

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE SAAD DAHLAB-BLIDA**



**FACULTE DES SCIENCES DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

**MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de  
**MASTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE**

**Option : Génie chimique**

Par

**M<sup>me</sup> KHALDI Réhab**

**THEME**

**ETUDE DE L'ADSORPTION COMPETITIVE EN BATCH ET  
EN DYNAMIQUE DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES  
SUR DES CAPSULES D'OXYHYDROXYDES FERRIQUES**

**Encadré par :**

- M<sup>r</sup>. O. BOURAS

-Co-promotrice : M<sup>me</sup> F.ZERMANE

Promotion 2012

الهدف الأساسي من هذا العمل هو تحضير مميزات على شكل كبسولات ( )  
(ديناميكية) سرير ثابت. لإعداد هذه الكرات شرع لنا أن مركب هيدروكسيد الحديد (goethite) والجينات الصوديوم  
واختبار ثم فعاليته عن طريق نظام الامتزاز المكونات بسيطة و /  
(MG)، رودامين (RHB) (JB28). نتائج الدراسة الحركية في الامتزاز الأحادي أظهرت كمية الامتزاز  
50 mg/g في حين لاحظنا تحسن في نسب إزالة كميات VM RHB  
نظام ثنائي تعلق على تلك التي حصلنا عليها من قبل مكون واحد بسبب نظام تأثير متناغم لجميع نسب الشامل  $R = VM / VM$   
(RHB) الدراسة الرياضية للنتائج التجريبية بينت أن نموذج فروندليتش يمثل أفضل الأيسوثرم الامتزاز.  
المفتاحية: هيدروكسيد الحديد، والسريير الثابت، goethite، 28  
رودامين .

## ABSTRACT

This study aims to develop a new adsorbent media in uniform capsule for the adsorption continuously reactor (dynamic) fixed bed. To prepare these adsorbent, we proceeded to develop a composite from (oxy) hydroxide iron (goethite) and sodium alginate and then test their efficiency in the adsorption of single and binary mixture in batch of three micropollutants, Green malachite (MG), rhodamine (RhB) and Basic Yellow 28 (BY<sub>28</sub>). The results of kinetic adsorption in single system reveal the amounts exceeding 50mg / g for the three micropollutants, also the adsorbed quantities RhB and VM in binary system are superior to those obtained by single-component system because of the synergistic effect for all mass ratios  $r = (GM / RhB)$ . Modeling of the experimental results shows that the Freundlich model explain goodly represents the adsorption isotherms.  
**Key words:** (oxy) hydroxides, competitive adsorption, goethite, fixed bed, Basic Yellow 28, Malachite Green, Rhodamine.

## RESUME

Cette étude a pour objectif de préparer un nouveau supports adsorbants sous forme de capsule gélifiées uniformes (des billes) destinés à l'adsorption en réacteur continu (dynamique) sur lit fixe. Pour préparer ces billes, nous avons procédé à l'élaboration d'un composite à base de (oxy)hydroxyde ferrique ( goethite) et l'alginate de sodium et de tester ensuite son efficacité par adsorption en système monocomposé simple et/ou en mélange binaire, en réacteur discontinu du vert malachite (VM), rhodamine (RhB), et Jaune Basique 28 (JB28), les résultats de la cinétique d'adsorption en système monocomposé simple montrent que les quantité adsorbées dépassent 50mg/g pour les trois micropolluant, par ailleurs les quantités adsorbées de Rhb et de VM en système binaire sont supérieure a celles obtenus en système monocomposé simple à cause de l'effet synergétique pour l'ensemble des

rapports massiques  $r = (VM/RhB)$  La modélisation des résultats expérimentaux montre que le modèle de Freundlich représente mieux les isothermes d'adsorption.

**Most clés:** (oxy)hydroxydes, adsorption compétition, goethite, lit fixe, Jaune Basique 28, Vert Malachite, Rhodamine

*A mon mari*

*A ma mère **et** mon père*

*A ma fille **Meriem***

*A mon très cher frères*

*A L'Algérie, ma patrie*

## REMERCIEMENTS

*Au terme de ce modeste travail, je tiens à remercier **Dieu** tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté pour terminer ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire 126 au niveau de Département de chimie industrielle de l'U.S.D.B sous la direction de MADAME Faïza ZERMANE que je le remercie profondément*

*Je remercie mon promoteur Monsieur Bouras OMAR, pour m'avoir encadré et guidé le long de ce travail ainsi que son aide, et sa disponibilité jusqu'à la dernière minute.*

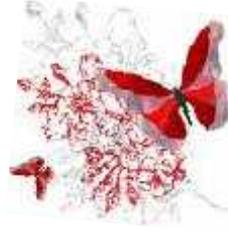
*Mes premiers remerciements vont au docteur Monsieur Benamar CHEKNANE, pour m'avoir bien suivi, pour son aide et ses discussions très fructueuses.*

*Je tiens à remercier Monsieur Rachid ISSAADI Professeur à l'U.S.D.B, et les membres de jury, pour l'honneur qu'il me fait d'accepter la tâche d'examiner mon travail pour la soutenance de mon mémoire.*

*Je remercie mes très chers parents, la lumière de ma vie, pour leurs tendresses, leurs encouragements et leurs sacrifices, pour l'espoir qu'ils ont semé en moi. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.*

*Ce travail a pu être mené à bien en partie grâce à l'aide et au soutien permanent que ma prodigué mon mari Abdelhalim NAFI. Qu'il sache que je lui en suis très vivement reconnaissante. Je remercie aussi mes frères Sideahmed et Mohamed, Je tiens à remercier à toute ma famille, ma belle famille et ma petite famille, qui m'ont tous soutenue et encouragée durant la réalisation de ce travail surtout Mima Djahida, Zouhra, Soumia et Asmae.*

*Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ  
السَّلَامُ عَلَیْكُمْ وَرَحْمَةُ اللّٰهِ وَبَرَكَاتُهُ





*Université Saad DAHLAB -Blida  
Faculté des Sciences de l'Ingénieur  
Département De chimie industrielle*

## **Génie chimique**

*Projet Fin d'Etude*

**ETUDE DE L'ADSORPTION COMPETITIVE EN BATCH ET  
EN DYNAMIQUE DE MICROPOLLUANTS  
ORGANIQUE SUR DES CAPSULES  
D'OXYHYDROXYDES FERRIQUES**

**Réalisé par :**

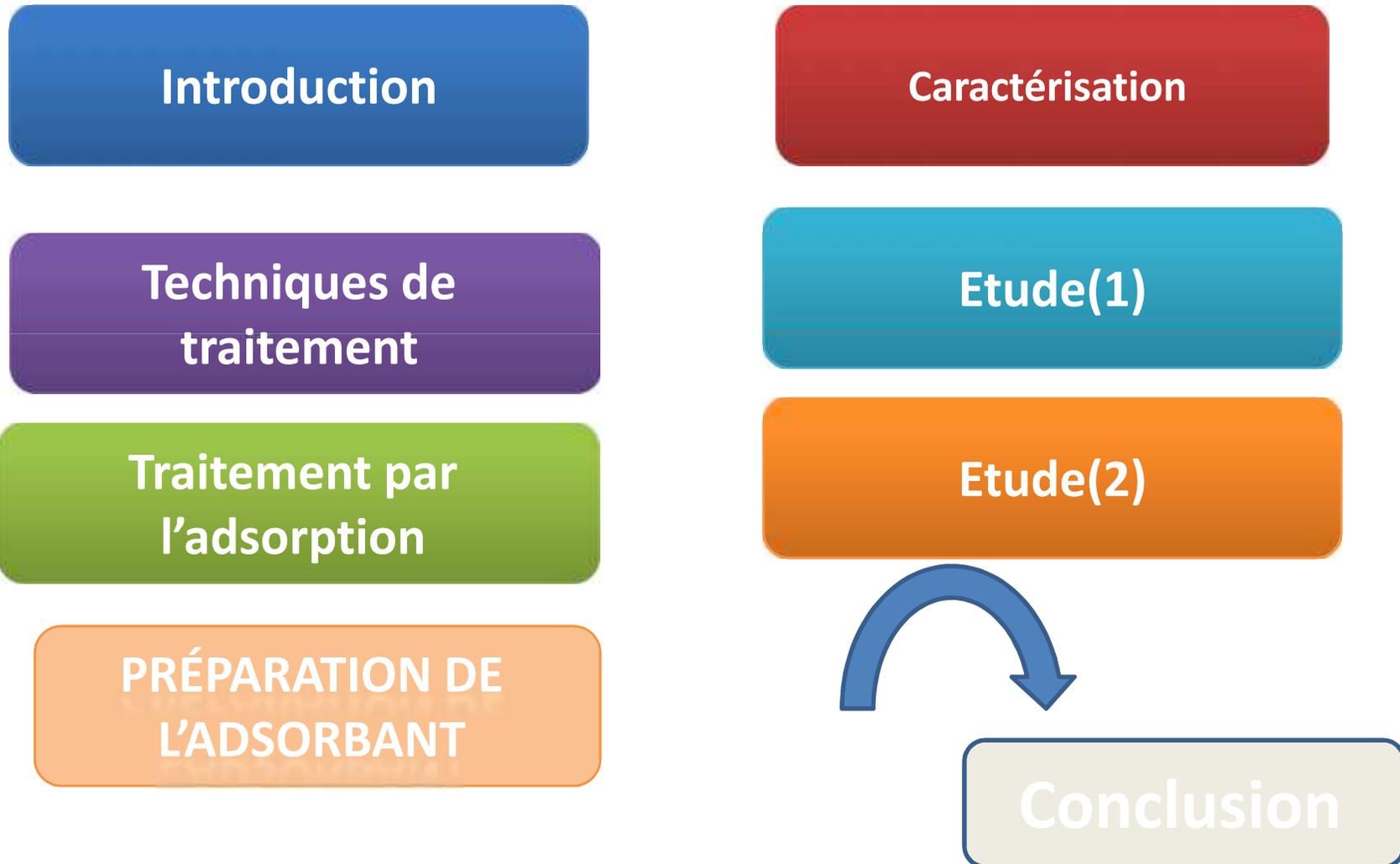
*Khaldi Réhab*

**Dirigé par :**

*Mr: O. BOURAS  
Mme F. ZERMAN*

Octobre 2012

# Plan de travail



Introduction	Techniques de traitement	Traitement par l'adsorption	PRÉPARATION DE L'ADSORBANT	Adsorption en système monocomposé simple	Etude (1)	Etude (2)
--------------	--------------------------	-----------------------------	----------------------------	--	-----------	-----------

# Introduction

eau



Micropolluants organiques

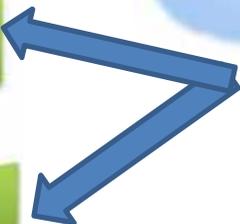
POLLUTION



PROBLÈME MAJEUR

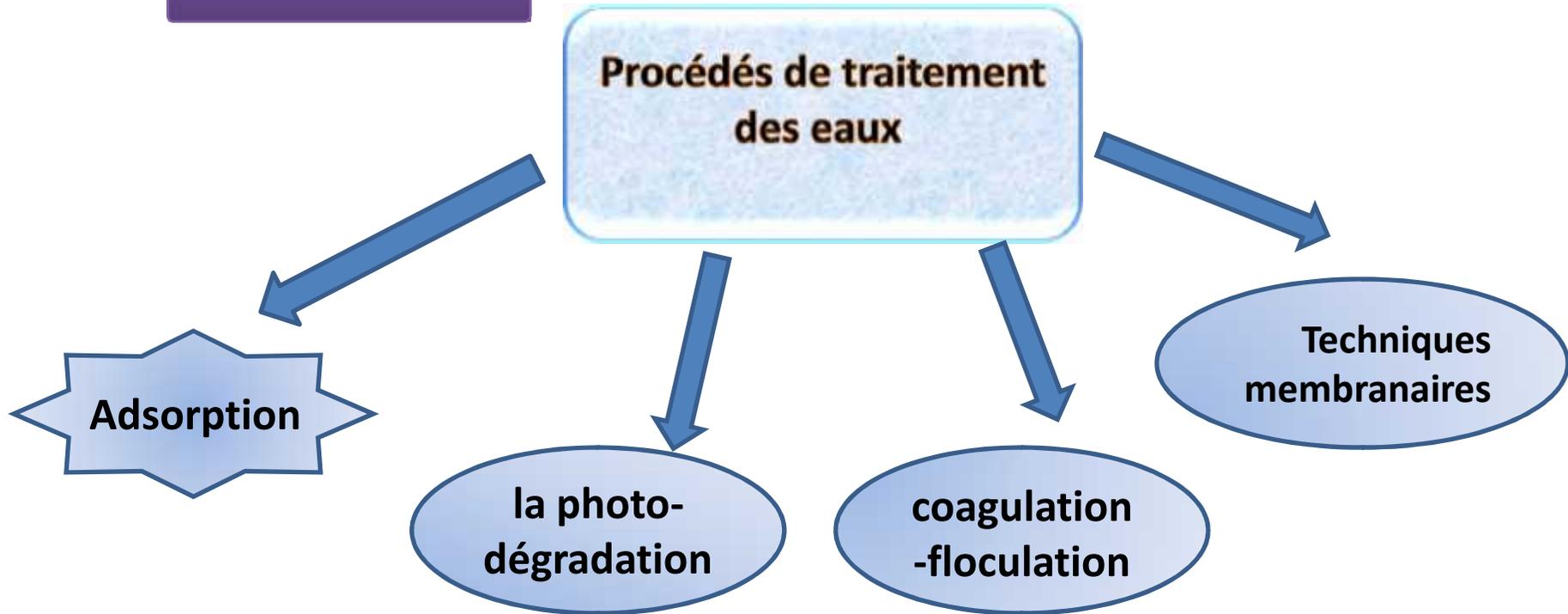
SANTÉ HUMAIN

ENVIRONNEMENT





techniques de traitement



Introduction

Techniques  
de  
traitement

Traitement  
par  
l'adsorption

PRÉPARATION  
DE  
L'ADSORBANT

Caractérisation

Etude (1)

Etude (2)

Traitement  
par  
l'adsorption

définition

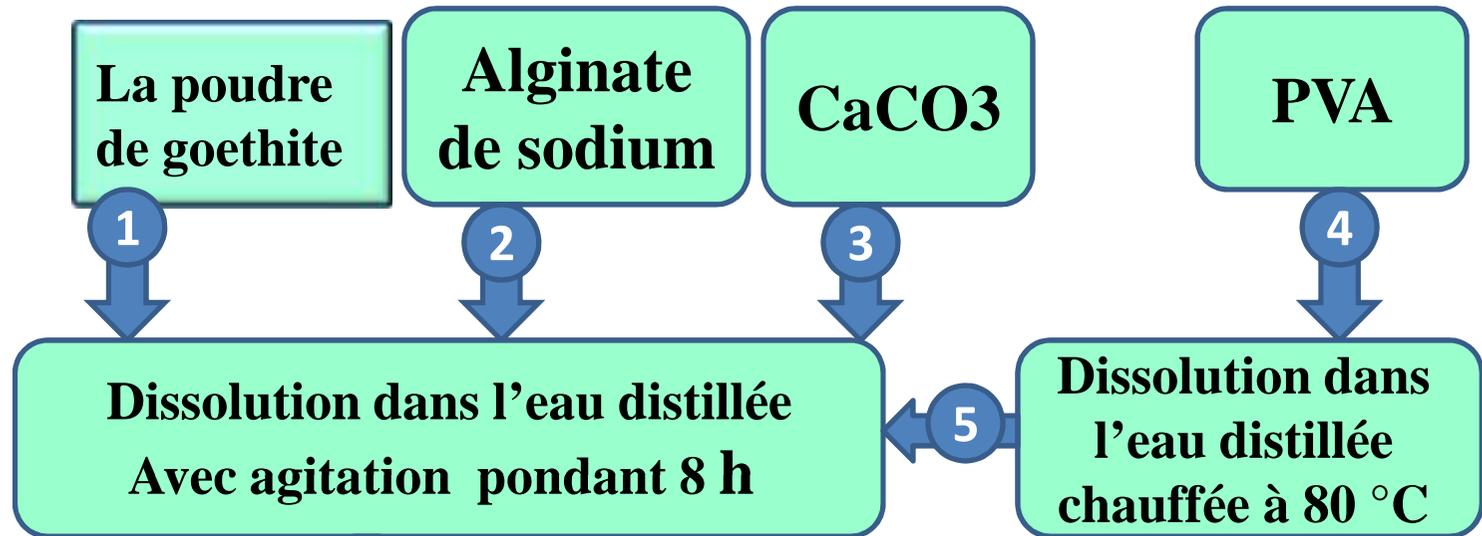
(Oxy)Hydroxyde de Fer  
(gothite)

capsulation

***Etude  
Expérimentale***



PRÉPARATION DE L'ADSORBANT



Pompe péristaltique

Solution acide borique et chlorure de calcium



Billes gélifiées

Introduction

Techniques  
de  
traitement

Traitement  
par  
l'adsorption

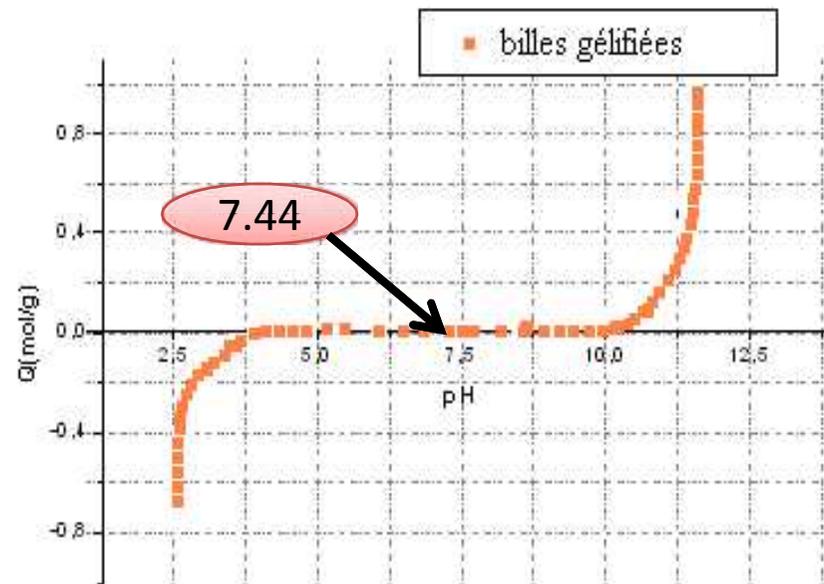
PRÉPARATION  
DE  
L'ADSORBANT

Caractérisation

Etude (1)

Etude (2)

Caractérisation



Propriétés acido-basiques de surface ( $pH_{pZC}$ ) des billes étudiées

Introduction

Techniques  
de  
traitement

Traitement  
par  
l'adsorption

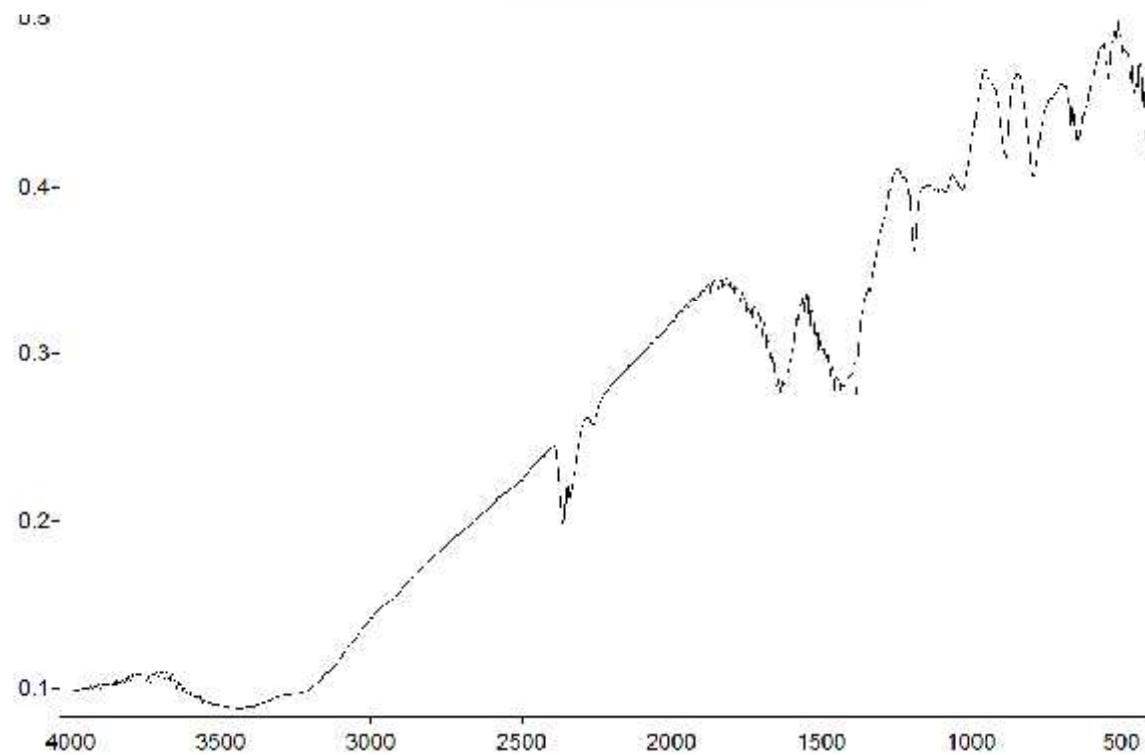
PRÉPARATION  
DE  
L'ADSORBANT

Caractérisation

Etude(1)

Etude (2)

Caractérisation



**Etude des billes gélifiées par Analyse infrarouge**

Introduction

Techniques  
de  
traitement

Traitement par  
l'adsorption

Caractérisation

Etude (1)

Etude (2)

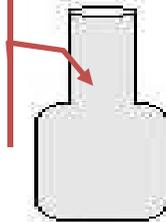
EN SYSTEM  
MONOCOMPOSÉ  
SIMPLE

CINÉTIQUE D'adsorption  
des trois micropolluants

Temps de contact  
(5 min à 24 h)

Etude (1)

$m = 50 \text{ mg}$   
 $V = 50 \text{ ml}$   
pH de milieu

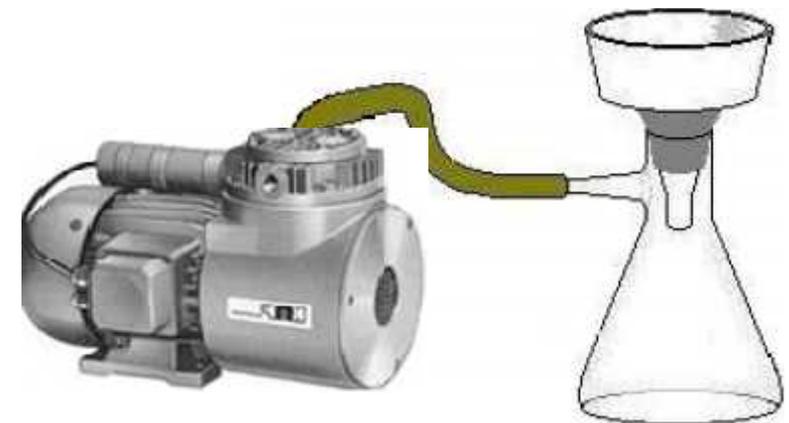


$\lambda_{\max}(\text{JB28}) = 459 \text{ nm}$

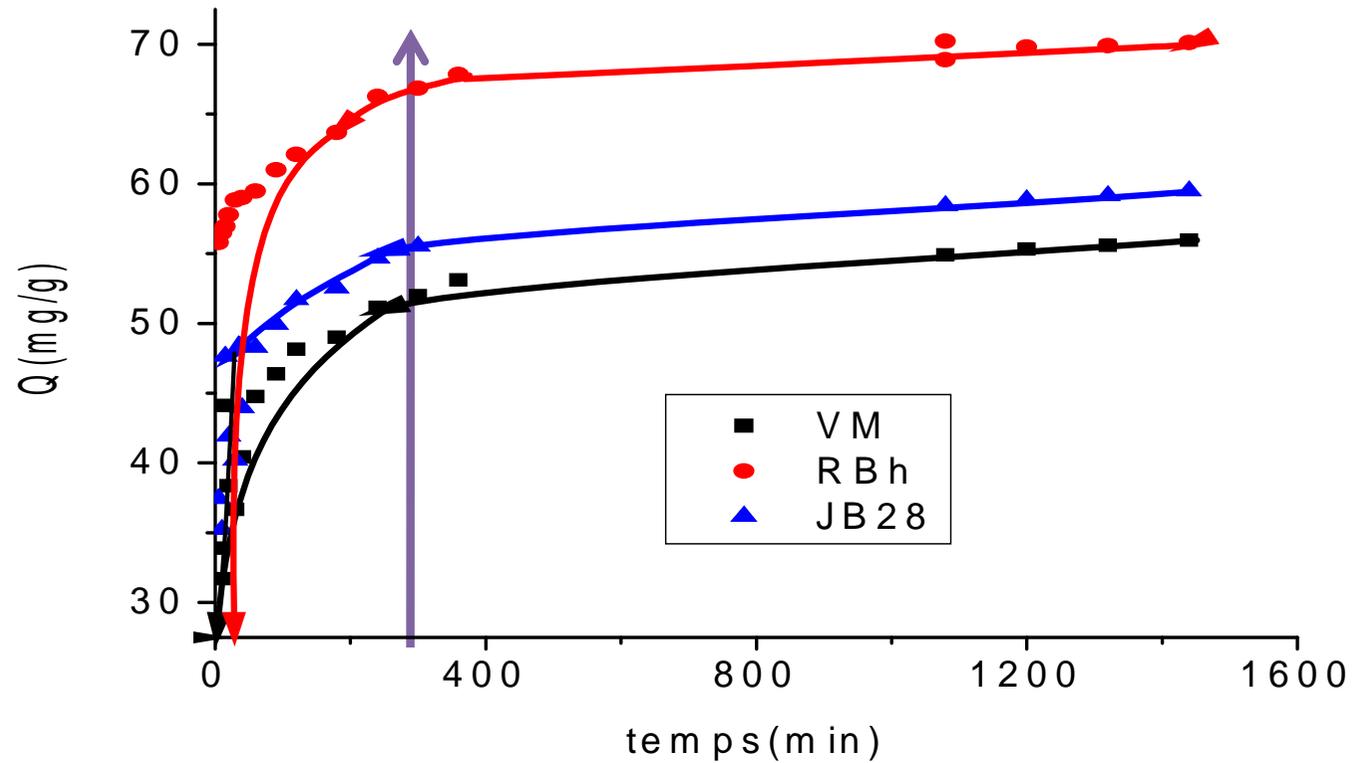
$\lambda_{\max}(\text{RS}) = 511,5 \text{ nm}$

$\lambda_{\max}(\text{BC}) = 630 \text{ nm}$

Mesure de  
l'absorbance UV



# Résultats



Cinétique d'adsorption des quatre micropolluants utilisés sur CIAG utilisés.

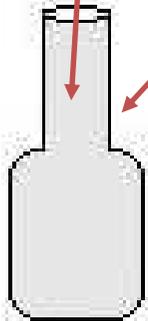
# ISOTHERMES D'ADSORPTION DES TROIS MICROPOLLUANTS

EN SYSTÈME  
MONOCOMPOSE  
SIMPLE

$10 < m < 100 \text{ mg}$   
 $v = 100 \text{ mL}$

$C_0: 100 \text{ mg/l}$

Temps de contact = temps  
de pseudo-équilibre

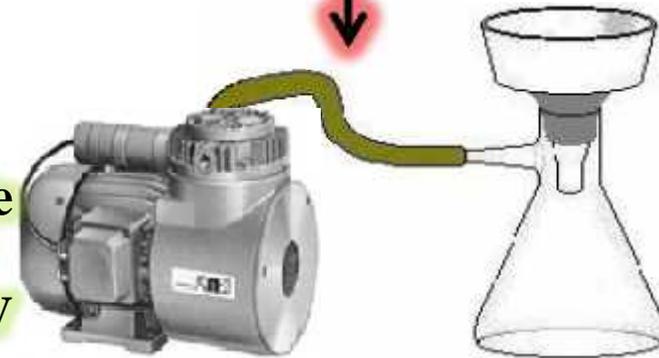


$\lambda_{\max}(\text{JB28}) = 459 \text{ nm}$

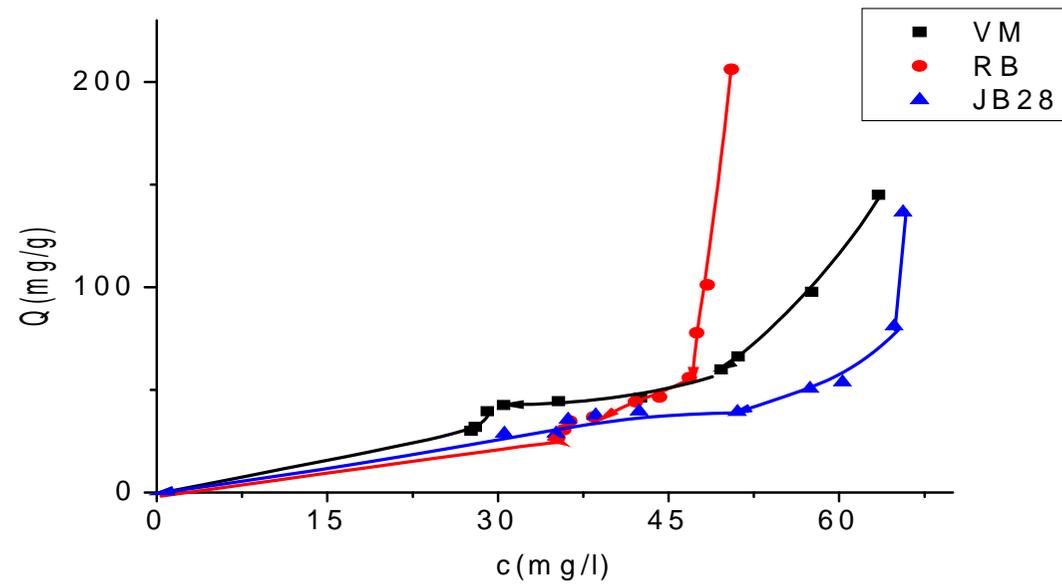
$\lambda_{\max}(\text{VM}) = 620 \text{ nm}$

$\lambda_{\max}(\text{Rhb}) = 553 \text{ nm}$

Mesure de  
l'absorbance UV



# Résultats



isotherme d'adsorption des tris micropolluants  
utilisés sur les billes .

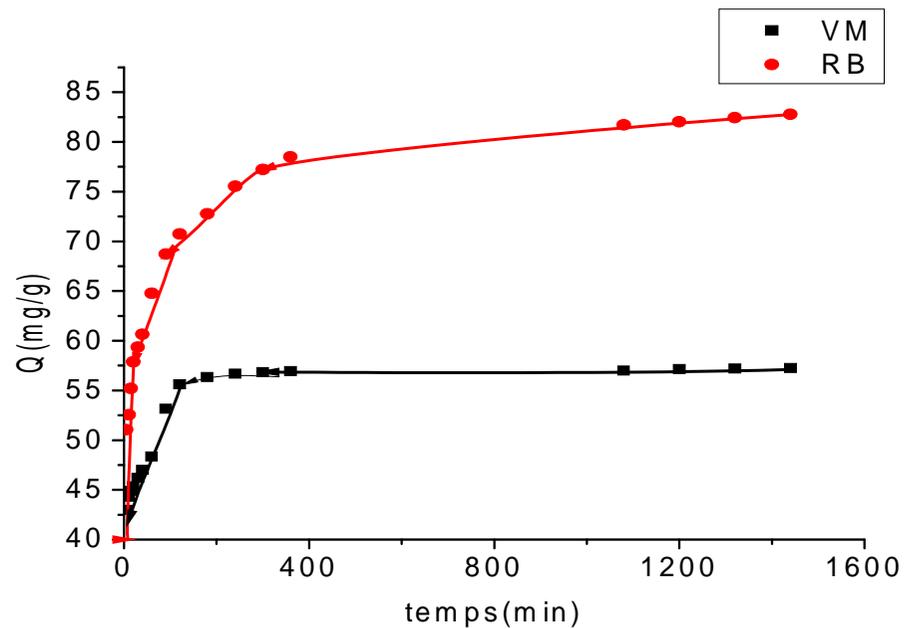
MODÉLISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DANS LE  
SYSTÈME MONOCOMPOSÉ SIMPLE

Micropolluants	Langmuir			Freundlich		
	Q max (mg/g)	$K_l$	$R^2$	$K_f$	1/n	$R^2$
VM	567877,104	$2,674 \cdot 10^{-6}$	0,667	0,04517	1,907	0.876
RB	567826,37	$2,895 \cdot 10^{-6}$	0,134	$1,183 \cdot 10^{-11}$	7,713	0.769
JB28	311364,919	$3,712 \cdot 10^{-6}$	0,432	0,01053	2,173	0.606

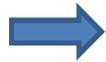
# Adsorption en mélange binaire



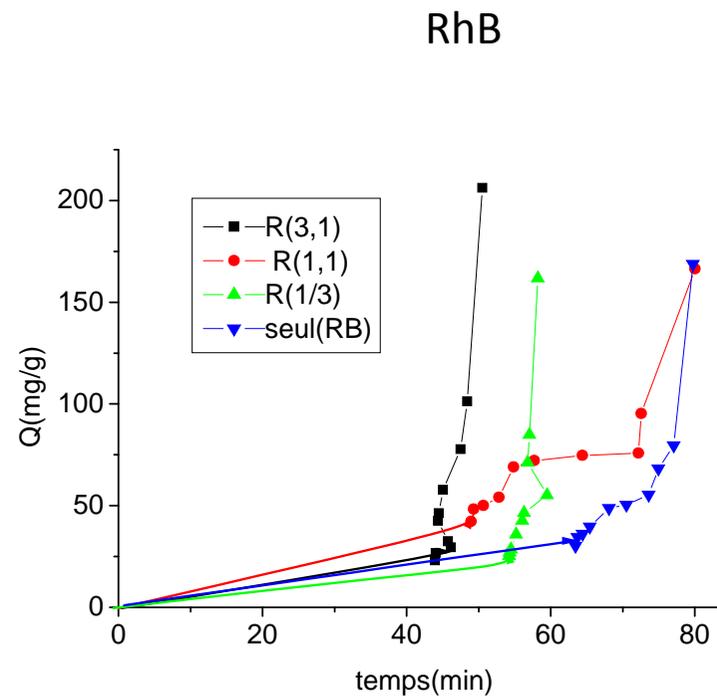
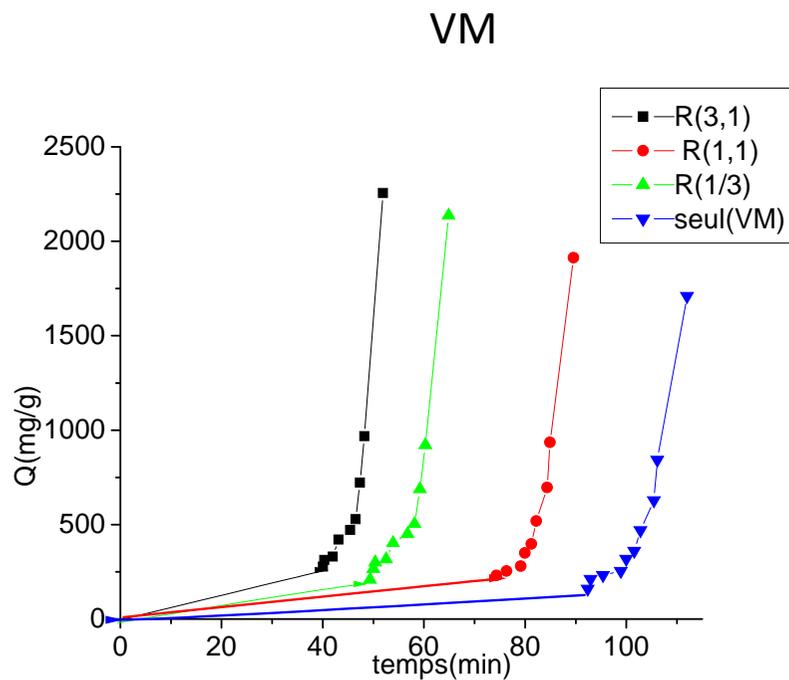
Cinétiques d'adsorption en mélange binaire du couple  
( $r = VM/RhB = 1$ ) sur les billes



# Adsorption en mélange binaire



Isothermes d'adsorption du VM sur les billes en présence du RhB à différents rapports massiques



Introduction

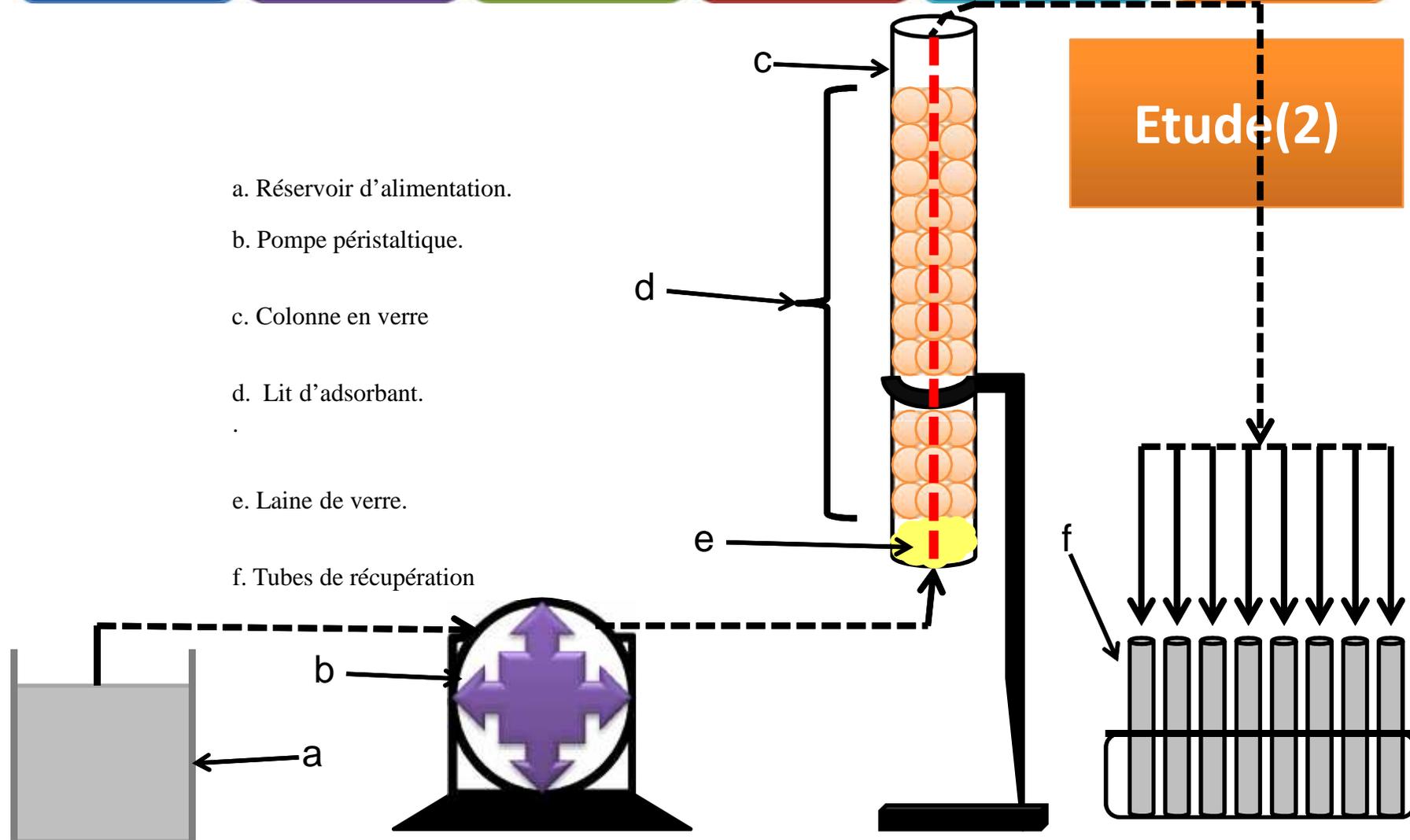
Techniques  
de  
traitement

Traitement par  
l'adsorption

Adsorption en  
système  
monocomposé  
simple

Adsorption  
compétitive en  
mélanges  
binaires

Etude(2)

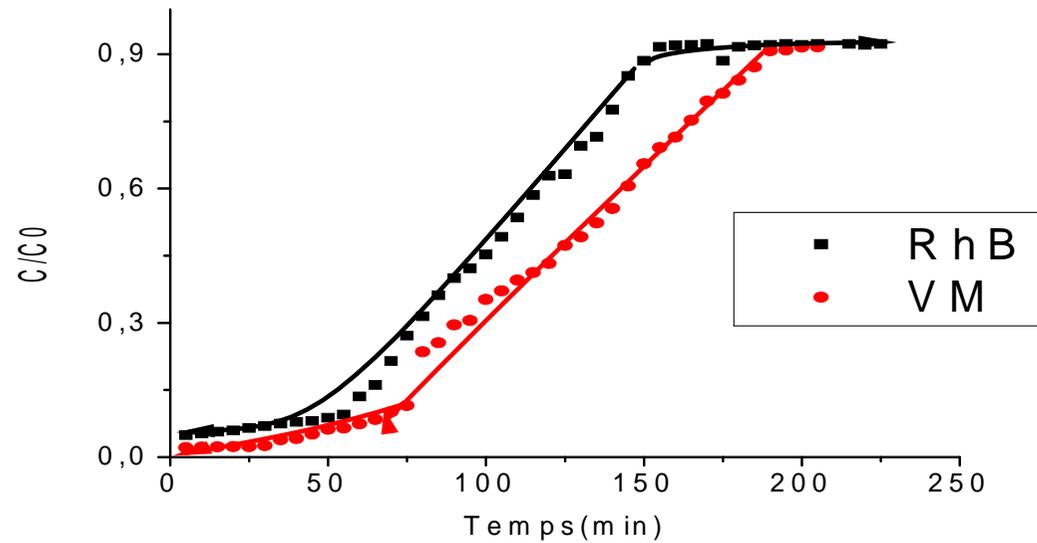


Adsorption dynamique

# Adsorption dynamique



systemes monocomposés simples

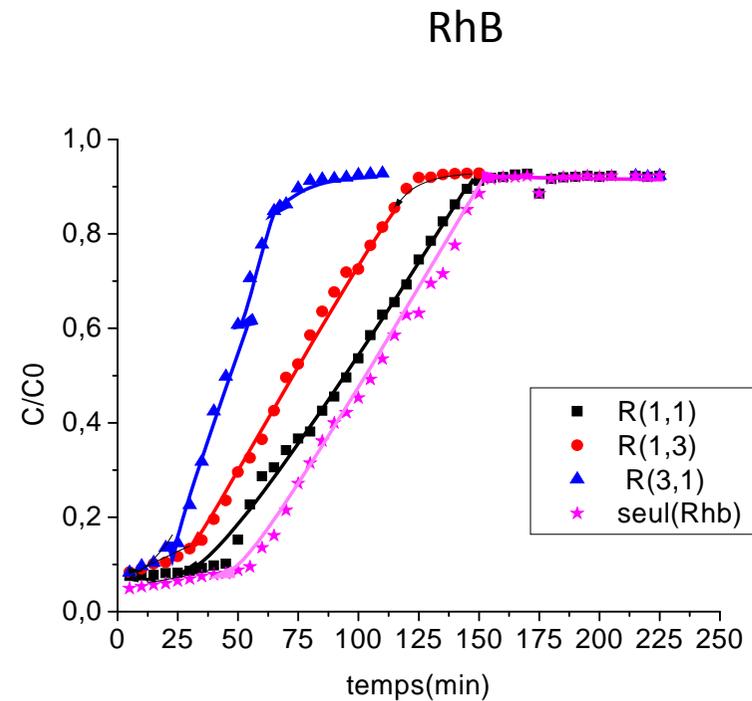
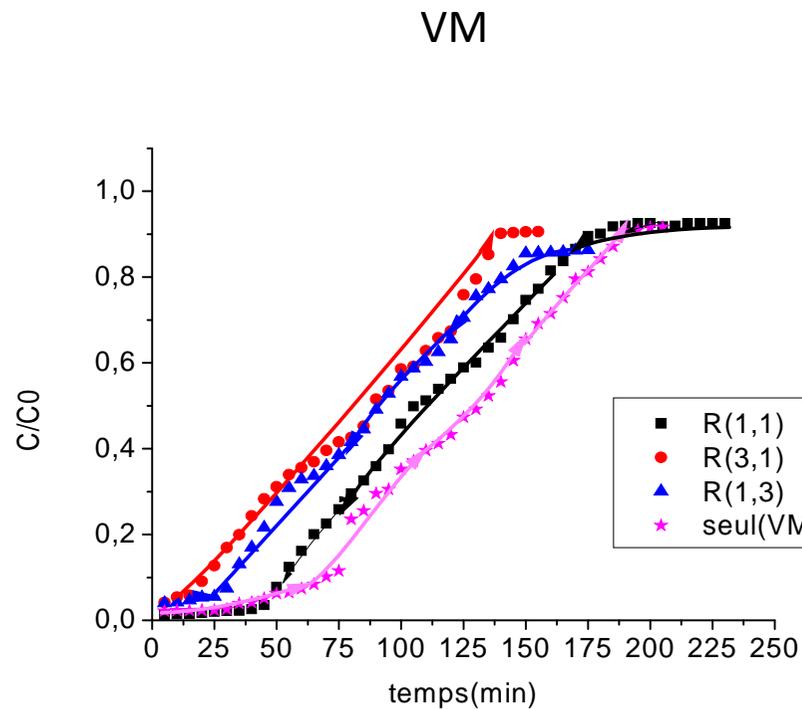


Courbes de percées de l'adsorption en réacteur continu du VM et RhB sur les billes

# Adsorption dynamique



mélange binaire



Courbes de percées de l'adsorption en réacteur continu du VM et RhB sur les billes

## *CONCLUSION*

- ✓ la cinétique d'adsorption de RhB sont plus rapides que VM .
- ✓ Les isothermes d'adsorption relatives à chaque micropolluant montrent clairement que le rhodamine reste le plus adsorbé, et cela par un effet synergétique. La modélisation des résultats de l'adsorption en systèmes monocomposés simples montre que la meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Freundlich.
- ✓ la concentration de Rhb augmente rapidement par rapport au VM et s'approche finalement de la concentration à l'entrée.

## *PERSPECTIVE*

En perspective, nous espérons à l'avenir que ces études pourront être poursuivies en étendant les investigations à d'autres polluants hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux. Ainsi donc, il est souhaitable d'effectuer les travaux suivants :

- Préparation des billes par d'autres types de liant et d'autres types de capsulassions.
- Régénération des billes après saturation.
- Etude de l'adsorption dynamique en systèmes multicomposés sur les billes gélifiées et les grains.



*Merci de votre attention*

La pollution de l'eau et de l'environnement, considérée aujourd'hui comme un problème planétaire, résulte essentiellement de l'augmentation des rejets industriels de natures diverses dans l'environnement. Parmi ces rejets, ceux issus des industries textiles et chargés en colorants sont très souvent toxiques et non biodégradables.

Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles : l'adsorption, l'oxydation et la filtration. Le choix de la technique utilisée dépendra de son coût, ainsi que de la pollution à traiter mais l'adsorption est une technique couramment employée. Il est devenu aussi indispensable d'avoir des adsorbants produits avec de faibles coûts et qui soient capables d'éliminer simultanément des polluants organiques et inorganiques [1].

Les oxyhydroxydes de Fe(III) ont fait également l'objet de nombreuses études et ont montré une efficacité importante dans la dépollution des eaux. Dans cette optique, nous avons préparé des oxyhydroxydes de fer (goethite) sous forme en capsules.

Afin d'examiner les performances de ce nouveau matériau, des essais d'adsorption en systèmes monocompés et binaires ont été menés en batch et en dynamique sur trois colorants souvent rencontrés dans l'industrie de textile en Algérie : le jaune basique 28 (JB28), le vert malachite (VM) et le Rhodamine B (RhB).

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- le premier chapitre présente une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur le sujet [l'alginate, les oxyhydroxydes ferriques (goethite, HFO), l'adsorption compétitive, l'adsorption dynamique].
- le second chapitre présentera une partie expérimentale qui s'articulera sur :
  - La préparation des adsorbants (goethite, HFO) sous forme des billes.
  - Caractérisation des capsules.
  - Etude de l'adsorption de solutés en système mono composé simple de JB28 et de VM et Rhb) (cinétiques, isothermes) en batch.
  - Etude de l'adsorption de solutés dans le mélange binaire (VM/Rb) (cinétique, isothermes) en batch.
  - Etude de l'adsorption de solutés en système mono composé simple de Rb et de VM) (cinétique, isothermes) en dynamique.

- Etude de l'adsorption de solutés dans le mélange binaire (VM/Rb) (cinétique, isothermes) en dynamique.
- Modélisation des résultats des isothermes d'adsorption.
- Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin, une conclusion apportera quelques perspectives pour la poursuite de l'étude.

Notre objectif dans cette présente étude était de pouvoir utiliser des billes préparés à base d'oxyhydroxydes de fer (goethite) dans l'élimination de trois colorants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux. L'étude des efficacités de ces billes dans l'adsorption du JB28, VM et RhB a été effectuée en employant une fraction des billes dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires (adsorption compétitive et adsorption dynamique) nous a permis de dégager aussi les renseignements suivants :

- les résultats des cinétiques d'adsorption en mélanges monocomposés simples montrent de façon générale, qu'un temps de 5 heures est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre alors qu'il est de l'ordre de une heure pour le système binaire. De façon globale, les vitesses d'adsorption des trois micropolluants évoluent selon la séquence suivante : VM > JB28 > RhB.
- Les isothermes d'adsorption relatives à chaque micropolluant montrent clairement que le rhodamine reste le plus adsorbé, La modélisation des résultats de l'adsorption en systèmes monocomposés simples montre que les valeurs de  $R^2$  du modèle de Freundlich sont plus au moins élevées mais pour avoir le modèle le plus représentatif d'autre modèles issus de la théorie sont nécessaire afin d'obtenir  $R^2$  (coefficient de corrélation) très proche de 1.

Les résultats issus de l'étude de l'adsorption dynamique de VM et RhB sur lit fixe, ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- la vitesse de diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des billes est fonction de la vitesse superficielle du flux entrant, de la concentration initiale en polluant et de la hauteur du lit.
- Pour les différentes conditions opératoires, les deux modèles de Thomas et de Yoon et Nelson, ont permis de prédire à la fois les courbes de percée et les durées de vie d lit de l'adsorbeur.

# Table des matières

INTRODUCTION.....	1
<b>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
I.1. Généralités sur les Alginates.....	3
I.1.1. introduction.....	3
I.1.2. Structure générale.....	3
I.1.3. Mécanisme de gélification.....	4
I.1.4. Techniques de gélification.....	6
I.1.4.1. Gélification externe ou par diffusion.....	6
I.1.4.2. Gélification interne .....	6
I.1.4.3. Gélification par refroidissement.....	7
I.1.5. Techniques de préparation de billes d'alginate .....	7
I.1.5.1. préparation par extrusion.....	7
I.1.5.2. préparation en microémulsion.....	7
I.1.5.3. la gélification d'un aérosol.....	8
I.1.6. Applications des alginates dans traitement des eaux.....	8
I.2. Description des (oxy)hydroxydes de fer(III).....	9
I.2.1. introduction .....	9
I.2.2. Définition .....	10
I.2.3. Origine .....	10
I.2.4. Classification des (oxy)hydroxydes de fer(III).....	10
I.2.4.1. Goethite ( $-FeOOH$ ).....	11
I.2.4.2. Structure .....	11
I.2.5. Quelques travaux qui montrent l'adsorption des (oxy) hydroxydes.....	12
I.3. Adsorption.....	13

# Table des matières

I.3.1. Généralités.....	13
I.3.2. Types d'adsorption .....	14
I.3.3.Facteurs influencent le phénomène d'adsorption.....	14
I.3.3.1.Nature de l'adsorbant .....	15
I.3.3.2.Influence de l'adsorbat .....	15
I.3.3.3. Influence de la température.....	15
I.3.3.4. Influence de PH .....	15
I.3.4. Cinétique et mécanisme mise en jeu .....	15
I.3.5. Isothermes d'adsorption .....	17
I.3.5.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	17
I.3.5.2. Modèles d'isothermes.....	19
I.4. Adsorption dynamique en système continu .....	20
I.5. Théorie de l'adsorption compétitive des mélange.....	22
<b>CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES</b>	
II.1. Préparation des adsorbants .....	25
II.1.1.Produits chimiques .....	25
II.1.2. Appareillage.....	25
II.1.3. Préparation des oxyhydroxydes de fer.....	25
II.1.4.Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées base de goethite ..	26
II.2. Méthodes et techniques de caractérisation.....	26
II.2.1. mesure de la densité .....	26
II.2.2. mesure du taux d'humidité .....	27
II.2.3. mesure du taux de gonflement .....	27

# Table des matières

II.2.4. Propriétés acido-basiques de surface ( $pH_{PZC}$ ) .....	28
II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier .....	29
II.3. Application à l'adsorption .....	29
II.3.1. Le choix des polluants organiques.....	29
II.3.2. Préparation des solutions polluantes .....	30
II.4. Adsorption en systèmes discontinus .....	30
II.4.1. Systèmes monocomposé simples .....	30
II.4.1.1. Cinétiques.....	30
II.4.1.2. Isothermes .....	31
II.4.2. Systèmes binaires .....	32
II.4.2.1. Cinétiques d'adsorption .....	33
II.4.2.2. Isothermes d'adsorption .....	33
II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	33
II.6. Adsorption en systèmes continus (dynamique) .....	33
<b>Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
III.1. Résultats de la caractérisation des billes.....	35
III.1.1. Les résultats de la densité, taux d'humidité et taux de gonflement....	35
III.1.2. Propriétés acido-basiques de surface ( $pH_{PZC}$ ) .....	36
III.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	36
III.2. Adsorption en systèmes monocomposés simples .....	37
III.2.1. Cinétiques d'adsorption .....	37
III.2.2. Isothermes d'adsorption .....	38
III.3. Adsorption en systèmes binaires.....	41

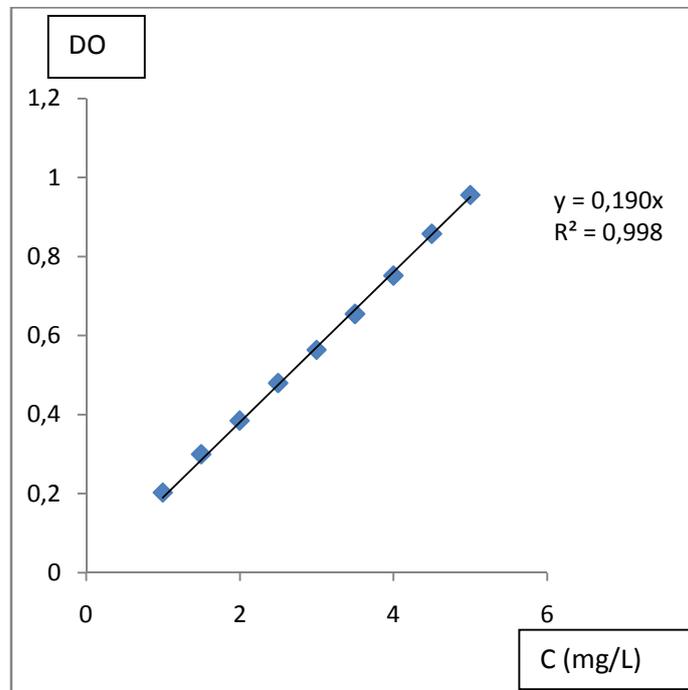
# Table des matières

III.3.1. Cinétiques d'adsorption.....	41
III.3.2. Isothermes d'adsorption .....	42
III.4 .Adsorption en systèmes continus (dynamique) .....	44
III.4.1 systèmes monocomposés simples.....	44
III.4.2 systèmes binaires.....	44
CONCLUSION .....	47
Annexe	
REFERENCES	

# ANNEXE

## Les courbes d'étalonnages des trois micropolluants

A) :



B) :

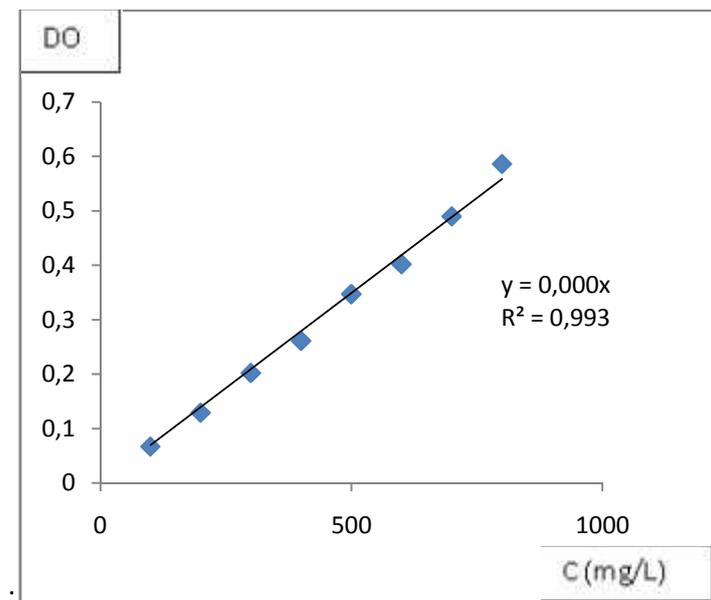
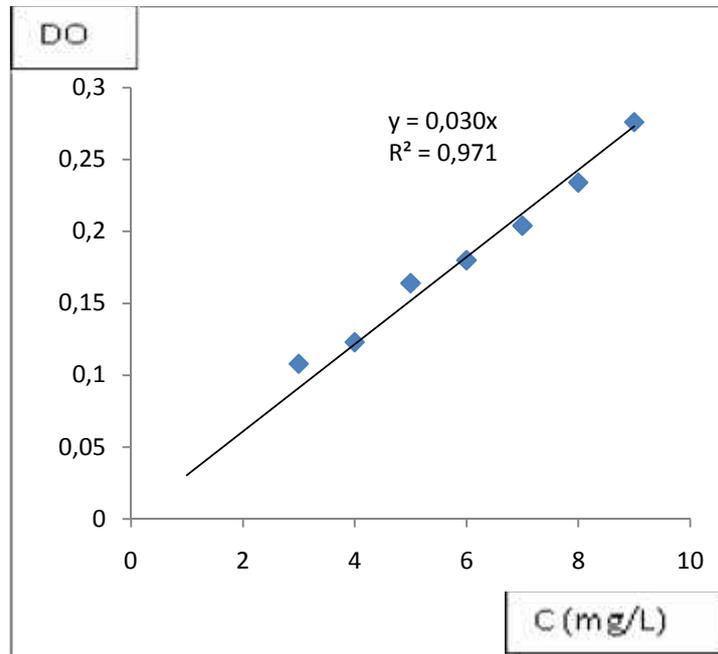


Figure 1)-les Courbes d'étalonnages du Rhb A) : dans  $\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$

et B) : dans  $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$ .

**A) :**



**B) :**

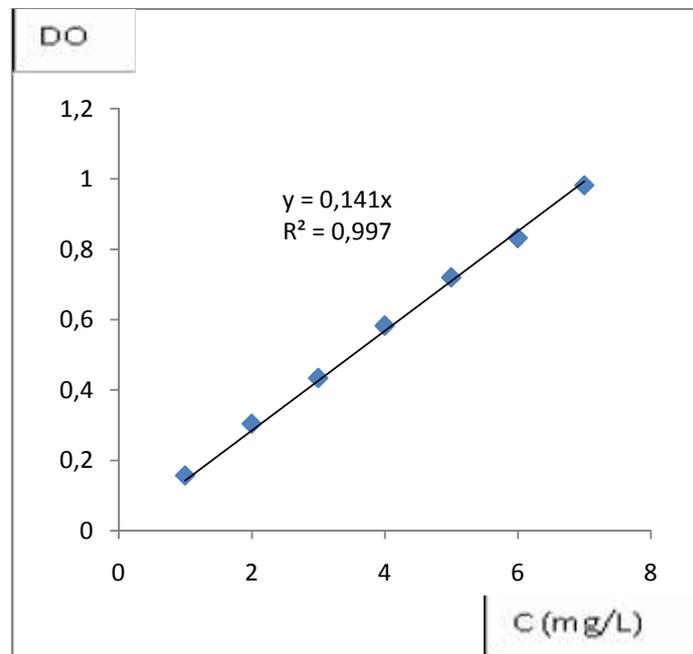


Figure 2 : les **Courbes d'étalonnages du** VM A) :dans  $\lambda_{max} = 553 \text{ nm}$

**et B) :** dans  $\lambda_{max} = 620 \text{ nm}$ .

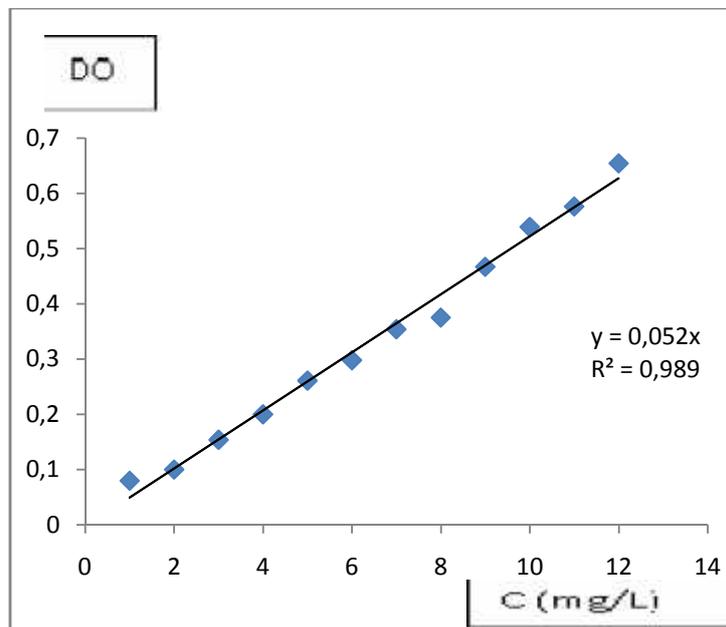


Figure 3 : la courbe d'étalonnage de JB28

## APPENDICE

### LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

Ce: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

KF : Coefficient de l'isotherme de Freundlich (M.M-1).(M.L-3)(-1/n)

KL : Coefficient de l'isotherme de Langmuir L3.M-1

m : Masse d'adsorbant M

V : Volume de la solution

m<sub>0</sub> : masse initiale des billes humides en g.

m<sub>f</sub> : masse finale des billes séchée en g.

m<sub>t</sub> : masse des billes chaque instant t.

C<sub>0</sub> : Concentration initiale (mg/L)

C<sub>r</sub> : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (L)

H : Hauteur du lit L

K<sub>th</sub> : Constante de Thomas

K<sub>YN</sub> : Constante de Yoon et Nelson

Q : Débit d'alimentation

### **Lettres grecques**

ζ : Potentiel zéta. L2.M.T-2.Q-1

μ : Facteur d'interaction de soluté i en compétition avec le soluté j. -

λ : Longueur d'onde. L-1

τ : Temps de passage de la phase liquide. T

### **Liste des abréviations**

JB28 : Jaune basique 28.

VM : Vert malachite.

RhB : Rhodamine.

PVA : poly vinyle alcool

## **I.1 Généralités sur les Alginates**

### **I.1.1 introduction**

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algues brunes ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford a la fin du XIX<sup>ième</sup> siècle.

L'alginate est un des biopolymères les plus polyvalents. Il est utilisé dans le secteur agro-alimentaire et l'industrie pharmaceutiques [2] car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant, gélifiant, formation de biofilms.

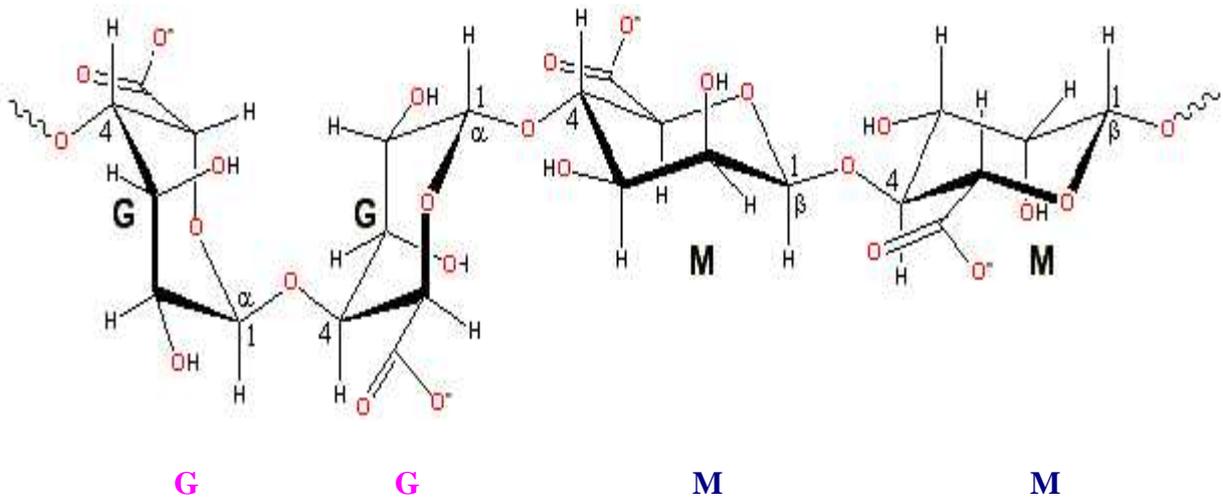
### **I.1.2 Structure générale**

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide  $\beta$ -D-mannuronique et l'acide -L-guluronique [3]. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre.

L'acide alginique comporte une fraction riche en ManA appelée bloc M, une fraction riche en GulA appelée G et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (Figure I.1).

L'alginate est présent dans la matrice de la paroi cellulaire [4]. Il est produit dans toutes les algues brunes [5] rencontrées principalement dans *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, ainsi que *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, et *Turbinaria*.

(a)



(b) **MMMM GMGGGMGM GGGGGGMMGMGMGM**

Figure I.1 : Caractéristiques structurales des alginate selon

(a)- chaîne de conformation

(b)- distribution des blocs

### I.1. 3 Mécanisme de gélification

Les propriétés de gélification des alginate sont basées sur leur affinité pour certains ions et leur capacité à se lier à ces ions de façon sélective et coopérative.

La gélification des alginate, induite par des ions divalents, résulte de la capacité de ces composés à former des liaisons ioniques accompagnées de changements conformationnels.

Lorsque des ions divalents tels que Ca<sup>2+</sup> sont introduits dans une solution d'alginate de sodium, un réseau expansé se forme. Cet agencement original est appelé structure en boîte à oeufs ou "egg-box" (Figure.I.2) dans laquelle les œufs représentent les ions.

Le mécanisme mis en jeu est le suivant: les ions divalents tels que le calcium établissent des ponts entre des fonctions carboxyliques portées par les chaînes voisines.

Pour des raisons de stéréochimie, ce mécanisme ne concerne que les blocs polyguluroniques. La conformation ruban plat de l'acide polymannuronique ne permet pas de complexer le calcium et les ions calcium se lient donc préférentiellement aux blocs G. Il a été démontré que ce phénomène est facilité si le bloc guluronate excède 20 résidus.

Pour ce qui est des blocs mannuronates, aucune coopérativité ou changement conformationnel n'ont été mis en évidence quelle que soit la longueur de la chaîne.

La rigidité des gels d'alginate est donc fonction du rapport de l'acide mannuronique à l'acide guluronique des produits commerciaux. De telles substitutions de  $\text{Na}^+$  par  $\text{Ca}^{2+}$  conduisent à des gels fragiles. Les caractéristiques physico-chimiques de ceux-ci dépendent alors du type d'alginate et du mode d'introduction des ions divalents. Outre le calcium, d'autres ions divalents peuvent être utilisés. L'affinité des alginate pour les métaux terrestres alcalins étant la suivante:  $\text{Mg} \ll \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ .

Ainsi, le baryum et le strontium remplissent mieux l'alvéole que le calcium.

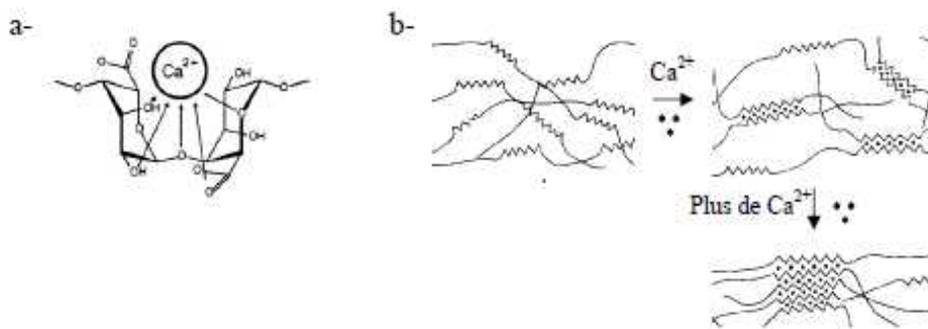


Figure I.2 : Représentation schématique de la formation d'egg-box.

a) site de liaison des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans les monomères guluroniques (G).

b) formation des « egg-boxes » au niveau des monomères guluroniques (G) en présence des ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

### **I.1.4. Techniques de gélification**

On distingue en fait trois techniques de gélification.

#### **I.1.4.1. Gélification externe ou par diffusion**

C'est la technique la plus simple. Elle est mise en œuvre à température ambiante. Le procédé consiste à verser goutte à goutte une solution d'alginate dans une solution contenant du calcium libre. La gélification de l'alginate est immédiate à la périphérie de la goutte. Des échanges peuvent ensuite se produire entre l'intérieur et l'extérieur de la gouttelette.

Lorsque l'alginate joue le rôle de matrice immobilisante, on aura recours à cette technique de gélification. Par conséquent, on utilise principalement cette méthode dans la fabrication de billes, films et fibres; ce principe est mis à profit pour réaliser des encapsulations d'enzymes ou bactéries [6].

L'inconvénient de cette méthode est la non uniformité du produit obtenu: la concentration en alginate décroît de la surface au centre du gel. Néanmoins, on peut contrôler l'homogénéité maximale qui sera obtenue en utilisant des alginates de haut poids moléculaire avec de fortes concentrations aussi bien en ions gélifiants que non-gélifiants; on peut également améliorer l'homogénéité en ajoutant du chlorure de sodium.

#### **I.1.4. 2. Gélification interne**

Dans cette technique, le calcium est présent dans la masse du produit et réagit avec l'alginate suivant une cinétique contrôlée. Elle a lieu, tout comme pour la méthode précédente, à température ambiante. Pour obtenir un gel d'alginate homogène, il convient de piéger le calcium du milieu. Une fois le calcium piégé, l'alginate peut se dissoudre. Ensuite, un sel de calcium à dissolution lente libère progressivement le calcium qui peut réagir avec l'alginate pour donner un gel. La source de calcium est principalement du sulfate deshydraté dans les systèmes à pH neutre et du phosphate dicalcique dans les systèmes à pH acide. Dans les systèmes acides, c'est le pH acide qui permet de solubiliser et d'ioniser le calcium [7].

La cinétique peut être contrôlée en jouant sur la taille des particules et l'abaissement du pH avec la glucono-o-lactone par exemple. Dans les systèmes neutres, un séquestrant du

calcium est utilisé pour réagir avec celui-ci avant l'alginate. La présence de séquestrant permet d'homogénéiser les solutions avant la gélification [8].

### **I.1.4. 3. Gélification par refroidissement**

Tous les constituants nécessaires à la gélification (alginate) source sont mélangés à chaud. L'organisation du gel se met en place au refroidissement. Le gel n'est pas thermoréversible mais il est moins sujet à la synérèse que les gels mis en oeuvre à froid [9].

### **I.1.5. Techniques de préparation de billes d'alginate :**

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature, les trois les plus couramment utilisées sont :

1. L'extrusion
2. L'émulsification
3. La gélification d'un aérosol

#### **I.1.5.1. préparation par extrusion**

C'est une méthode simple qui consiste à faire tomber goutte à goutte une solution de sel d'alginate dans un bain de coulage (généralement du chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ ) dans le quel s'opère la réticulation. Cette technique est souvent décrite comme la méthode la plus « douce » d'encapsulation . elle offre la possibilité de contrôler le diamètre des billes formées à la fois par le diamètre interne de l'aiguille d'extrusion et le débit de la pompe d'alimentation de circuit de production par simple extrusion , les billes formées sont sphériques et de diamètre homogène (1 à 3mm).

#### **I.1.5.2. préparation en microémulsion**

La dispersion par émulsification consiste à disperser une solution d'alginate de sodium dans une phase hydrophobe par agitation, généralement en présence de tensioactif, ce qui conduit à une émulsion d'eau dans l'huile. Les gouttes aqueuses dispersées contenant l'alginate de sodium sont ensuite gélifiées par l'ajout de chlorure de calcium et la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des

micelles. Cette technique permet d'obtenir des billes de diamètre plus petit que par extrusion (50 à 100  $\mu\text{m}$ ) et plus adaptée à la production industrielle à grande échelle.

### **I.1.5.3. la gélification d'un aérosol**

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille [10].

### **I.1.6. Applications des alginates dans traitement des eaux**

Des alginates ont été largement utilisés en médecine pour encapsuler des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou humaines). Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des alginates, pour une application dans le domaine de la dépollution des eaux.

C'est ainsi que, Aysun Ergene et al. [11] ont encapsulé deux biomasses (*Scenedesmus quadricauda*); l'une activée et l'autre inactive dans les alginates, qu'ils ont utilisé dans l'élimination de deux colorants (Brilliant Blue R (CI 61200, Reactive Blue 19, RBBR) en solution aqueuse. L'effet des paramètres (Le pH et la température) sur la capacité d'adsorption des colorants ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré qu'au conditions (pH = 2, T = 30 °C et une concentration de 150 mg/L), les capacités d'adsorption de la biomasse activée et inactive encapsulées sont respectivement de l'ordre de 46 et 48 mg/L alors que les données de cinétiques expérimentales suivent le modèle de deuxième ordre.

En 2008, Charlene Choro [12] ont étudié la dégradation du 2-Aminobenzothiazole par la biomasse (*Rhodococcus rhodochrous*) encapsulée par l'alginate et par la biomasse en poudre. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du colorant sur les billes de composition (8%) est beaucoup plus importante par la biomasse encapsulée en comparaison avec la biomasse en poudre.

Pour leur part, Gurusamy Annadurai et al. [13] ont effectué des tests d'adsorption du colorant (Rhodamine GG) sur un adsorbant à base de charbon actif encapsulé dans l'alginate. Plusieurs paramètres (notamment la concentration du colorant, le pH et la température) ont été examinés afin d'évaluer l'efficacité de ces sphères gélifiées qui se sont avérées efficaces.

Dans un autre travail, Y. Jodra et F. Mijaangos [14] se sont intéressés à la préparation d'un adsorbant à base de charbon actif et d'alginate de sodium, qu'ils ont utilisé dans l'adsorption du phénol. Par la suite, ils ont conclu que la cinétique d'adsorption du phénol sur le gel mixte est contrôlée par la diffusion du phénol dans la sphère gélifiée. Dans ce cas, le processus peut être décrit par le coefficient de diffusion effectif de phénol dans la phase gel.

Vincent Rocher et al. [15] ont préparé des billes d'alginate encapsulant des nanoparticules magnétiques et du charbon actif qu'ils ont utilisé dans l'adsorption de deux colorants (bleu de méthylène et méthyle orange). Différentes formulations ont été testées en modifiant les quantités de matériaux précurseurs ainsi que le mode de réticulation de l'alginate. Les résultats ont montré que les billes préparées se sont avérées efficaces pour l'adsorption de colorants notamment le bleu méthylène.

En 2010, Lezehari et al. [10] ont préparé des billes d'alginate à base d'argile pontée à l'aluminium qu'ils ont utilisé dans l'adsorption d'un colorant (safranine). Les effets des paramètres pH, rapport massique (argile pontée/alginate) et concentration initiale sur la capacité d'adsorption des colorants ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré qu'aux conditions (pH = 6,7 ; rapport massique de 1,71 et concentration initiale de 100 mg/L), la capacité d'adsorption des billes préparées est de l'ordre de 260 mg/g.

## **I.2. (Oxy)hydroxydes de fer(III)**

### **I.2.1. Introduction**

Le fer en phase solide se trouve majoritairement dans la nature sous forme de Fe(III). Il est essentiellement lié à l'oxygène pour former des hydroxydes ou des oxydes de fer amorphes qui jouent un rôle important dans le cycle naturel du fer. Les oxydes de fer sont présents dans tous les domaines de l'environnement quotidien et scientifique par leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques. Leur usage dans les peintures, le traitement des fumées ou l'agriculture. Ils sont essentiels à notre vie par leurs propriétés catalytiques omniprésentes dans le milieu industriel.

### **I.2.2. Définition**

De manière générale, un oxyde est un composé chimique composé d'oxygène avec un autre élément chimique moins électronégatif. Selon le composé associé à l'oxygène et son degré d'oxydation, l'oxyde est moléculaire (eau, dioxyde de carbone) ou cristallin avec une structure qui va d'une forte ionicité ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ) à des solides semi-conducteurs ( $\text{FeO}$ ).

### **I.2.3. Origine**

Les oxydes, hydroxydes ou oxo-hydroxydes de fer naturel résultent essentiellement de l'altération des roches renfermant des minéraux ferromagnésiens. Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières [16,17]. Les formes ioniques, solubles ou complexées sont minoritaires, sauf dans les sols très acides ou mal aérés (sols podzoliques). Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'oxydes insolubles. Au niveau des sols, ils peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu ou la présence de microorganismes. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces [16].

### **I.2. 4. Classification des (oxy)hydroxydes de fer(III)**

Constitués d'atomes de fer, d'oxygène et/ou de groupements hydroxyle OH, ils se différencient par leur composition, la valence des ions fer et par leur structure cristallographique. A ce jour, on connaît 13 sortes d'oxyhydroxydes de fer depuis des composés bien cristallisés jusqu'à des composés amorphes. Parmi ces oxydes, on peut donc citer :  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hématite),  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Maghémite),  $-\text{FeOOH}$  (Goethite),  $\text{FeOOH}$  (Alsaganétie),  $-\text{FeOOH}$  (Lépidocrocite). Les 2 formes cristallines principales:

La Goethite ( $-\text{FeOOH}$ ) a déjà une très longue histoire d'application depuis qu'elle a été utilisée comme un pigment d'ocre jaune-sombre dans les peintures il y a plus de 30000 ans. La Goethite rencontrée dans presque tous les sols elle est marron-jaune et l'hématite rouge, qui colorent les sols des régions tropicales ou subtropicales, sont les phases les plus stables thermodynamiquement.

**I.2.4.1. Goethite (  $\alpha$ -FeOOH)**

La Goethite a une littérature particulièrement riche pour ses applications comme un adsorbant modèle dans la science du sol et dans la science de l'environnement et la technologie. La précipitation de solutions de sels ferriques aboutit généralement à la formation d'un oxy-hydroxyde de formule  $\alpha$ -FeO(OH) appelé Goethite. La Goethite peut se former directement à partir de solutions de fer trivalent ou à partir de la white rust (WR),  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , par oxydation du fer divalent.

Elle peut être obtenue à température ambiante, dans des conditions particulières de formation : oxydation rapide du fer divalent au sein d'un précurseur appelé green rust (GR), qui contient également du fer trivalent et des ions chlorure [18].

La Goethite a une dureté de 5,5 et une densité de 4,3. Elle cristallise dans le système orthorhombique en fines aiguilles et en agrégats de stalactites. Elle contient en général plus de 63% de fer. On trouve souvent jusqu'à 5% de manganèse dans ce minéral. La Goethite prend naissance dans les endroits où des formations ferrugineuses sont exposées aux intempéries.

Elle se forme aussi par précipitation et se dépose au fond des tourbières et des sources ; on la connaît sous le nom de minerai de fer des tourbières.

La Goethite résulte d'une cristallisation progressive, au fur et à mesure que la matière organique se biodégrade. L'acidité du milieu et les températures modérées sont des facteurs favorables à sa formation.

**I.2.4.2. Structure**

Il est connu que la goethite est l'hydroxyde de fer le plus abondant des oxyhydroxydes de fer et le plus stable également. Sa structure a été étudiée en 1968 par A. Szytula [19].

C'est un oxyde de fer hydraté de formule  $\alpha$ -FeOOH. L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent 3 ions  $\text{O}^{2-}$  et 3 ions  $\text{OH}^-$  appelés ligands. La Goethite cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$  ( $n^\circ$  62). Les paramètres de la maille ont pour valeurs :

$$a = 9,95 \text{ \AA}, b = 3,01 \text{ \AA}, c = 4,62 \text{ \AA}.$$

La structure tridimensionnelle est construite à partir d'octaèdres  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$  formant des tunnels qui s'étendent suivant la direction  $[010]$  et où sont placés les atomes d'hydrogène (Figure I.3).

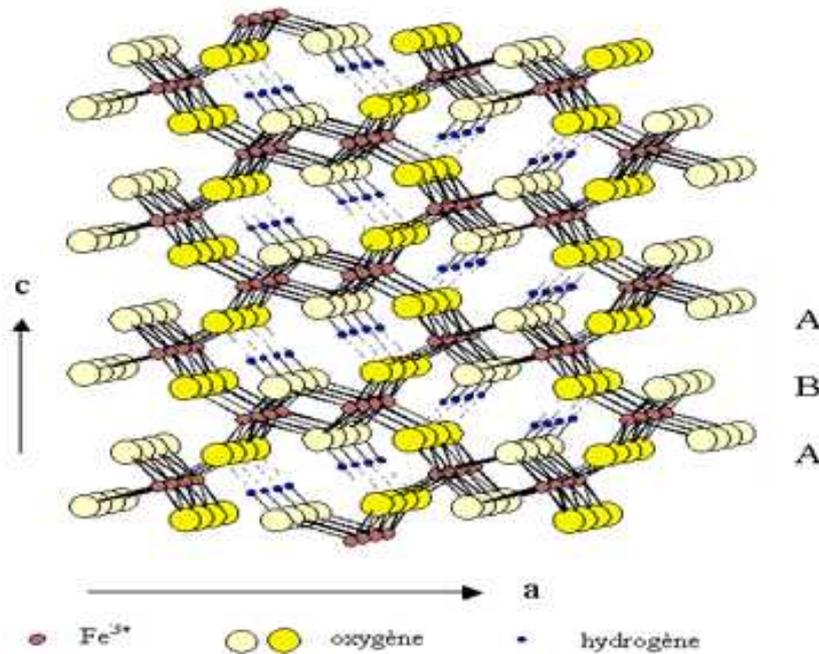


Figure I.3 : Structure de la Goéthite  $-\text{FeO}(\text{OH})$ [23]

### I.2.5. Quelques travaux qui montrent l'adsorption des (oxy) hydroxydes

Il existe plusieurs travaux qui montrent l'importance des (oxy)hydroxydes de fer dans l'élimination par adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques présents dans les écosystèmes.

Certaines études [16,20] ont montré que les (oxy)hydroxydes de fer (probablement les ferrihydrites  $\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) présents dans les couches internes du sol pourraient adsorber en quantités considérables les éléments Sr, Cs, Pb et U avec des coefficients de distribution compris entre  $10^3$  et  $10^4,7$ .

Dans une autre étude, Phillips et al. [21] en (2000) ont pu identifier la goéthite, l'akaganéite et la sidérite dans la composition d'une barrière de fer installée en vue d'éliminer l'uranium de certaines eaux de surface.

En s'intéressant à purifier des eaux usées, Dayton selon Cornell [22] a utilisé la magnétite  $Fe_3O_4$  chargée positivement, à pH acide, pour attirer les composés organiques chargés négativement. Après saturation, les magnétites ont été récupérées par des aimants après entrainement de la matière organique.

Dans le même contexte et en utilisant le même oxyhydroxyde cristallin (goethite), Jorgen Jonson et ses coéquipiers [23] en (2006) ont effectué une étude sur l'adsorption compétitive du couple d'adsorbats (cuivre, matière organique dissoute). A travers les résultats obtenus, ils ont constaté que la présence de la matière organique dans le système binaire entrainerait une augmentation de l'adsorption du cuivre.

C'est ainsi que, Meçabih et al. [24], en 2006, ont modifié une bentonite homoinique de Maghnia en intercalant plusieurs types de cations hydrox métalliques  $Fe(III)$ ,  $Al(III)$  et  $Cu(II)$ . Les produits obtenus ont été appliqués dans l'adsorption des composés organiques présents dans les eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbès.

Dans une autre étude relative à l'adsorption compétitive des AH et phosphate sur une goethite, Antelo et al. [25] en (2007) ont montré clairement que l'adsorption des AH dépend, à la fois, du pH et de la force ionique de la solution. Dans cette étude, il a été constaté que la présence du phosphate en tant que co-adsorbat diminuerait de 20 à 30 % l'adsorption des AH sur la goethite alors que la présence des AH défavoriserait la rétention du phosphate avec une diminution de 45%.

Pour leur part, Zermane en (2011) ont d'abordé une étude sur l'adsorption compétitive en mélanges binaires de plusieurs couples d'adsorbats organo-organiques et /ou organo-inorganiques en utilisant les trois complexes organo-inorgano-montmorillonites sous forme de poudre (COIMP ainsi que des (oxy)hydroxydes ferriques) de type goethite et hydroxyde de fer amorphe HFO [26].

### **I.3. Adsorption**

#### **I.3.1. Généralités**

L'adsorption peut être définie comme étant une opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leurs

surface les constituants d'une solution permettant ainsi leurs séparations. Le solide est appelé adsorbant et les substances adsorbées sont nommées adsorbats.

### **I.3.2. Types d'adsorption**

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant

#### **➤ Adsorption chimique (ou chimisorption)**

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption active est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol<sup>-1</sup> : la désorption est difficile.

#### **➤ Adsorption physique (ou physisorption)**

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup> et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale

L'adsorption physique peut se faire en monocouches ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide[27]

### **I.3.3. Facteurs influencent le phénomène d'adsorption**

L'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui expriment la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes :

### **I.3.3.1. Nature de l'adsorbant**

On peut classer les adsorbants en :

Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.). Adsorbants polaires, qui adsorbent les électrolytes. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. Les dimensions des pores jouent un rôle important dans l'efficacité de l'adsorbant, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz, adsorbé plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins.

### **I.3.3.2. Influence de l'adsorbat**

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

### **I.3.3.3. Influence de la température**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [28].

### **I.3.3.4. Influence de PH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [27].

## **I.3.4. Cinétique et mécanisme mise en jeu**

L'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se déroule essentiellement en trois étapes comme le montre la Figure I.4, ci-après:

a) **Diffusion externe du soluté** : Elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

b) **Diffusion interne dans la structure poreuse du solide** : Elle a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules diffusent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion qui regroupent plusieurs phénomènes de migration.

c) **Diffusion moléculaire** : Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux.

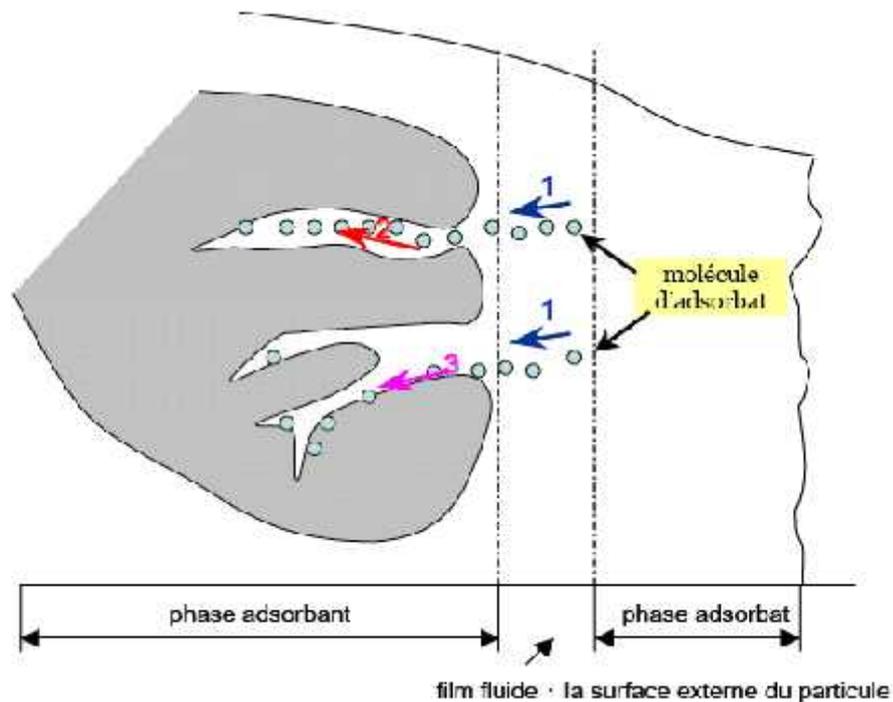


Figure I.4: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [29]

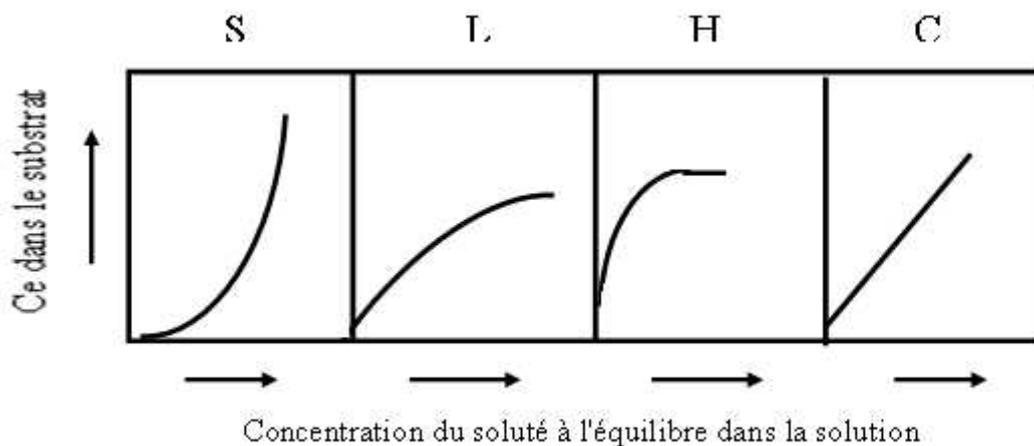
1 – Diffusion externe ; 2 – Diffusion interne (dans les pores) ; 3 -Diffusion de surface

### I.3.5-Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

#### I.3.5.1- Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.5 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure I.5: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [30].**

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [30]:

- ❖ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- ❖ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ❖ L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ❖ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

➤ **Classe L :**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

➤ **Classe S :**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [31].

➤ **Classe H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

**Classe C :**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de

l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [32].

### **I.3.5.2- Modèles d'isothermes :**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

➤ **Modèle de Langmuir (1915) :**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. A une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \dots\dots\dots \text{eq I.1}$$

➤ **Modèle de Freundlich(1926) :**

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \dots\dots\dots \text{eq I.2}$$

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

Ce: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/n_f$ : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant

donné vis-à-vis d'un soluté donné.

**I.4. Adsorption dynamique en système continu :**

Dans le cas de l'adsorbant en lit fixe, l'adsorbant est un garnissage granulaire au travers duquel passe l'eau à traiter. L'écoulement peut être ascendant via une pompe ou descendant par gravitation. Le suivi de la concentration en sortie du lit fixe permet de tracer la courbe de fuite appelée aussi courbe de percée (Figure I.5).

L'examen d'une courbe de percage met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes :

- Le temps d'une courbe de percage en  $t_p$ , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé. Dans ce cas, la concentration de sortie atteint la limite fixée ;
- La pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

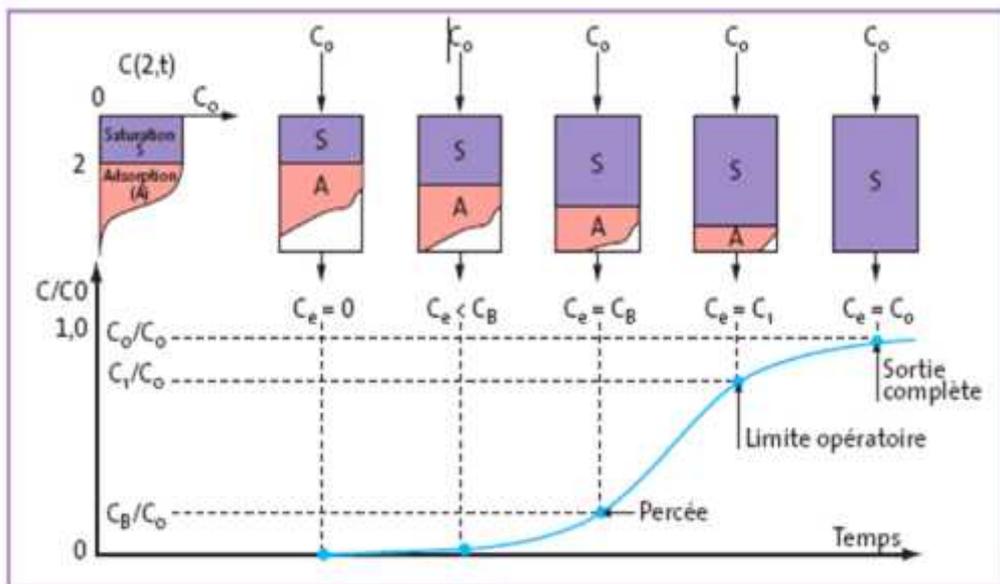


Figure I.5 : Suivi de l'adsorption en lit fixe [33]

➤ **Modèles d'adsorption dynamique en lit fixe**

La prédiction de la courbe de percée (profil de la concentration en fonction du temps) pour un effluent présente une étape très importante pour une conception réussie d'un processus d'adsorption dynamique en lit fixe. Parmi les différents modèles de prédiction de courbe de percée, nous pouvons citer les deux modèles suivants :

- **Modèle de Yoon et Nelson**

Yoon et Nelson ont établi en 1984 un modèle théorique afin de prévoir les courbes de percée lors de l'adsorption dynamique en phase gazeuse. Ce modèle repose sur l'hypothèse suivante : la probabilité d'adsorption des molécules d'adsorbat sera affectée avec l'encombrement de l'adsorbant. Dans le cas de l'adsorption dans un système monocomposé simple, l'équation du

modèle de Yoon et Nelson s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{C}{C_0 - C} = e^{(K - \tau K)} \dots\dots\dots \text{eq I.3}$$

où

KYN : représente la constante de réaction et  $\tau$  : le temps auquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de colonne (h). Le calcul des courbes de percées théoriques nécessite la détermination de KYN et  $\tau$  pour le soluté à adsorber. Ces valeurs peuvent être déterminées expérimentalement.

- **Modèle de Thomas**

Le second modèle, le plus communément utilisé pour décrire le comportement du processus de l'adsorption dynamique en lit fixe, est celui de Thomas (1944). Les interactions adsorbat-adsorbant dans cette approche sont modélisées par l'équation de Langmuir. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est limitée par la surface du matériau, c'est à- dire le transfert de masse externe. Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K}{Q} q_0 m - K \tau\right)}} \dots\dots\dots \text{eq I.4}$$

Où Kth : représente la constante de Thomas (en mL/min.mg) ; q0 : la concentration maximale en soluté à la surface du matériau adsorbant (mg/g) et Q : le débit volumique d'alimentation de l'effluent (mL/min) [34] .

**I.5-Théorie de l'adsorption compétitive des mélanges:**

De façon très générale, les différents travaux relatifs à l'adsorption en systèmes Binaires :

Les recherches de Fabre (1990) [35] relatives à l'adsorption, en mélanges binaires de certains pesticides comme l'atrazine en présence de substances humiques comme co-adsorbats, sur un charbon actif en poudre indiquent clairement que ces SH gênent considérablement les rétentions de ces molécules organiques principales.

Yaacoubi et al, en 1991 ont étudié l'influence de composés organiques tels les alcools aliphatiques linéaires, sur l'adsorption d'un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (DSS) sur charbon actif. Il a été montré que la présence d'alcools aliphatiques linéaires pourrait induire une inhibition de l'adsorption de ce tensioactif. Cette inhibition est d' autant plus accentuée que la longueur de la chaîne carbonée des alcools est importante. En effet la solubilité de l'adsorbat joue un rôle prépondérant lors de l'adsorption sur charbon actif.

Plus la solubilité est grande (adsorbat hydrophile), plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et donc plus l'adsorption est faible( Weber, 1972) [36].Ainsi la longueur de la chaîne carbonée hydrophobe des alcools intervient sur leur solubilité et donc sur l'adsorption de ce soluté.

La présence de composé aromatiques comme le phénol, n'entraînent aucune gêne dans l'adsorption du tensioactif. Par contre l'ajout du 2-naphtol au tensioactif va induire une inhibition réciproque de l'adsorption de ces deux composés. On peut en déduire l'existence d'une compétition entre ces deux composés pour un certain nombre de sites communs à la surface du charbon [36].

Mahi et al en (1992) ont réalisé une étude concernant l'influence de tensioactifs sur l'adsorption d'acides humiques (AH) sur charbon actif. Il s'agit d'une interaction de nature compétitive résultant à la fois :

- D'une compétition entre DSS et les AH sur les mêmes sites d'adsorption sachant que le DSS possède une meilleure affinité vis-à-vis du charbon actif.
- D'une compétition cinétique envers les CAP car la vitesse d'adsorption du DSS est supérieure à celle des AH [36].

Dans une étude relative à l'adsorption compétitive des ions métalliques Ni, Zn, Ca sur goethite, Paras. T et al. (2001) ont démontré que l'adsorption de ces solutés sur goethite est de type chimique et que l'affinité absorbant- absorbé suit l'ordre inverse de degré d'hydratation multiplié par le nombre des particules d'eau dans la solvatation selon la séquence suivante (Zn, Ni, Ca). Les résultats d'isothermes d'adsorption révèlent aussi une relation linéaire entre la quantité absorbée et la concentration dans la solution. En effet, la saturation de l'adsorbant est atteinte lorsque la concentration de goethite est de 0,12g.l<sup>-1</sup> [37].

Dans le même contexte et en utilisant le même oxyhydroxyde cristallin (goethite), Jorgen Jonson et ses coéquipiers (2006) [38] ont effectué une étude sur l'adsorption compétitive du couple d'adsorbats (cuivre, matière organique dissoute). A travers les résultats obtenus, ils ont constaté que la présence de la matière organique dans le système binaire entraînerait une augmentation de l'adsorption du cuivre.

Dans un autre laboratoire, Vimal et al.[39] se sont intéressés à modéliser les résultats obtenus dans les tests d'adsorption du cadmium Cd seul ou en mélange avec le nickel Ni sur les cendres de sucre. En systèmes monocomposés simples, il a été montré qu'un pH de l'ordre de 6 est optimal pour éliminer les métaux Cd ou Ni. Par contre en mélanges binaires (Cd/Ni), les résultats obtenus révèlent que la quantité adsorbée du Ni est beaucoup plus importante que celle obtenue avec le Cd.

De leur côté, B. Noroozi et al.(2007) se sont intéressés à étudier l'adsorption d'un mélange binaire de trois colorants cationiques sur un charbon actif granulé. Ils ont constaté que, pour le bleu basique 41, l'équation de Freundlich représente bien les résultats expérimentaux. Par contre, l'équation de Myers semble bien expliquer l'adsorption binaire du rouge basique 18 et du bleu basique 41. Dans ce même contexte, l'utilisation des modèles spécifiques comme IAST (ideal absorbed solution theory) au mélange semble donner une bonne prédiction dans le système binaire des colorants sur charbon actif. En effet, l'adsorption physique des colorants sur charbon actif est affectée par le poids moléculaire de chaque colorant [40].

En mélanges binaires, Bouras et al en (2010) ont utilisé deux supports de type (COIMP-Al, COIMP-Fe) dans l'adsorption en mélange du couple (pentachlorophénol PCP/acides humiques AH). Les résultats obtenus ont montré que la rétention des molécules de PCP sur

les supports COIMP-Me est fortement influencée par la présence des AH dont l'hydrophobie et le poids moléculaire sont très élevés [41].

De leur côté, Cheknane et al. (2010) ont effectué des études sur l'adsorption dynamique sur un lit fixe de certains polluants susceptibles de polluer l'eau sur des supports granulés à base d'argile pontée (COIAG) (montm- $Al_{13}$ -CTAB). Il a été montré que la durée de vie de lit de l'adsorbant dépend essentiellement de la vitesse du flux entrant, de la concentration initiale en polluant et de la hauteur du lit d'adsorbant [34].

## **II.1. Préparation des adsorbants**

### **II.1.1. Produits chimiques**

Les différents produits chimiques utilisés durant notre étude :

- Alginate de sodium (marque PANREAC QUIMICA) de forte viscosité et de pureté 99%.
- Chlorure de sodium NaCl cristallisé purs (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- Chlorure de calcium hydraté  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (98%) (Marque FLUKA QUIMICA).
- Nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  (>99%) (Marque SELECTRA).

### **II.1.2. Appareillage**

- Pompe péristaltique (ACHTUNG).
- pH mètre (EUTECH PH 510).
- Balance analytique de marque SARTORIUS.
- Agitateur mécanique de marque HEIDOLPH (type : RZR).
- pH mètre (EUTECH PH 510).
- Secoueur (B. Braun. Meisangen AG, type : 850).
- Etuve (ICHOR salgatarayan).
- Spectrophotomètre UV/VIS.
- Agitateur magnétique.
- Pompe à vide (PHYWE, de type WIDER STANDS DEKADE).
- Spectrographe infrarouge marque (SHIMADZU, série : FTIR-8900).
- table oscillante (B. Braun. Meisangen AG, type : 850).

### **II.1.3. Préparation des oxyhydroxydes de fer**

#### **❖ Goethite**

La synthèse de la goethite  $-\text{FeO}(\text{OH})$  a été réalisée par précipitation d'un sel ferrique en milieu basique selon le protocole Schwertmann et Cornell. [16]. Le procédé consiste à mélanger rapidement 100 mL de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1M) (> 98 %, Prolabo) avec 180 mL de NaOH (5M) (> 98 %, prolabo) sous agitation et bullage d'azote afin d'éviter la carbonatation par le dioxyde

de carbone atmosphérique. Le mélange est ensuite dilué à 2 L avec de l'eau bi-distillée puis placé à l'étuve à 70 °C pendant une durée de 60 heures.

Le précipité obtenu est centrifugé pendant 15 minutes puis lavé trois fois dans 500 mL d'eau bi-distillée afin d'éliminer l'excès des nitrates [42. 16]. Après séchage à l'étuve à 60 °C pendant environ 24 heures, le solide est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène puis récupéré dans un flacon sombre.

#### **II.1.4. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées base de goethite**

Pour la préparation des billes gélifiées, (1.3g) d'alginate de sodium est ajoutée à 100 mL d'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène, puis des quantités variables de goethite en poudre (0,25 à 2 g) sont ajoutées lentement dans la suspension qui est maintenu sous agitation rapide, sont ensuite ajoutées (0.25g) de CaCO<sub>3</sub> et PVA.

Pour former les billes, le mélange est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub> (0.1 M) et 6% d'acide borique sous agitation magnétique faible (Figure.II.2). Après 24h de contact, les billes obtenues sous forme sphériques de diamètre 2,5 mm sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure calcium.

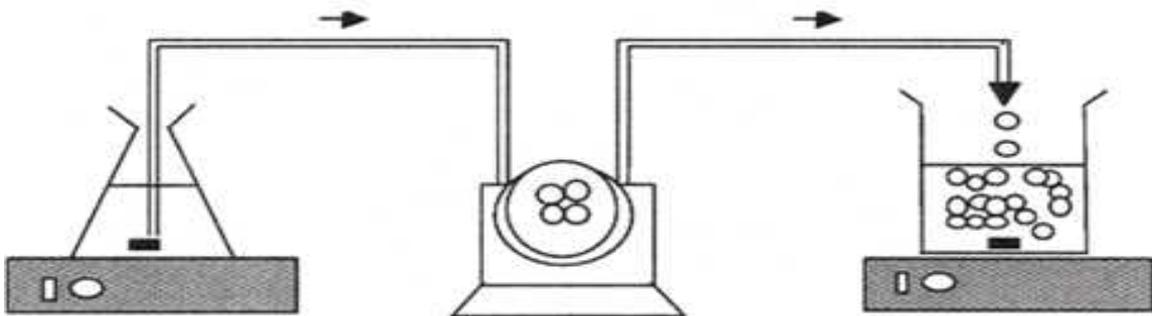


Figure.II.1 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées

## **II.2. Méthodes et techniques de caractérisation**

### **II.2.1 mesure de la densité**

La mesure de la densité réelle des billes a été réalisée à l'aide d'un pycnomètre de type Wadon de volume 20 mL. Un pycnomètre est un flacon dont le col et le bouchon s'ajustent exactement. Une fois rempli, le pycnomètre rejette par un fin capillaire l'excédent de liquide, de

sorte que sa capacité est toujours la même si la température reste constante. dans « la méthode du flacon », la masse volumique d'un échantillon  $\rho_{\text{éch}}$  est déterminée par trois pesées :

La masse du pycnomètre plein de liquide :

$$m_1 = m_{\text{pyc}} + m_{\text{liq}} \dots \dots \dots \text{eq II.1}$$

La masse de l'échantillon seul :

$$m_2 = m_{\text{éch}} \dots \dots \dots \text{eq II.2}$$

La masse du pycnomètre plein de liquide avec l'échantillon :

$$m_3 = m_{\text{pyc}} + m_{\text{liq}} + m_{\text{éch}} - m_{\text{liq}} \dots \dots \dots \text{eq II.3}$$

La masse de liquide perdue qui déborde après fermeture du pycnomètre est :

$$m_{\text{liq}} = \rho_{\text{liq}} * V_{\text{éch}} = \frac{\rho_{\text{liq}}}{\rho_{\text{éch}}} * m_{\text{éch}} \dots \dots \dots \text{eq II.4}$$

De la combinaison de ces quatre équations la densité de l'échantillon

$$\rho_{\text{éch}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2 + m_3} * \rho_{\text{liq}} \dots \dots \dots \text{eq II.5}$$

**II.2.2 mesure du taux d'humidité :**

Des échantillons des billes humides sont pesés et mis dans l'étuve sous vide à 100°C jusqu'à l'obtention des masses constantes. Le taux d'humidité est calculé par la formule suivante :

$$X\% = (m_0 - m_f) * \frac{1}{m} \dots \dots \dots \text{eq II.6}$$

**m<sub>0</sub>** : masse initiale des billes humides en g.

**m<sub>f</sub>** : masse finale des billes séchées en g.

**II.2.3 mesure du taux de gonflement**

Des échantillons de billes sont pesés et plongés dans l'eau distillée afin d'atteindre l'équilibre du gonflement de la bille pendant 48h. Le taux de gonflement est calculé par la formule suivante :

$$S\% = (m_t - m_0) * \frac{1}{m} \dots \dots \dots \text{eq II.7}$$

Avec :

$m_t$  : masse des billes chaque instant t en g.

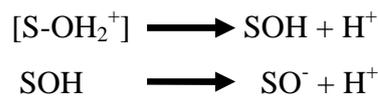
$m_0$  : masse des billes séchée à t=0.

**II.2.4. Propriétés acido-basiques de surface (pH<sub>PZC</sub>)**

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981). Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M dans une solution d'électrolyte NaNO<sub>3</sub> 0,01M. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées. Les mesures ont été effectuées avec une électrode de verre combinée (Ag/AgCl/KCl 3M).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). 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 (Kraepiel *et al.*, 1998) basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères :



Avec

$$K_{a1} = [H^+]. [SOH]/[S - OH_2^+].....eq II.8$$

$$K_{a2} = [H^+]. [SO^-]/[S - OH].....eq II.9$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[S]_{tot} = [S-OH_2^+] + [S-OH] + [S-O^-].....eq II.10$$

Il est alors possible de déterminer le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle, pH<sub>zpc</sub>

$$\text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{a1}} + \text{pK}_{\text{a2}}) \dots\dots\dots\text{eq II.11}$$

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

$$Q = (\text{Ca} - \text{Cb} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m \dots\dots\dots\text{eq II.12}$$

Q : charge de surface en mol.g<sup>-1</sup>

Ca : quantité d'acide ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>

Cb : quantité de base ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>

m : prise d'essai en g.L<sup>-1</sup>

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

$$Q = (\text{Ca} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m \dots\dots\dots\text{eq II.13}$$

$$Q = (- \text{Cb} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m \dots\dots\dots\text{eq II.14}$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH (Davranche *et al.* 2003)

## II.2.5. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

Les billes préparées ont été analysées spécifiquement par la spectroscopie IRTF afin de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de votre matériau adsorbant de base.

Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque (SHIMADZU, série : FTIR-8900). Les échantillons ont été séchés à 105°C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr/billes séchées de 1-2 % en poids).

## II.3. Application à l'adsorption

### II.3.1. Le choix des polluants organiques

Pour évaluer l'efficacité des nouveaux supports adsorbants, sous formes de billes gélifiées à base de goethite et d'alginate dans le traitement des eaux usées, trois colorants basiques ont été choisis comme molécules modèles. Il s'agit du Jaune Basique 28 (JB28) et du Vert Malachite (VM) et rhodamine (RhB).

Les études ont été réalisées en deux régimes :

- discontinu (adsorption en système en batch monocomposé simple et en mélange binaire).
- Continu (adsorption dynamique en système monocomposé simple et en mélange binaire).

Les principales caractéristiques des trois colorants ainsi que leurs formules semi développées sont données dans le Tableau II.1 suivant :

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques des trois colorants utilisés

Nom commercial	Formule chimique	Solubilité dans les solvants	max (nm)	Masse molaire (g/mol)
Jaune Basique28(JB28)	$C_{21}H_{27}O_5N_3S$	Soluble dans l'eau distillé	459	433
Vert Malachite (VM)	$C_{23}H_{25}N_2$	Eau, alcool, benzène, Acétone, pyridine	620	419,58
Rhodamine B (Rh B)	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	Eau, alcool, benzène, Acétone, pyridine	553	479 ,02

### II.3. 2. Préparation des solutions polluantes

Toutes les solutions de JB28,RhB et VM sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1 g.L-1 à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH.

### II.4. Adsorption en systèmes discontinus

#### II.4.1. Systèmes monocomposé simples

##### II.4.1.1.Cinétiques

Le principe expérimental de la cinétique d'adsorption des trois colorants basiques par les billes gélifiées, consiste à préparer plusieurs flacons en verre sombre de 250 mL fermés à bouchons, des billes composite (0.1g) sont ajoutés séparément à des mêmes volumes de 100 mL de la solution polluante de concentration initiale 100mg/L. L'ensemble est placé sous agitation vitesse de (200cpm), à une température ambiante sur une table oscillante (B. Braun.Meisangen AG, type : 850).

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24 heures de contact. Après filtration, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.



Figure II.2 : Schéma du secoueur utilisé.

**II.4.1.2. Isothermes**

L'étude des équilibres en batch consiste à mettre en contact des masses allant de 0.01 à 0.1g La solution de pH=5 est ajusté soit par l'acide nitrique (0.1 M) soit par l'hydroxyde de sodium (0,1 M). Les solutions ainsi obtenues sont placées sur le secoueur pendant un temps de contact moyen de 24 h jugé suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre.

Après filtration, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

**Calcul des quantités adsorbées**

La quantité de produit adsorbée exprimée en µg (µmol ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_r) \cdot V/m \dots \dots \dots \text{eqII.15}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : Quantité de polluant par unité de masse (mg/g)

C<sub>0</sub> : Concentration initiale (mg/L)

C<sub>r</sub> : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

**II.4.2. Systèmes binaires**

Dans cette partie de notre étude, nous avons choisi de travailler avec le couple d'adsorbat (VM/RB) en examinant les trois rapports massiques suivants  $r = VM/RB = 1, 1/3$  et  $3$ .

Les deux colorants RhB et VM sont dosés par spectrophotomètre UV visible (SHIMADZU-1700) aux longueurs d'onde appropriées max déterminées à 553 et 620 nm respectivement pour la Rhodamine et le Vert Malachite.

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leur prélèvement afin d'éviter toute dégradation éventuelle des colorants.

Dans le cas des mélanges binaires (VM, RB), les concentrations résiduelles sont corrigées en utilisant les équations suivantes :

$$C_{VM} = \frac{\epsilon_R \lambda_2 d_{\lambda_1} - \epsilon_R \lambda_1 d_{\lambda_2}}{\epsilon_V \lambda_1 \epsilon_R \lambda_2 - \epsilon_R \lambda_2 \epsilon_V \lambda_1} \dots\dots\dots \text{eq II.16}$$

$$C_{RB} = \frac{\epsilon_V \lambda_1 d_{\lambda_2} - \epsilon_V \lambda_2 d_{\lambda_1}}{\epsilon_V \lambda_1 \epsilon_R \lambda_2 - \epsilon_R \lambda_2 \epsilon_V \lambda_1} \dots\dots\dots \text{eq II.17}$$

(  $\epsilon_{VM1}$ ,  $\epsilon_{RB1}$ ) et (  $\epsilon_{VM2}$ ,  $\epsilon_{RB2}$ ) représentent respectivement les constantes d'absorptivité de VM ( $\lambda_{max} = 620 \text{ nm}$ ) et du RB ( $\lambda_{max} = 553 \text{ nm}$ ).

Les différentes valeurs des constantes d'absorptivité sont regroupées dans le Tableau II.2 suivant.

Tableau II.2: Constantes d'absorptivité (  $\epsilon$  ) des deux colorants utilisés.

<i>Colorant</i>	<i>max = 620 nm</i>	<i>max = 553 nm</i>
Vert Malachite (VM)	0.141	0,0007
Rhodamine (RhB)	0,03	0.190

### **II.4.2.1. Cinétiques d'adsorption**

Pour les cinétiques d'adsorption dans les systèmes binaires, nous avons travaillé dans les mêmes conditions que celles utilisées dans les systèmes mono composés simples.

### **II.4.2.2. Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption en mélanges binaires ont été tracées en suivant le même protocole expérimental utilisé dans les systèmes mono composés simples. Il est à noter que toutes les expériences de cette étude ont été réalisées au moins deux fois afin d'examiner au mieux la reproductibilité des résultats. De plus, un essai à blanc a été toujours effectué afin de détecter des éventuelles rétentions d'autres substances.

## **II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption**

Dans cette partie de modélisation, plusieurs modèles issus de la recherche bibliographique ont été utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption aussi bien en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges binaire.

## **II.6. Adsorption en systèmes continus (dynamique)**

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe ont été effectuées dans une colonne de laboratoire en verre de 1.2 cm de diamètre intérieure et de 50 cm de longueur (Figure II.4). La procédure suivie consiste à :

- Introduire dans la colonne une quantité des billes correspondant à la hauteur désirée en solution avec l'eau distillée de manière à éviter la présence de bulles d'air tout en effectuant un lavage.
- Régler les débits d'alimentation. Ces derniers sont maintenus constants pendant toute la durée de l'expérience à l'aide d'une pompe péristaltique.

- Le lit d'adsorbant est alimenté par ascension (de bas en haut) par une solution synthétique du colorant de concentration connue à l'aide d'une pompe péristaltique.

Des échantillons sont recueillis et collectés périodiquement à la sortie de la colonne à des intervalles de temps réguliers puis analysés par UV-visible.

La Figure (II.4) suivante montre le montage expérimental utilisé dont les différents éléments sont explicités ci-dessous :

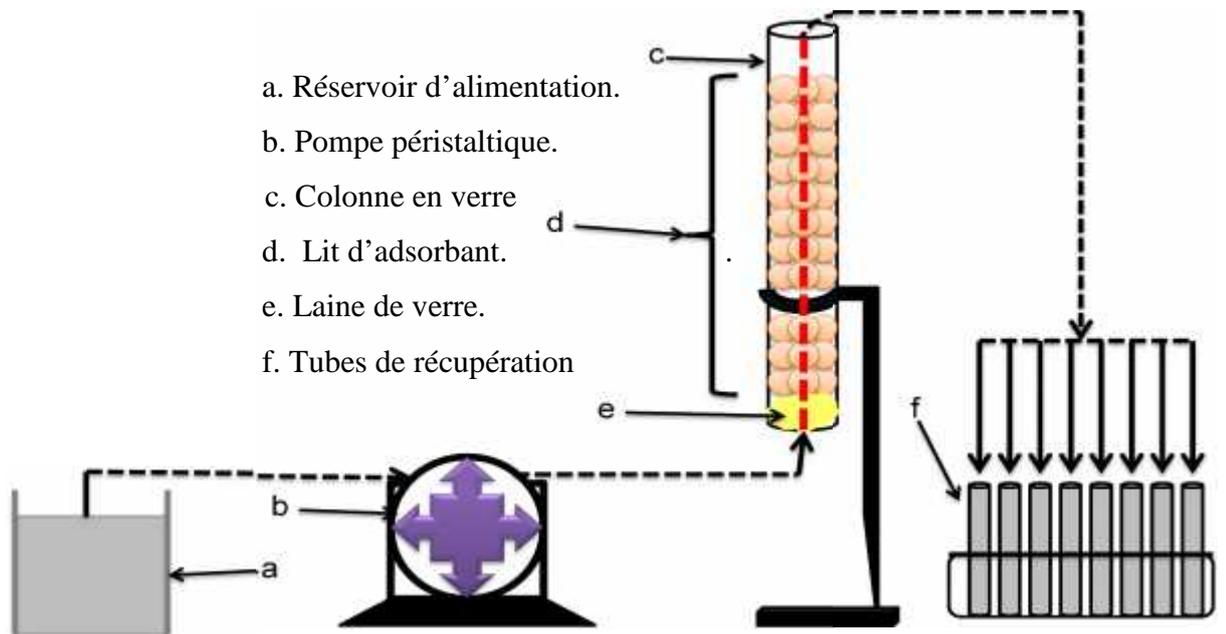


Figure II.4 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique sur lit fixe.

### III.1. Résultats de la caractérisation des billes

#### III.1.1. Les résultats de la densité, taux d'humidité et taux de gonflement

Les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de densité et taux d'humidité et taux de gonflement sont présentés dans le Tableau III.1. Les photographies numériques de billes préparées sont présentées dans la Figure III.1.

Tableau III.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées

	$\rho_{ch}(g/cm^3)$	X%	S%
des billes gélifiées base de goethite	1.5698	7.4541	6.8234



Figure III.1 : Photographies numériques des billes préparées

Les résultats obtenus présentés dans la Figure III.1 montrent que les billes gélifiées préparées sont toutes sphériques et de couleur marron et de diamètre 1mm.

De plus, elles révèlent des distributions uniformes et homogènes, indiquant par là, que l'encapsulation des particules de goethite n'est pas localisée par endroit mais plutôt dans tout le volume de la sphère.

### III.1.2. Propriétés acido-basiques de surface ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

La Figure III-2 montre l'évolution de la charge de surface en fonction du pH de la suspension. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe  $Q=f(\text{pH})$  et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité  $Q$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) est nulle ( $Q=0$ ).

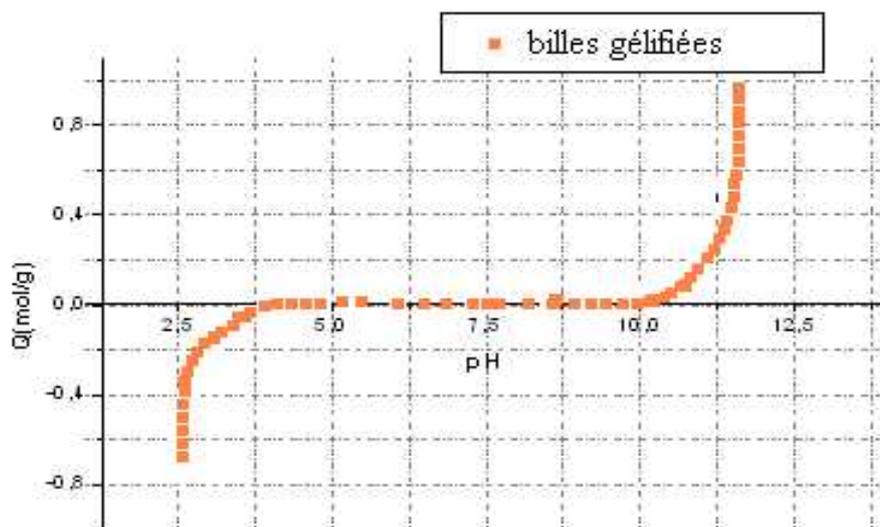


Figure III.2 : Propriétés acido-basiques de surface ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) des billes étudiées

L'examen de ces courbes donne de façon nette et claire la valeur du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  qui est égale à 7,44.

### III.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées sont présentés sur la Figure III.3. De fortes et larges bandes à  $3416 \text{ cm}^{-1}$  sont observées pour toutes les sphères gélifiées. Elles correspondent à la vibration de valence des groupements  $-\text{OH}$  caractéristiques des polysaccharides naturels (Pongjanyakul et al, [43]) et aux groupements OH attribués aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  de la poudre goethite.

Le spectre des billes gélifiées fait apparaître un ensemble de bandes à  $1623 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1428 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant la liaison carboxylate asymétrique/symétrique et à  $1118 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant

la vibration de liaison -C-O du groupe éther. Ces bandes sont attribuées aux groupements fonctionnels de l'alginate (Pongjanyakul et al. [43]).

Les bandes situées à  $1020\text{ cm}^{-1}$  (vibration de liaison Si-O-Si) et à  $510\text{ cm}^{-1}$  (liaison Si-O) peuvent être associées à la structure de la montmorillonite. D'après ces résultats, on peut donc en déduire qu'il n'y a pas de réaction entre la goethite et l'alginate.

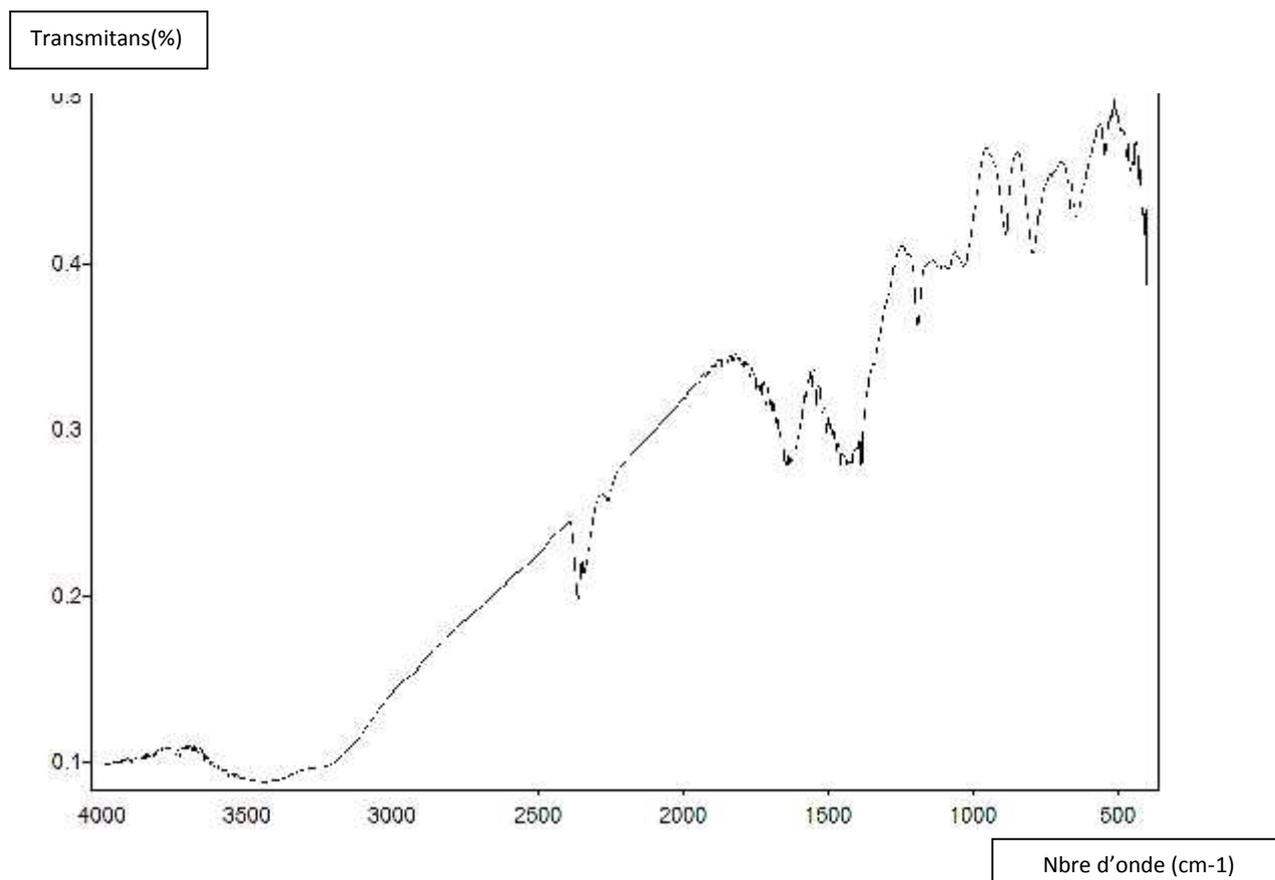


Figure III.3 : Spectre IRTF d'une famille de billes gélifiées

## III.2. Adsorption en systèmes monocomposés simples

### III.2.1. Cinétiques d'adsorption

Des essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact (allant de 5 min à 24 h) afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'état de pseudo-équilibre de fixation tous les micropolluants sur les billes.

Les résultats de la cinétique d'adsorption de ces trois micropolluants, à pH du milieu, sont présentés dans la Figure (III.4).

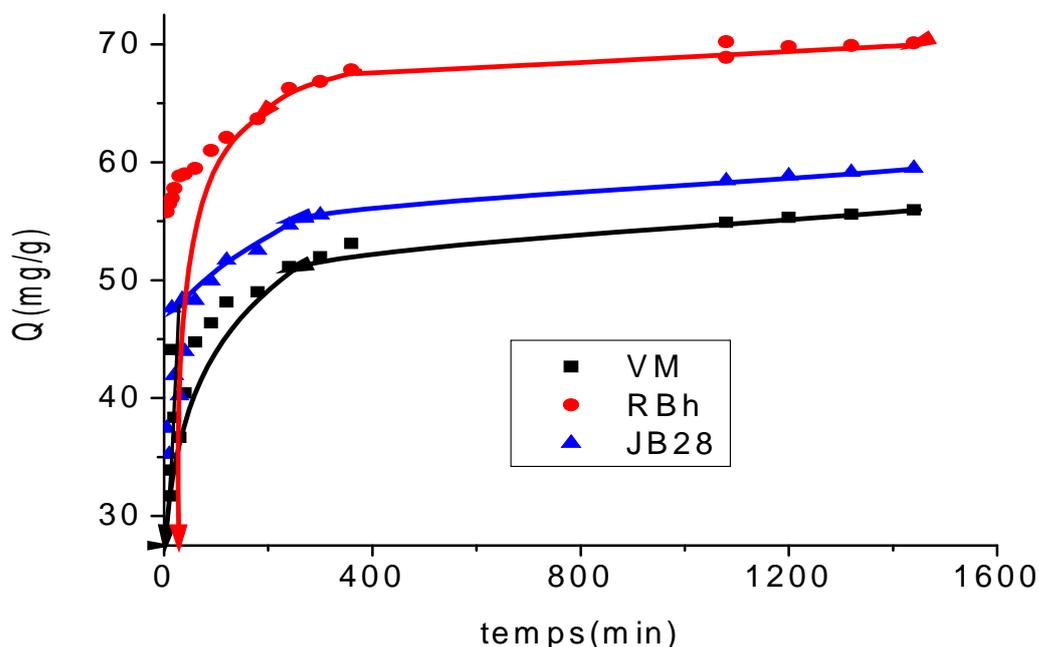


Figure III.4 : Cinétiques d'adsorption du VM, RhB et JB28 sur les billes préparées à PH=5.

De façon générale, les courbes de l'étude cinétique que nous avons réalisé se subdivisent en deux zones :

- La première zone, située entre 5 min et 5 heures montre que l'adsorption commence très rapidement. La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, Le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants à l'état d'équilibre.
- La deuxième zone, située entre 5 et 24 heures, se représente sous forme d'un plateau, montre clairement la saturation de l'adsorbant.

L'examen comparatif des différentes courbes données dans la Figure III.4 montre clairement que les trois adsorbats utilisés présentent des différences plus ou moins marquées dans les quantités adsorbées selon la séquence suivante : RhB > JB28 > VM.

### III.2.2. Isothermes d'adsorption

Les résultats montrant les évolutions de  $Q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) en fonction  $f(C_r)$  sont rassemblés dans a Figures III.5. Ils représentent les isothermes d'adsorption du RhB, JB28 et VM sur les billes préparées.

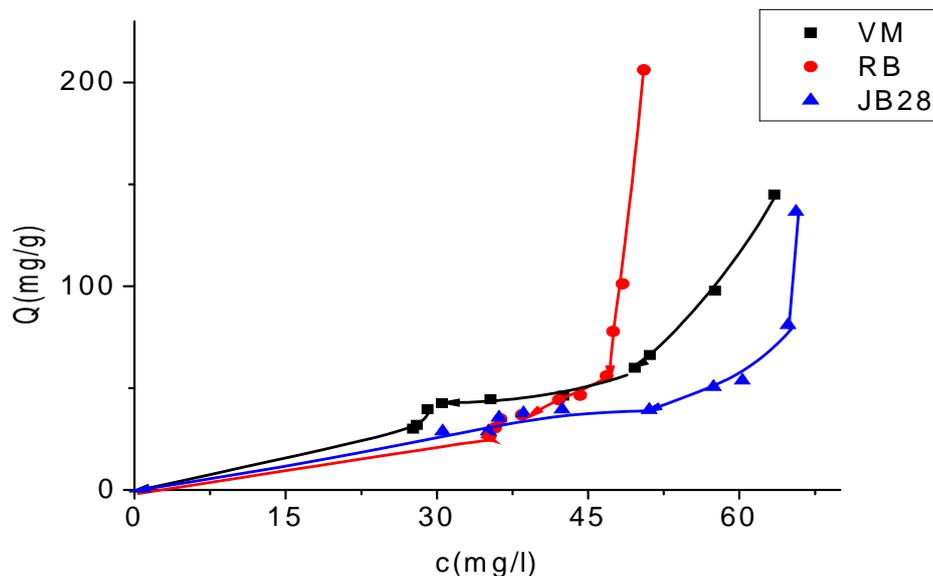


Figure III.5: Isothermes d'adsorption du VM, RB et JB28 sur les billes à PH=5

De façon globale, l'examen de ces différentes isothermes d'adsorption montre qu'au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, la quantité adsorbée augmente rapidement. Les isothermes sont de type S selon la classification de Giles et al. [30]

Ces résultats peuvent être expliqués à travers le point isoélectrique du support utilisé 7,44. En milieu acide ( $\text{pH} = 5 < \text{PIE}$ ), les charges de surface sont positives et réduiraient par conséquent l'adsorption des molécules de tous les micropolluants qui se trouvent sous forme cationiques. A ce niveau, il y aurait des interactions de type donneur accepteur du doublet libre de tous les micropolluants utilisés. En revanche lorsque le  $\text{pH} = \text{PIE}$ , la surface du support devient électriquement neutre et entrainerait par conséquent, des interactions sensiblement élevées de type hydrophobes.

- **Modélisation des isothermes d'adsorption**

La modélisation des isothermes d'adsorption de tous les micropolluants ciblés sur les billes préparées par les modèles exposés dans le chapitre I, a été effectuée par la régression non linéaire. Celle-ci nous a permis, en effet, d'effectuer les ajustements nécessaires qui s'adaptent le mieux à chaque cas étudié. Les paramètres caractérisant chacun des systèmes ont été déterminés et sont consignés dans le Tableau III.2 suivant.

Tableau III.2 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

Micropolluants	Langmuir			Freundlich		
	Q max (mg/g)	$K_1$	$R^2$	$K_f$	1/n	$R^2$
VM	567877,104	$2,674 \cdot 10^{-6}$	0,667	0,04517	1,907	0,876
RB	567826,37	$2,895 \cdot 10^{-6}$	0,134	$1,183 \cdot 10^{-11}$	7,713	0,769
JB28	311364,919	$3,712 \cdot 10^{-6}$	0,432	0,01053	2,173	0,606

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  du modèle de Freundlich sont plus au moins élevées mais pour avoir le modèle le plus représentatif d'autres modèles issus de la théorie sont nécessaires afin d'obtenir  $R^2$  (coefficient de corrélation) très proche de 1.

Globalement, les isothermes sont de type S avec des valeurs de  $1/n > 1$  (paramètre de Freundlich) qui indiquent généralement que les molécules ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ces conditions, l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que l'adsorption s'intensifie.

### III.3. Adsorption en systèmes binaires

Dans cette partie de notre travail, nous avons réalisé la cinétique d'adsorption, en mélange binaire du couple d'adsorbats de rapport massique  $r = (VM/RhB) = 1$ . Le but étant de déterminer le temps de contact dans le mélange. L'effet du rapport  $VM/RhB$  sera examiné en détail dans la partie relative à l'étude des isothermes d'adsorption.

#### III.3.1. Cinétiques d'adsorption

Les résultats de cinétique d'adsorption dans le mélange binaire ( $VM/RhB$ ) sont présentés dans la Figure (III.6) suivante :

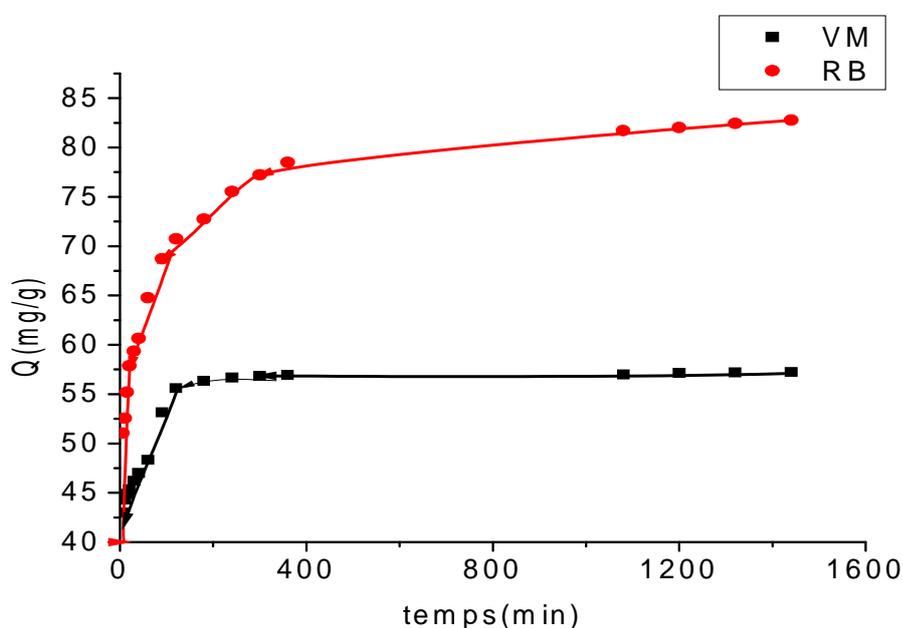


Figure III.6: Cinétiques d'adsorption en mélange binaire du couple ( $r = VM/RhB = 1$ ) sur les billes

Les cinétiques d'adsorption du RB et de VM, obtenues en compétition, pour un mélange équimolaire mettent en évidence des différences de comportement amplifiées par rapport à celles liées aux systèmes monocomposés simples.

En examinant ces courbes, l'adsorption de RB semble être favorisée (efficacité  $Q=80\text{mg/g}$ ) au détriment du VM qui présente  $Q=55\text{mg/g}$ . Ces courbes montrent, de façon plus claire, que l'équilibre est atteint plus rapidement avec le colorant VM qu'avec le RB avec un temps de pseudo-équilibre de l'ordre de 3 heures.

Nous expliquons ceci par le fait que les deux molécules dans le mélange équimolaire se caractérisent par des structures en termes de tailles, de polarité et de solubilités différentes.

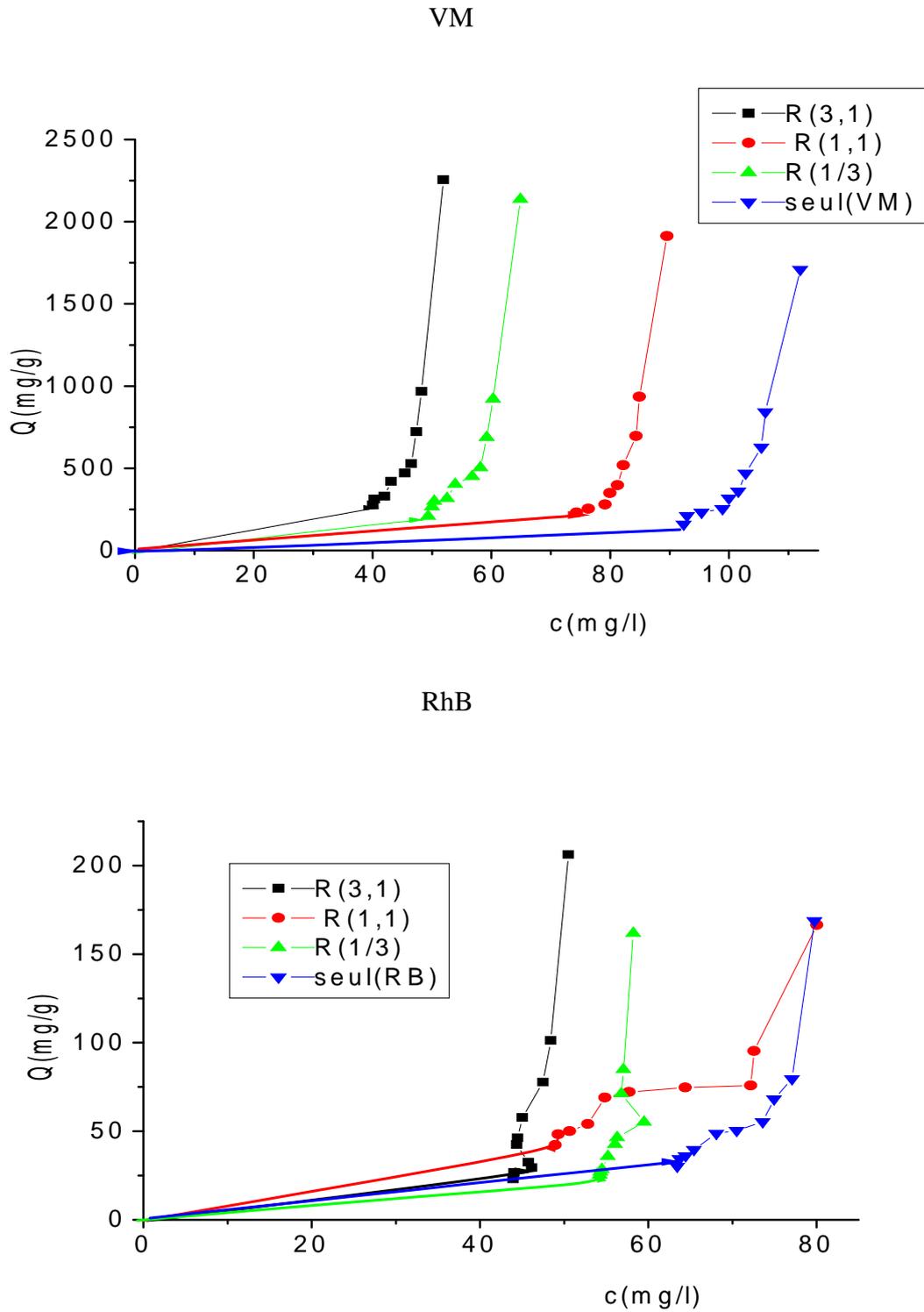
### **III.3.2. Isothermes d'adsorption**

La compétition entre les espèces VM et RB a été étudiée sur les conditions suivantes :

- pH (5).
- concentration de VM est de  $100\text{mg.L}^{-1}$ .
- rapports  $r$  (VM/RB) = 1/3 ; 1 et 3.

Les résultats correspondants sont donnés dans la Figure III.7. Au vu de ces courbes, les résultats apparaissent comparables à celles obtenues au pH du milieu. D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ( $r=VM/RhB$ ), nous remarquons que les quantités d'adsorption de VM et du RhB sont améliorées par rapport à celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples. Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que l'adsorption compétitive se fait par un effet synergétique.

Globalement, ces isothermes ressemblent aux courbes de type (S) selon la classification de Giles. Dans les conditions expérimentales employées, l'adsorption des molécules du VM ainsi que celle du RhB, en système binaire, reste toujours différente de celle obtenue en systèmes monocomposés simples.



### III.4 . Adsorption en systèmes continus (dynamique)

#### III.4.1. systèmes monocomposés simples

Pour étudier la capacité d'adsorption dynamique des billes préparées, plusieurs essais ont été effectués en colonne à lit fixé à un débit d'alimentation constant ( $Q=503\text{ml/h}$ ). Les différents résultats obtenus en systèmes monocomposés simples sont représentés sous forme des courbes de percées donnant  $C/C_0$  en fonction du temps figure (III.8).

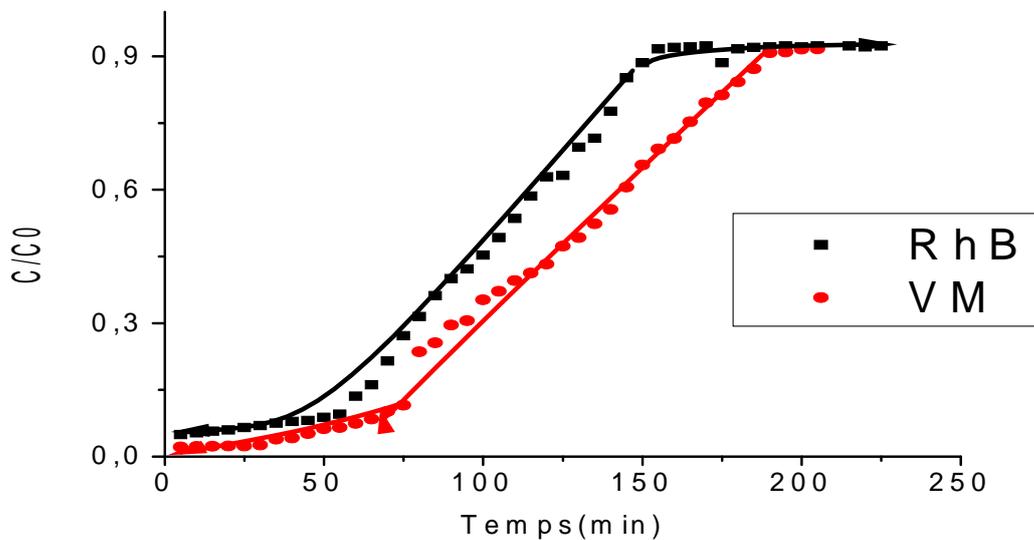


Figure III.8: Courbes de percées de l'adsorption en réacteur continu du VM et RhB sur les billes

D'une façon globale, ces courbes montrent que, les profils des courbes tendent à se déplacer vers la droite lorsque les temps de percée sont 30 min pour Rhb et 25min pour VM.

#### III.4.2. systèmes binaires

La compétition entre les espèces VM et RhB a été étudiée en comparant les courbes de percées. Les résultats correspondant sont illustrés dans la Figure.III.9. Les résultats suivants sont réalisés aux conditions suivantes :

- pH (5).concentration de VM est de  $100\text{ mg.L}^{-1}$ .
- rapports  $r$  (VM/RB) =1/3 ; 1 et 3.
- hauteurs de lit de 45 cm

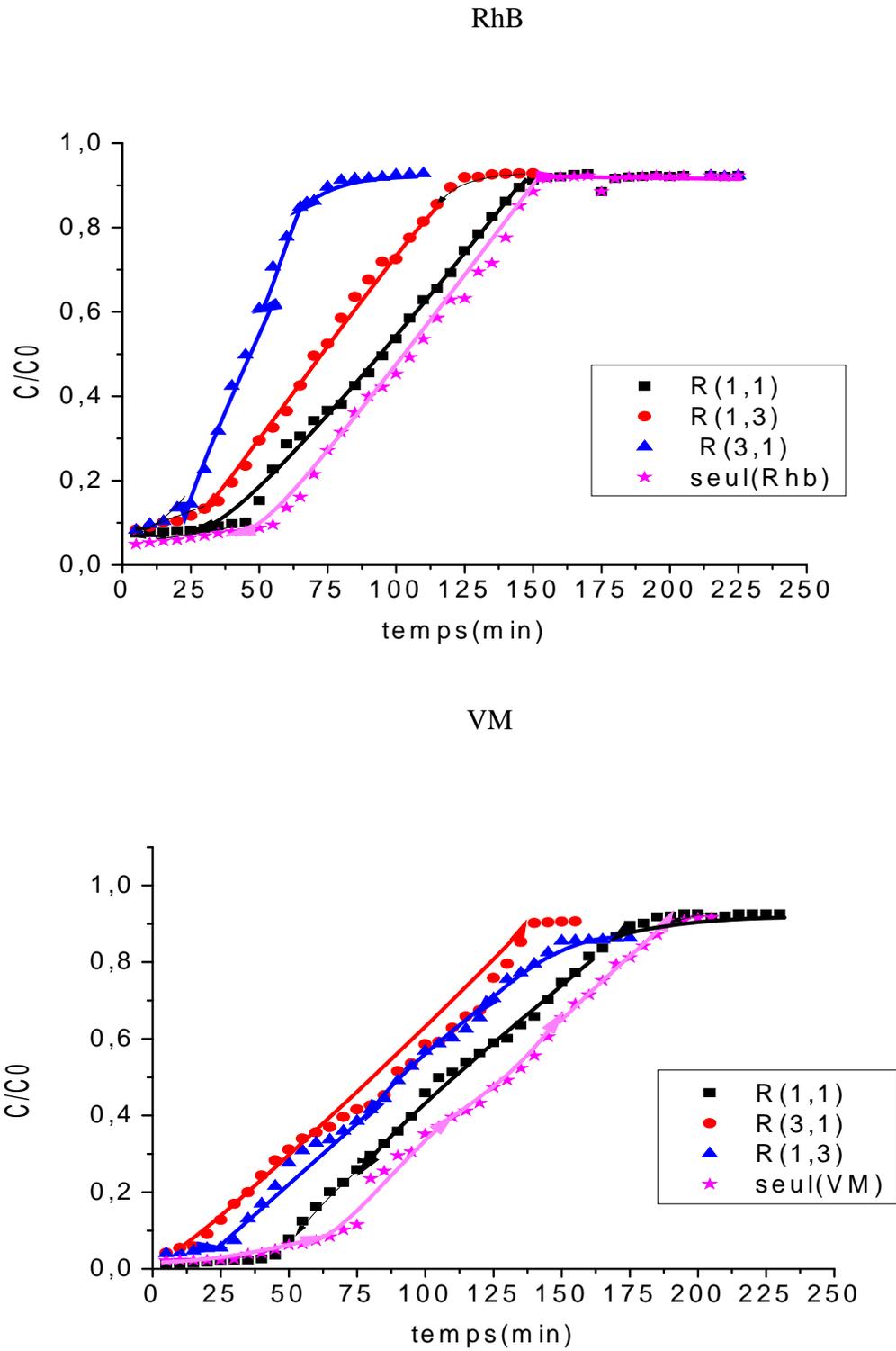


Figure III.9: les courbes de percées du VM sur les billes en présence du RhB à différents rapports massiques

Comme montrées dans la Figure.III.9, les courbes de percées étaient dispersées. Après le point de percé, la concentration de Rhb augmente rapidement par rapport au VM et s'approche finalement de la concentration à l'entrée. La capacité d'adsorption à l'équilibre des billes gélifiées et l'efficacité d'élimination totale s'apparentent à différentes concentrations de la solution. En d'autres termes, les sites d'adsorption ont été rapidement occupés par les molécules du soluté à une plus grande concentration de la solution. Pour les différentes conditions opératoires, les deux modèles de Thomas et de Yoon et Nelson, ont permis de prédire à la fois les courbes de percée et les durées de vie du lit de l'adsorbent.

# LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure I.1 : Caractéristiques structurales des alginates selon :.....	4
Figure I.2 : Représentation schématique de la formation d'egg-box.....	5
Figure I.3 : Structure de la Goethite $\text{-FeO(OH)}$ .....	12
Figure I.4: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain .....	16
Figure I.5: classification des isothermes d'adsorption .....	17
Figure I.6 : Suivi de l'adsorption en lit fixe.....	20
Figure.II.1 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes ...	26
Figure .II.2 : Schéma du secoueur utilisé.....	31
Figure .II.4 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique sur lit fixe.....	34
Figure III.1 : Photographies numériques des billes préparées .....	35
Figure III.2 : Propriétés acido-basiques de surface ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) des billes étudiées .....	36
Figure III.3 : Spectre IRTF d'une famille de billes gélifiées.....	37
Figure III.4 : Cinétiques d'adsorption du VM,RhB et JB28 sur les billes préparées ...	38
Figure III.5: Isothermes d'adsorption du VM, RB et JB28 sur les billes.....	39
Figure III.6: Cinétiques d'adsorption en mélange binaire du couple ( $r = \text{VM}/r_b = 1$ ) sur les billes.....	41
Figure III.7: Isothermes d'adsorption du VM sur les billes en présence du RB à différents rapports massique.....	43
Figure III.8: les courbes de percées de l'adsorption en réacteur continu du VM et RhB sur les billes.....	44
Figure III.9: les courbes de percées du VM sur les billes en présence du RhB à différents rapports massique.....	45
Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques des trois colorants utilisés.....	30
Tableau II.2: Constantes d'absorptivité ( ) des deux colorants utilisés.....	32
Tableau III.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées.....	35
Tableau III.2 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.....	40

# **LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX**

# REFERENCE

1. Pankow J.F. (1991)- Aquatic Chemistry Concepts, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
2. Payet, L., Pontona A., Agnely F., Colinart P. and Grossiord J. L. “ Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température ”. Rhéologie. (2), (2002), 46-51.
3. Diliana, D. S. “ Arsenic oxidation of *Cenibacterium arsenoxidans*: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water Thèse de l'Université Louis Pasteur, (2004), Strasbourg I Et de l'Université de Sofia ”. St. Kliment Ohridsky."
4. Mackie, W. and Preston R. D. “ Cell wall and intercellular region polysaccharides. In : Stewart WDP, editor. Algal physiology and biochemistry. Oxford, UK : Blackwell Scientific Publications ”. (1974), 58-64.
5. Percival, E. G. V. and McDowell R. H. “ Chemistry and Enzymology of Marine Algal polysaccharides ”. London. UK : Academic press. (1967).
6. Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. “ Alginate based new materials International ”. *Journal of Biological Macromolecules*, 21, p. 47-55,1997.
7. Algorythme n° 55 3ème trimestre 2001 p 5 Dossier: “ Les alginates: hydrocolloïdes incontournables dans la fabrication des produits alimentaires restructurés ”.
8. Desprairies M. Société Degussa- texturant systems. “ Les hydrocolloïdes autres que l'amidon ”. Septembre 2002
9. Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. “ Alginate based new materials “. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21, p. 47-55,1997.
10. Mouloud Lezehari, Jean-PhilippeBasly, MichelBaudu, OmarBouras. « Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solution » *Colloids and: Physicochem.Eng.Aspects*, Volume 366, Issues 1-3, 20 August 2010.

11. Aysun Ergene, Kezban Ada, Sema Tan, Hikmet Katircio lu. “ Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies “. *Desalination* 43 (2009) 107–112.
12. Charlène Choraou, Franck Charmantray, Pascale Besse-Hoggan, Martine Sancelme, Angela Cincilei, Mounir Traïkia, Gilles Mailhot, Anne-Marie Delort. “ 2 Aminoben zothiazole degradation by free and Ca-alginate immobilized cells of *Rhodococcus rhodochrous* “. *Chemosphere* 75, (2009), 121–128.
13. Annadurai G., Juang R.-S and Lee D.-J. “ Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate ”. *Adv. Environ. Res.* V.6, (2002), 191-198.
14. Jodra, Y. F. Mijangos, “ Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels ”. *Sep. Sci. Technol.* 38 (2003) 1851–1867.
15. Vincent Rocher., Jean-Michel Siaugue, Vale´rie Cabuil, Agne`s Bee. “ Removal of organic dyes by magnetic alginate beads”. *Water Research.* (2008) 42. 1290 - 1298
16. Schwertmann, U., Cornell, R.M., “Iron Oxides in the Laboratory, preparation and characterization”, 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim, (1996 b).
17. Jolivet J.P.,( 1994)- L' interface oxyde-solution', chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254.
18. Étude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques Yannick Cudennec and André Lecerf Groupe de recherche en chimie et métallurgie, Insa-Rennes, 20, av. des Buttes-de-Coësmes, 35043, Rennes cedex, France.
19. A. Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijevic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A.Wanic,W.Wolski,( 1968)- Neutron diffraction studies of  $\alpha$ -FeO(OH), *Physica Status Solidi* 26,429.
20. Zachara, J. M., Steven, C., Smith., James, K. F., “The effect of biogenic Fe(II) on the stability and sorption of Co(II)EDTA<sup>2-</sup> to goethite and a subsurface sediment” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64,(2000), 1345-1362.

21. Phillips, D. H., Phillips, B., Gu, Watson, D. B., Roh, Y., Liang, L., Lee, S. Y., "Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical characteristics", *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000), 4169 – 4176.
22. Cornell, R.M., Schwertman, U., "The iron oxides, Structure properties", reactions, occurrences and use" 2003, Wiley-VchVerlagGmbH& Co. KGAA, Weinheim.
23. Jorgen.J,staffan.s.lars,l.Adsorption of cu(II) to schwertrnannit and goethite in presense of dissolved organic matter *journal of water research.* 40 (2006) .969 974.
24. Meçabih, Z., Kacimi, S., Bouchikhi B., " Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II)",*Journal of Water Science*, V. 19, (2006), 23-31.
25. Antelo, J., Arce, F., Avena, M., Fiol, S. ,López, R. , Macías, F., "Adsorption of a soilhumic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate",*Geoderma.*, 138, (2007), 12–19.
26. F.zermane.(2011). « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique » thèse de doctorat, université de blida.
27. Mme. Carmen MANOLE CREANGĂ : Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption a puis oxydation catalytique)2007
28. s.bendou.(2009)-utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture , thèse de magistère, université de boumerdes.
29. CREANGĂ C. M.. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), 2007.
30. C.H. Giles, D. Smith, J. *Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
31. M. Belmouden,( 2000)- Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir.
32. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Argon* 31 (1980) 239-257.
33. N. BARKA ,(2008)-l'élimination des colorants de syèntèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalyse sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse de doctorant ,université ibn zohr, agadir N° d'ordre 65-2008.

34. B.Cheknane,(2010)- etude de la granulation de supports hydrophobes a base d'argile pontées et de matériau inerte :application a la mobilite et l'adsorption dynamique ; thèse de doctorat, université de blida.
35. Fabre, B., (1990)-« Influence de la nature des sols et de matière organiques sur l'adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines », Thèse de l'Université de Poitiers, n° d'ordre 381.
36. *v.lelerc*, (1995)- étude de la Co-adsorption de molécule organique et de cation minéraux sur charbon actifs, thèse de doctorat, université de limoges, N° d'ordre 28-1995.
37. Garcia-Araya, j.f. Beltran, f.j ; P.Alvarez,Masa ; (2003)- activated carbon adsorption of some phenolic compounds,adsorption.9,107-115.
38. Jorgen, J., Staffan, S., Lars, L., (2006)-“Adsorption of Cu(II) to schwertmannite and goethite in presence of dissolved organic matter”, Journal of water research 40, 969-974.
39. Vimal–Chandra, S., Indra-Deo, M., Indra–Mani, M., (2006)- “Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash”, Chem-Eng Journal., 117, 79-91.
40. Carmen Mavole Creanga,(2007)- procédé AD-OX d'élimination des polluants organique non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) thèse de doctorant, toulouse (France).
41. Bouras, O., Bollinger, J-C., Baudu, M., (2010)- « Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites», Applied Clay Science., 50, 58-63.
42. Lenoble, V., “Elimination de l'arsenic pour production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants”, thèse de doctorat. N°24, Université de Limoges, France, (2003).
43. Pongjanyakul Thaned., Satit Puttipipatkachorn. " Xanthan–alginate composite gel Beads ". Molecular interaction and in vitro characterization ". Int. J. Pharm.331, (2007), 61-71.