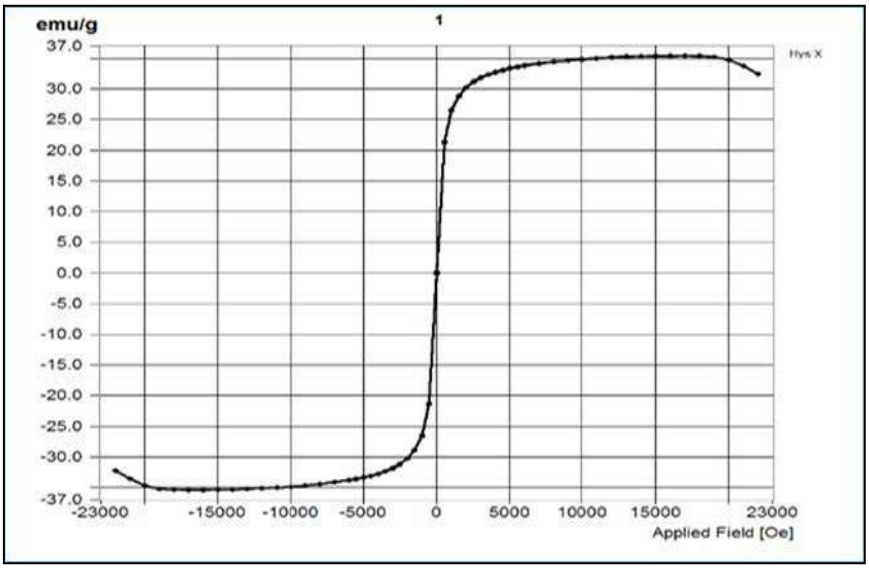


Figure III.4. Courbe de magnétisme des nanoparticules magnétiques (FF).

III.2.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure III.5 montre les photos MEB des nanoparticules magnétiques (FF). Ces images affichent une géométrie presque sphérique, avec une distribution de forme non uniforme [7]. Comme le montre la Figure III.5 A, les tailles des particules les plus grosses peuvent être obtenues par agrégation de petites cristallites à travers la réaction de synthèse [8]

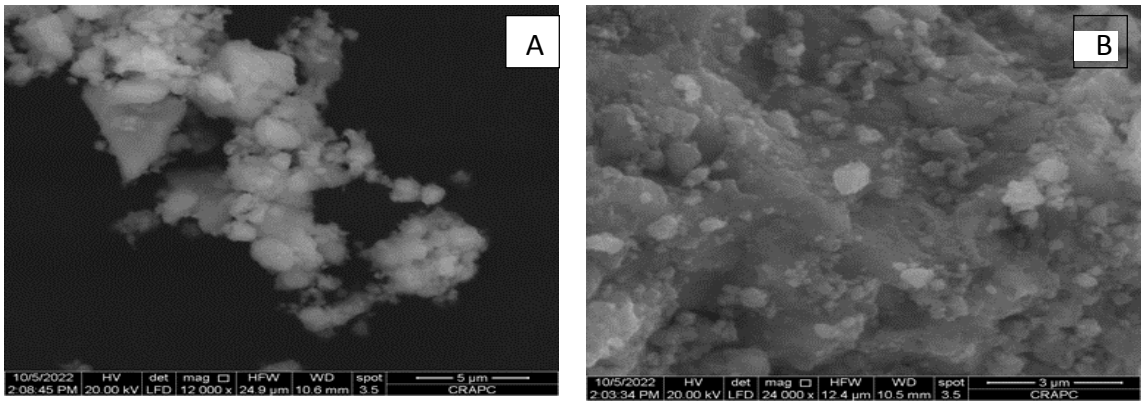


Figure III.5. Images MEB des nanoparticules magnétiques. (A) amplification ×12000, (B) amplification × 24000.

III.2.3. Caractérisation des billes gélifiées

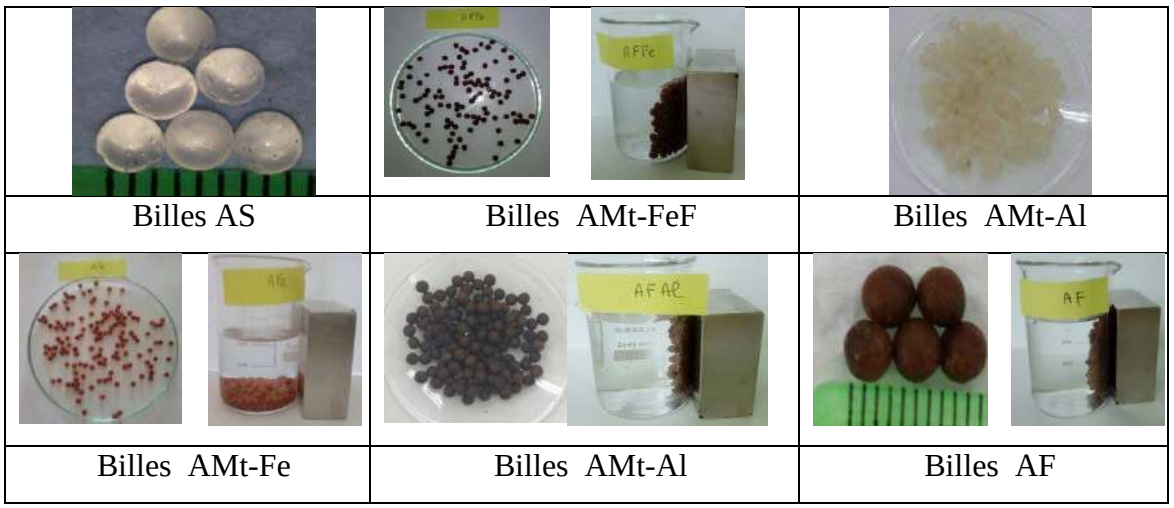
Dans cette partie, nous avons procédé à la caractérisation physico-chimique, spectroscopique, mécanique et morphologique de toutes les billes gélifiées préparées.

III.2.3.1. Caractérisation physico-chimique

Les Figures III.6 et III.7 montrent que les billes préparées sont à peu près sphériques se caractérisant par une couleur blanchâtre pour les billes à base d'argile pontée à l'aluminium (Al-Mt) ; et de couleur marron pour celles préparées à base de : (Al-Mt et FF), (Fe-Mt) et (Fe-Mt et FF).

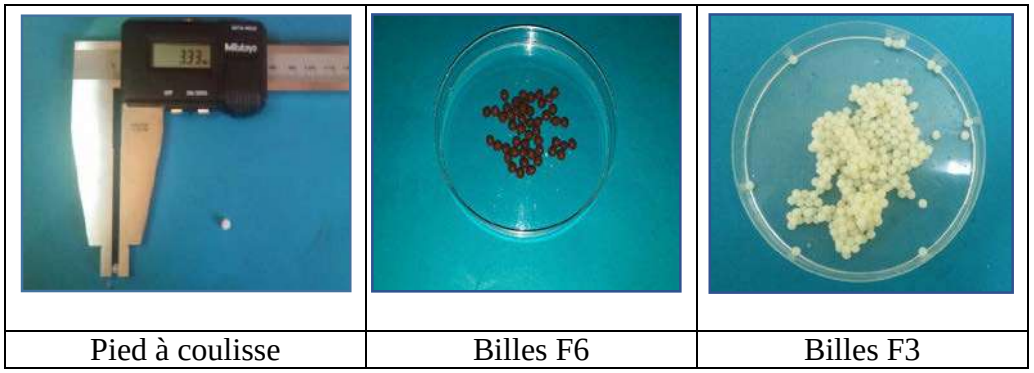
Le diamètre moyen des billes préparées ainsi que les valeurs de teneur en eau sont données dans le Tableau III.2.

Les résultats obtenus pour les tous types des billes gélifiées montrent une bonne reproductibilité.



Billes AS	Billes AMt-FeF	Billes AMt-Al
Billes AMt-Fe	Billes AMt-Al	Billes AF

Figure III.6. Photographies numériques montrant des billes gélifiées souples et effet du magnétisme.



Pied à coulisse	Billes F6	Billes F3

Figure III.7. Photographies numériques montrant des billes renforcées poreuses

La réponse magnétique des différentes billes biocomposites préparées a été testée en plaçant un aimant néodyme près du flacon en verre. Comme le montre la Figure III.6, les billes biocomposites contenant des FF ont été attirées vers l'aimant et séparées facilement de la suspension sous un champ magnétique externe.

Le diamètre moyen des billes a été déterminé sur une population de 70 billes. La Figure III.8 montre un exemple de distribution granulométrique de billes gélifiées de type (AMt-FeF).

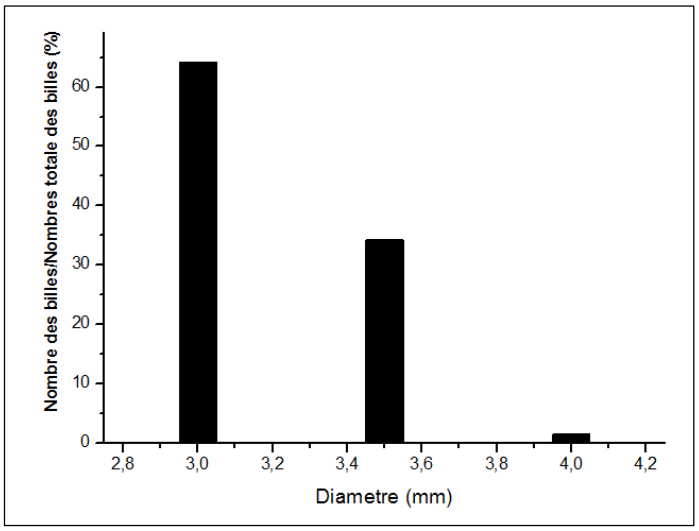


Figure III. 8. Exemple de distribution granulométrique de billes gélifiées de type AMt-FeF.

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre.

Dans notre cas, la connaissance du pH_{pzc} des différentes billes gélifiées optimisées permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques. Les courbes $Q_S = f$ (pH) de toutes les billes étudiées sont présentés dans les Figures III.9 et III.10 ainsi que les valeurs de pH_{pzc} sont rassemblées dans le Tableau III.2.

Le point de charge zéro régit la mobilité électrophorétique dans l'échantillon où la charge de la surface est neutre. Le titrage potentiométrique fournit une mesure de la liaison séquentielle du proton par les groupes fonctionnels de surface des matériaux [9].

Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les billes biocomposites seraient favorables à la rétention du colorant anionique.

Lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, la surface des billes est chargée négativement, ce qui permet d'adsorber facilement le vert de méthyle majoritairement cationique) ou les cations métalliques (Pb^{2+}, Cd^{2+}). Cela indique en outre que l'adsorption des solutés sur des billes biocomposites est due principalement aux interactions électrostatiques dans l'intervalle de pH étudiée.

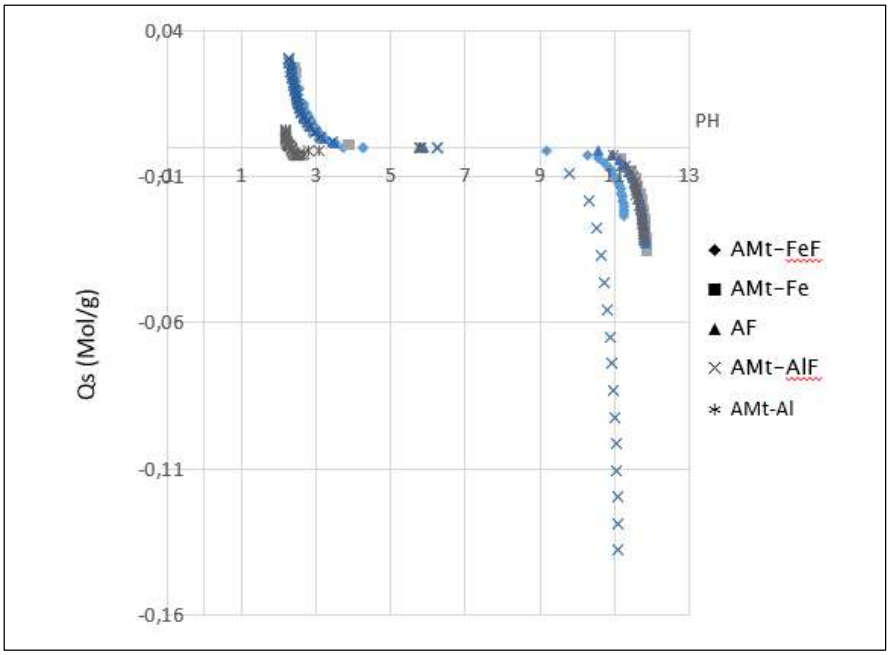


Figure III.9 Courbes pH_{PZC} des billes souples

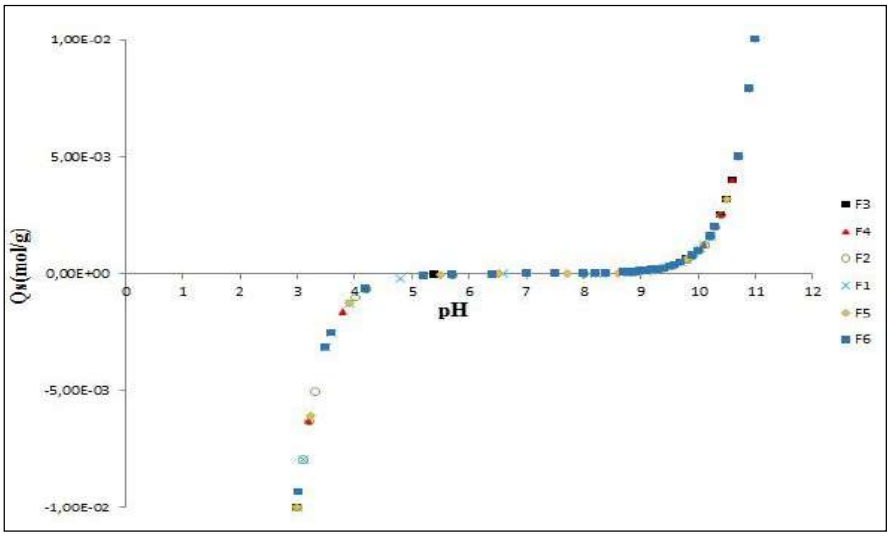


Figure III.10. Courbes pH_{PZC} des billes renforcées poreuses

Tableau III.2. Caractérisation physique des billes biocomposites préparées

Code des formulations	**D_{bille} (mm)**	**TH (%)**	**ρ ($g.cm^3$)**	**pH_{pzc}**
AS	3	96.75	1.01	7
AMt-Fe	3.5	94.23	1.03	4.5
AMt-FeF	3.5	93.79	1.03	7.1
AMt -Al	3.5	95.08	1.03	5.75
AMt-AlF	3.5	94.04	1.03	6.6
AF	3	94.75	1.02	8.3
F1	3.48	95.46	1.3	7.5
F2	3.16	97	1.08	7
F3	2.94	87.2	1.42	7
F4	3.31	93.2	1.24	7.5
F5	3.16	92.59	1.35	7.5
F6	3.18	91	1.04	7

III.2.3.2. Analyse morphologique par MEB

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux dépendent du nombre et de la nature des sites actifs qui sont également liées à la présence de pores.

Les billes souples magnétiques de type AMt-FeF observées par microscopie électronique à balayage montre que les billes souples perdent de leur forme sphérique après le séchage (Figure III.11.b)

La figure III.11.a montre que les billes d'alginate seules sans matériau encapsulé et séchées présentent une surface lisse [10]. Par contre, les billes AMt-FeF séchées (Figure III.11.b) ont une surface irrégulière et rugueuse liée à la présence des deux nanoparticules d'argile et de ferrofluide dans les billes.

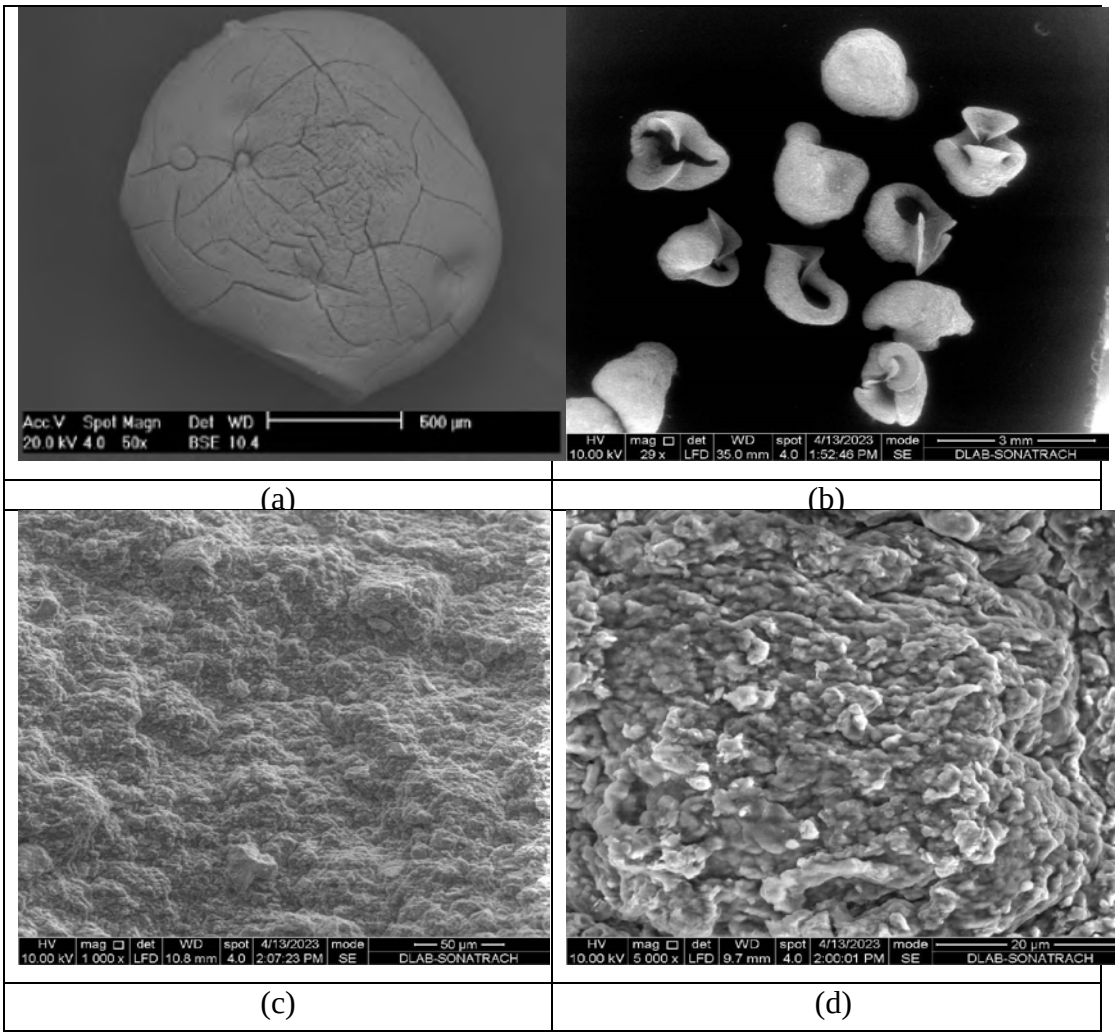


Figure III.11 Photos de microscopie électronique à balayage : (a) **:** Bille d'alginate séchée [11], (b, c et d) : Billes gélifiées souples magnétiques séchées (AMt-FeF).

III.2.3.3. Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF

a- Billes composites souples

Les spectres IRTF relatifs aux billes composites souples sont présentés ci-après dans la Figure III.12. L'exploitation de ces spectres fait apparaitre les bandes d'absorption suivantes [11, 12] :

Bandes d'adsorption de l'alginate :

3384-3439 cm^{-1} : Elles sont bien observées dans le cas des billes simples AS, billes composites (AS/Mt pontée) et billes composites magnétiques (AS/Mt pontée/FF).
Elles correspondent à la vibration de valence des groupements –OH caractéristiques des polysaccharides naturels et à la vibration de déformation des molécules H_2O.
1613-1634 cm^{-1} : Bande caractéristique des groupements carboxylate COO- asymétriques/symétriques.

1032-1083 cm^{-1} : Bande caractéristique des liaisons C-O-C.

La bande qui s'étale entre1600-1750 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse

- Liaison Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- la bande intense située entre 900-1200 correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (Mt-Na), elle est située vers 1030 cm^{-1} entre 1115 et 1020 cm^{-1}
- les bandes situées à 525, 468 et 425 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons $SiOAl^{VI}$, $SiOMg^{VI}$ et Si-O-Fe.
- Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1}. Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1}.

L'analyse a montré un pic sortant à 529 cm^{-1} dans les échantillons AMt-FeF, AMt-AlF, AF correspondant à la vibration de la liaison Fe-O liée à la phase magnétite dans les nanoparticules magnétiques [13].

Ces résultats confirment que les poudres Fe-Mt, Al-Mt et FF ont été encapsulées avec succès dans le gel d'alginate de sodium et confirment l'absence de toute réaction entre elles et l'alginate.

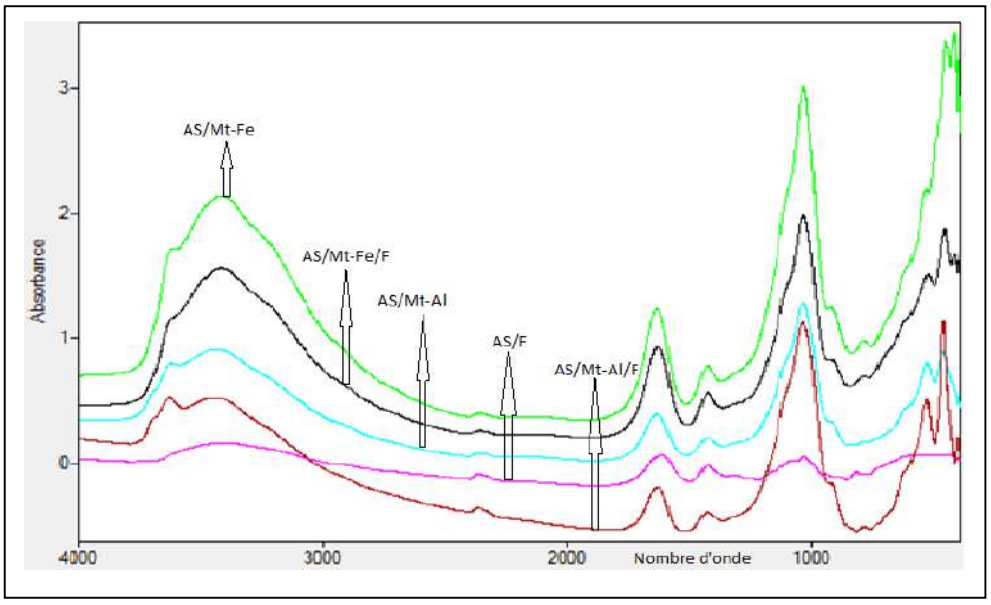


Figure III.12 : Spectre IRTF des différentes billes gélifiées souples.

La Figure III. 13 présente les spectres IRTF des billes biocomposites et magnétiques (AMt-FeF) avant et après adsorption de VM.

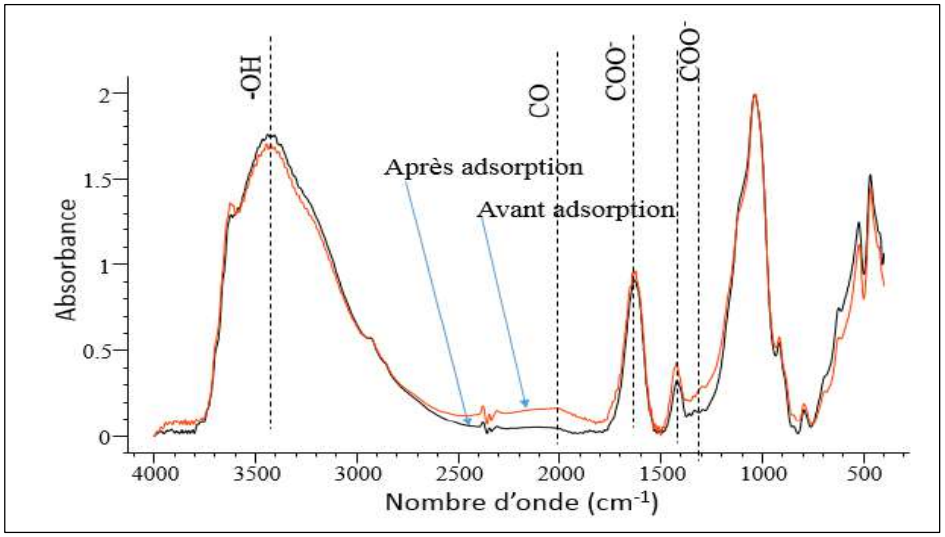


Figure III. 13 Spectres IRTF des matrices AMt-FeF, avant et après adsorption de VM.

Après adsorption de VM, ces spectres montrent que l'intensité des pics caractéristiques des groupements carbonyles (1990-2055 cm^{-1}) et carboxyles (1300-1400 cm^{-1}) a diminué, indiquant que ces groupes fonctionnels sont fortement impliqués dans le processus d'adsorption, soit, par complexation/chélation de surface [14] ou soit, par attraction électrostatique entre la charge négative des groupements carboxyles et la charge positive du cation VM.

La Figure III.14 montre le mécanisme d'adsorption de VM sur les billes gélifiées souples et magnétiques (AMt-FeF).

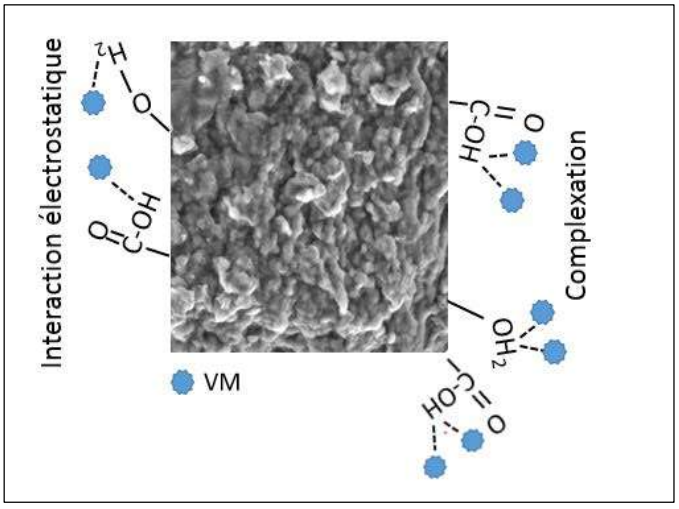


Figure III. 14 Mécanisme d'adsorption de VM sur AMt-FeF.

b- Billes composites renforcées poreuses

Les spectres IRTF des billes gélifiées renforcées, poreuses et magnétiques (F1, F2, F3, F4, F5 et F6) sont regroupés par la Figure III. 15.

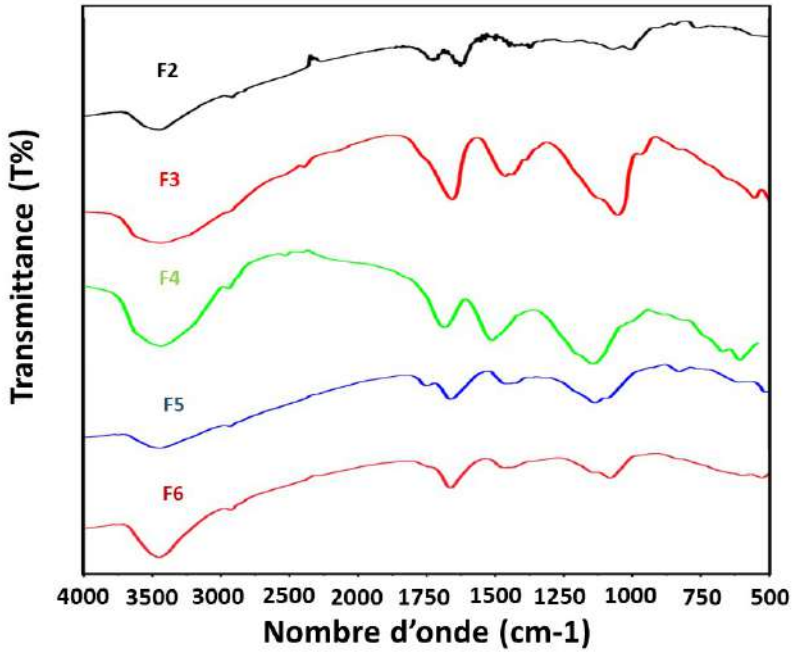


Figure III.15. Spectres IRTF des billes gélifiées renforcées, poreuses et magnétiques

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption citées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Tableau des attributions des bandes d'absorption du groupement fonctionnel [15-21].

Bande d'absorption (cm^{-1})	**Attribution de la bande et du groupement fonctionnel correspondant**	**Billes**
[2800-3000]	Vibrations d'élongation des groupements CH_2, CH_3.	F_2, F_3, F_4, F_5, F_6
[1300-1600]	Anion carbonate	F_2, F_3, F_4
931	Vibrations de valence de la liaison Si-O.	F_2
460.96 et 457.46	Vibrations de déformation de la liaison –Si –O –Mg^{VI}	F_3, F_4
[1730 - 1750]	Vibrations d'élongation des groupements ester C=O.	F_5, F_6
1429.15 et 1417.58	Vibrations de déformation des groupements CH_2 et CH_3	F_5
1033.77	Vibrations de valence de la liaison C-O dans les groupements C-OH.	F_6

III.2.3.3. Propriétés mécaniques des billes

Pour mieux comprendre le comportement mécanique des billes, on utilise généralement, les théories d'élasticité et de viscoélasticité basées sur la réponse temporelle d'une bille soumise à une contrainte.

Les billes fragiles sont viscoélastiques et possèdent, non seulement, un faible module de Young, mais aussi une contrainte seuil de plasticité à partir de laquelle la déformation est irréversible : c'est le régime de viscoplasticité.

Les billes les plus rigides possèdent des modules de Young plus élevés. Elles sont moins déformables et peuvent donc se casser lorsque la contrainte dépasse la contrainte seuil de rupture.

D'une manière générale, dans un solide élastique linéaire, le comportement mécanique est régi par la loi de Hooke [22] suivante :

$$\sigma = E * \varepsilon \qquad \text{(Eq. III. 2)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

σ : Contrainte appliquée (force par unité de surface) en Pa.

E : Module de Young ou module élastique en Pa.

ε : Déformation.

La loi de Hooke montre que la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée. Ainsi donc, lorsque la contrainte est relâchée, la déformation s'annule et le solide revient à sa forme d'origine.

Cette loi suppose implicitement que le matériau répond instantanément à une sollicitation mécanique puisqu'il n'y a pas de temps caractéristique dans cette loi.

En se basant sur cette loi et pour les solides sphériques, les modules d'élasticité linéaire de Young peuvent être déterminés en utilisant la théorie de Hertz [23].

Dans le cas d'une petite déformation d'une bille gélifiée sphérique de rayon « a » composée d'une membrane d'épaisseur « H » et soumise à une force de compression « F », la relation entre la force F et le déplacement de la bille H est donnée par l'équation suivante :

$$F = \frac{4d^{1/2}}{3} - \frac{E}{1-\nu^2} * \left(\frac{H}{2}\right)^{3/2} \qquad \text{(Eq. III. 3)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

d_{bille}: Rayon de la bille en mm.

H : Déplacement en mm

E : Module de Young en Pa.

ν : Coefficient de Poisson, égal à ½ si on considère le matériau incompressible [22]

Le module de Young peut être déterminé en calculant la tangente de la courbe force F en fonction de déplacement $H^{1/2}$ [23,24].

Les résultats des essais mécaniques sur les billes gélifiées souples sont présentés par la Figure III.14 et le Tableau III.4.

Tableau III.4. Valeurs de module de Young à température T = 22 ± 2 °C.

Billes gélifiées	**Module de Young E (kPa)**	**R^2 Young[a]**
AMt-AlF	275.92	0.99
AMt-Fe	79.46	0.99
AMt-FeF	179.70	0.97
AF	67,52	0.97

[a] : R^2_{Young}: Coefficient de corrélation

Les résultats obtenus (Figure III.16-a) révèlent les phénomènes suivants :

- Les courbes présentent deux phases : la première phase lorsque H < 1 mm correspondant au comportement élastique des billes sélectionnées ;

- La deuxième phase lorsque H > 1 mm : le matériau choisi devient très dur, résiste à la fissuration et se caractérise par des propriétés plastiques. On peut observer que la matrice AMt-FeF présente une plus grande résistance à la déformation que la matrice AMt-Fe. Ceci est dû à cause de l'ajout des nanoparticules magnétiques.

La Figure III.16-b présente les courbes de la force à la compression en fonction du déplacement ($H^{3/2}$) ; pour les billes composites souples.

Les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont égales à 0.97, 0.97, 0.99, et 0,99 pour AF, AMt-FeF, AMt-AlF et AMt-Fe, respectivement.

Les résultats obtenus indiquent une bonne linéarité entre la force et le déplacement ($H^{3/2}$). Le module de Young (E) a été calculé sur la base de la théorie d'Hertz.

Les valeurs résultantes sont respectivement de 179.70, 79.46, 67.52 et 275.92 kPa pour AMt-FeF, AMt-Fe, AF et AMt-AlF.

La valeur du module de Young des billes AMt-FeF est 2.25 fois supérieure à la valeur obtenue pour les billes AMt-Fe. Cela suggère aussi que la matrice AMt-FeF (Le ferrofluid) avec est plus viscoélastique que la matrice AMt-Fe (sans le ferrofluid).

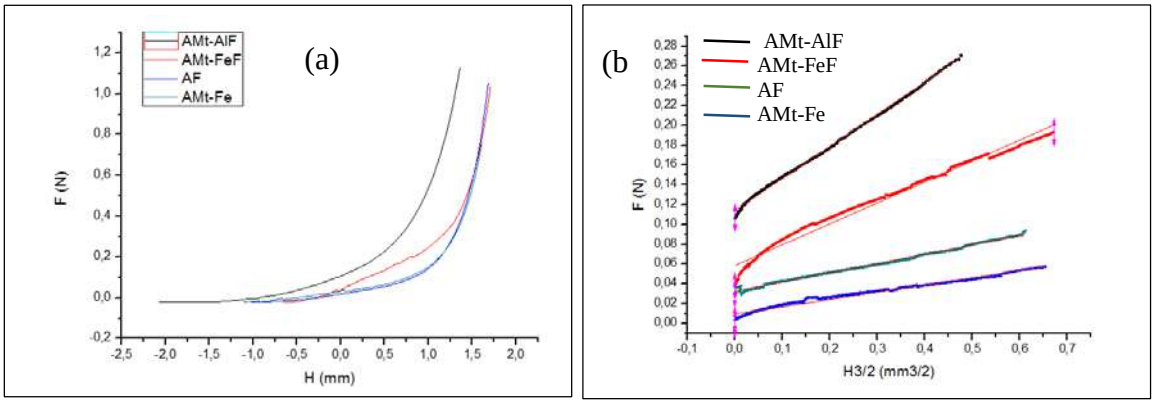


Figure III.16. (a) Courbes de la Force-déplacement. (b) Courbes de force-déplacement ($H^{3/2}$) des billes gélifiées souples.

III.3. Etude de sorption en systèmes mono-composés simples

III.3.1. Vert de méthyle

III.3.1.1. Effet de pH

Le vert de méthyle (VM) est caractérisé par un pKa égale à 11.5 tandis que les valeurs du paramètre pH_{ZPC} sont 6, 4.5, 7.1, 5.75, 6.6 et 8.3 respectivement pour les matrices AS ; AMt-AlF ; AMt-Al ; AMt-FeF ; AMt-Fe ; AF.

Cependant, la Figure.III.17 et le Tableau III.5 montrent clairement que le pH de la suspension n'a pas d'effet significatif sur le mécanisme de sorption de VM sur les billes gélifiées dans l'intervalle de pH (3-9).

Cette observation suggère que les interactions électrostatiques ne sont pas les principaux mécanismes d'élimination.

Dans de telles conditions, l'adsorption se produit par d'autres interactions telles que les liaisons H, les interactions π-π et n-π, qui peuvent être réalisées par certains groupes fonctionnels (-OH, COOH, -COH et cycle aromatiqueC=C) sur la surface du sorbant [25].

Globalement, la sorption semble ne pas être affectée par le pH de la solution en accord avec les résultats de Rocher et al. [26], qui n'ont observé aucune influence de pH sur l'élimination des colorants par des billes d'alginate magnétiques.

Pour toute la gamme de pH étudiés, les billes gélifiées de types AMt-AlF ; AMt-Al ; AMt-FeF et AMt-Fe se sont avérées efficaces pour sorber le VM avec des taux d'élimination de l'ordre de 90 %.

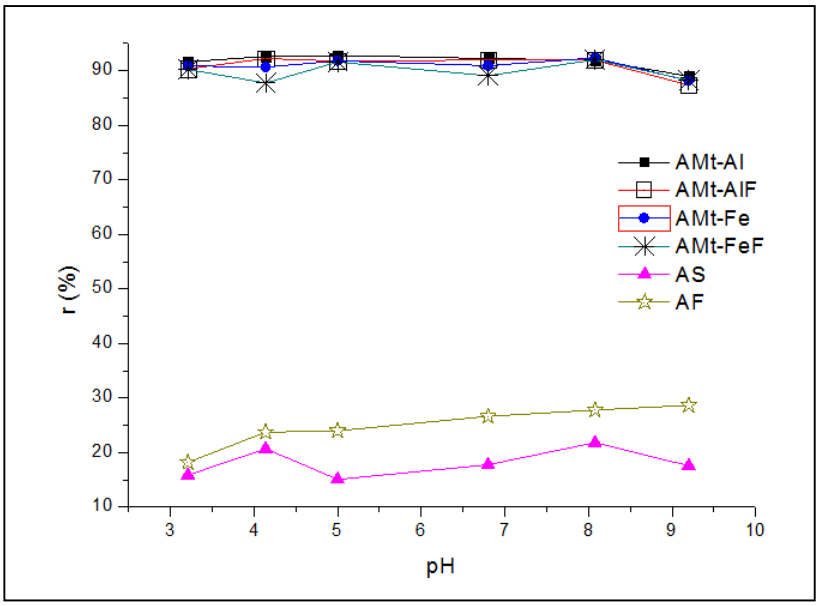


Figure III.17. Courbes d'évaluation de l'effet de pH sur le rendement d'élimination de VM par les billes gélifiées souples.

Tableau III.5. Effet de pH sur le rendement d'élimination du vert de méthyl par les billes gélifiées

Matrices	**pH**					
	3	**4**	**5**	**6,8**	**8**	**9**
AS	18.2380	22.38112	16.2807	18.7083	20.0246	17.9933
AMt-Fe	91.6236	92.6218	92.8059	92.2256	91.2589	89.7801
AMt-FeF	90.2577	87.7397	91.59621	89.0928	92.0196	88.2545
AMt-Al	91.6236	92.6218	92.8059	92.2256	91.2589	89.7801
AMt-AlF	90.3492	92.2194	91.7772	91.9712	91.9242	87.3961
AF	18.2009	23.7308	23.9908	26.6596	27.8097	28.6752

III.3.1.2. Cinétiques de sorption

La Figure III. 18 montre la photo des billes AMt-Al avant et après adsorption de VM.

La Figure III.19 et le Tableau III.6 montrent les données de la cinétique de sorption de VM par les billes gélifiées souples.

Les capacités de sorption du VM augmentent avec le temps de contact et la sorption atteint l'équilibre après 150 minutes pour les billes gélifiées souples.

La capacité de sorption des billes AMt-Al ; AMt-AlF ; AMt-FeF et AMt-Fe ; AS et AF est de 19.06, 15.94, 16.56, 13.68, 15.34, 13.68 et 4.10 mg g^{-1}, respectivement pour C_0 = 10 mg g^{-1}.

L'élimination efficace du colorant pour les quatre billes composites souples est d'environ 89 % pour C_0 = 10 mg g^{-1}.

Il a été constaté qu'une extension du temps de contact à 776 minutes n'entraînait aucun changement dans la quantité de VM sorbée.

Dans ce même contexte, Bahgat et al. [27] ont obtenu une élimination efficace du VM sur les nanotubes de carbone (NTC) autour de 30.8, 51.9 et 59.4 % alors que la concentration en NTC augmentait de 0.6, 1.0 et 1.4 g L^{-1}, respectivement, tandis que le taux d'élimination maximal du VM par la coquille d'œuf de la solution aqueuse était 69.38 % [30].



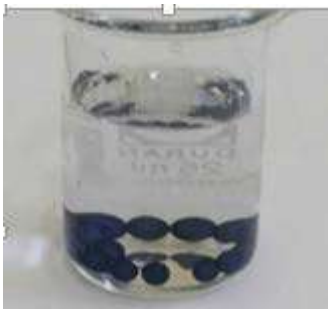
Billes AMt-Al avant adsorption



Billes AMt-Al après adsorption VM



Solution de VM (C_0=10 mg g^{-1})



Solution de VM après adsorption

Figure III.18. Billes AMt-Al avant et après adsorption de VM.

Tableau III.6. Résultats des cinétiques de sorption du VM par les billes préparées à pH=9, C_0=10 mg L^{-1}, T=28± 2 °C et vitesse d'agitation=250 cpm

Matrices	Taux d'élimination du colorant r (%)	Quantité adsorbée à l'équilibre Qe (mg g^{-1})
AS	41	13.68
AF	20	4.10
AMt-Al	88.09	19.06
AMt-AlF	89.35	15.94
AMt-Fe	89	16.56
AMt-FeF	89	15.34

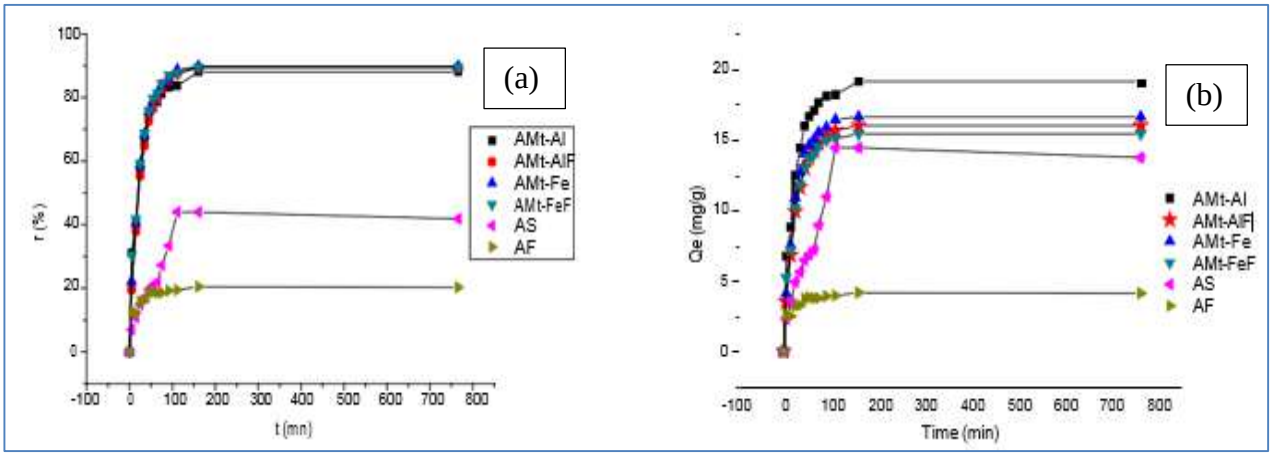


Figure III.19. Cinétiques de sorption de VM par les billes souples biocomposites (a) Taux d'élimination ; (b) Quantité adsorbée (pH=9, C_0=10 mg L^{-1}, T=28 ± 2 °C et vitesse d'agitation=250 cpm).

III.3.1.3. Effet de la concentration initiale du VM

Les résultats de l'effet de la concentration sont exploités sous forme de courbes dans la Figure III.20. L'examen de cette figure montre l'influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de VM (la masse des billes étant fixe). On constate que celle-ci croît en même temps que l'augmentation de la concentration initiale du polluant.

Pour les quatre matrices sorbantes sélectionnées, nous observons l'augmentation de la capacité d'adsorption de VM de 75 % dans le cas de la solution de 100 mg g^{-1}, par rapport à celle de 25 mg g^{-1} (Voire Tableau III.7).

Il a été enregistré qu'a température de 28 ± 2 °C, pH = 9 et concentration initiale de VM 100 mg g^{-1}, la capacité d'adsorption est de l'ordre de 165, 155, 184 et 164 mg g^{-1} successivement pour les matrices AMt-Fe, AMt-FeF, AMt-Al et AMt-AlF.

Le Tableau III. 8 présente les valeurs obtenues par d'autres travaux de la capacité d'adsorption et/ou du rendement d'élimination du vert de méthyle (VM) en utilisant différents matériaux et procédés.

L'analyse de ces deux tableaux (Tableau III.7 et Tableau III.8) montre que les résultats obtenus dans cette étude par les billes souples sont très satisfaisants.

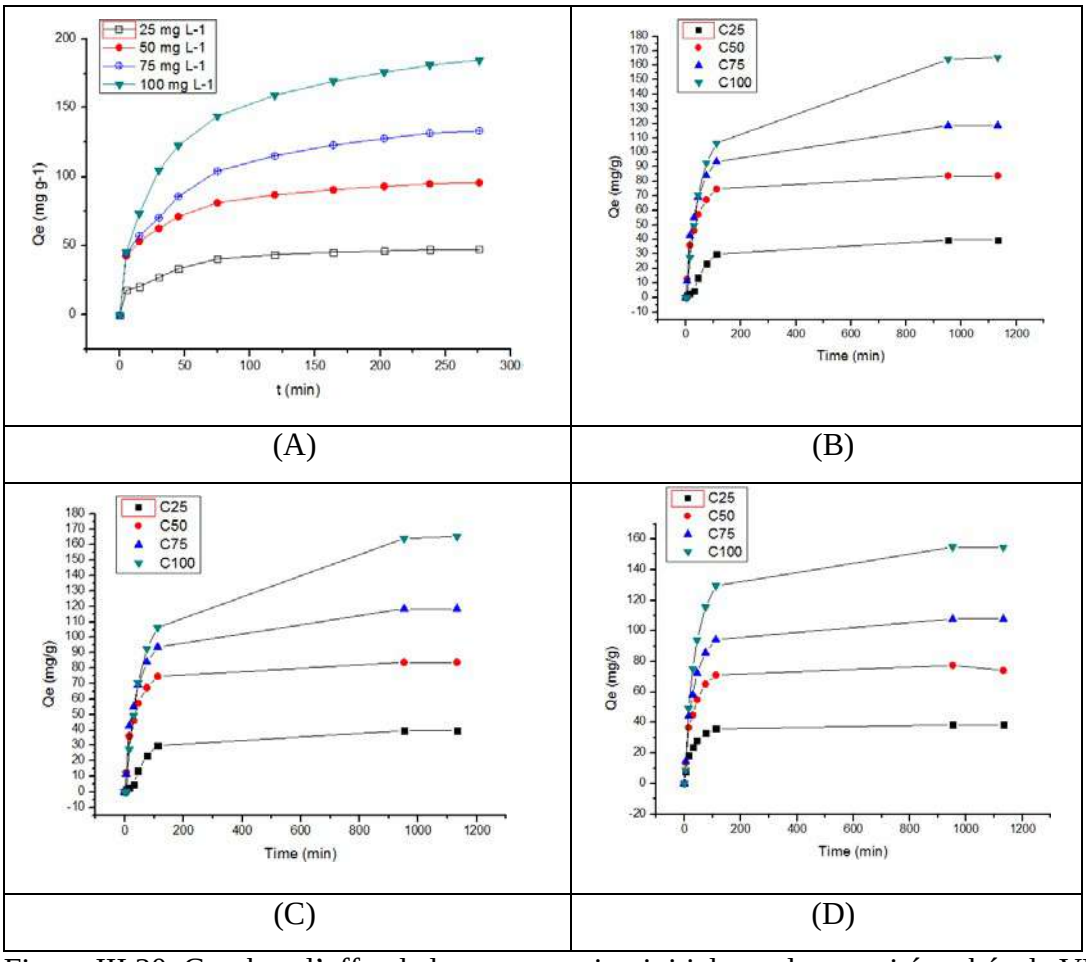


Figure III.20. Courbes d'effet de la concentration initiale sur la quantité sorbée de VM. (A) : Les billes AMt-Al, (B) : Les billes AMt-AlF, (C) : Les billes AMt-Fe, (D) : Les billes AMt-FeF. (T = 28 ± 2 °C, pH = 9, vitesse d'agitation = 250 cpm)

Tableau III.7 Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination (r) et la quantité adsorbée (Qe) de VM. (T = 28 ± 2 °C, pH = 9, vitesse d'agitation = 250 cpm)

C_0 (mg L^{-1})	AMt-Al		AMt-AlF		AMt-Fe		AMt-FeF	
	r (%)	Qe (mg g^{-1})	r (%)	Qe (mg g^{-1})	r (%)	Qe (mg g^{-1})	r (%)	Qe (mg g^{-1})
25	94	47	97	40	92.5	40	97	38
50	94	96	98	81	97.5	84	93	77
75	93	133	97	115	97	139	95	108
100	87	184	93.5	164	91	165	92	155

Tableau III. 8 Élimination du VM en utilisant différents matériaux et procédés.

Le procédé de dépollution	C_0 de VM (mg L^{-1})	Qe (mg g^{-1})	r (%)	Ref.
Adsorption sur des CNTs	1400	-	59.4	[27]
Adsorption sur des $NiFe_2O4$-CNTs	1400	-	56.19	[27]
Adsorption sur kaolinique brute de Sejnane	750	-	73.3	[29]
Adsorption sur des kaoliniques purifiées de Sejnane	750	-	99.8	[29]
Adsorption sur carbone activé	30	-	80	[30]
Adsorption sur des feuilles de graphène	100	-	71.5	[31]
Adsorption sur bentonite activée	20	-	70.7	[32]
Photodécoloration par zeolite synthétique	40	-	80	[33]
Biodégradation par staphylococcus epidermidis	750	-	80	[34]
photolyse par rayonnement UV	25	-	66	[35]
Photolyse par H_2O_2/UV	25	-	86	[35]
Photolyse par acétone/UV	25	-	100	[35]
Activated carbon derived from cryogenic crushed	-	71.43	-	[36]
Adsorption on Mesoporous silica-based sorbent SBA-S4	-	39.4	100	[37]
Adsorption on Mesoporous material MCM-41	20	20.97	-	[38]
Adsorption on Apricot stone activated carbon	-	148.478	-	[39]

III.3.1.4. Modélisation des cinétiques de sorption

Les données expérimentales obtenues des cinétiques sont ajustées aux modèles mathématiques pour estimer les paramètres des modèles.

La technique de régression linéaire nécessite la transformation de la forme non linéaire des équations du modèle en forme linéaire.

La procédure de linéarisation entraîne une modification de la structure d'erreur, une violation de la variance d'erreur [40].

Contrairement à la régression linéaire, la régression non linéaire n'implique pas de transformation de modèle ; par conséquent, la structure d'erreur est inchangée.

L'analyse de régression non linéaire des modèles d'adsorption a récemment attiré l'attention des chercheurs principalement pour les études d'adsorption en système discontinu.

De ce fait, nous avons procédé à la modélisation de la cinétique d'adsorption du VM par les billes gélifiées souples sélectionnées, en utilisant la forme linéaire et la forme non linéaire des modèles de pseudo premier et pseudo second ordre.

Nous avons déterminé ainsi, les paramètres du modèle empirique pour la cinétique d'adsorption que nous avons développé dans cette présente étude.

a- Modélisation non linéaire

Le Tableau III.8 montre les paramètres de modélisation de la cinétique de sorption de VM pour différentes concentrations de colorant (10, 25, 50, 75 et 100 mg L^{-1}), ajustés par la forme non linéaire des modèles classique : pseudo premier ordre (PFO), pseudo seconde ordre (PSO) et un nouveau modèle empirique que nous avons développé dans cette étude

En se référant aux valeurs RMSE données dans le Tableau III. 9 pour les modèles cinétiques classiques, le mécanisme de sorption des billes AMt-Fe, AMt-FeF est mieux adapté par l'équation PFO pour une plage de concentration initiale comprise entre 10 et 50 mg L^{-1}.

En revanche, pour une plage de concentration initiale de polluant comprise entre 75 et 100 mg L^{-1}, l'équation du modèle de PSO donne des valeurs RMSE inférieures, ce qui signifie que la cinétique de sorption pour une concentration élevée suit le modèle PSO.

Dans des travaux antérieurs, les cinétiques de sorption du cristal violet [41], des ions cuivre [42], du lanthane (III) [43] et du méthylène bleu [44] par des billes d'alginate magnétiques étaient mieux ajustées aussi par le modèle de PSO.

Le modèle empirique proposé pour la cinétique de sorption suggère une sorption avec interaction de charge entre le sorbant et le sorbate, un phénomène complexe qui ne peut être représenté par un seul paramètre.

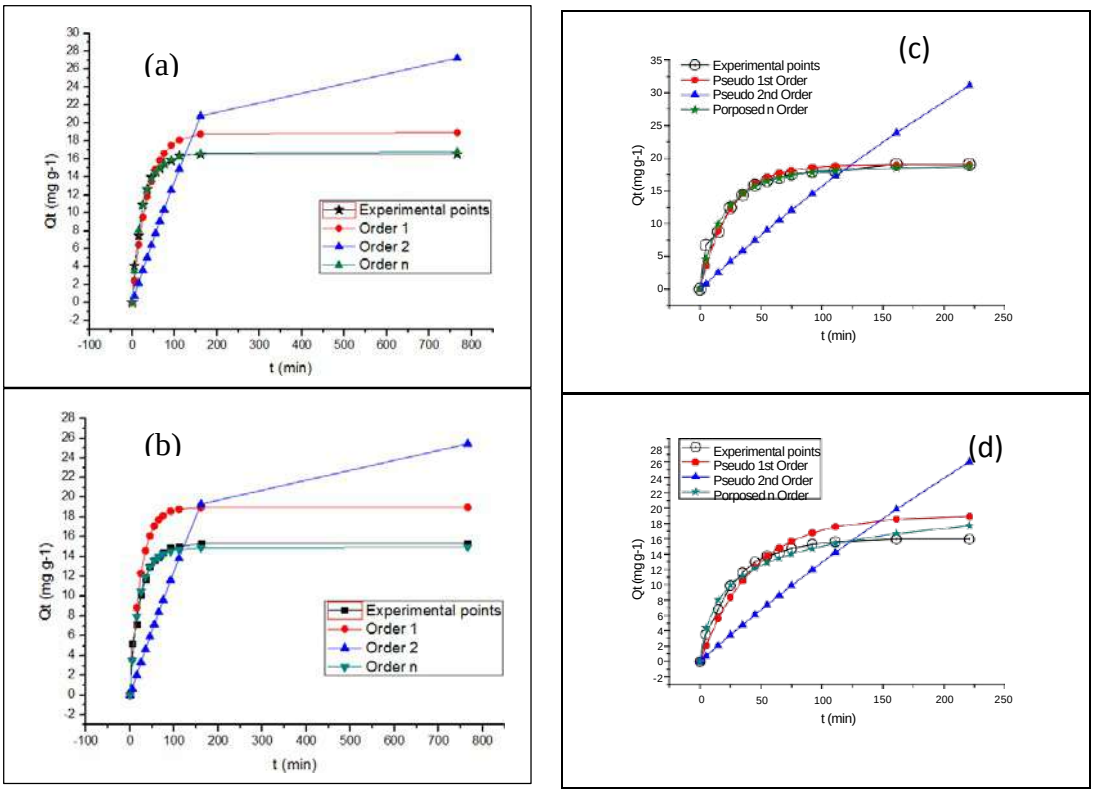


Figure III.21. Modélisation non linéaire des cinétiques de sorption du VM par les billes gélifiées sélectionnées (C_0 = 10 mg L^{-1}) (a) : Billes AMt-Fe, (b) : Billes AMt-FeF, (c) : Billes AMt-Al, (d) : Billes AMt-AlF.

De plus, les quantités sorbées calculées correspondent aux mesures expérimentales. Les résultats présentés sur la Figure III.21 et le Tableau III. 9 révèlent que le modèle empirique proposé donne le meilleur ajustement des données expérimentales. Ceci pour toutes les plages des concentrations initiales de VM et pour toutes les matrices sélectionnées (AMt -Fe, AMt-FeF, AMt-Al et AMt-AlF).

En effet, avec un RMSE très faible, ce modèle donne la meilleure description du processus de sorption.

Tableau III.9. Modélisation non linéaire des cinétiques de sorption de VM.

Modèles mathématiques	paramètres	Concentration initiale du colorant VM (mg L^{-1})				
		10	**25**	**50**	**75**	**100**
Formulation AMt-Fe						
Pseudo Premier Ordre	**Qe exp (mg g^{-1})**	**17**	**40**	**84**	**119**	**165**
	Qe cal (mg g^{-1})	18.96	46.99	47	47	47
	K_1 (min^{-1})	0.277	0.277	0.0931	0.1153	0.0760
	RMSE	0.9731	0.9731	0.8338	0.6983	0.6159
	R^2	1.3943	1.3943	21.2019	40.1045	61.6840
Pseudo Second Ordre	**Qe cal (mg g^{-1})**	27	45.50	143.02	154.00	155.46
	K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	5.4972 E-6	2.0689 E-6	3.6727 E-5	8.2979 E-5	9.8066 E-5
	RMSE	0.5613	0.6986	0.7278	0.9486	0.9965
	R^2	5.9413	11.1434	30.7293	17.4661	6.6397
Modèle empirique proposé	**Qe cal (mg g^{-1})**	16.84	39.35	83.57	116.86	163.35
	x	0.0479	0.844	0.0385	0.0289	0.0127
	K	1.3172	0.0095	1.6354	1.8301	1.4273
	RMSE	0.2649	2.3747	1.5692	2.6166	4.0618
	R^2	0.9974	0.9900	0.9970	0.9960	0.9960
Formulation AMt-FeF						
Pseudo Premier Ordre	**Qe exp (mg g^{-1})**	**15**	**38**	**77**	**108**	**155**
	Qe cal (mg g^{-1})	18.99	47	47	47	47
	K_1 (min^{-1})	0.231	0.0200	0.0937	0.1282	0.1356
	RMSE	2.0025	5.2498	17.1858	36.5034	64.9937
	R^2	0.9357	0.9578	0.8671	0.7475	0.6588
Pseudo Second Ordre	**Qe cal (mg g^{-1})**	19.34	46.35	126.89	105.88	150.47
	K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	5.0625E-6	2.1223E-6	1.8422E-5	1.0607E-4	2.1443E-4
	RMSE	5.6850	19.1085	33.4281	19.1444	5.8003
	R^2	0.5494	0.3982	0.5511	0.9248	0.9947
Modèle empirique proposé	**Qe cal**	14.96	37.95	76.72	107.42	154.49
	x	0.0541	0.0464	0.0446	0.0360	0.0251
	K	1.1938	1.5049	1.6156	1.6274	1.4340
	RMSE	0.5825	0.7346	2.0297	1.7719	3.2859
	R^2	0.9852	0.9971	0.9939	0.9977	0.9968
Formulation AMt-Al						
Pseudo premier Ordre	**Qe exp (mg g^{-1})**	**19**	**47**	**96**	**133**	**184**
	Qe cal (mg g^{-1})	18.99	47	47	47	47
	K_1 (min^{-1})	0.0418	0.0322	0.4832	0.6054	0,6897
	RMSE	0.9601	3.5390	33,5153	60.8196	95.2939
	R^2	0.9806	0.9611	0.6792	0.5017	0.4659
	Qe cal (mg g^{-1})	31.13	95.48	126.36	130.39	130.11

Pseudo Second Ordre	**K_2 (g mg^{-1} min^{-1})**	6.4647E-6	0.0010	0.0061	3.9489E-4	0.0012
	RMSE	6.7574	23.7953	26.9616	7.5478	32.4852
	R^2	0.5768	0.3891	0.7508	0.9690	0.8735
Modèle empirique proposé	**Qe cal**	18.70	46.73	90.51	94.88	176.05
	x	0.0590	0.0534	0.1167	0.1352	0.403
	K	1.4428	1.6956	2.3177	5.0133	1.6863
	RMSE	0.7216	2.7838	4.7996	2.6660	5.7965
	R^2	0.9839	0.9670	0.9718	0.9910	0.9911
Formulation AMt-AlF						
Pseudo Premier Ordre	**Qe exp (mg g^{-1})**	**16**	**40**	**81**	**115**	**164**
	Qe cal (mg g^{-1})	15.9441	40.2386	81.4521	115.1564	163.9308
	K_1 (min^{-1})	0.0232	0.0113	0.0586	0.2664	0.0718
	RMSE	1.5165	6.3318	18.4702	35.6731	69.1592
	R^2	0.9646	0.9227	0.8464	0.5455	0.6907
Pseudo Second Ordre	**Qe cal (mg g^{-1})**	15.9441	40.2386	81.4521	115.1564	163.9308
	K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	5.2127E-6	2.8612E-6	5.4881E-5	1.3924E-4	2.4614E-4
	RMSE	5.4839	13.7828	20.6792	15.3251	23.7249
	R^2	0.5883	0.6445	0.8879	0.9187	0.9513
Modèle empirique proposé	**x**	0.0354	0.1077	0.0285	0.617	0.617
	K	7.8465	1.3253	1.7895	3.2656	3.2656
	RMSE	0.8210	11.1408	1.6403	9.6952	9.6952
	R^2	0.9725	0.6342	0.9972	0.9315	0.9315

a- Modélisation linéaire

Le Tableau III.10 regroupe les paramètres de modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption de VM par les billes sélectionnées (AMt-Fe, AMt-FeF, AMt-Al, AMt-AlF), en utilisant les modèles de pseudo premier ordre (PFO) et pseudo second ordre (PSO).

Tableau III.10. Paramètres de modélisation des cinétiques de sorption obtenus par les formes linéaires des modèles mathématiques.

Modèles mathématiques	Paramètres	Concentration initiale du colorant VM (mg L^{-1})				
		10	**25**	**50**	**75**	**100**
Formulation AMt-Fe						
Pseudo Premier Ordre	**Qe exp (mg g^{-1})**	**17**	**40**	**84**	**119**	**165**
	Qe cal (mg g^{-1})	16.80	30.42	75.02	94.11	163.65
	K_1 (min^{-1})	0.0180	-0.0186	-0,0187	-0.0292	2.1 E-4
	RMSE	0.8023	1.6398	1.9784	2.2273	3.1304
	R^2	0.9849	0.9698	0.9802	0.9608	0.9853
Pseudo Second Ordre	**Qe cal (mg g^{-1})**	16.55	39.52	84.03	119.04	166.66
	K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0.7421	0.2875	4.4053	3.5657	324.90
	RMSE	0.0346	0.0593	0.0124	0.0132	228.94
	R^2	0.9908	0.9294	0.9912	0.9803	0.8963
Formulation AMt-FeF						
Pseudo Premier Ordre	**Qe exp (mg g^{-1})**	15	38	77	108	155
	Qe cal (mg g^{-1})	14.6742	35.2952	70.5871	94.4647	129.7758
	K_1 min^{-1})	0.0189	-0.0043	-0.0153	-0.0232	-0.0307
	RMSE	0.6928	1.4329	1.9167	2.1520	2.4417
	R^2	0.9909	0.9836	0.9802	0.9747	0.9791
Pseudo Second Ordre	**Qe cal (mg g^{-1})**	15.3375	38.4615	74.0741	107.5268	153.8461
	K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0.8641	1.7535	4.3535	5.1178	2.6291
	RMSE	0.0441	0.0030	0.0082	0.0115	0.0188
	R^2	0.9323	0.9948	0.9912	0.9895	0.9595
Formulation AMt-Al						
Pseudo Premier Ordre	**Qe exp (mg g^{-1})**	19	47	96	133	184
	Qe cal (mg g^{-1})	18.9	46.9	95.28	132.63	184
	K_1 (min^{-1})	0.0619	0.0313	0.0228	0.0220	0.0404
	RMSE	1.4585	1.0847	0.6950	0.8098	15.2829
	R^2	0.9592	0.9098	0.9714	0.8639	0.9597
Pseudo Second Ordre	**Qe cal (mg g^{-1})**	18	46.5	46.73	46.95	46.95
	K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	1.1193	4.9020	41.1441	60.3020	60.6557
	RMSE	0.0351	0.0055	0.0088	0.0114	0.0136
	R^2	0.9109	0.8059	0.8724	0.8562	0.9687
Formulation AMt-AlF						
Pseudo Premier Ordre	**Qe exp (mg g^{-1})**	16	40	81	115	164
	Qe cal (mg g^{-1})	15.9	39.65	80.89	114.83	163.41
	K_1 (min^{-1})	0.0671	.0043	0.0077	0.0299	0.0048
	RMSE	1.4057	1.7172	1.0004	0.9026	0.5216
	R^2	0.9982	0.7104	0.9822	0.7797	0.9209

Pseudo Second Ordre	**Qe cal (mg g^{-1})**	15.7	46.3	46.73	46.95	46.3
	K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0.6430	2.223	4.0314	25.0405	2.4069
	RMSE	0.0353	0.0432	0.065	0.0080	0.0139
	R^2	0.9938	0.1775	0.9731	0.8328	0.9888

c. Discussion des résultats :

La forme linéaire des modèles PFO et PSO a donnée des résultats très satisfaisant pour modélisation de la cinétique d'adsorption de VM par les trois matrices (AMt-Fe, AMt-Al et AMt-FeF).

Pour les concentrations initiales de VM allant de 10 à 100 mg L^{-1}, Les valeurs de R^2 pour ces matrices dépassent 0.9; de même pour les cinétiques d'adsorption par la matrice AMt-AlF pour les concentrations C_0 égale à 10, 50 et 100 mg L^{-1}, , Par contre, pour les C_0 égale à 25 et à 75 mg L^{-1}, les valeurs de R^2 sont inférieures à 0.83.

Apres la comparaison faite entre les résultats obtenus par la forme linéaire des modèles empiriques (PFO et PSO) et la forme non linéaire (Tableaux III.9 et III.10), on constate que la forme linéaire a donné des résultats plus satisfaisant de point de vu valeur de R^2.

La forme non linéaire du modèle PFO était plus efficace pour de faible concentration des solutions initiale VM de (10 et 25 mg L^{-1}).

Par contre, pour le modèle de PSO, la forme non linéaire était plus efficace avec les concentrations enlevée (75 et 100 mg L^{-1}).

d. Modèles de diffusion intra particulaire

Les mesures quantitatives de la vitesse à laquelle un processus de diffusion se produit sont généralement exprimées en termes de coefficient de diffusion [45].

La Figure III. 22, montre que le Qt versus $t^{1/2}$ présente une multi-linéarité, ce qui indique que deux étapes ou plus se produisent dans les processus de sorption. La première phase fait référence à la sorption de surface externe et c'est une étape de sorption instantanée. La deuxième phase est l'étape de sorption progressive, dans laquelle la diffusion intraparticulaire s'effectue à une vitesse contrôlée. La troisième phase est l'étape finale d'équilibre, où la diffusion intraparticulaire commence à ralentir en raison de la concentration extrêmement faible de soluté en solution. Les Tableaux III. 11 et III.12 regroupe les paramètres de modélisation de la diffusion intraparticulaire dans les matrices AMt-Fe et AMt-FeF pour les différentes valeurs de concentration initiale de VM.

En analysant les résultats obtenus, on constate la diminution des valeurs de coefficient de diffusion de film (D_f) de $1,76*10^{-8}$ $m^2.s^{-1}$ à $0,98*10^{-8}$ $m^2.s^{-1}$ avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant de 10 à 100 mg L^{-1}.

Ce résultat est conforme aux travaux antérieurs [46]. La diffusion dans les pores des sorbants solides est une étape déterminante de la vitesse relativement importante dans de nombreux processus de sorption.

Les résultats obtenus présentés par les Tableaux (III.11 et III.12) et la Figure III.23 montrent que les valeurs de diffusion dans les pores ne présentent aucune linéarité avec la concentration initiale de polluant.

Ce comportement peut être attribué aux différences microstructurales qui apparaissent par la réaction de réticulation lors de la synthèse des billes composites, ce qui conduit à une diminution du diamètre des pores [47].

Ces résultats sont en accord avec des résultats antérieurs mentionnant l'influence du diamètre des particules d'adsorbant poreux sur le coefficient de diffusion des contaminants transportés [48].

Tableau III. 11 Paramètres de modélisation de la diffusion intraparticulaire dans la matrice AMt-Fe pour différentes valeurs de concentration initiale de VM.

Billes souples AMt-Fe						
Modèles mathématiques	Paramètres	Concentration initiale de VM (mg L^{-1})				
		10	25	50	75	100
Modèle de Weber et Morris	D_f*10^{-8} ($m^2.s^{-1}$)	1.71	0.06	1.05	0.83	0.58
	R^2	0.99	0.96	0.95	0.96	0.96
Modèle de Crank	D_p*10^{-8}($m^2.s^{-1}$)	1.62	0.69	1.0	0.72	0.05
	R^2	0.98	0.96	0.97	0.95	0.97

Tableau III.12 Paramètres de modélisation de la diffusion intraparticulaire dans la matrice AMt-FeF pour différentes valeurs de concentration initiale de VM.

Billes souples AMt-FeF						
Modèle mathématique	Paramètres	Concentration initiale de VM (mg L^{-1})				
		10	25	50	75	100
Modèle de Weber et Morris	D_f*10^{-8} ($m^2.s^{-1}$)	1.76	1.21	1.13	1.04	0.98
	R^2	0.99	0.95	0.95	0.96	0.96
Modèle de Crank	D_p*10^{-8}($m^2.s^{-1}$)	1.62	1.23	1.46	0.56	0.87
	R^2	0.99	0.98	0.99	0.96	0.97

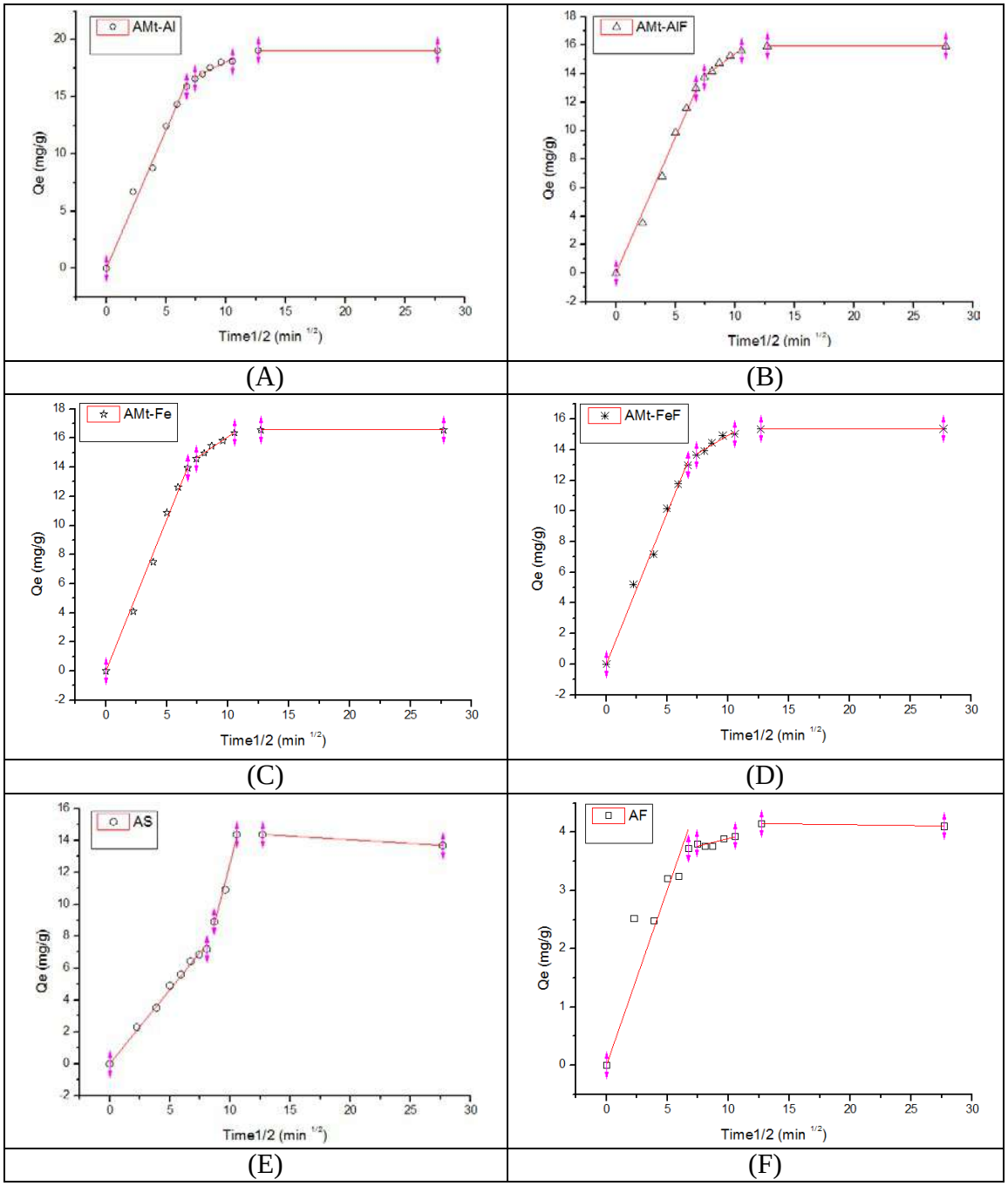


Figure III.22 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps selon le modèle de Weber et Morris. (A) : AMt-Al, (B) : AMt-AlF, (C) : AMt-Fe, (D) : AMt-FeF, (E) : AS, (F) : AF

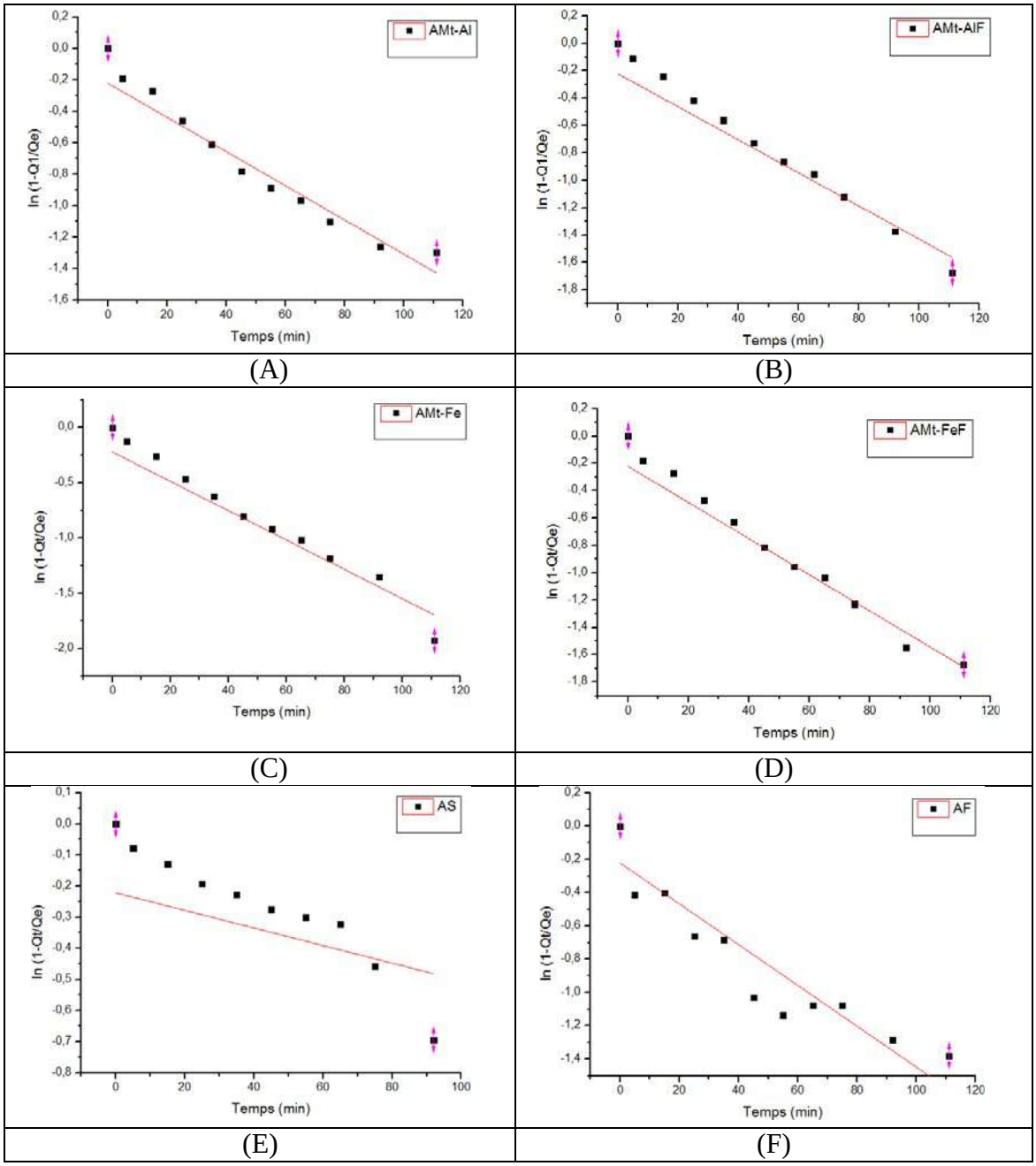


Figure III.23 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps selon le modèle de Crank. (A) : AMt-Al, (B) : AMt-AlF, (C): AMt-Fe, (D): AMt-FeF, (E): AS, F: AF

Cinq modèles mathématiques ont été développés et proposés dans cette étude pour la modélisation du coefficient de diffusion du film (D_f).

Les résultats correspondant, regroupés dans le Tableau III.13, montrent que le 1^{ier} et le 3eme modèle à trois paramètres inconnus ont donné des résultats satisfaisants avec des coefficients de corrélation R^2 supérieur à 0.9.

Tableau III.13. Coefficient de diffusion de film (Df) de différentes matrices (C_0=10 mg L^{-1})

Paramètres	AMt-Al	AMt-AlF	AMt-Fe	AMt-FeF	AS	AF
	Modèle de Weber et Morris $Q_t/Q_e = 6.[D_f/(\pi.a^2)]^{1/2}.t^{1/2}$					
Df*10 $^{-8}$ ($m^2.s^{-1}$)	1.7375	2.3415	2.5557	2.4193	0.8382	0.54351
R^2	0.99627	0.9969	0.9978	0.9975	0.9986	0.9582
Modèle A1 proposé $Q_t/Q_e = y.\{[D_f/(\pi.a^2)].t\}^x$						
y	0.1761	0.5962	0.2365	0.3453	0.0381	0.6709
Df	37518	176	6472	2616	8928	349
x	0.2410	0.2830	0.2624	0.2416	0.5171	0.1471
RMSE	1.2971	1.3983	1.4519	1.1633	1.2412	0.1834
R^2	0.9451	0.9206	0.9189	0.9347	0.9226	0.9712
Modèle A2 proposé $Q_t/Q_e = 6.[D_f/(\pi.a^2)]^n.t^x$						
Df	**Non**	0.0000	**Non**	**Non**	0.0001	**Non**
x	**déterminé**	0.2821	**déterminé**	**déterminé**	0.5203	**déterminé**
RMSE		1.3902			1.2410	
R^2		0.9207			0.9225	
Modèle A3 proposé $Q_t/Q_e = y.[D_f/(\pi.a^2)]^{1/2}.t^x$						
y	0.1464	0.3573	0.2634	0.3370	0.1100	0.5657
Df*10^{-4}	6635	1887.928	4000.305	3352.2410	11631.1980	2146
x	0.2414	0.2818	0.2643	0.2416	0.5123	0.1472
RMSE	1.2971	1.3982	1.4520	1.1633	1.2420	0.1834
R^2	0.9450	0.9207	0.9188	0.9347	0.9227	0.9712
Modèle A4 proposé $Q_t/Q_e = 6.[D_f/(\pi.a^2)]^{1/2}.t^x$						
Df*10^{-4}			**Non**	255.5	0.3634	19
x	**Non**	**Non**	**déterminé**	1.1248 E-6	0.5203	0.1471
RMSE	**déterminé**	**déterminé**		10.7158	1.2410	0.1834
R^2				0.5385	0.9229	0.9712
Modèle A5 proposé $Q_t/Q_e = y.[D_f/(\pi.a^2)]^{1/2}.t^{1/2}$						
y	4.9346 E-6	0.3093	0.9118	0.5523	0.0482	0.2970
Df*10^{-4}	2821	341	39	117	9259	429
RMSE	3.3453	2.5827	2.8987	2.7919	1.2474	0.9705
R^2	0.8084	0.8215	0.7999	0.7954	0.9228	0.6890

Par ailleurs, deux autres modèles mathématiques ont été développés et proposés pour la modélisation de la diffusion des solutés dans les pores.

Les résultats de cette modélisation, présentés dans le Tableau III.14, montrent que le 1^{ier} modèle avec trois paramètres donne des résultats très satisfaisants avec R^2 supérieurs à 0.96

et RMSE relativement faibles, pour toutes les matrices sauf pour les billes d'alginate seul (AS), ou R^2 égale à 0.24.

Tableau III.14 Coefficients de diffusion de pore (Dp) des différentes matrice (C_0=10 mg L^{-1})

	AMt-Al	**AMt-AlF**	**AMt-Fe**	**AMt-FeF**	**AS**	**AF**
	Modèle de Crank $\ln(1-Qt/Qe)=\ln(6/\pi^2)-(\pi^2.Dp/a^2).t$					
$Dp*10^{-8}$ ($m^2.s^{-1}$)	1.3328	1.4798	1.62068	1.6207	0.2547	1.1043
R^2	0.98455	0.98202	0.97997	0.98835	0.82001	0.96973
Modèle C1 proposé $Q_t/Q_e = 1 – \{m.\exp\{-[(\pi^2.D_p)/a^2].t^n\}\}$						
m	0.9846	0.9944	0.9996	0.9777	0.4105	0.9923
Dp	0.0012	0.0006	0.008	0.0010	0.2380	0.0033
n	0.7422	0.9093	0.0322	0.8389	-12.7835	0.4703
RMSE	0.5355	0.1586	0.2727	0.4700	5.4823	0.1941
R^2	0.9907	0.9990	0.9974	0.9904	0.2441	0.9691
Modèle C 2 proposé $Q_t/Q_e = 1 – \{(6/\pi^2).\exp\{-[(\pi^2.D_p)/a^2].t^n\}\}$						
$Dp*10^{-4}$	0.45376	0.15216	0.3024	0.2294	0.000204	7.303
n	1.5060	1.7641	1.5876	1.7473	2.8706	0.7995
RMSE	2.2008	2.0192	2.1374	1.7187	2.0224	0.4709
R^2	0.9052	0.9130	0.9037	0.9190	0.9025	0.8993

III.3.1.5. Isothermes de sorption

Le Tableau III.15 résume les paramètres de modélisation pour les équations isothermes classiques (Freundlich, Langmuir et Sips) et les équations empiriques proposées (sept nouveaux modèles proposés par nos soins).

En comparant les valeurs RMSE obtenues pour les isothermes de sorption classiques, nous pouvons dire que le modèle Sips correspond mieux à l'isotherme de sorption de VM par les billes gélifiées étudiées (Figure III.24 et Figure III.25), car les valeurs RMSE obtenues par le modèle Sips sont les plus faibles.

Ce modèle de Sips décrit parfaitement les systèmes homogènes ou hétérogènes et il devient le modèle de Langmuir lorsque ms est égal à un, et devient le modèle de Freundlich à faible C_0 [49].

Ainsi donc, en ajustant les points expérimentaux sur les différents modèles empiriques développés, on constate que le R^2 tend vers un (1) pour les modèles 5, 6 et 7.

En revanche et en se basant sur les valeurs RMSE obtenues, on constate que l'erreur pour le 5ème modèle empirique proposé tend vers zéro et démontre donc qu'il est le plus précis que tous les autres modèles.

Comme le montre le Tableau III.16, le processus de sorption de l'isotherme VM est mieux présenté par le 5ème modèle proposé avec cinq paramètres.

Les courbes des Figure III.24 et III.25 montrent l'ajustement des données expérimentales avec ces différents modèles.

Le processus de sorption de VM est bien représenté par le modèle à cinq paramètres pour les billes composites souples.

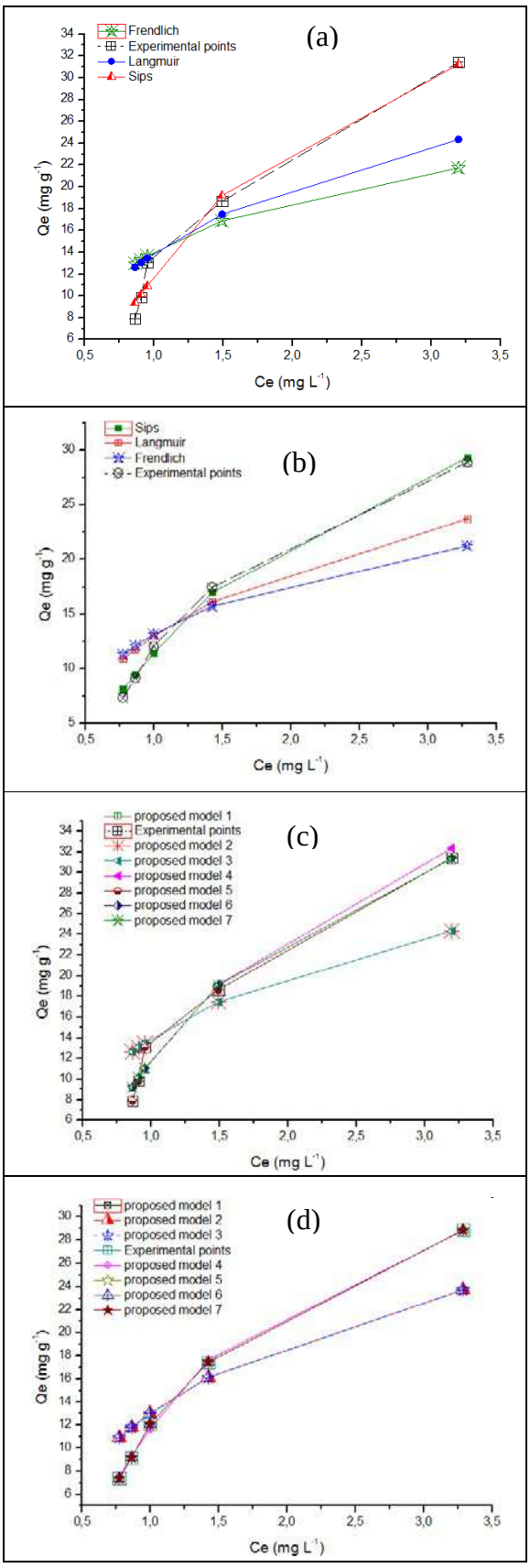


Figure III.24. Modélisation d'isothermes de sorption de VM (a) AMt-Fe, (b) AMt-FeF, (c) Modèles proposés AMt-Fe,(d) Modèles proposés AMt-FeF (t=3h, C_0 = 10 mg L^{-1}, pH=9,T= 28 ±2°C)

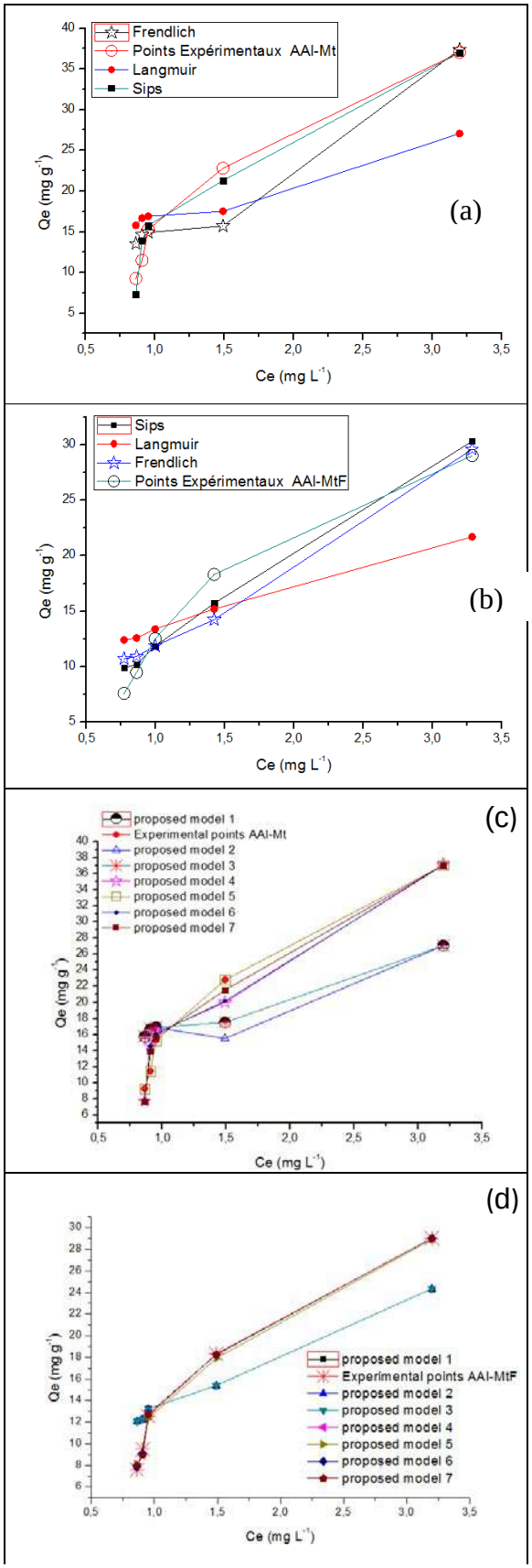


Figure III.25. Modélisation d'isothermes de sorption du VM (a) AMt-Al, (b) AMt-AlF, (c) Modèles proposés AMt-Al, (d) Modèles proposés AMt-AlF (t=3h, C0 = 10 mg L^{-1}, pH=9, T= 28 ±2°C)

Tableau III.15. Paramètres de modélisation des isothermes de sorption

Modèles mathématiques	Paramètres	Matrices sélectionnées			
		AMt-Al	AMt-AlF	AMt-Fe	AMt-FeF
	Qe exp (mg g^{-1})	37	29	32	29
Freundlich $Qe = Q_m K_F Ce^n$	K_F	0.8636	0.8261	0.9349	0.332
	n	-1.2374	-1.7927	0.3351	0.4020
	R^2	0.8780	0.9580	0.9824	0.9984
	RMSE	6.3163	4.3983	5.1890	4.1663
Langmuir $Qe = \frac{K_L Q_m C_e}{1+K_L C_e} e$	Qm (mg g^{-1})	37	29	24.33	23.7
	K_L	0.8636	0.5346	0.6010	0.5432
	R^2	0.8780	0.9457	0.9811	0.9945
	RMSE	6.3163	3.4209	4.1045	3.1186
Sips ou Koble-Corigan $Q_e = \frac{Q_m K_s C_e^{ms}}{1 + K_s C_e^{ms}}$	K_s	0.9394	0.437	0.4643	0.4498
	ms	9.0037	1.8245	2.1119	1.7956
	R^2	0.9762	0.9516	0.9798	0.9951
	RMSE	1.5574	1.7126	1.2019	0.5472

Tableau III.16. Paramètres de modélisation des modèles empiriques proposés

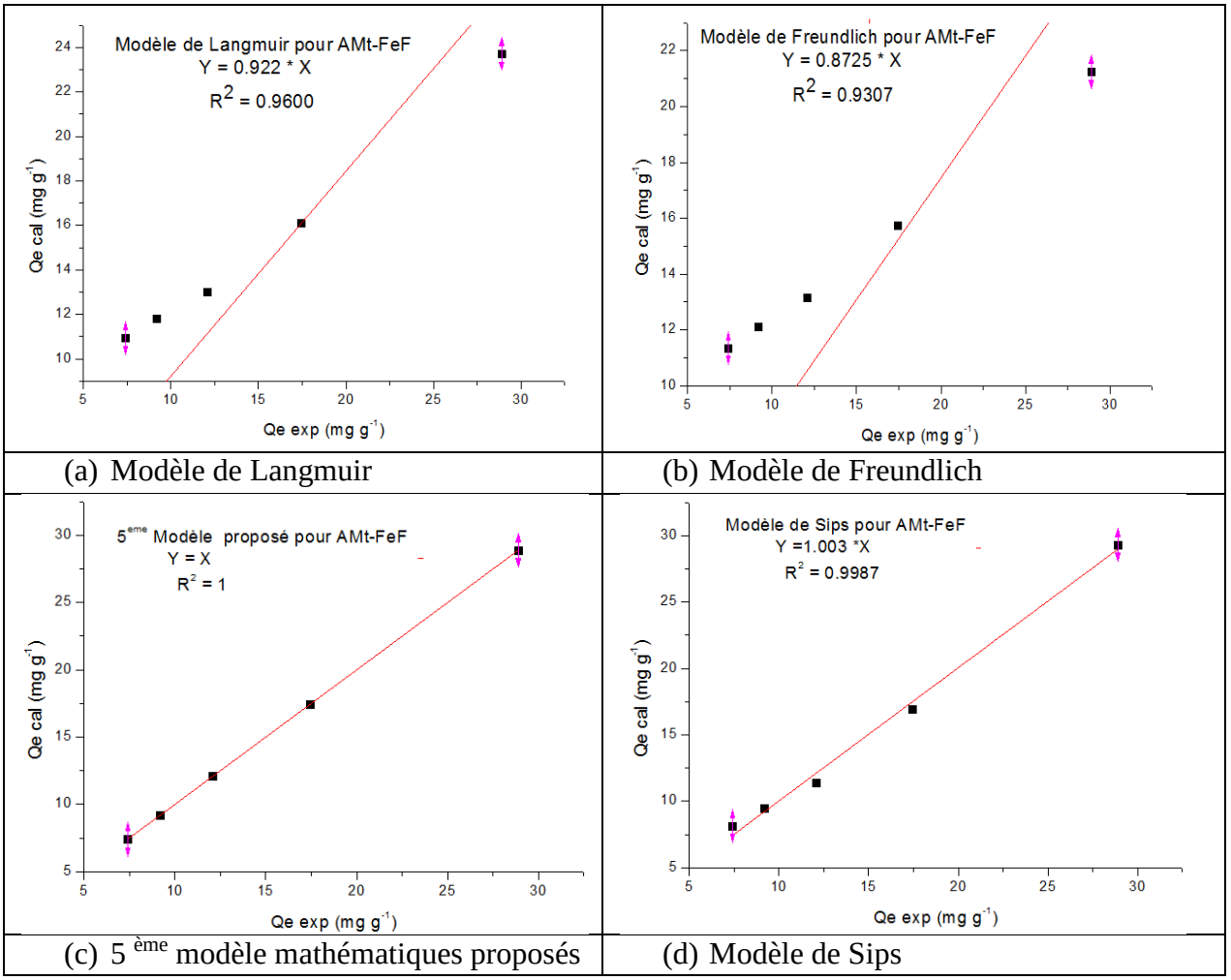
Modèles mathématiques	Paramètres	Formulations			
		AMt-Al	AMt-AlF	AMt-Fe	AMt-FeF
1ier Modèle : B1 $Qe=(a*Ce^b+((c*Ce)/(1+d*Ce)))*Q_m$	a	0.8636	0.5346	0.6010	0.5432
	b	0.6588	-0.9026	1.574	0.0196
	c	0.8373	0.0278	3.1715	0.0034
	d	1.6924	-0.3782	2.4823	0.1050
	R^2	0.8780	0.9457	0.9811	0.9945
	RMSE	6.3163	3.4209	4.1045	3.1186
2eme Modèle : B2 $Qe=((a*Ce^b)+(c*\exp(-d*Ce)))*Qm$	a	0.8636	0.5346	0.6010	0.5432
	b	2.5892	0.5932	-0.1578	1.1071
	c	0.7080	0.8203	0.9204	2.6831
	d	0.0898	1.0585	1.8199	1.9835
	R^2	0.8780	0.9457	0.9811	0.9945
	RMSE	6.3163	3.4209	4.1045	3.1186

3eme Modèle : B3 Qe=((a*Ce)/(1+b*Ce)+c*exp(-d*Ce))*Qm	**a**	0.8635	0.5346	0.6010	0.5432
	b	-0.3101	1.9470	1.5268	1.5649
	c	0.8171	0.5774	1.6304	1.8239
	d	-0.0671	0.3488	1.0576	0.6407
	R^2	0.8780	0.9457	0.9811	0.9945
	RMSE	6.3163	3.4209	4.1045	3.1186
4eme Modèle : B4 $Qe=((a*Ce^b)+(c*Ce^d/(1+e*Ce^f)))*Qm$	**a**	0.9964	-2.8989	2.2607	1.4769
	b	0.0912	-0.1507	1.2535	0.7809
	c	-13.3336	5.1055	-1.7382	-1.5872
	d	2.9888	-0.0424	0.7187	0.8215
	f	-0.5934	0.1207	-1.6822	2.0177
	R^2	0.9580	0.8817	0.9815	0.9991
	RMSE	2.0586	2.6565	1.1485	0.2302
5eme Modèle : B5 $Qe=(a*Ce^b+c*exp(d*Ce^e))*Qm$	**a**	0.2791	0.5819	0.3843	0.2316
	b	0.7245	0.2370	0.6819	0.8050
	c	0.3597	-261.7304	-0.1460	0.1770
	d	-0.3761	-6.8433	-9.9975	-0.6031
	e	-35.3927	0.3381	31.8405	-5.800
	R^2	1.000	0.9978	1	1
	RMSE	1.3610 e-0009	0.3949	1.7662 e-8	1.1303 e-13
6eme Modèle : B6 $Qe=(a*Ce^b+c*Ce^d/(1+e*Ce^f))*Qm$	**a**	-4.8477	-0.0059	6.2595	0.2316
	b	-2.17	-21.5920	0.1406	0.8050
	c	0.4385	0.8417	-5.0029	0.1770
	d	2.4972	-0.9622	0.1711	-0.6031
	e	-0.6654	-2.0417	0.3776	-5.8
	f	-1.4966	2.9095	0.3599	-0.9883
	R^2	0.9623	0.9992	0.9829	1
	RMSE	1.9517	0.2169	1.1053	1.5863 e-13
7eme Modèle : B7 $Qe=(a*Ce^b+(c*\ Ce/(1+d*Ce))+\ e*exp(-f*Ce))*Qm$	**a**	0.9913	0.8776	6.2155	0.3813
	b	3.0931	0.1591	0.1413	0.6022
	c	-0.1753	-0.2673	-4.9675	-0.1640
	d	1.0673	0.7515	0.1707	-1.1367
	e	1.3882	-1.6790	0.3795	5.6849
	f	0.6732	1.9428	0.5996	-0.9941
	R^2	0.9801	0.9984	0.9829	1
	RMSE	1.4156	0.3085	1.1053	1.1987 e-13

Q_m : représente la capacité maximale de sorption ($mg.g^{-1}$)

Par ailleurs, le tracé des courbes des quantités adsorbées calculées à partir des modèles mathématiques utilisés (Qe cal), en fonction des quantités adsorbées expérimentale (Qe exp) confirme la performance du 5ème modèle empirique proposé par rapport aux modèles classiques (voire Figure III.26), avec R^2 de l'ordre de 1 et une tangente aussi de l'ordre de 1.

Les courbes de Qe cal = f(Qe exp) de toutes les matrices sélectionnées (AMt-Fe, AMt-FeF, AMt-Al, AMt-AlF) et de tous les modèles mathématiques (modèles de Freundlich, de Langmuir, de Sips, le 1ier modèle proposé, le 2eme modèle proposé, le 3eme modèle proposé , le 4eme modèle proposé, le 5eme modèle proposé, le 6eme modèle proposé et le 7eme modèle proposé) sont présentés dans l'annexe E.



(a) Modèle de Langmuir (b) Modèle de Freundlich

(c) 5 ème modèle mathématiques proposés (d) Modèle de Sips

Figure III. 26 Courbes de Qe cal en fonction de Qe exp pour la matrice AMt-FeF.

III.3.2. Cadmium

Les billes renforcées poreuses (F1, F2, F3, F4, F5 et F6) ont été utilisées pour l'étude de la cinétique et des isothermes de sorption des ions Cd^{2+} en solution aqueuse.

III.3.2.1. Effet de pH

La Figure III.27 et le Tableau III.17 montrent l'effet de pH sur la sorption des ions Cd^{2+} par les billes renforcées et poreuses.

On observe un négligeable effet de pH sur la sorption des ions Cd^{2+} par les billes de formulations F1, F2 et F5.

Pour les billes de type F2, on enregistre un rendement d'élimination de l'ordre de 99 %, par contre pour F1 et F5 donnent des rendements autour de 50 %.

Par ailleurs, une augmentation graduelle de la sorption de Cd^{2+} a été enregistré par les billes de formulation F3 et F4 dans l'intervalle de pH allant de 3 à 9.

Avec les billes de la formulation F6, le taux d'élimination des ions Cd^{2+} reste stable dans l'intervalle de pH (3 – 8), de l'ordre de 50 %, puis augmente jusqu'à 76 % à pH =9.

D'après les résultats obtenus, on remarque que la meilleur sorption des ions Cd^{2+}a été enregistrée par les billes d'alginate poreuses F2.

Tableau III.17. Effet de pH sur le taux d'élimination du cadmium

N° de la formulation	Taux d'élimination r (%)				
	pH				
	3	**5**	**6**	**8**	**9**
F1	48.331	49.411	50.841	51.674	51.987
F2	96.249	97.953	99.902	99.383	98.816
F3	74.032	82.985	84.55	86.31	96.588
F4	51.761	70.034	75.946	74.133	88.274
F5	51.061	59.797	58.7	60.625	66.807
F6	49.651	50.316	50.326	50.313	76.047

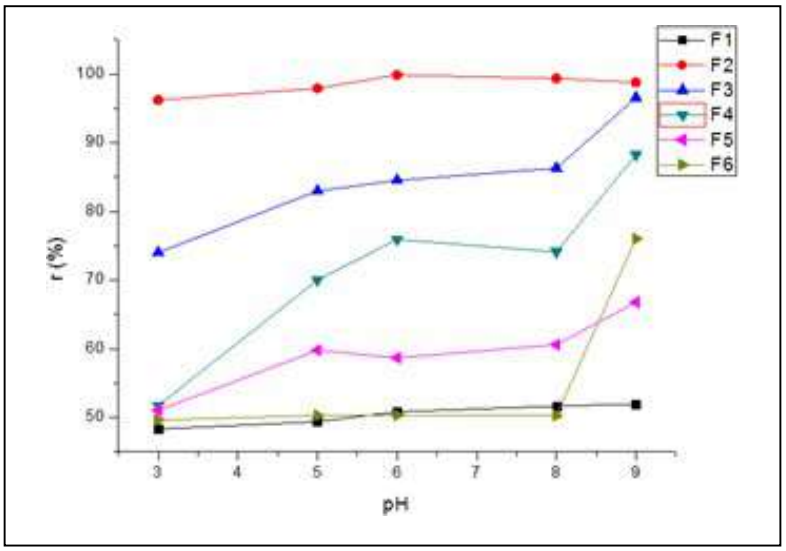


Figure III.27. Courbes d'effet de pH sur le taux d'élimination de Cd^{2+}.

III.3.2.2. Cinétiques de sorption de cadmium

La Figure III.28 présente la cinétique de sorption du Cd^{2+} par les billes gélifiées poreuses renforcées.

Les résultats correspondants indiquent une forte sorption dès les premières minutes où la capacité d'adsorption augmente légèrement avec l'augmentation du temps de contact pour atteindre un temps de contact d'équilibre d'environ 60 min pour toutes les billes utilisées. Ce type d'adsorption a été bien rapporté dans plusieurs travaux effectués sur l'adsorption des métaux lourds [50,51].

La phase rapide était probablement due à la disponibilité abondante de sites actifs sur l'adsorbant initialement.

Lors de l'occupation progressive de ces sites, l'adsorption devient moins efficace, ce qui est décrit par la phase la plus lente du palier.

Les capacités maximales de l'adsorption des cations Cd^{2+} de l'ordre de 96.5 et 99 % sont obtenues respectivement par les billes (AS/AP-Al/PVA/$CaCO_3$) de l'échantillon F3 confirment donc la grande efficacité de ces billes composites.

Les résultats expérimentaux correspondants ont été modélisés en appliquant la forme linéaire des modèles du pseudo-premier ordre (PFO) et du pseudo-second ordre (PSO) et d'Elovich.

Comme le montre le Tableau III.18 et les Figures (III.29 ; III.30 et III.31), le comportement cinétique de sorption du Cd^{2+} par les billes gélifiées poreuses et renforcées sont bien caractérisées par le modèle de pseudo second ordre.

La quantité adsorbe obtenue avec le modèle PSO est proche de la valeur expérimentale. La valeur du coefficient de corrélation R^2 est considérée comme très satisfaisante de l'ordre de 0.99 pour toutes les formulations étudiées. De ce fait, on conclue donc que la vitesse de la réaction dépend du facteur de la concentration [52].

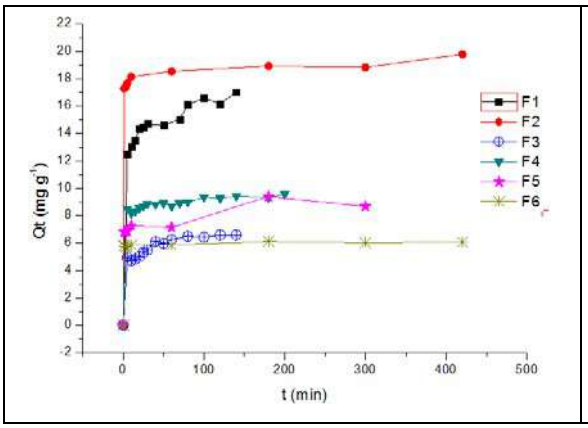


Figure III.28 Courbes cinétiques de sorption de cadmium

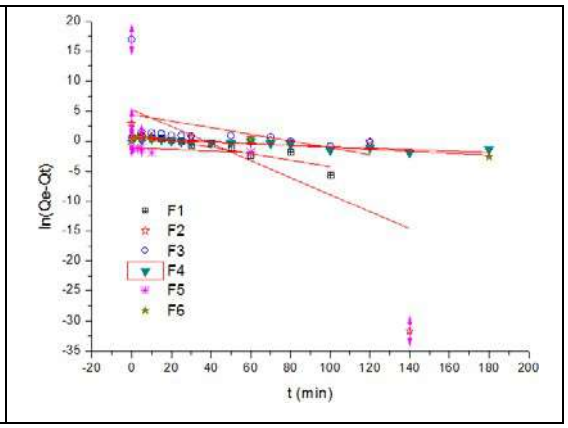


Figure III.29 Courbes de modélisation des cinétiques de Cd^{2+}par le modèle de PFO

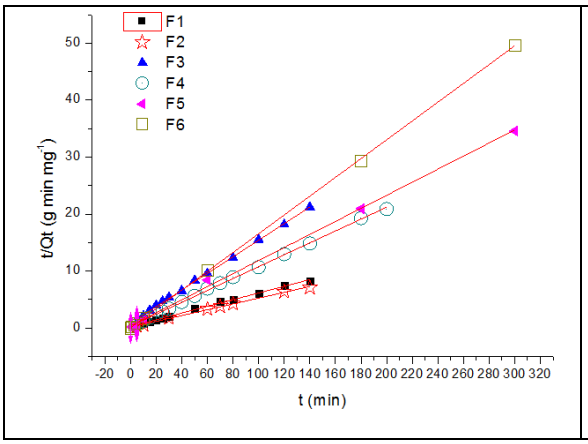


Figure III.30 Courbes de modélisation des cinétiques de Cd^{2+} par le modèle de PSO

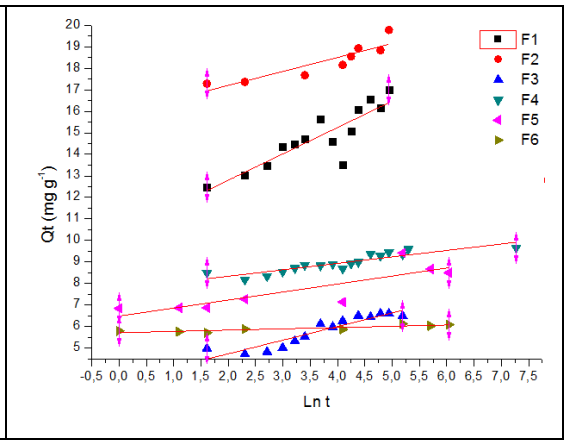


Figure III.31 Courbes de modélisation des cinétiques de Cd^{2+} par le modèle d'Elovich

Tableau III.18. Paramètres de modélisation de la cinétique d'adsorption de Cd^{2+}

Paramètres	PFO	PSO	Elovich
Billes F1			
Constantes	K_1=0.0164 min^{-1}	K_2 = 0.01566 g mg^{-1}	β = 0.8723 g mg^{-1}
	Qe_{cal} =4.3249 mg g^{-1}	Qe_{cal} =16.5016 mg g^{-1}	α = 11680.9137 mg g^{-1} min^{-1}
R^2	0.68	0.9905	0.7075
RMSE	0.3973	0.2138	0.6855
Billes F2			
Constantes	K_1= 0.0099 min^{-1}	K_2 = 0.0198 g mg^{-1} min^{-1}	β = 1.5391 g mg^{-1}
	Qe_{cal} = 2.6208 mg g^{-1}	Qe_{cal} =19.6078 mg g^{-1}	α = 27673576976 mg g min^{-1}
R^2	0.8354	0.9977	0.7788
RMSE	0.1796	0.1190	0.4067
Billes F3			
Constantes	K_1=0.0516 min^{-1}	K_2 = 0.0293 g mg^{-1} min^{-1}	β = 1.5777 g mg^{-1}
	Qe_{cal} =4.3514 mg g^{-1}	Qe_{cal} =6.7658 mg g^{-1}	α = 150.9812 mg g min^{-1}
R^2	0.7892	0.9988	0.8601
RMSE	0.9757	0.2697	0.2688
Billes F4			
Constantes	K_1=0.0119 min^{-1}	K_2 = 0.0349 g mg^{-1} min^{-1}	β = 2.8425 g mg^{-1}
	Qe_{cal} =1.2934 mg g^{-1}	Qe_{cal} =9.5785 mg g^{-1}	α = 746042659.4 mg g min^{-1}
R^2	0.7983	0.9991	0.8153
RMSE	0.3101	0.1877	0.1776
Les billes F5			
Constantes	K_1=0.0029 min^{-1}	K_2 = 0.1015 g mg^{-1} min^{-1}	β = 2.6852 g mg^{-1}
	Qe_{cal} =2.4615 mg g^{-1}	Qe_{cal} =8.6505 mg g^{-1}	α = 13704926.13 mg g min^{-1}
R^2	0.8664	0.9973	0.6750
RMSE	0.1947	0.9754	0.5751
Les billes F6			
Constantes	K_1=0.0048 min^{-1}	K_2 = 0.3603 g mg^{-1} min^{-1}	β = 16.6944 g mg^{-1}
	Qe_{cal} =0.3441 mg g^{-1}	Qe_{cal} =6.0827 mg g^{-1}	α = 1.67181E+40 mg g min^{-1}
R^2	0.9505	0.9999	0.7491
RMSE	0.1876	0.2236	0.0778

Le Tableau III.19 montre les valeurs de capacité d'adsorption (Qe) de quelques adsorbants de différentes natures rapportées de la littérature.

Ces résultats montrent clairement que les valeurs de Qe varient selon la nature du sorbant. La comparaison entre les valeurs de ce tableau et celle obtenu de cette étude, montre que la matrice F2 (SA-PVA-$CaCO_3$-Al-Mt) a une bonne affinité de sorption vis-à-vis des ions Cd^{2+} dans les solutions aqueuses.

Tableau III.19 Paramètres de la cinétique de sorption pour quelques adsorbants.

Type de sorbant	Paramètres du modèle de PSO			Temps d'équilibre (h)	Conditions	Réf.
	Qe cal (mg g^{-1})	K_2 (g g^{-1} min^{-1})	R^2			
Résine Levextrel	22.3	6.6×10^{-1}	0.999	1.5	pH 6.5, 0.083–5 h, 25 °C, 100 mg L^{-1}	[53]
Coquilles d'oeufs	8.3	1.08	0.994	1.0	pH 5.5, 0.083–1.0 h, 25 °C, 100 mg L^{-1}	[54]
Bca	64.9	1.6×10^{-1}	1.000	1.0	pH5.0, 0.17–23.3 h, 25 °C, 166 mg L^{-1}	[55]
MC151.8	408.1	1.4×10^{-1}	0.968	2.0	pH 6.0–6.5, 0.017–6.0 h, 20 °C, 500 mg L^{-1}	[56]

Les cinétiques de sorption de Cd^{2+} par les billes renforcées et poreuses ont été aussi modélisées par les modèles de la diffusion intraparticulaire (modèle de Weber et Morris et le modèle de Crank). Le Tableau III. 20 regroupe les paramètres de modélisation par ces deux modèles pour toutes les formulations de billes préparées dans cette section.

Les Figures III.32 et III.33, montrent successivement les courbes de modélisation de la cinétique de sorption de Cd^{2+} par le modèle de Crank et de Webber-Morris,

D'après la Figure III.32 on remarque que la sorption des ions Cd^{2+} passe par deux étapes principales :

- La première phase fait référence à la sorption de surface externe et c'est une étape de sorption instantanée.
- La deuxième phase est l'étape finale d'équilibre, où la diffusion intraparticulaire commence à ralentir en raison de la concentration extrêmement faible de soluté en solution.

Tableau III.20. Paramètres de modélisation de la diffusion intraparticulaire

Paramètres	F1	F2	F3	F4	F5	F6
	Modèle de Weber et Morris $Q_t/Q_e = 6.[D_f/(\pi.a^2)]^{1/2}.t^{1/2}$					
$Df*10^{-8}$ ($m^2.s^{-1}$)	0.0892	0.0033	0.1393	0.0220	0.0033	0.0447
RMSE	0.2236	0.0264	0.1726	0.1921	0.0771	0.1297
R^2	0.4633	0.9836	0.9626	0.3874	-0.1491	0.6058
Modèle de Crank $ln(1-Qt/Qe)=ln(6/\pi^2)-(\pi^2.Dp/a^2).t$						
$DP*10^{-8}$ ($m^2.s^{-1}$)	1,6827	1,0256	3,5417	1,2205	0.1620	0.5435
RMSE	0.3717	0.1805	1.0804	0.3101	0.0831	0.2153
R^2	0.7198	0.8352	0.7415	0.7983	0.0041	0.1144

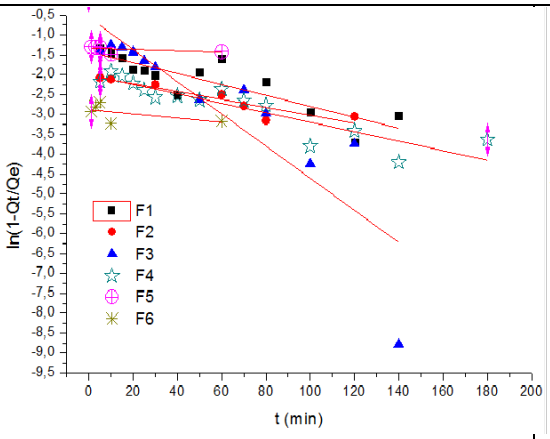


Figure III.32. Courbe de modélisation des cinétiques de sorption du Cd^{2+} selon le modèle de Crank

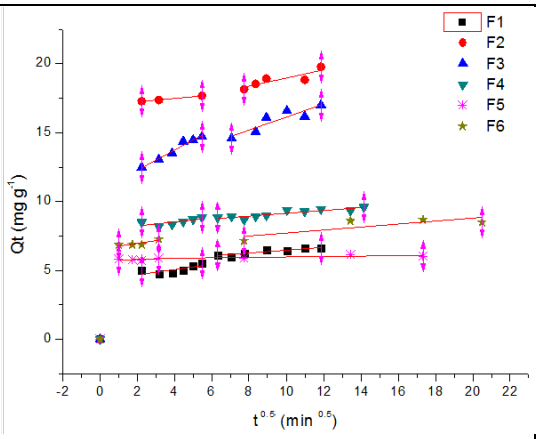


Figure III.33. Courbe de modélisation de la cinétique d'adsorption du Cd^{2+} selon le modèle de Weber morris

III.3.2.3. Isothermes de sorption du cadmium

La Figure III.34 montre les isothermes de sorption de différentes billes gélifiées poreuses et renforcées. Ces isothermes sont de type S1, dont la direction d'adsorbant à la surface est verticale à cause des forces d'attraction soluté-soluté, comme c'est indiqué dans la classification de Giles et al [57]

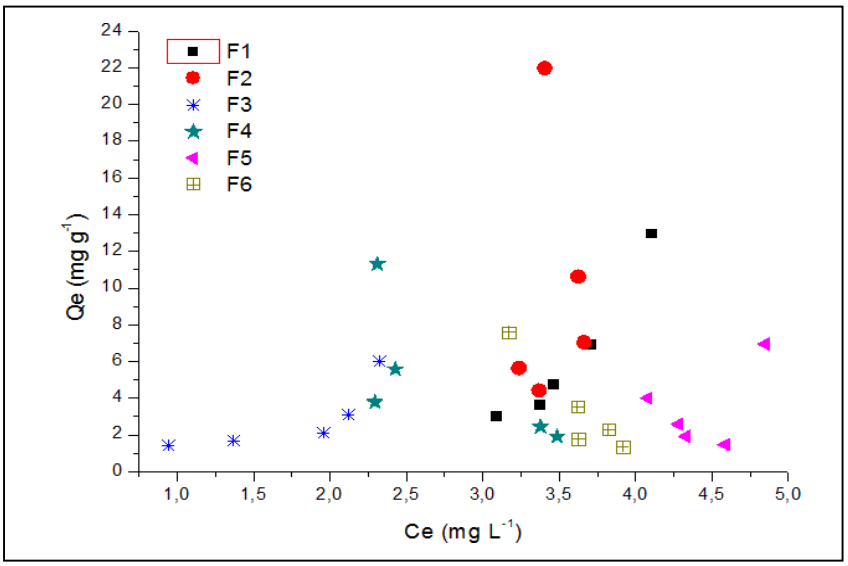


Figure III.34. Courbes des isothermes de sorption de Cd^{2+}.

Le modèle de Langmuir indique que la chimisorption avec une monocouche est dominante [58,59] contrairement au modèle de Freundlich qui a été développé pour une surface d'adsorption pas uniforme [60].

Dans cette étude, la forme linéaire des modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin et Elovich ont été étudiés.

Comme le montre le Tableau III.21, le modèle d'Elovich donne des coefficients de correlation R^2 plus élevés que ceux obtenus des modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin.

Tableau III.21. Paramètres de modélisation des isothermes de sorption de Cd^{2+}

	Langmuir	**Freundlich**	**Temkin**	**Elovich**
Equation linéaire	$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{q_{mL}K_L}\left(\frac{1}{C_e}\right)+\frac{1}{q_{mL}}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln$	$q_e=\frac{RT}{B_T}\ln K_T+\frac{RT}{B_T}\ln C_e$	$\ln\frac{q_e}{C_e}=\ln K_E q_{mE}-\frac{q_e}{q_{mE}}$
Billes F1				
Constantes	K_L=-0.3369 L mg^{-1}	K_F=14004.0241 mg g^{-1}	K_T= 0.2418 L mg^{-1}	K_E= 0.0850 L mg^{-1}
	Qm_L =0.7156 mg g^{-1}	n= -0.1605	B_T= -42.0872 J mol^{-1}	Qm_E = 6.6755 mg g^{-1}
R^2	0.9726	0.8859	0.6905	0.9029
RMSE	0.0207	0.2333	2.8347	0.2470
Billes F2				
Constantes	K_L = -0.2102 L mg^{-1}	K_F =0.2876 mg g^{-1}	K_T =0.7625 L mg^{-1}	K_E = 0.0885 L mg^{-1}
	Qm_L=-2.7563 mg g^{-1}	n=0.36793112	B_T = 10.2608 J mol^{-1}	Qm_E = 11.6550 mg g^{-1}
R^2	-0.1513	-0.2659	-0.3258	**0.9639**
RMSE	0.0755	0.7077	8.2001	0.1176
Billes F3				
Constantes	K_L =-0.0120 L mg^{-1}	K_F =1.2945 mg g^{-1}	K_T = 1.3243 L mg^{-1}	K_E = 0.1496 L mg^{-1}
	Qm_L =-114.9425 mg g^{-1}	n= 0.7813	B_T = 3.6305 J mol^{-1}	Qm_E = 6.3653 mg g^{-1}
R^2	0.7058	0.5880	0.3678	0.6845
RMSE	0.1160	0.3686	1.4848	0.1886
Billes F4				
Constantes	K_L =-0.5118 L mg^{-1}	K_F =64.7154 mg g^{-1}	K_T = 0.2453 L mg^{-1}	K_E = 0.1450 L mg^{-1}
	Qm_L =0.9267 mg g^{-1}	n= -0.3626	B_T = -12.4733 J mol^{-1}	Qm_E = 3.4554 mg g^{-1}
R^2	0.7572	0.5734	0.3033	0.8311
RMSE	0.0859	0.4595	3.1707	0.3637
Billes F5				
Constantes	K_L =-0.2600 L mg^{-1}	K_F =751630.405 mg g^{-1}	K_T = 0.1971 L mg^{-1}	K_E = 0.0792 L mg^{-1}
	Qm_L =0.2345 mg g^{-1}	n= -0.1151	B_T = -21.6005 J mol^{-1}	Qm_E = 2.3435 mg g^{-1}
R^2	0.9403	0.9039	0.8220	0.9622
RMSE	0.0453	0.1336	0.4659	0.0928
Billes F6				
Constante	K_L =-0.3281 L mg^{-1}	K_F =43647.4439 mg g^{-1}	K_T = 0.2464 L mg^{-1}	K_E = 0.0832 L mg^{-1}

s	Qm_L=0.3626 mg g^{-1}	n= -0.1328	B_T = -29.1413 J mol^{-1}	Qm_E= 3.4423 mg g^{-1}
R^2	0.5798	0.7726	0.8493	0.9439
RMSE	0.1537	0.3222	0.9822	0.1777

III.3.3. Plomb

Dans cette section, nous avons étudié l'effet de pH sur la capacité d'adsorption de Pb^{2+} par six matrices différentes de billes gélifiées renforcées, poreuses et magnétiques.

III.3.3.1. Effet de pH

L'effet du pH sur la sorption de Pb^{2+} par les billes gélifiées est illustré par la Figure III.35 et le Tableau III. 22. L'analyse des résultats obtenus montre une sorption importante des ions Pb^{2+} par les formulations (F1, F2, F3 et F4) avec des taux d'élimination de l'ordre de 99% sur tout l'intervalle de de pH étudié (3 à 9).

La formulation F6 montre une sorption moyenne avec un taux d'élimination des ions Pb^{2+} compris entre 63% et 76% respectivement.

Par ailleurs la formulation F5 semble plus efficace dans l'intervalle de pH (5 à 9) avec des taux d'élimination des ions Pb^{2+} atteignant 99% Par contre en milieu très acide (pH=3), le taux diminue jusqu'à 90%. Cette variation de sorption peut s'expliquer par les propriétés acido-basiques des groupes fonctionnels des billes gélifiées magnétiques.

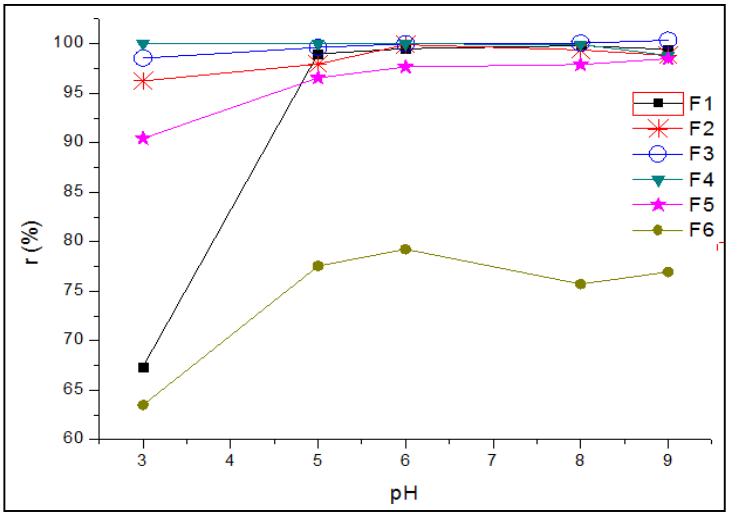


Figure III.35. Courbes d'effet de pH sur la sorption de Pb^{2+}

En milieu acide, la protonation des fonctions carboxylate conduit à une diminution de la sorption des ions Pb^{2+}. Cela peut s'expliquer par la grande disponibilité des protons (H^+) pour les groupes carboxyles, ce qui réduit les sites de liaison actifs dans la molécule d'alginate en parfaite concordance avec les propositions de Idris et al. [61].

Tableau III.22. Effet de pH sur le rendement d'élimination du plomb par les billes gélifiées poreuses et renforcées.

pH	r (%)				
	3	**5**	**6**	**8**	**9**
F1	67.393	98.987	99.507	99.799	99.423
F2	96.249	97.953	99.902	99.383	98.816
F3	98.536	99.621	99.991	100	100
F4	100	100	99.978	99.919	98.816
F5	48.331	49.411	50.841	51.674	51.987
F6	63.506	77.551	79.235	75.723	76.946

Outre la compétitivité entre les ions Pb^{2+} et H^{+}, l'adsorption des ions métalliques s'est également produite via un mécanisme d'échange ionique par remplacement des ions calcium (Ca^{2+}) par complexation (chelation) des groupements fonctionnels des billes d'alginate magnétique [62].

En effet, lors du processus d'échange d'ionique, les ions calcium sont alors remplacés par Pb^{2+}.

Dans ce contexte, plusieurs chercheurs [63,64] ont trouvé que l'affinité de l'alginate pour les ions Pb^{2+} est beaucoup plus élevé que celui du Ca^{2+}.

De plus, il a été constaté que l'adsorption des ions métalliques augmente avec l'augmentation du pH ce qui est du à l'apparition de nouveaux sites chargés négativement dans les billes gélifiées magnétiques (F5).

Ainsi, les interactions électrostatiques deviennent attractifs et favorisent donc les ions Pb^{2+} chargés positivement dans des milieux aqueux. Plusieurs articles ont rapporté des effets similaires de pH sur l'adsorption des métaux [65–68].

L'étude comparative des valeurs du taux d'élimination entre les différentes billes gélifiées reste cependant délicate puisque la composition de chaque bille est différente.

Cependant, sur la base des résultats de Bayramog˘lu et al. [69] relatifs à l'immobilisation de Chlamydomonas reinhardtii dans des billes d'alginate, l'adsorption d'ions Pb^{2+} pour un temps de contact de 2 h est de 62.5 % (à pH 4), 85.65 % (à pH 10) et 92.5 % (à pH 7). Dans cette étude, les billes gélifiées magnétiques (F5) adsorbent les ions Pb^{2+} à un pH compris entre 5 et 9 avec maximum adsorption à pH 7.

Ces résultats semblent similaires aux conclusions de Ngomsik et al. [70] dont l'adsorption maximale de cations Cu^{2+} et Ni^{2+} dans des billes d'alginates magnétiques se sont produites à un pH autour de 7.5.

La forte sorption de Pb^{2+} par les billes gélifiées préparées même en milieu acide (environ 90 %) peut être attribuée aux facteurs suivants :

1. Les ions citrates des nanoparticules magnétiques fournissent de nombreux sites actifs avec l'alginate.
2. La structure poreuse des billes gélifiées favorise la diffusion et offre donc une grande surface de contact adsorbant/adsorbat.

III.3.3.2. Cinétiques de sorption du plomb

Les résultats de l'étude cinétique de sorption de plomb (Pb^{2+}) par les billes renforcées poreuses et magnétiques sont exploités sous forme courbes (Figure III.36) et Tableau III.23

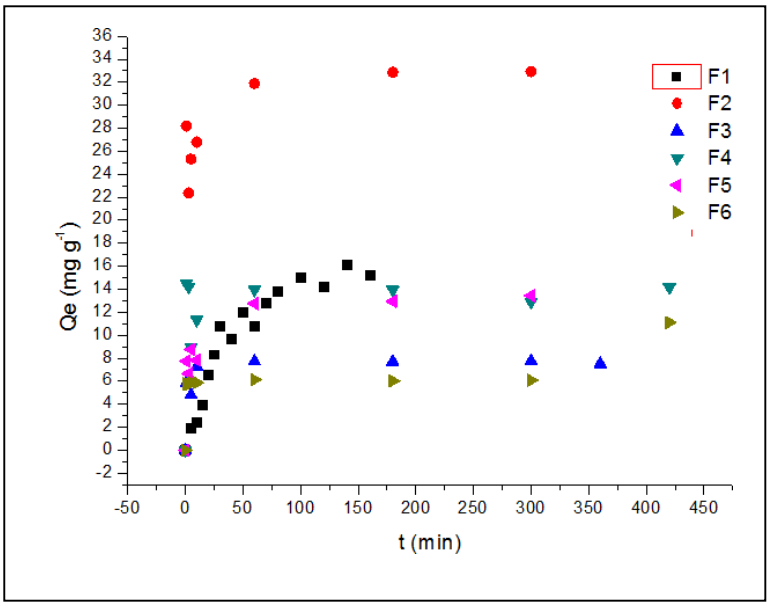


Figure III.36. Courbes des cinétiques de sorption de Pb^{2+}

La Figure III.36 montre que la sorption de Pb^{2+} est rapide dès les premières minutes de contacte (Pb^{2+}/billes). Le taux d'élimination de Pb^{2+} après environ 10 min de contacte est de l'ordre de 30 %, 28 %, 93 %, 11 %, 70% et 52 % successivement pour les billes F1, F2, F3, F4, F5 et F6. Ce taux continue à augmenter progressivement avec le temps. On remarque que les billes F3 donnent de meilleurs résultats.

Le Tableau III.23 présente les paramètres de la modélisation des cinétiques de sorption du Pb^{2+} par des billes renforcées, poreuses et magnétiques.

Au vu des résultats obtenus, il apparait de façon claire que la cinétique de sorption suit le modèle de pseudo second ordre pour toutes les matrices utilisées (F1, F2, F3, F4, F5 et F6) avec des valeurs du coefficient de corrélation R^2 (0.9377, 0.9999, 0.8901, 0.999, 0.9993 et 0.999) respectivement et de faible valeurs de RMSE (0.6004, 0.0239, 6.3687, 0.1107, 6.3687 et 0.1107).

Tableau III.23. Paramètres de modélisation de la cinétique d'adsorption de Pb^{2+}

Equation linéaire	**PFO**	**PSO**	**Elovich**
Billes F1			
Constantes	K_1= 0.0121 min^{-1}	K2 = 0.0009 g $mg^{-1}min^{-1}$	β =0.2228 g mg^{-1} min^{-1}
	Qe cal =14.9857 mg g^{-1}	Qe cal =21.0526 mg g^{-1}	α = 1.0625 g mg^{-1} min^{-1}
R^2	0.8878	**0.9377**	**0.9442**
RMSE	0.2136	**0.6004**	1.1079
Billes F2			
Constantes	K_1= 0.0280 min^{-1}	K2 = 0.0202 g mg^{-1} min^{-1}	β =0.4430 g mg^{-1} min^{-1}
	Qe cal = 7.5074 mg g^{-1}	Qe cal = 33.1125 mg g^{-1}	α = 26741.7807 g mg^{-1} min^{-1}
R^2	0.9687	**0.9999**	0.9311
RMSE	0.3549	0.0239	1.1781
Billes F3			
Constantes	K_1= 0.0211 min^{-1}	K2 =0.0053 g mg^{-1} min^{-1}	β =2.5176 g mg^{-1} min^{-1}
	Qe cal = 1.1593 mg g^{-1}	Qe cal =6.3653 mg g^{-1}	α = 458007.2731 g mg^{-1} min^{-1}
R^2	0.5282	**0.8901**	0.5869
RMSE	1.2962	6.3687	0.7227
Billes F4			
Constantes	K_1= 0.0025 min^{-1}	K2 = 0.0071 g mg^{-1} min^{-1}	β =5.8105 g mg^{-1} min^{-1}
	Qe cal = 1.3911 mg g^{-1}	Qe cal =34.7222 mg g^{-1}	α = 3.9430E+30 g mg^{-1} min^{-1}
R^2	-0.0435	**0.9965**	-0.1177
RMSE	1.1649	0.6964	2.0453
Billes F5			
Constantes	K_1= 0.0148 min^{-1}	K2 =0.0196 g mg^{-1} min^{-1}	β =0.8024 g mg^{-1} min^{-1}
	Qe cal = 4.9978 mg g^{-1}	Qe cal = 13.5135 mg g^{-1}	α = 222.9409 g mg^{-1} min^{-1}
R^2	0.7223	**0.9993**	0.8397
RMSE	0.6242	0.2227	0.0801
Billes F6			
Constantes	K_1= 1.8549 min^{-1}	K2 =0.9395 g mg^{-1} min^{-1}	β =14.9253 g mg^{-1} min^{-1}
	Qe cal =5.2577 mg g^{-1}	Qe cal =6.0790 mg g^{-1}	α = 1.009E+36 g mg^{-1} min^{-1}
R^2	0.3824	**0.999**	0.7802
RMSE	0.02439	0.1107	0.0754

III.3.3.3. Isothermes de sorption du plomb

Les isothermes d'adsorption de Pb^{2+} par les billes poreuses, renforcées et magnétiques sont présentées dans la Figure III.37

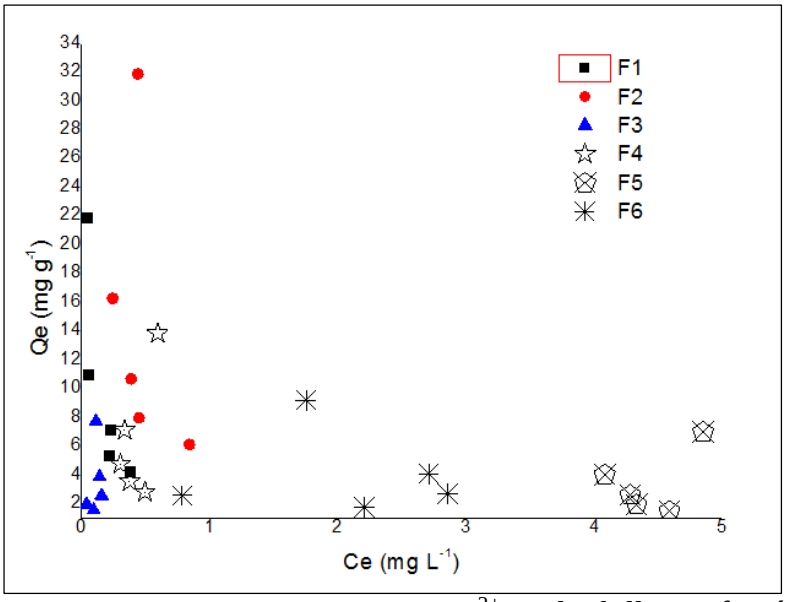


Figure III.37 : Isothermes de sorption de Pb^{2+} par les billes renforcées, poreuses et magnétiques.

L'analyse des résultats obtenus, regroupés dans le Tableau III.24, montre que le modèle d'Elovich donne des valeurs de R^2 les plus élevées par rapport aux modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin pour les différentes billes étudiées.

Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement θ. Elle a surtout été observée par Zarrouki [71] pour des taux de recouvrement de surface compris entre 4.4 et 0.08 en phase liquide. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées.

Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dû à l'hétérogénéité de la surface.

Tableau III.24 Paramètres de modélisation des isothermes de sorption de Pb^{2+}.

Paramètres	Langmuir	Freundlich	Temkin	Elovich
Billes F1				
Constantes	K_L= -31,6029 L mg^{-1}	K_F=2,2963 mg g^{-1}	K_T= 1,6852 L mg^{-1}	K_E= 1,6554 L mg^{-1}
	Qm_L= 4,6533 mg g^{-1}	n= -1,5800	B_T= -6.5888 J mol^{-1}	Qm_E= 4,7846 mg g^{-1}
R^2	0.7877	0.8671	**0.7286**	0.8377
RMSE	0.0346	0.2363	3.7369	0.6443
Billes F2				
Constantes	K_L= -5,6581 L mg^{-1}	K_F=4,9550 mg g^{-1}	K_T=0,6465 L mg^{-1}	K_E= 0,5614 L mg^{-1}
	Qm_L=4,9925 mg g^{-1}	n= -1,2592	B_T= -8.0902 J mol^{-1}	Qm_E= 4,9603 mg g^{-1}
R^2	0.9148	0.8972	0.8065	**0.9033**
RMSE	0.01278	0.1346	1.9462	0.2867
Billes F3				
Constantes	K_L= -1,8321 L mg^{-1}	K_F= 8,9773 mg g^{-1}	K_T= 107,0440 L mg^{-1}	K_E= 2,4781 L mg^{-1}
	Qm_L= -9,7465 mg g^{-1}	n= 2,0837	B_T= 1.4907 J mol^{-1}	Qm_E= 4,0600 mg g^{-1}
R^2	-0.1697	-0.1097	-0.1950	0.9645
RMSE	0.2385	0.6670	2.7365	0.1270
Billes F4				
Constantes	K_L= -4,4564 L mg^{-1}	K_F= 6,5857 E- mg g^{-1}	K_T= 1,2702 L mg^{-1}	K_E= 0,8929 L mg^{-1}
	Qm_L= 1,5637 mg g^{-1}	n= -0,6804	B_T= -6.0746 J mol^{-1}	Qm_E= 3,4794 mg g^{-1}
R^2	0.5479	0.3900	0.1919	0.8074
RMSE	0.0628	0.3142	1.6954	0.2548
Billes F5				
Constantes	K_L= -0,2600 L mg^{-1}	K_F= 754793,892 mg g^{-1}	K_T= 0,2065 L mg^{-1}	K_E= 0,0792 L mg^{-1}
	Qm_L= 0,2345 mg g^{-1}	n= -0,1152	B_T= -21.6005 J mol^{-1}	Qm_E= 2,3435 mg g^{-1}
R^2	0.9403	0.9038	0.8220	0.9622
RMSE	0.0453	0.1336	0.4659	0.0928
Les billes F6				
Constantes	K_L= 26,1275 L mg^{-1}	K_F= 2,4488 mg g^{-1}	K_T= 520,2966 L mg^{-1}	K_E= 0,1586 L mg^{-1}
	Qm_L= 2,5687 mg g^{-1}	n= 9,3283	B_T= 0.3978 J mol^{-1}	Qm_E= 4,9800 mg g^{-1}
R^2	-0.4966	-0.4480	-0.4067	-0.3622
RMSE	0.1664	0.4180	1.1411	0.74422

III.4. Etude de la sorption de VM en système binaire

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'adsorption en systèmes binaires de couples (VM-Pb) par des billes gélifiées composites souples et magnétiques **(AMt-FeF)**.

La méthode adaptée est la même que celle utilisée dans le cas des systèmes mono composés simples.

III.4.1. Etude de la cinétique d'adsorption

Les essais des cinétiques d'adsorption ont été effectués en mélanges binaires de couples (VM-Pb) dans les conditions opératoire suivantes : pH = 3, T = 20 ± 2 °C, vitesse d'agitation = 225 cpm.

Cette étude nous a permis d'examiner les éventuels effets du co-adsorbat (Pb^{2+}) sur le temps d'équilibre. Les résultats obtenus correspondants sont exploités sous forme de courbes dans la Figure III.38.

La capacité d'adsorption de VM par les billes souples et magnétiques (AMt-FeF) en systèmes binaires (VM/Pb) sont regroupées dans le Tableau III.25.

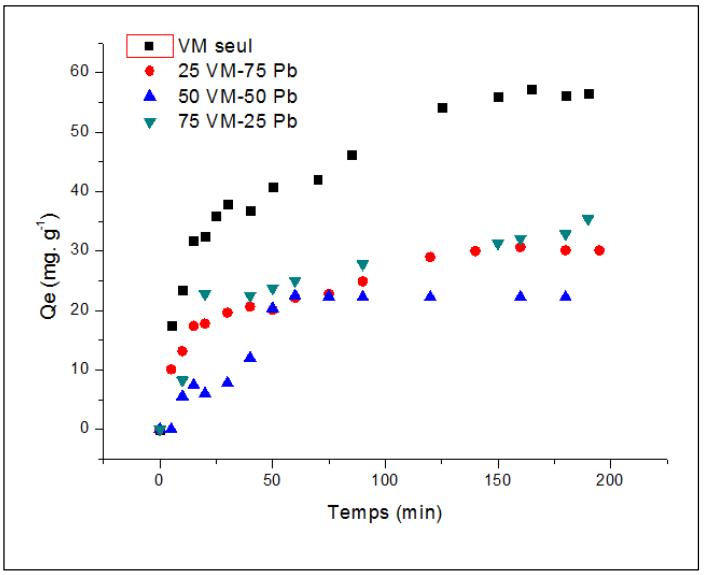


Figure III.38 Cinétiques d'adsorption en mélanges binaires (VM-Pb) montrant l'influence du Pb^{2+} sur la sorption de VM par les billes souples et magnétiques (AMt-FeF) à différents rapports adsorbat/co-adsorbat « Rm».

Au regard des résultats obtenus, nous constatons que toutes les courbes cinétiques présentent les mêmes allures que celles obtenues dans les systèmes mono composés simples avec des temps de pseudo équilibres généralement courts.

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés (Rm = VM/Pb), nous remarquons que les capacités d'adsorption en systèmes binaires sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque le soluté est testé séparément en systèmes mono composés simples.

Ces résultats montrent aussi et d'une façon plus claire que la présence d'un co-adsorbat inorganique (Pb^{2+}) en systèmes binaires semble gêner l'adsorption du VM sur le même support adsorbant.

Tableau III.25 Capacités d'adsorption de VM par les billes souples et magnétiques (AMt-FeF) en systèmes binaires (VM/Pb) (pH = 3, T = 20 ± 2 °C)

Rapport massique Rm = (VM/Pb)	Ce ($mg.L^{-1}$)	Qe ($mg.g^{-1}$)	Rq_{VM}
10:0	1.2903	56.0538	-
2.5 :7.5	0.2000	30	0.5352
1	1.6452	22.4856	0.4011
7.5 :2.5	2.6007	32.0788	0.5723

La réduction de la capacité d'adsorption de VM dans les mélanges binaire par rapport à la solution témoin (VM seul) ; pourrait être attribuée à la disponibilité de sites actifs dans lesquels le VM et le Pb^{2+} sont en compétition et aussi à la force d'affinité [14].

A pH acide, les solutés (VM et Pb^{2+}) seront en compétition pour les sites actifs qui conduisent à la diminution de la sorption du VM en systèmes binaires.

L'adsorption compétitive dans un système binaire (VM/Pb) pourrait être évaluée par le rapport des capacités de sorption (Rq_i) d'ion (i) en systèmes binaires et en systèmes mono-composés simples ($Qe_{,imélange}/Qe_{,iseul}$) dans les mêmes conditions opératoires.

Ainsi donc, trois types d'effet ont été identifiés sur la base des valeurs de Rqi [14] :

- si Rqi > 1, il y a un effet synergie et l'adsorption d'ion i est favorisée par la coexistence d'un autre ion j,
- si Rqi < 1, il y a un effet antagoniste et l'adsorption de l'ion i est inhibée par la présence de l'ion métallique j ;
- si Rqi = 1 il n'y a pas d'interaction.

Les valeurs Rq_{VM} qui sont répertoriées dans le Tableau III. 25, sont comprises entre 0 et 1, indiquant par-là, l'effet antagoniste exercé sur la sorption du VM par la coexistence de Pb^{2+}.

En conclusion, l'ajout d'un co-adsorbat dans les systèmes binaires (adsorbant-adsorbat) semble modifier quelque peu l'état d'équilibre de ce système dans la mesure où les deux solutés (organique et/ou inorganique) en mélanges pourraient rentrer en compétition vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant solide.

III.4.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de VM sur les billes souples et magnétiques de classe AMt-FeF en présence d'un co-adsorbat inorganique a été tracé en examinant le rapport massique Rm = adsorbat/co-adsorbat. Ces isothermes sont présentés par la Figure III.39

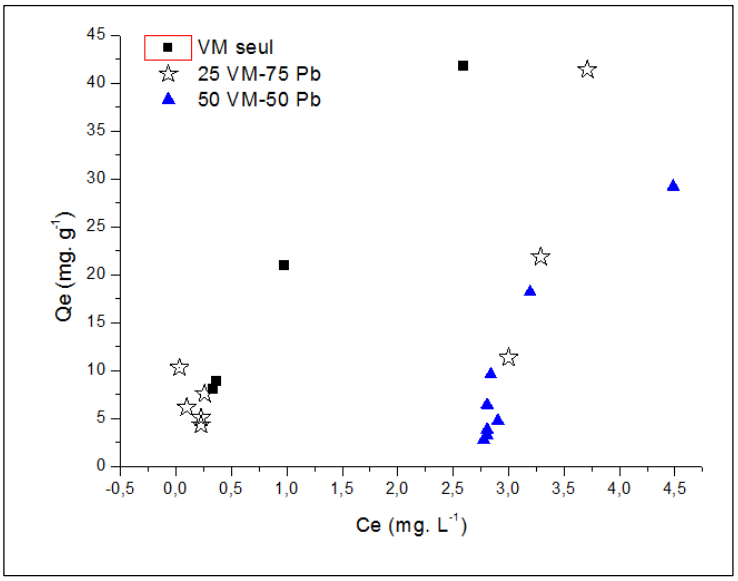


Figure III.39 Isothermes d'adsorption en mélanges binaires (VM-Pb) montrant l'influence du Pb^{2+} sur la sorption de VM sur les billes gélifiées et magnétiques à différents rapport Rm.

Dans le cas de la présence d'un deuxième micropolluant de nature différente (inorganique), en systèmes binaires, les deux solutés (VM et Pb) entre en compétition envers les mêmes sites d'adsorption. .

La comparaison de ces courbes d'adsorption de VM sur les billes souples et magnétiques de classe AMt-FeF est différente de celle obtenue lorsqu'il est seul en système mono-composé simple.

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés (Rm = VM/Pb), nous remarquons que les capacités d'adsorption en systèmes binaires sont nettement inférieures que celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en systèmes mono composés simples.

Ces résultats montrent aussi et d'une façon plus claire que la présence d'un co-adsorbat inorganique (Pb^{2+}) en systèmes binaires gêne l'adsorption du colorant VM.

III.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont parmi les plus couramment utilisés pour décrire le comportement du phénomène d'adsorption.

La forme non linéaire de ces deux modèles a été utilisé pour déterminer les paramètres de modélisation de l'adsorption en système mono composés du VM et des ions Pb^{2+} par les billes composites souples et magnétiques (AMt-FeF) dans les conditions expérimentales suivantes : pH = 3, T = 20 ± 2 °C et vitesse d'agitation 225 cpm.

Le modèle de Langmuir se caractérise par un paramètre sans dimension R_L (Eq.III.4) appelé aussi facteur de séparation :

- $R_L > 1$ Adsorption défavorable,
- $R_L = 1$ Adsorption Linéaire,
- $0 < R_L < 1$ Adsorption favorable,
- $R_L = 0$ Adsorption irréversible.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \qquad \text{(Eq.III.4)}$$

Où K_L est la constante de Langmuir (mg g^{-1} min^{-1}) et C_0 est la concentration initiale du polluant (mg L^{-1}).

Les résultats de modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) de VM et Pb en systèmes mono-composés simples, sont présentés par le Tableau III.26.

Tableau III.26 Paramètres de modélisation des isothermes d'adsorption de VM et Pb en systèmes mono-composés simples (pH = 3, T = 20 ± 2 °C et vitesse d'agitation 225 cpm)

Modèles mathématiques	Langmuir					Freundlich			
Paramètres	Q_m mg g^{-1}	K_L L mg^{-1}	RMSE	R_L	R^2	K_F mg g^{-1}	n	RMSE	R^2
VM	41.8499	0.4862	3.0859	0.1530	0.9626	20.1297	1.2734	3.6126	0.9433
Pb^{2+}	26.8730	1.2485	1.8585	0.0732	0.9452	503.5896	0.4456	2.2939	0.9166

Les données à l'équilibre ont été ajustées aux isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.26.

Comme présenté dans ce Tableau III.26, le modèle de Langmuir donne des coefficients de corrélation R^2 plus élevés avec des RMSE plus faibles (R^2 ; RMSE) (0,9626 ; 3.0859), (0,9452 ; 1.8585) pour VM et Pb^{2+} respectivement. Les résultats (R^2 ; RMSE) obtenus du Modèle de Freundlich pour le VM (0,9433, 3.6126) et pour le Pb^{2+} (0,9166, 2.2939). Ceci indique, que l'isotherme de Langmuir décrit bien l'adsorption des deux polluants (VM et Pb^{2+}) sur les billes composites souple et magnétiques (AMt-FeF).

Ce modèle indique la sorption monocouche sans interaction entre les molécules analysées. Les capacités d'adsorption maximales obtenues avec le modèle de Langmuir sont de 41.4973 et 26.8730 mg g^{-1} pour VM et Pb^{2+} respectivement.

Les valeurs de R_L sont de l'ordre de 0,1531 et 0.0732 respectivement pour VM et Pb^{2+}.

Ces valeurs sont comprises entre 0 et 1 pour les deux polluants (organique et inorganique) indiquant que l'adsorption est favorable. Ce résultat est confirmé par les valeurs de n_F du modèle de Freundlich qui sont inférieures à 1.

Le modèle de Langmuir non modifié est utilisé dans l'adsorption compétitive pour examiner plus en détail ses performances.

Les valeurs Qe(cal) prédites de l' équation II.28 ont été tracées en fonction des valeurs expérimentales Qe(exp) de VM et de Pb dans les systèmes binaires (Figure III.40) et (Figure III.40).

La distribution des valeurs de Qe autour de la diagonale du carré donne un bon ajustement du modèle est suggère donc une interception proche de zéro et une pente proche de l'unité.

Cependant, les valeurs R^2 pour le VM et Pb^{2+} sont inférieures à 0,9, ce qui indique que le modèle de Langmuir non modifié n'a pas pu décrire complètement le comportement d'adsorption du VM et Pb en systèmes binaires.

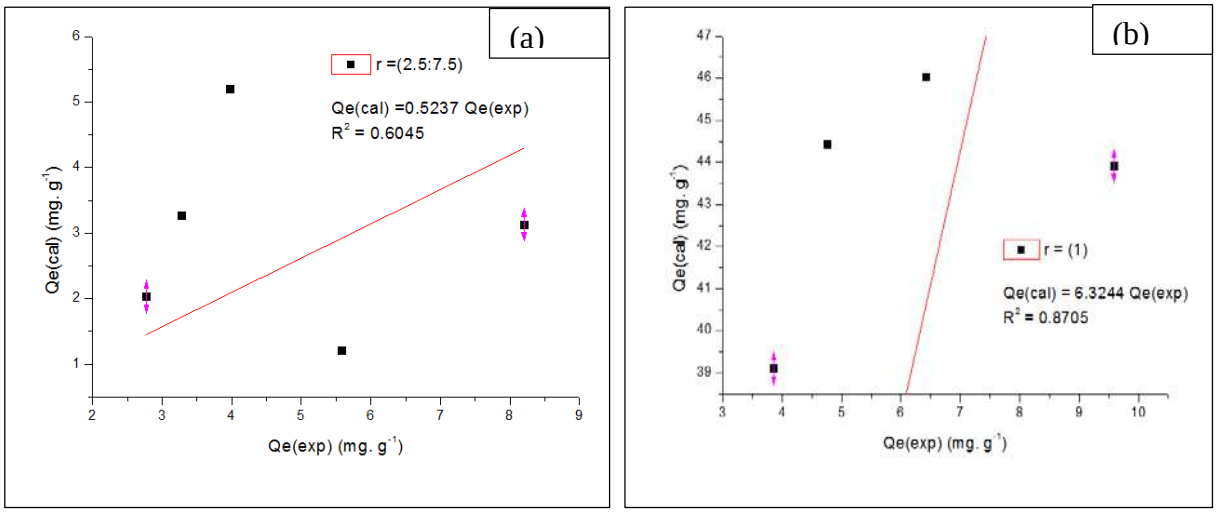


Figure III.40 Capacités d'adsorption calculées en fonction des valeurs expérimentales. Analyse de VM dans les systèmes binaires (VM-Pb). (a) : Rm = 2.5 :7.5 ; (b) : Rm = 1.

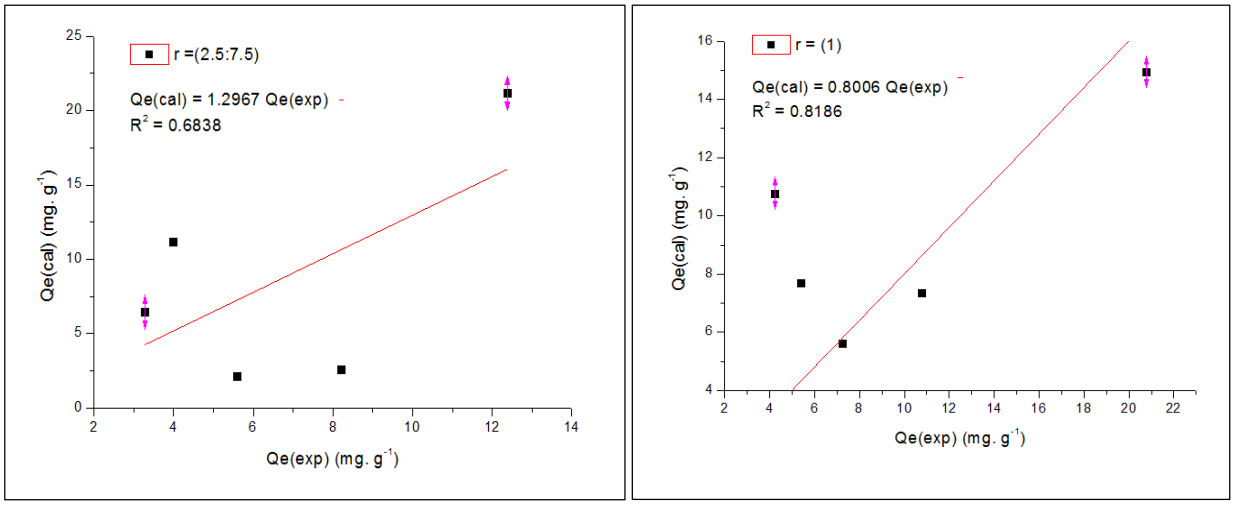


Figure III.41 Capacités d'adsorption calculées en fonction des valeurs expérimentales. Analyse de Pb^{2+} en système binaire (VM-Pb). (a) : Rm = 2.5 :7.5 ; (b) : Rm = 1.

Références

[1] O. Bouras, (2003) Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, université de Limoges.

[2] A. Attaf, A. Bouhdjer, H. Saidi, M. S. Aida, N. Attaf, H. Ezzaouia, (2017) On tuning the preferential crystalline orientation of spray pyrolysis deposited indium oxide thin films. Thin Solid Films. 625, 177–179.

[3] S. Mornet, (2002) Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghemite à des fins d'applications biomédicales. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux I.

[4] K.S.K. Varadwaj, M.K. Panigrahi, J. Ghose, (2004) Effect of capping and particle size on Raman laser-induced degradation of γ-Fe_2O_3 nanoparticles, Journal of Solid State Chemistry. 177, 11, 4286-4292.

[5] Li. Wei, (2011) Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées : application à la magnétite. Thèse de doctorat, université de Lorraine.

[6] A. Idris and all,, (2012) Photo catalytic reduction of Cr(VI) by PVA –Alginate encapsulated γ-Fe_2O_3 magnetic beads using different type of illumination lump and light. Journal of industrial Engineering Chemistry. 18, 2151-2156.

[7] C. Scherer, A. M. Figueiredo Neto, (2005) Ferrofluids : Properties and Applications. Brazilian Journal of Physics 35(3A).

[8] M. ALIAHMAD, N. NASIRI MOGHADDAM. (2013) Synthesis of maghemite (g-Fe_2O_3) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. Materials Science-Poland. 31, 2, 264-268.

[9] C. Su, (2017) Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: a review of recent literature. Journal of Hazardous Materials. 322, 48–84.

[10] M. Lezehari, J.-P. Basly, M. Baudu, O. Bouras, (2010) Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 366, 88–94.

[11] Y. Song, S.Wang, L.-Y.Yang, D. Yu, Y.-G. Wang, X.-k. Ouyang, (2019) Facile fabrication of core–shell/bead-like ethylene diamine functionalized Al-pillared montmorillonite/ calcium alginate for As(V) ion adsorption. International Journal of Biological Macromolecules. 131, 971–979.

[12] H. Zhang, A.M. Omer, Z. Hu, L.-Y. Yang, C. Ji, X.-k. Ouyang, (2019) Fabrication of magnetic bentonite/carboxymethyl chitosan/sodium alginate hydrogel beads for Cu (II) adsorption. International Journal of Biological Macromolecules. 135, 490–500.

[13] M. Mahdavi, M. Bin Ahmad, M. J. Haron, F. Namvar, B. Nadi, M. Z. Abd Rahman, J. Amin, (2013) Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. Molecules 18(7) 7533–7548.

[14] M. Touihri, F. Guesmi, C. Hannachi, B. Hamrouni, L. Sellaoui, M. Badawi, J. Poch, N. Fiol, (2021) Single and simultaneous adsorption of Cr(VI) and Cu (II) on a novel Fe3O4/ pine

cones gel beads nanocomposite: Experiments, characterization and isotherms modeling. Chemical Engineering Journal. 416, 129101.

[15] S. Peretz, D.F. Anghel, E. Vasilescu, M. Florea-Spiroiu, C. Stoian, and G. Zgherea, (2015) Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate porous beads, Polymer Bulletin. 72, 12, 3169 – 3182.

[16] S.R. Sudhamania, M.S. Prasada, and K. Udaya Sankarb, (2003) DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films. Food Hydrocolloids.17, 245 – 250.

[17] H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, and A. A.P. Mansur, (2008) FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde**.** Materials Science and Engineering: C. 28, 4, 1 May, 539-548.

[18] G. R. Mahdavinia, S. Mousanezhad, H. Hosseinzadeh, F. Darvishi, M. Sabzi, (2016) Magnetic hydrogel beads based on PVA/sodium alginate/laponite RDand studying their BSA adsorption. Carbohydrate Polymers. 147, 379–391.

[19] N.S. Labidi, and A. Djebaili, (2008) Studies of The Mechanism of Polyvinyl Alcohol Adsorption on The Calcite/Water Interface in The Presence of Sodium Oleate, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. 7, 2, 147 – 161.

[20] F. Tomul, and S. Balci, (2007) Synthesis and Characterization of Al-Pillared Interlayered Bentonites", G.U. Journal of Science, V. 21, n° 1, , 21 – 31.

[21] Z. Qiusheng, , L. Xiaoyan, , Q.Jin, , W. Jing, and L. Xuegang, (2015) Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions, RSC Adv., 5, 2100 – 2112.

[22] H. J. Chen, H.Q. and Z. Zhang, (2009) Mechanical properties of melamine formaldehyde microcapsules for self healing materials.Materials chemistry and Physics. 118, 63-70.

[23] C. X. Wang, C. Cowen, Z. Zhang, C. R. Thomas (2005) High-speed compression of single alginate microspheres. Chem. Eng. Sci.60, 6649–6657.

[24] R.A. Cestari, E.F.S. Vieira, and J.A. Mota, (2008) The removal of an anionic red due from aqueous solutions using chitosan brads- The role of experimental factors on adsorption using a full factorial design. Journal of hazardous Materials. 160, 337-343.

[25] P. Arabkhani and A. Asfaram (2020) Development of a novel three-dimensional magnetic polymer aerogel as an efficient adsorbent for malachite green removal. Journal of Hazardous Materials. 384:121394.

[26] V. Rocher, J.M. Siaugue, V, Cabuil, A. Bee, (2008) Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. Water Res. 42,1290–1298.

[27] M. Bahgat, A. A. Farghali, W. El Rouby, M. Khedr, Y. Mohassab, A. Mohassab (2013) Adsorption of methyl green dye onto multi-walled carbon nanotubes decorated with Ni nanoferrite. Appl Nanosci. 3, 251–261.

[28] A. A. Hayder, M. M. Malik, J. S. Abbas, N. A. Mohammed, A. I. Thekra, A. S. A. Haydar, A. A. Alaa (2021) Adsorption of methyl green stain from aqueous solutions using non-conventional adsorbent media: Isothermal kinetic and thermodynamic studies. Bioresource Technology Reports. 14:100680.

[29] Y. Satlaoui, M. Trifi, D. F. Romdhane, A. Charef and R. Azouzi, (2019) Removal Properties, Mechanisms, and Performance of Methyl Green from Aqueous Solution Using Raw and Purified Sejnane Clay Type. Journal of Chemistry. ID 4121864, 15.

[30] O. Baghriche, K. Djebbar, and T. Sehili, (2008) Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de methyle) sur du charbon actif en milieu aqueux, Science Technologies, 27, 57–62.

[31] A. A. Farghali, M. Bahgat, W. M. A. El Rouby, and M. H. Khedr, (2013) Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption, Journal of Alloys and Compounds. 555, 193–200.

[32] A. Maghni, M. Ghelamallah, and A. Benghalem, (2017) Sorptive removal of methyl green from aqueous solutions using activated bentonite," Acta Physica Polonica A, 132, 3,448–450.

[33] A. Nezamzadeh-Ejhieh and E. Shahriari, (2011) Heterogeneous photodecolorization of methyl green catalyzed by Fe(II)-ophenanthroline/zeolite Y nanocluster, International Journalof Photoenergy, 2011, 518153, 10.

[34] L. Ayed, K. Chaieb, A. Cheref, and A. Bakhrouf, (2010) Biodegradation and decolorization of triphenylmethane dyes by Staphylococcus epidermidis, Desalination. 260, 1–3, 137–146.

[35] I. Bousnoubra, K. Djebbar, A. Abdessemed, and T. Sehili, (2016) Decolorization of methyl green and bromocresol purple in mono and binary systems by photochemical processes: direct UV photolysis, acetone/UV and H_2O_2/UV: a comparative study, Desalination and Water Treatment.57, 1–16.

[36] A. Belgacem,; I. Ould Brahim,; M. Belmedani, (2022) Removal of Methyl Green Dye from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Derived from Cryogenic Crushed Waste Tires Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article. 41, 1, 207-219.

[37] L. Arjomandi-Behzad, M. Kazem Rofouei, A. Badiei & J. B. Ghasemi (2022) Simultaneous removal of crystal violet and methyl green in water samples by functionalised SBA-15, International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 102, 17, 5919-5935.

[38] S. M. Alardhi, T. M. Albayati, J. M. Alrubaye, (2020) Adsorption of the methyl green dye pollutant from aqueous solution using mesoporous materials MCM-41 in a fixed-bed column, Heliyon, 6, 1, 2405-8440.

[39] A. Moussa, A. Tounsia, M. Trari, (2018) Removal of toxic methyl green (MG) in aqueous solutions by apricot stone activated carbon - equilibrium and isotherms modeling. DESALINATION AND WATER TREATMENT. 124.

[40] J.T. Nwabanne1, O. C. Iheanacho, C. C. Obi1, C. E. Onu, (2022) Linear and nonlinear kinetics analysis and adsorption characteristics of packed bed column for phenol removal using rice husk‑activated carbon. Applied Water Science.12, 91, 1-16.

[41] K. Z. Elwakeel, A. A. El-Bindary, A. Z. El-Sonbati, A. R. Hawas, (2017) Magnetic alginate beads with high basic dye removal potential and excellent regeneration ability. Canadian Journal of Chemistry. 95(8): 807-815.

[42] G. Germanos, S. Youssef, W. Farah, B. Lescop, S. Rioual, M. Abboud (2020) The impact of magnetite nanoparticles on the physicochemical and adsorption properties of magnetic alginate beads, Journal of Environmental Chemical Engineering. 8:104223.

[43] K. Z. El wakeel, A. M. Daher, A. I. L. Abd El-Fatah, H. Abd El Monem & M. M. H. Khalil (2017) Biosorption of lanthanum from aqueous solutions using magnetic alginate beads, Journal of Dispersion Science and Technology 38:145-151.

[44] J. Kazemi, V. Javanbakht (2020) Alginate beads impregnated with magnetic Chitosan@Zeolite nanocomposite for cationic methylene blue dye removal from aqueous solution. International Journal of Biological Macromolecules. 154, 1426-1437.

[45] J. Crank (1975) The mathematics of diffusion. Second edition. Clarendon press. OXFORD.

[46] J. Ha, C. R. Engler, S. J. Lee (2008) Determination of diffusion coefficients and diffusion characteristics for chlorferon and diethylthiophosphate in Ca-alginate gel beads. Biotechnol Bioeng. 100, 4,698-706.

[47] G. Che-Galicia, J. F. Guayaquil-Sosa, T. Larios-Pachuca, J. A. Galicia-Aguilar (2022) Efficient and recyclable composite beads containing sodium alginate and EGDMA-AN cross-linked polymer for phenol removal: Kinetic and diffusion mechanisms. Journal of Environmental Chemical Engineering. 10, 108357.

[48] P. S. Kumar, L. Korving, K. J. Keesman, M. C.M .van Loosdrecht, G. J. Witkamp (2019) Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics. Chemical Engineering Journal. 358, 160-169.

[49] J. Wang, X. Guo (2020) Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. Chemosphere. 258, 127279.

[50] S. W.Parka, J. K. Bediakoa, M.-H. Songa, J.-W. Choia, H.-C.Leeb, Y.-S. Yuna, (2018) Facile fabrication of polyacrylic acid-polyvinyl chloride composite adsorbents for the treatment of cadmium-contaminated wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering. 6, 2401–2408.

[51] K. Pyrzynska, (2019) Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering. 7, 102795.

[52] R. Kumar, J. Chawla, (2014) Removal of cadmium ion from water/wastewater by nano-metal oxides: a review, Water Qual. Exposure Health. 5, 215–226.

[53] T. Dong, H. Xing, H. Wu, Y. Lv, L. Wu, S. Mi, L. Yang, (2021) Preparation of magnetic Levextrel resin for cadmium(II) removal, Environ. Technol. Innovation, 23,101657.

[54] C. Harripersadth, P. Musonge, Y.M. Isa, M.G. Morales, A. Sayago, (2020) The application of eggshells and sugarcane bagasse as potential biomaterials in the removal of heavy metals from aqueous solutions, S. Afr. J. Chem. Eng., 34 142–150.

[55] R. Liu, B. Lian, (2019) Immobilisation of Cd(II) on biogenic and abiotic calcium carbonate, J. Hazard. Mater., 378 120707.

[56] R. Sasamoto, Y. Kanda, S. Yamanaka, (2022) Difference in cadmium chemisorption on calcite and vaterite porous particles, Chemosphere, 297, 134057.

[57] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, (1960)786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc., 786, 3973–3993.

[58] M. Basu, A.K. Guha, L. Ray, (2017) Adsorption behavior of cadmium on husk of lentil, Process Saf. Environ. Prot., 106, 11–22.

[59] G.D. Angelis, L. Medeghini, A.M. Conte, S. Mignardi, (2017) Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater, J. Cleaner Prod., 164, 1497–1506.

[60] A. Saeed, M. Iqbal, M.W. Akhtar, (2005) Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram **husk),** J. Hazard. Mater., 117, 65–73.

[61] A. Idris, N. S. M. Ismail, N. Hassan, E. Misran, A.-F. Ngomsik, (2012) Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18, 1582.

[62] A.-F. Ngomsik, A. Bee, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, (2006) Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant, Water Research, 40, 1848.

[63] X. Li, Y. Qi, Y. Li., (2013) Novel magnetic beads based on sodium alginate gel crosslinked by zirconium(IV) and their effective removal for Pb^{2+} in aqueous solutions by using a batch and continuous systems. Bioresource Technology. 142, 611-619.

[64] F. Chen, S. R. Y. Xue, L. Chen, Q. H. Wan, (2010) Sol–gel synthesis of iron oxide–silica composite microstructures. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 322,2439.

[65] A.A. Bée et al., Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater, Journal of Colloid and Interface Science 362 (2011) 486–492.

[66] M. Monier, D.M. Ayad, Y. Wei, A.A. Sarhan, (2010) Preparation and characterization of magnetic chelating resin based on chitosan for adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions, React. Funct. Polym. 70, 257.

[67] X. Wang, C. Zhao, P. Zhao, P. Dou, Y. Ding, P. Xu, (2009) Gellan gel beads containing magnetic nanoparticles: an effective biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous system, Bioresour. Technol. 100, 2301.

[68] M. Monier, D.M. Ayad, Y. Wei, A.A. Sarhan, (2010) Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni (II) Ions by Modified Magnetic Chitosan Chelating Resin, J. Hazard. Mater. 177, 962.

[69] G. Bayramoglu, I. Tuzun, G. Celik, M. Yilmaz, M.Y. Arica, (2006) Biosorption of mercury (II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae Chlamydomonas reinhardtii immobilized in alginate beads. International Journal of Mineral Processing. 81, 35.

[70] A.F. Ngomsik, A. Bee, J.M. Siaugue, D. Talbot, V. Cabuil, G. Cote, (2009) Co(II) Removal by Magnetic Alginate Beads Containing Cyanex 272, Journal of Hazardous Materials. 166, 1043.

[71] Zarrouki, (1990) Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Thèse de l'Ecole Nat. Sup. des Mines de St Etienne.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- Les ferrofluides préparés sont des mélanges d'oxyde de fer (Maghémite et Magnétite),

- Synthétiser une nouvelle génération de billes gélifiées composites magnétiques et les utiliser dans la sorption de quelques polluants organiques et inorganiques.

- La présence des nanoparticules magnétiques dans les billes composites (alginate de sodium (AS)/argile modifiée AM) n'influe pas sur la capacité de sorption des billes, mais procurent aux billes le pouvoir d'être récupérées par un champ magnétique.

- Les tests mécaniques des billes gélifiées montrent que l'ajout des nanoparticules magnétiques au système (AS/AM) améliore sa rigidité.

- Les taux d'élimination des polluants organiques sont plus importants avec les billes poreuses (96%) qu'avec les billes souples (92%).

- Les taux d'élimination des métaux lourds Cd et Pb atteignent 99.9% avec les billes renforcées poreuses.

- L'étude comparative entre les formes (linéaire et non linéaire) des modèles mathématiques dans les cinétiques de sorption a montré que c'est la forme non linéaire qui donne les résultats les plus satisfaisants.

- Le modèle développé et proposé dans la modélisation des cinétiques de sorption est plus satisfaisant que ceux de Freundlich, Langmuir et Sips.

- Parmi les sept modèles développés et proposés dans la modélisation des isothermes de sorption, trois modèles ont donné des résultats très satisfaisants ($R^2 = 1$ et RMSE très faibles).

- La présence d'un co-adsorbat inorganique (Pb^{2+}) en systèmes binaires semble gêner l'adsorption du VM sur le même support adsorbant.

- Le modèle de Langmuir non modifié n'a pas pu décrire complètement le comportement d'adsorption du VM et Pb en systèmes binaires.

Perspectives

- Application de cette nouvelle génération des billes magnétiques dans l'adsorption d'autres polluants.
- Détermination du cycle sorption/désorption
- Préparation d'un prototype à l'échelle pilote pour la dépollution des eaux
- Application d'autres modèles empiriques d'isothermes de sorption pour la modélisation de la sorption compétitive.
- Application des modèles empiriques développés dans cette étude avec d'autres couples « sorbant/sorbat ».
- Application de ces nouveaux modèles empiriques dans la modélisation fractionnaire, l'inteligence artificielle…

ANNEXES

Annexe A

Preparation de l’argile pontée

1. Traitement préliminaire de l’argile brute

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d’avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres (< 2 µm), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dansla suite de notre travail par Mt-Na.

2. Elimination des sels résiduels

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C’est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation.

Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons "Mt-Na" par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse que nous avons fabriquée en membranes d’acétate de cellulose (cellophane) sont plongées dans de grands récipients (béchers de 3 L) remplis à moitié par de l’eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu’à ce que le test au nitrate d’argent s’avère négatif.

Il faut signaler à ce passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l’on veut éviter l’hydrolyse de l’argile : une fraction de magnésium Mg et d’aluminium Al de la couche octaédrique peut être libérée et vient occuper les sites d’échange au détriment du sodium Na.

3. Préparation des argiles pontées

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé deux solutions pontantes à base d’aluminium Al(III) et à base de fer Fe(III). Les différentes conditions de

préparation deces solutions pontantes sont optimisées antérieurement par Bouras.

Dans la préparation de ces deux solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste àtitrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit discontinu (goutte à goutte).

Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisée par un agitateur rapideet puissant (agitateur mécanique) afin d'éviter la sur-alcalinité locale des solutions, qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique [$Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$].

Tout au long de cette étude, reviendront les notations "$Al_x(OH)_y$", et "$Fe_x(OH)_y$" qui désigneront à chaque fois les polycations fournis respectivement par les deux solutions pontantes symbolisées par "PCBA" et "PCBF" .

Solution PCBA

Dans cette synthèse, nous procédons à la titration d'une solution de chlorure d'aluminium 0,5M ($AlCl_3$.6H2O) par une solution d'hydroxyde de sodium 0,225 M (NaOH,) avec un débit discontinu de 1,5 $mL.min^{-1}$ et un temps de maturation de 48heures.

Solution PCBF

Cette solution est préparée en titrant une solution de nitrate ferrique 0,43 M ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) par une solution basique 0,75 M (NaOH) selon les conditions suivantes :

- Temps de maturation : 10 jours.
- Le titrage est effectué avec un débit discontinu de 0,6 $mL.mn^{-1}$.
- Toutes les solutions "PCBF" préparées sont mises dans des flacons sombres àl'obscurité.

Des suspensions de Mt-Na de concentrations généralement égales à 0,5 % (Bouras et al. ,]), initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte (8,1mL.min^{-1}) à l'aide d'une pompe péristaltique, par des solutions pontantes (PCBA, PCBF) sous agitation rapide et permanente.

A la fin de la titration, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonneinsertion.

Après plusieurs lavages à l'eau MilliQ et filtration sous vide, les complexes inorgano-montmorillonites CIM sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

Annexe B

Spectroscopie Raman

Le dispositif de mesure de micro-Raman est doté des éléments suivants :

- *Une platine porte-échantillon* qui permet d'effectuer un réglage précis en X, Y et Z grâce à sa motorisation dans les trois directions de l'espace, et de faire de l'imagerie Raman de la surface d'un échantillon ou selon une strate à la profondeur Z sous la surface. La platine fonctionne à température ambiante. Avec l'objectif x100, la résolution spatiale (xy) est de l'ordre de 1 μm.
- *Un microscope optique Olympus BX41* utilisé pour la focalisation du laser à la surface de L'échantillon et la collection du signal de l'ordre de quelques micromètres. Ce système Dispose de cinq grossissements (×10, x40 et ×100 x40UV et x100NIR) et d'un diaphragme confocal. Aussi, pour contrôler la résolution en profondeur dans les couches à analyser, un trou laissant passer le signal collecté, peut être réglé entre 0 et 1000 μm.
- *Une source excitatrice* produite soit par un laser hélium-néon émettant dans le rouge (633 nm), et aussi par un laser He-Cd émettant dans l'UV (325 nm). Et une longueur d'onde infra rouge de (785nm)
- *Un filtre 'notch'* qui joue le rôle de coupe bande à la fréquence de la raie laser excitatrice utilisée et permet ainsi d'éliminer la diffusion Rayleigh. Ce filtre sert aussi de Séparatrice pour acheminer le faisceau d'excitation.
- *Un dispositif monochromateur* pour l'analyse spectrale. Il est composé de 4 réseaux (300, 600, 1800 et 2400 traits par millimètres) et il permet de disperser les différentes composantes de la lumière diffusée par l'échantillon.

- *Un système de détection* composé d'une caméra multi-canal CCD (Charge Coupled Device) refroidie à la température de l'azote liquide (77 K) par effet Peltier pour diminuer le bruit (électronique). La résolution de cette caméra est de 1024 × 256 pixels de 26μm chacun.
- *Une caméra couleur* pour visualiser la zone analysée.

Ce dispositif expérimental est doté d'un système informatique de pilotage. Les caractéristiques des spectres Raman obtenus (fréquence, intensité, position des pics, largeur à mi-hauteur…) Sont analysées par le logiciel **LabSpec** de Horiba

Annexe C

Essai mécanique

Deux aspects pratiques requièrent une attention particulière.

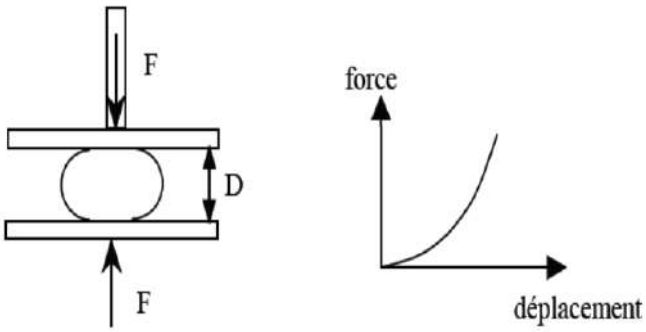


Figure A1 : Principe de compression
(avec F, la force exercée sur la bille et D la distance entre les deux plateaux)

D'une part la vitesse à laquelle le chargement uni-axial est réalisé et d'autre part le moyen de détecter la rupture à un chargement donné. La force de rupture, pour une bille, dépend de l'épaisseur de la membrane aussi bien que des propriétés du noyau de celle-ci (en termes de viscosité).

L'évolution de la force F s'exerçant sur la bille est suivie en fonction de la distance D comprise entre les plaques. La bille est placée entre deux plaques planes parallèles. On mesure l'évolution de la force en fonction du déplacement du piston. Une déformation à vitesse constante (afin de ne pas prendre en compte les effets d'inertie) est appliquée à la bille selon le cycle suivant (Figure A2) :

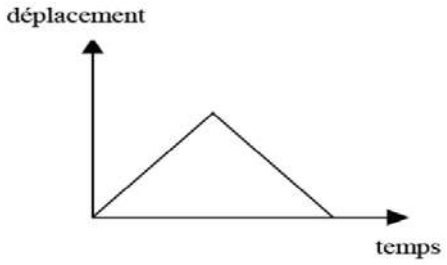


Figure A2 : Déformation appliquée à la bille

L’analyse des courbes force/déplacement permet de mettre en évidence différents types de comportement mécanique caractérisant le matériau étudié. La Figure 1.6 illustre les différents types de déformations que l’on peut obtenir :

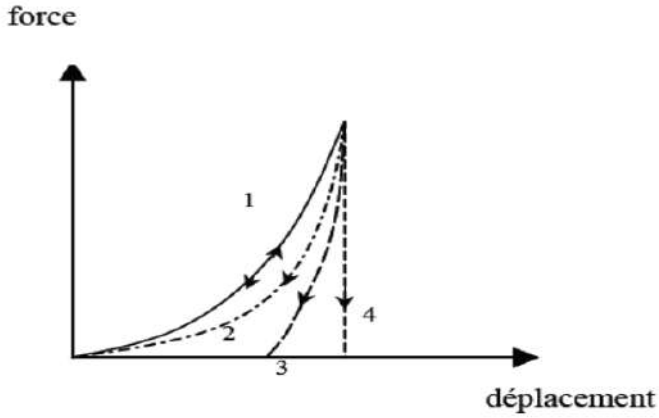


Figure A3 : Types de comportement mécanique caractérisant le matériau

Le cas 1 : Représentatif de la déformation élastique, le chemin emprunté par la courbe est le même lors du chargement et du déchargement du matériau : l’énergie accumulée lors de la compression est entièrement restituée lors du retour du piston.
Le cas 2 : Illustre une déformation viscoélastique. Les chemins allés et retour sont différents, cependant, les points correspondant au début de chargement et à la fin de déchargement sont confondus. La viscoélasticité est la conséquence d’une dissipation d’énergie au sein d’un matériau sans que la structure de celui-ci soit affectée (cette dissipation est proportionnelle à l’aire comprise entre les deux courbes).
Le cas 3 : Représente une déformation élasto-plastique, le matériau reprend partiellement sa taille d’origine : une déformation résiduelle persiste, elle se traduit, lors du retour, par un déplacement non nul pour une force nulle.
Le cas 4 : Typique d’une déformation plastique rigide, le matériau se déforme de façon définitive au fur et à mesure qu’il subit un écrasement. Ainsi, lorsque la force appliquée est supprimée, il reste déformé.

Annexe D

Courbes d'étalonnages

Dans cet annexe, nous avons rassemblé toutes les courbes d'étalonnage utilisées dans cette étude.

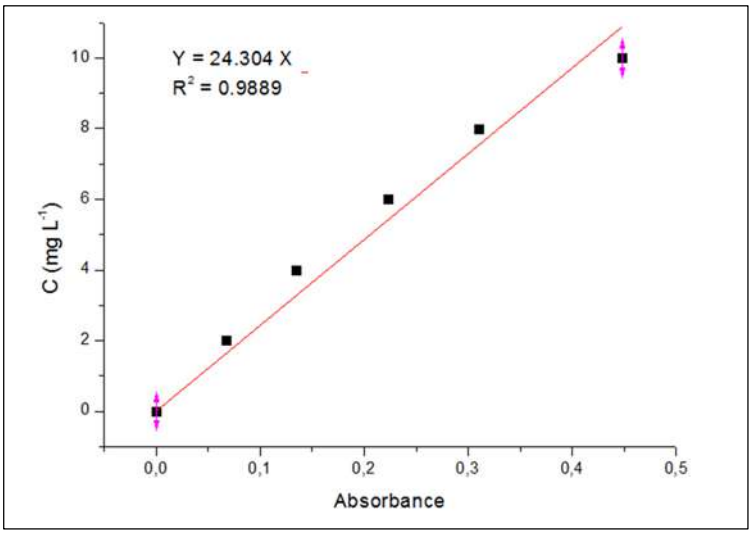


Figure A4 Courbe d'étalonnage pour les solutions de VM de concentration 10 mg L^{-1}.

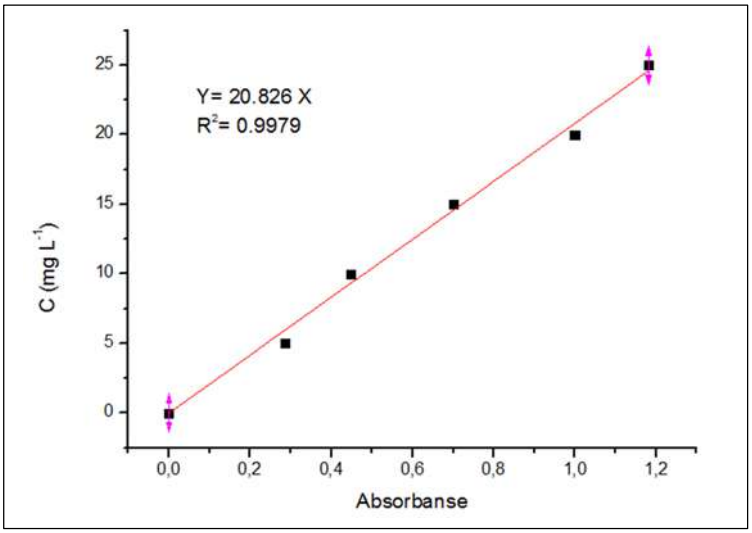


Figure A5 Courbe d'étalonnage pour les solutions de VM de concentration 25 mg L^{-1}.

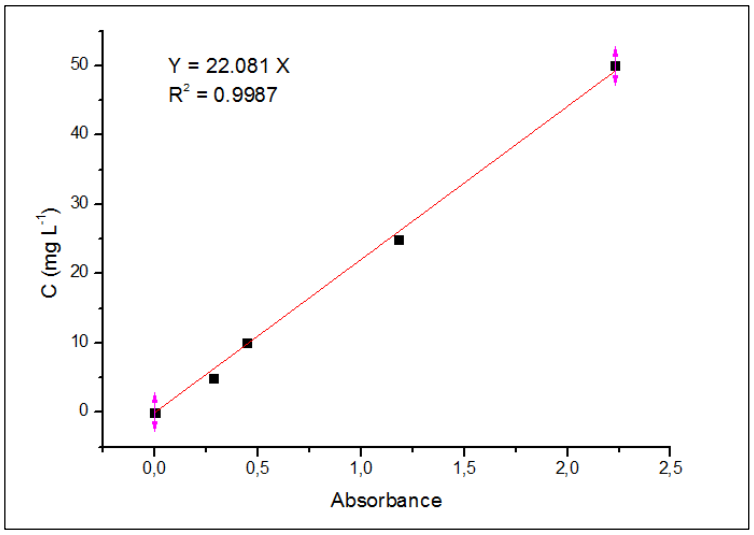


Figure .A6 Courbe d'étalonnage pour les solutions de VM de concentration 50 mg L^{-1}.

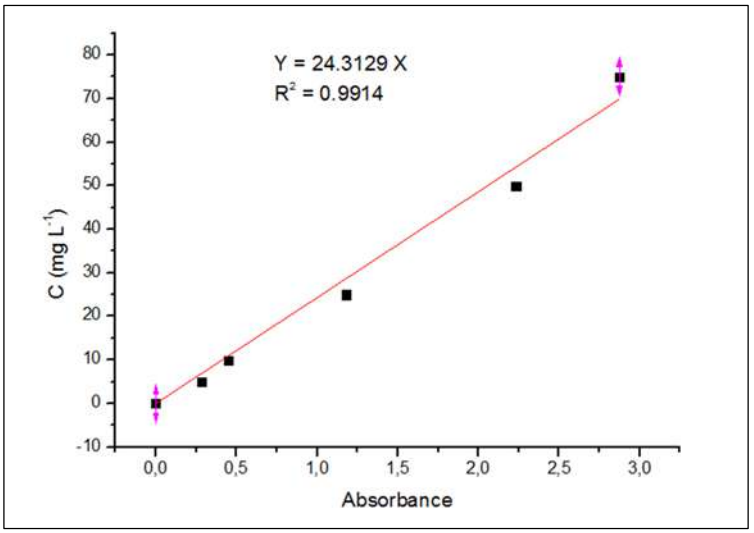


Figure A7 Courbe d'étalonnage pour les solutions de VM de concentration 75 mg L^{-1}.

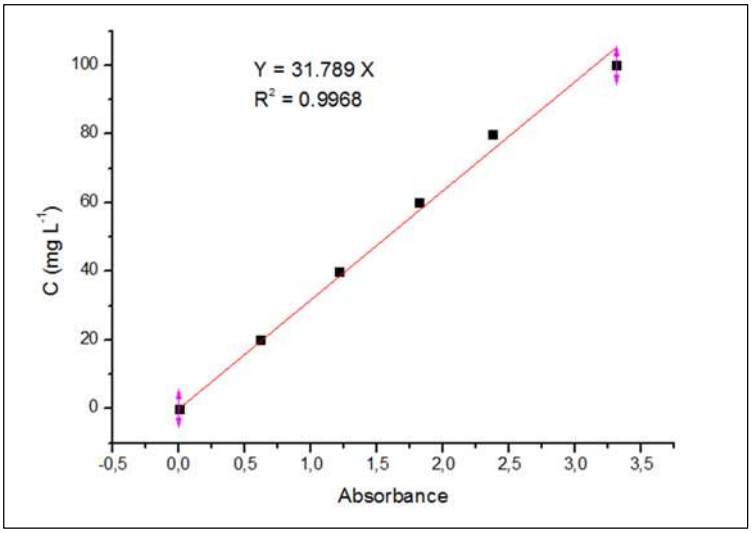


Figure A8 Courbe d'étalonnage pour les solutions de VM de concentration 100 mg L^{-1}.

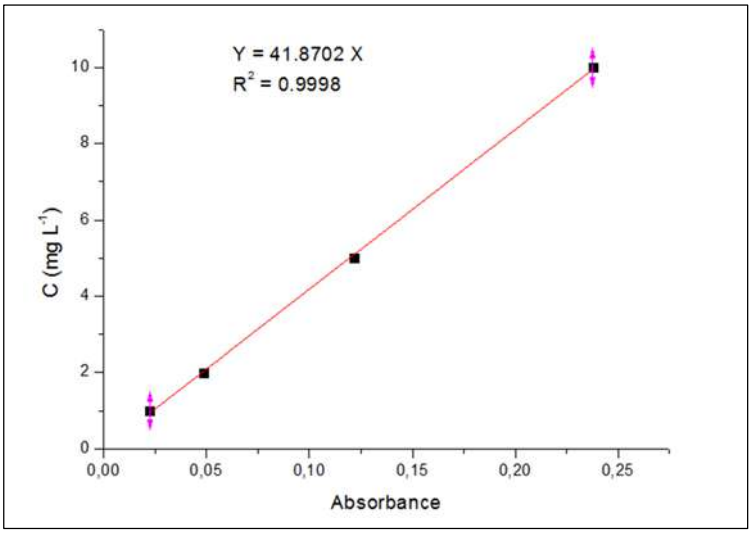


Figure A9 Courbe d'étalonnage pour les solutions de Pb^{2+} de concentration 10 mg L^{-1}.

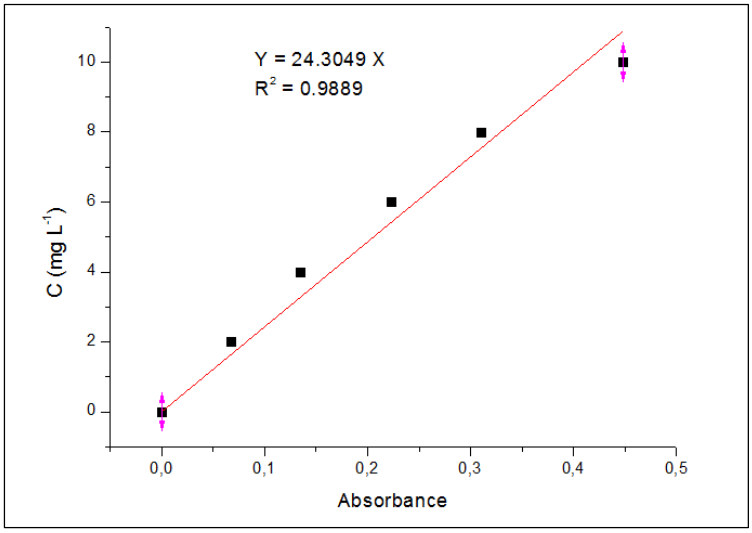


Figure A10 Courbe d'étalonnage pour les solutions de Cd^{2+} de concentration 10 mg L^{-1}.

Annexe E

Courbes Qe $_{cal}$ =f (Qe $_{exp}$)

Les Figures ci-dessous, présentent les courbes de Qe $_{cal}$ en fonction de Qe $_{exp}$ des isothermes de sorption de VM par les billes gélifiées composites et souples (AMt-Fe, AMt-FeF, AMt-Al, AMt-AlF). Nous avons tracé les courbes pour les modèles isothermes classiques (Freundlich, Langmuir et Sips) et les modèles empiriques développés par nos soins.

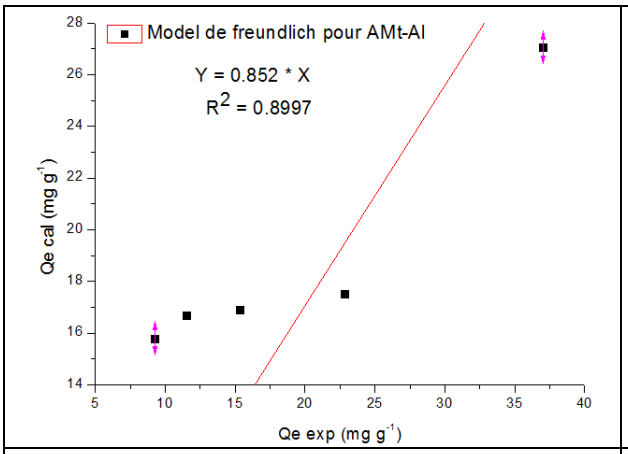


Figure A11

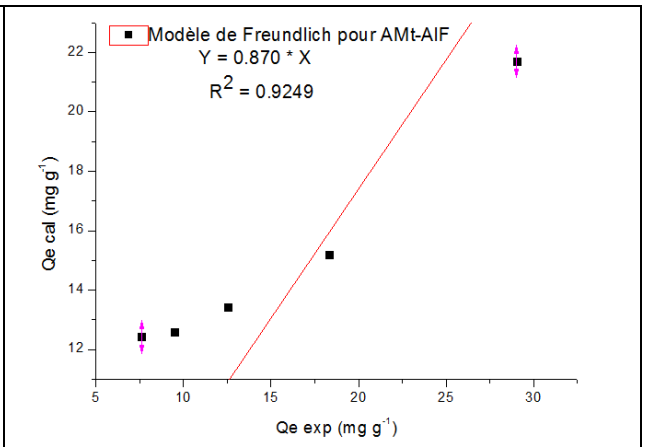


Figure A12

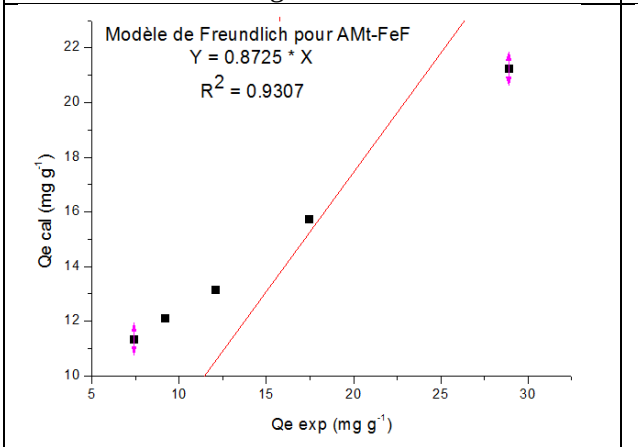


Figure A13

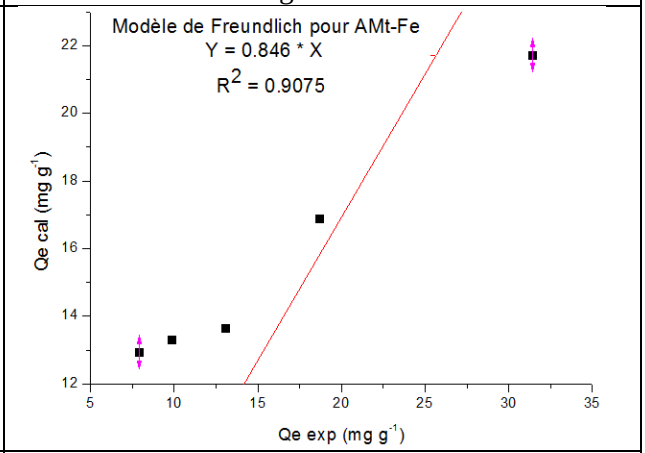


Figure A14

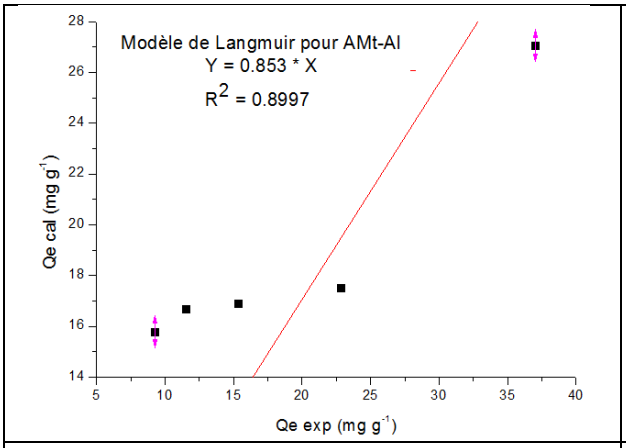


Figure A15

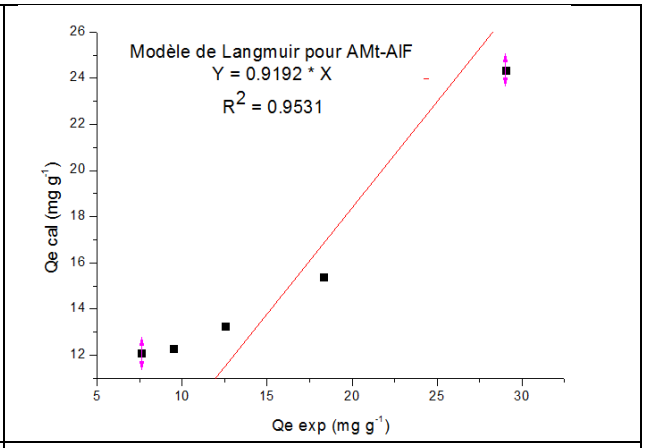


Figure A16

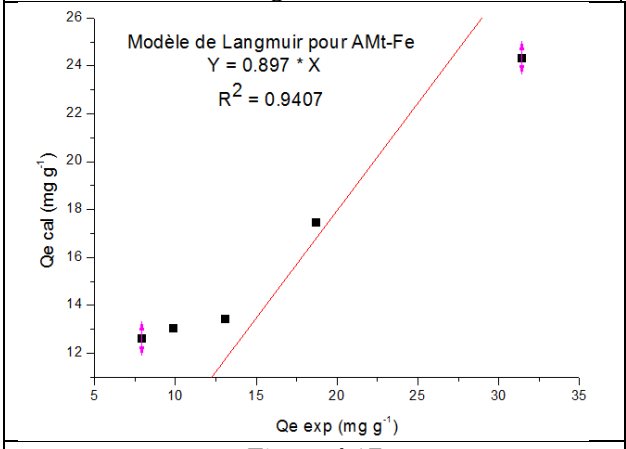


Figure A17

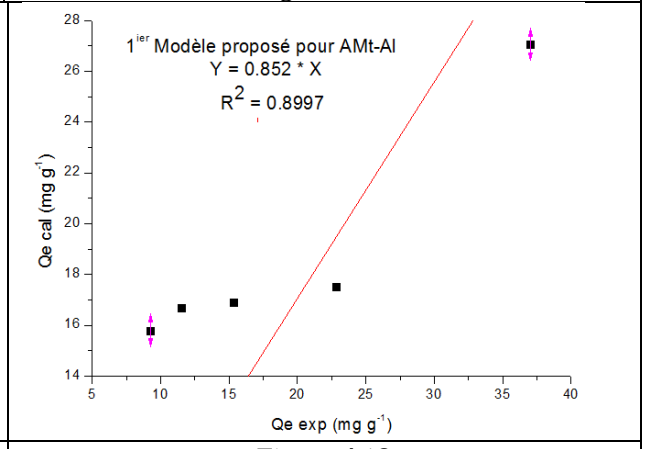


Figure A18

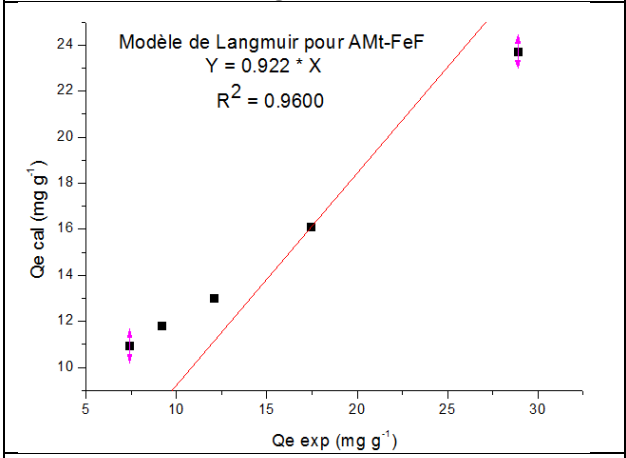


Figure A19

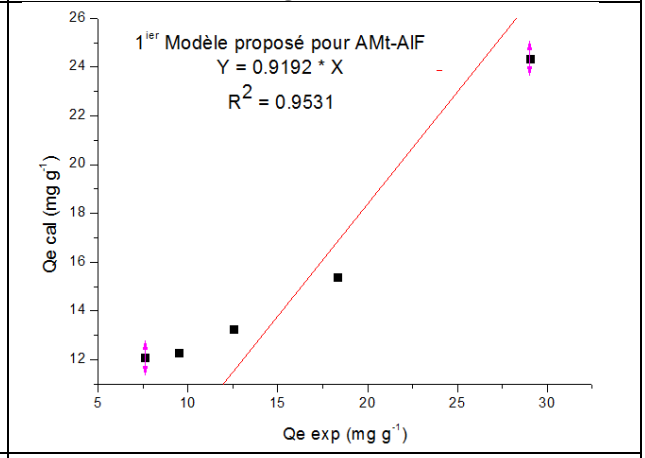


Figure A20

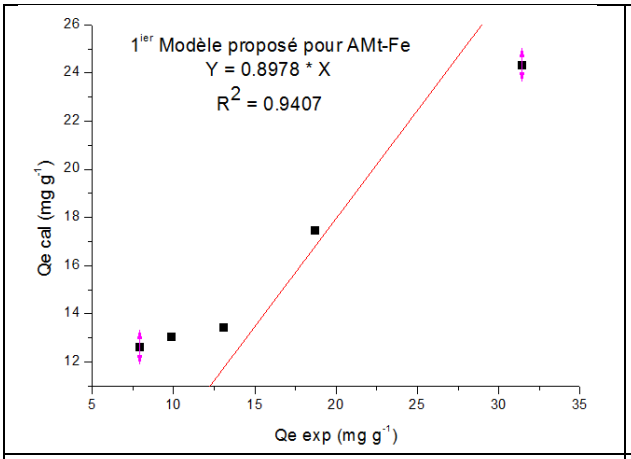


Figure A21

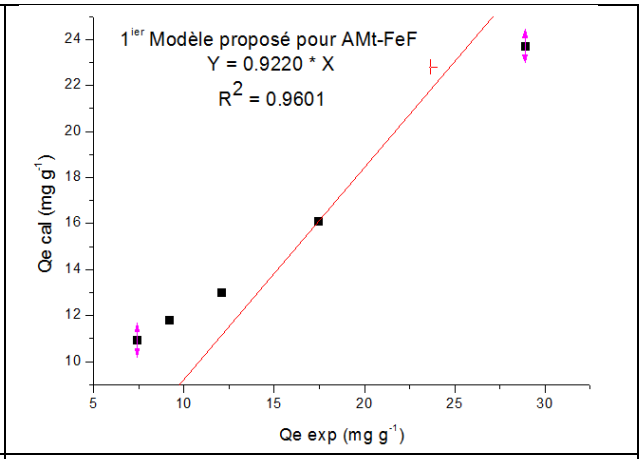


Figure A22

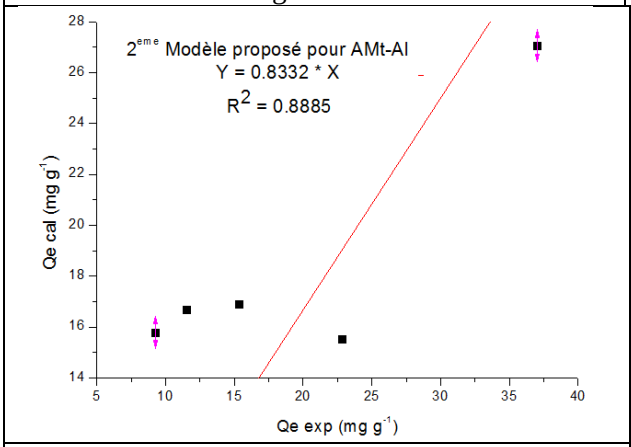


Figure A23

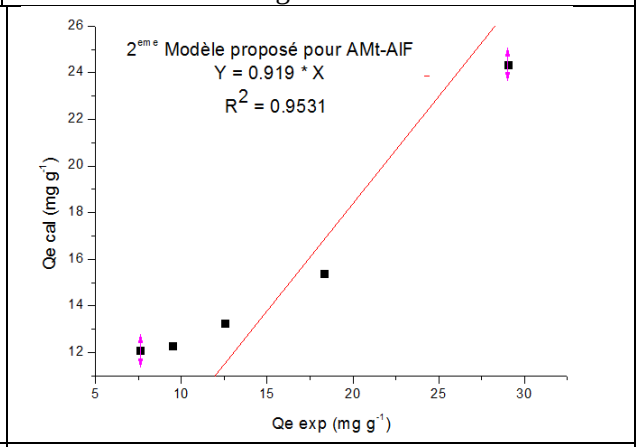


Figure A24

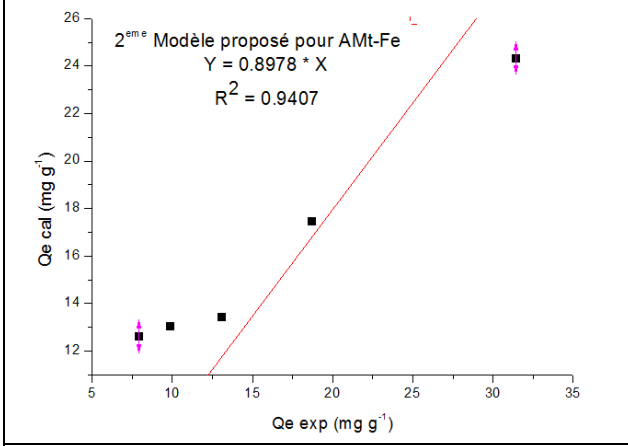


Figure A25

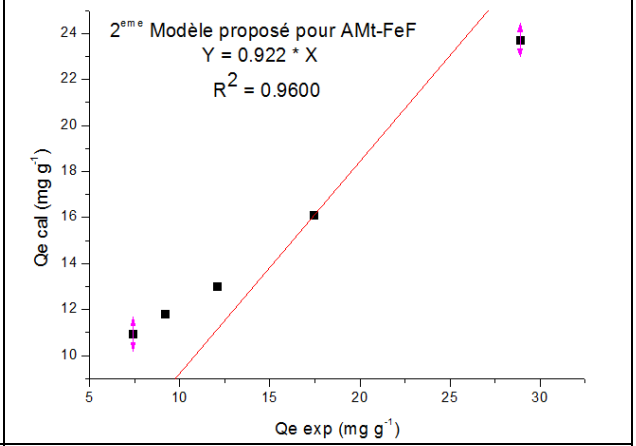


Figure A26

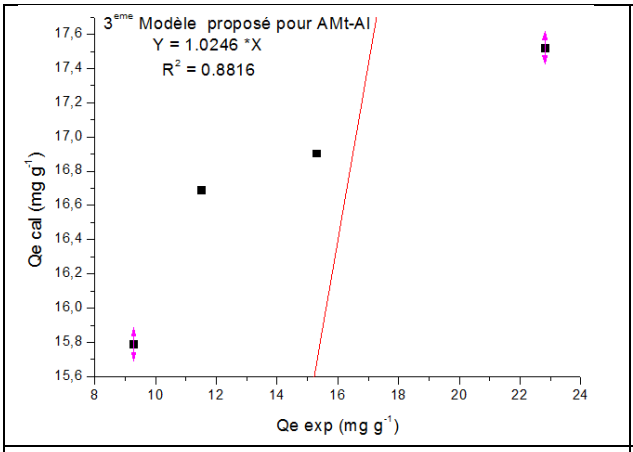


Figure A27

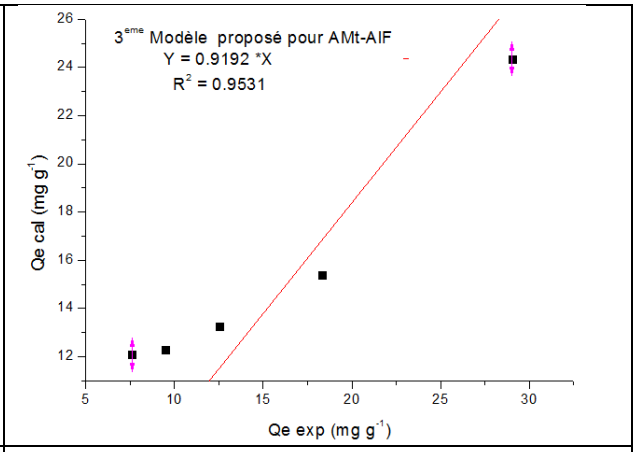


Figure A28

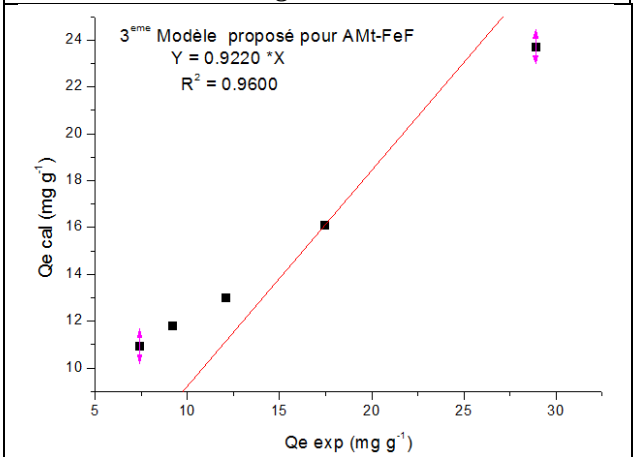


Figure A29

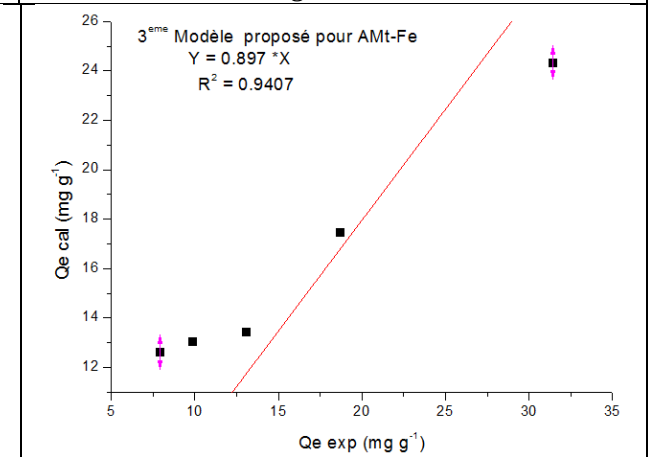


Figure A30

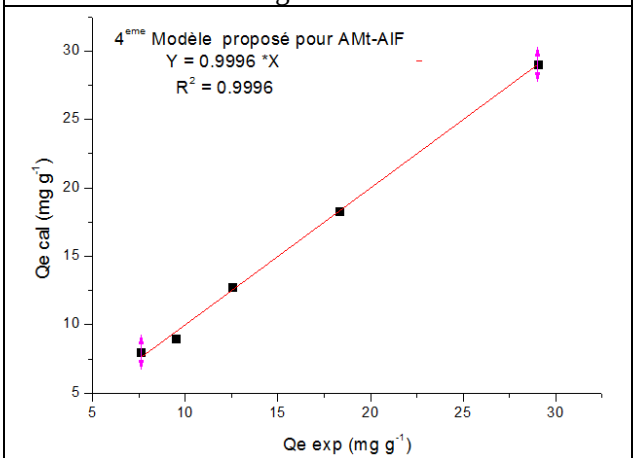


Figure A31

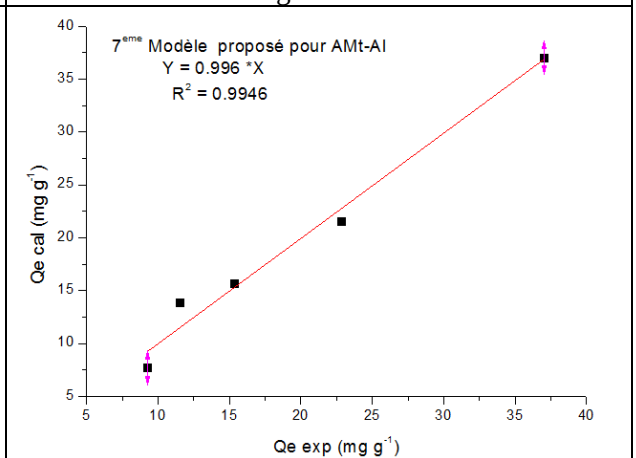


Figure A32

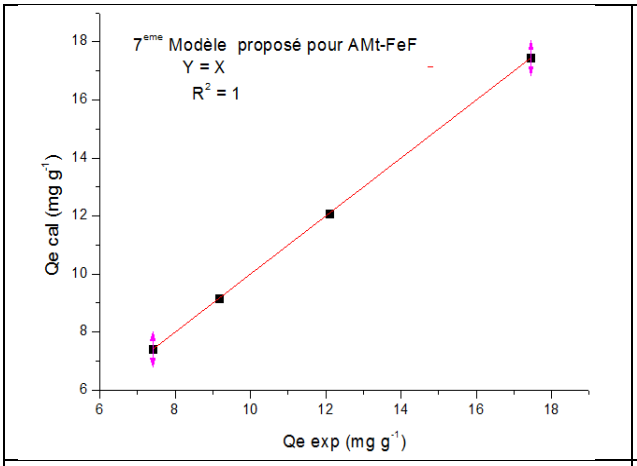


Figure A33

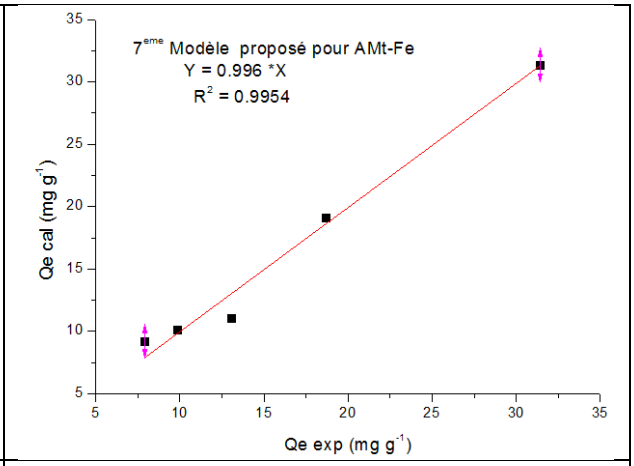


Figure A34

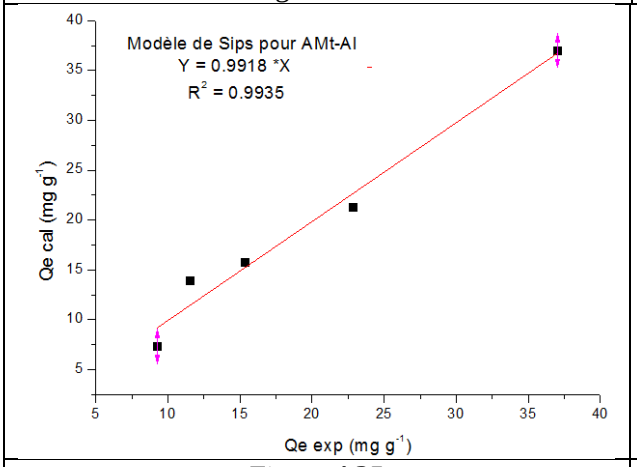


Figure A35

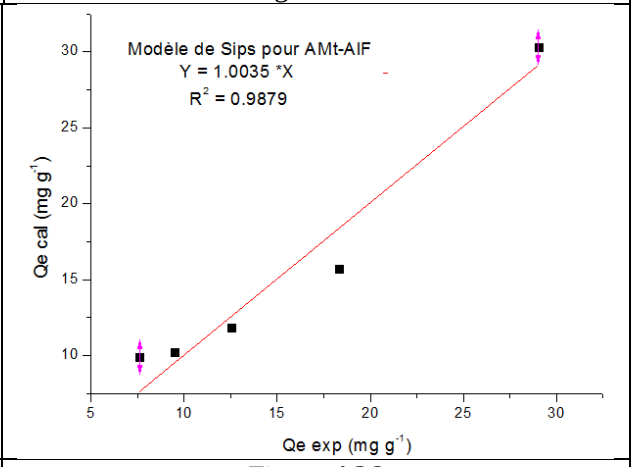


Figure A36

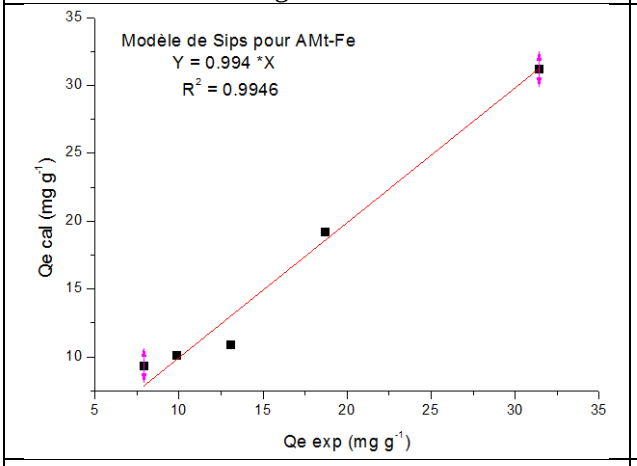


Figure A37

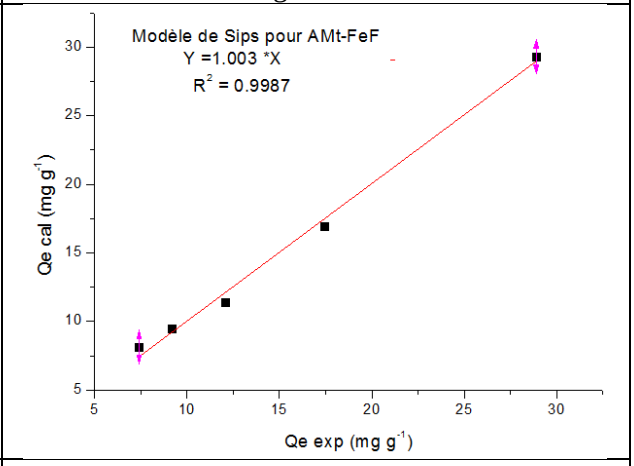


Figure A38

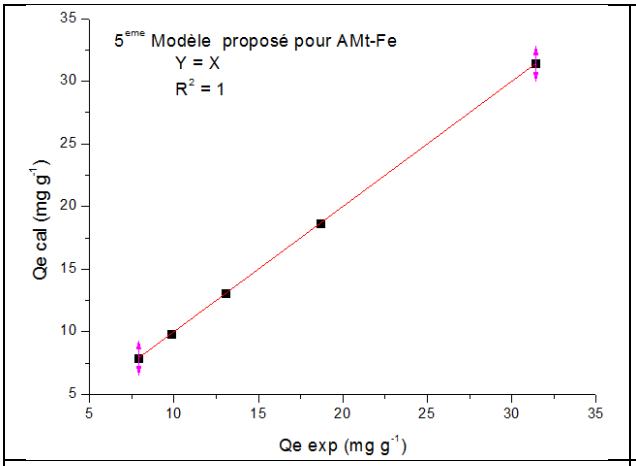


Figure A39

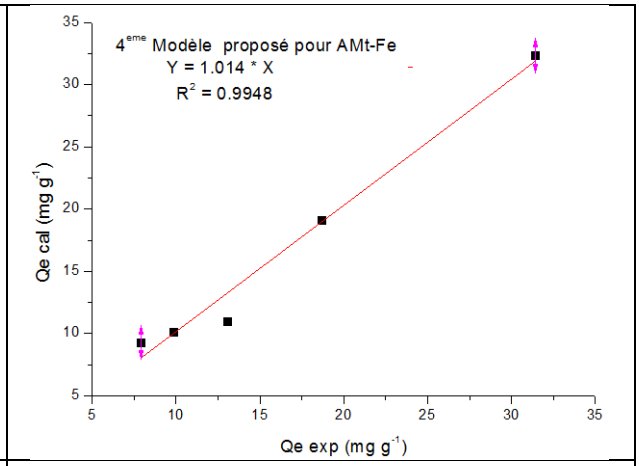


Figure A40

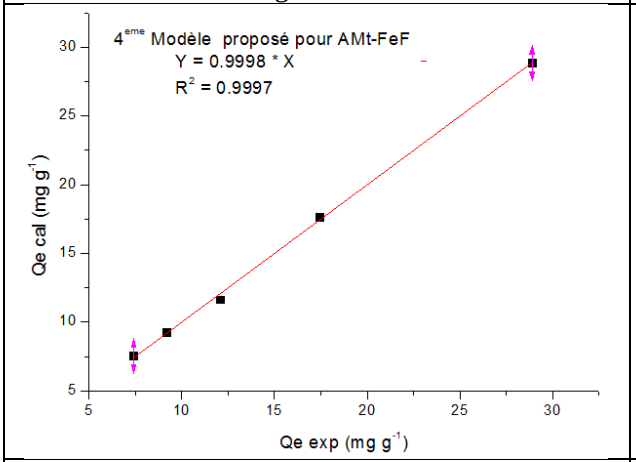


Figure A41

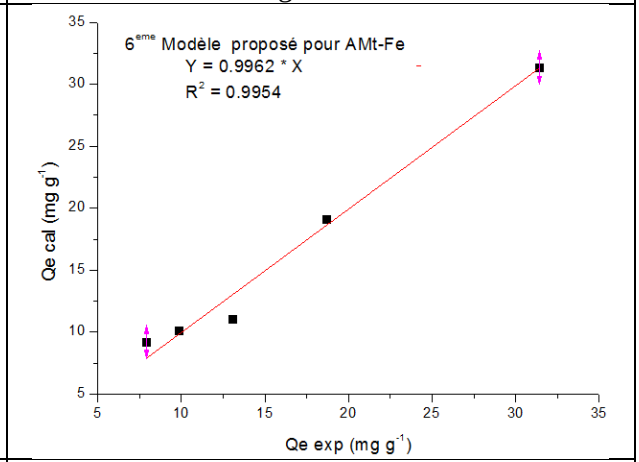


Figure A42

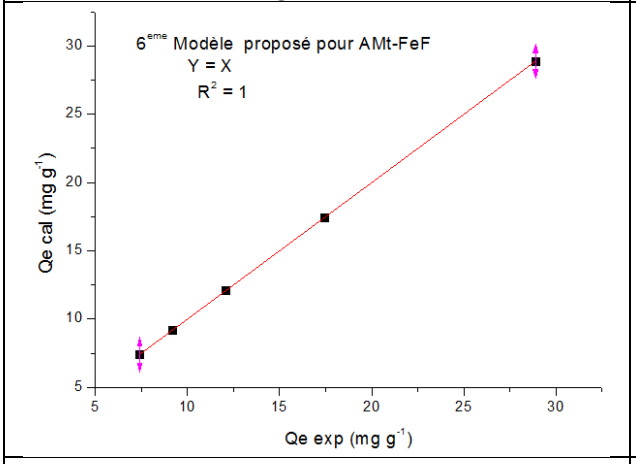


Figure A42

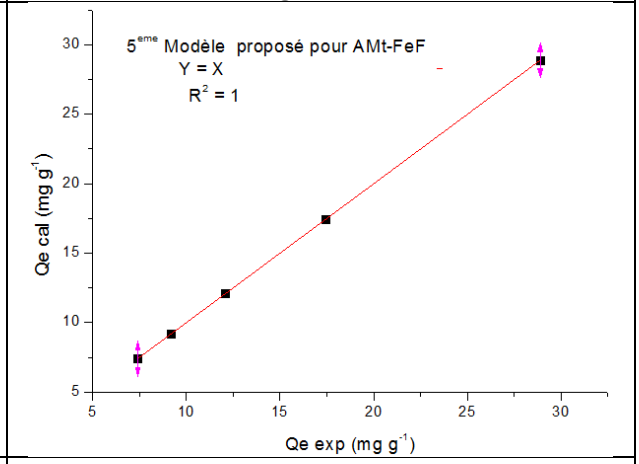


Figure A44

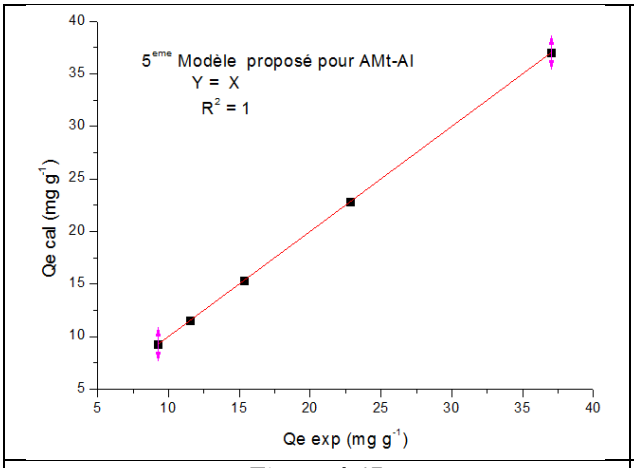


Figure A45

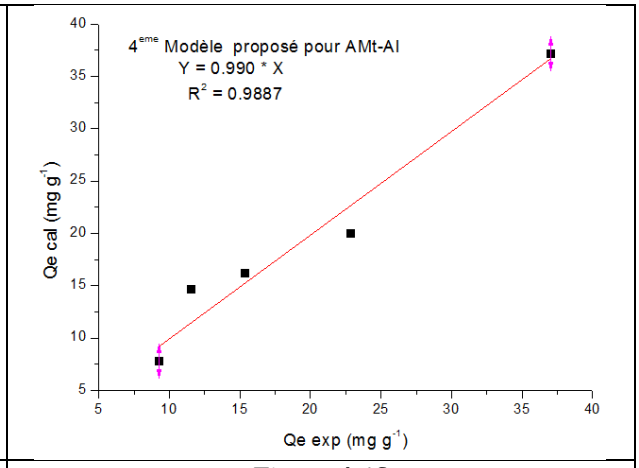


Figure A46

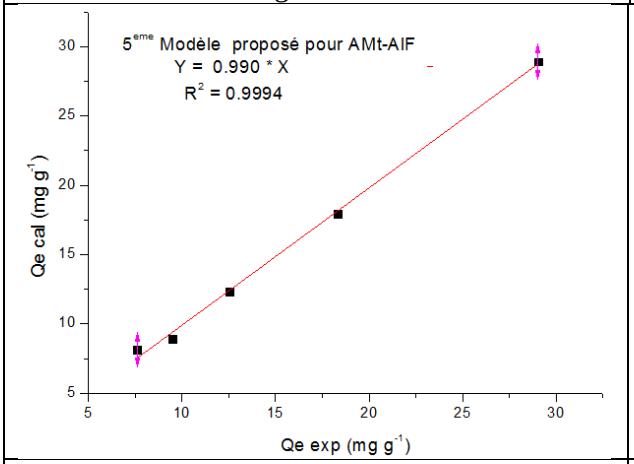


Figure A47

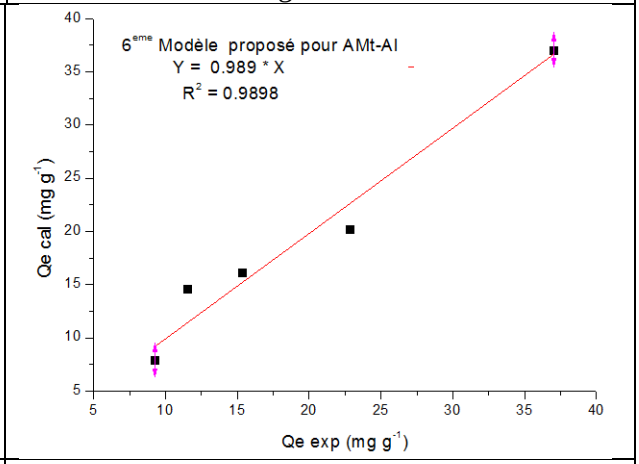


Figure A48

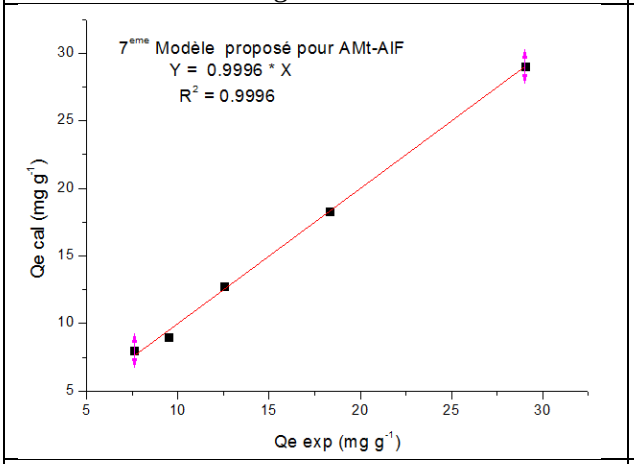


Figure A49

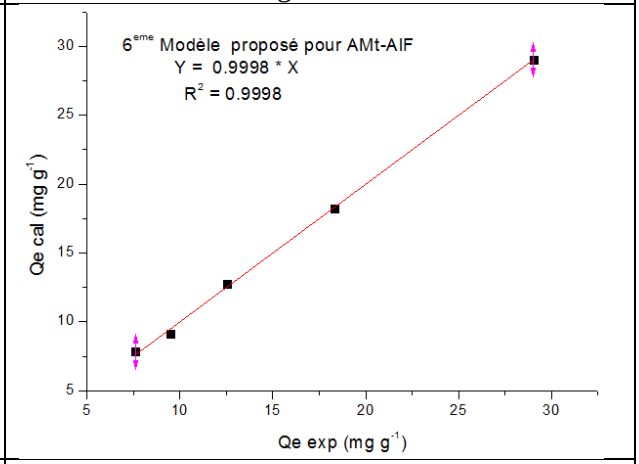


Figure A50