

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**UNIVERSITE de BLIDA 1**



**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**



## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**Master en Génie des Procédés**

Spécialité : Génie Chimique

**MODELISATION DE L'ADSORPTION COMPETITIVE DE METAUX  
LOURDS SUR UNE NOUVELLE GENERATION DE BILLES GELIFIEES  
MAGNETIQUES**

Par

**HASSAM Kaouther et KERKAR Raihana**

**Encadré par :**

Mr Omar BOURAS

Mme Ahlem HATTALI

Mme Amel REKIK

**2022/2023**

*A mes très chers parents*

*A ma chère sœur Roukaia*

*A mes chères frères Mustapha et Omar*

*A toute ma famille*

*A mes chères amies*

*A ma chère binôme kaouther*

***Raihana ...***

*A mes très chers parents*

*A mes chères sœurs Roukia et Hannan et Aida*

*A mon chère frère Mohammed*

*A toute ma famille*

*A mes chères amies*

*A ma chère binôme Raihana*

***Kaouther...***

## الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو إزالة تلوث المياه الملوثة باستعمال جيل جديد من حبيبات الجيلاتين المرنة والمغناطيسية المعتمدة على ألجينات الصوديوم ، والطين المملوء بالحديد ، والسوائل الممغنطة و / أو هيدروكسيدات الحديد (أوكسي). تميزت الخرزات المحضرة بالطرق الفيزيائية والكيميائية (القطر ، والكثافة ، و  $pH_{pZC}$  ) ، وطرق قياس الانعراج و فلورة الأشعة السينية ( XRD ، FX ) لتحليل فورييه للتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتحديد الروابط الكيميائية والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) لتحديد علم التشكل المورفولوجيا.

تم تحديد معالم نمذجة الامتزاز لـ Pb و / أو Cd في أنظمة بسيطة أحادية المكون ثم في منافسة مع صبغة الميثيل الخضراء (VM). تم إجراء الدراسة عن طريق تغيير النسبة المولية (VM / Cd) و / أو (VM / Pb) على خرز الجينات على أساس المونتموريلونيت الجزائري المليء بالحديد والسائل الممغنط (FF).

في الأنظمة أحادية المكون البسيطة ، تكون حركيات الامتزاز لـ VM و Cd من المرتبة الثانية بينما تكون حركية Pb من الدرجة الأولى.

تُظهر النمذجة بواسطة نماذج Langmuir و Freundlich أن نموذج Langmuir يتكيف بشكل أفضل مع النتائج التجريبية مع معاملات ضبط عالية جداً ( $R^2 \geq 0.9$ ).

الكلمات المفتاحية: تغليف ، حبات جل مغناطيسية ، طين معدل ، امتصاص ، كاديوم ، رصاص ، ميثيل اخضر.

## ABSTRACT

The objective of this study is the depollution of contaminated water by a new generation of flexible and magnetic gelled beads based on sodium alginate, iron-bridged clay, ferrofluid and/or iron (oxy)hydroxides

The prepared beads were characterized by physicochemical (diameter, density, pHPZC), diffractometric and X-ray fluorescence (XRD, FX) methods for Fourier transform infrared spectroscopic (FTIR) mineralogical analysis to identify chemical bonds and scanning electron microscopy (SEM) to determine morphology.

The adsorption modeling parameters of Pb and/or Cd were determined in simple single-component systems then in competition with methyl green (VM) dye. The study is carried out by varying the molar ratio (Cd/VM) and/or (Pb/VM) on alginate beads based on iron-bridged Algerian montmorillonite and ferrofluids (FF).

In simple single-component systems, the adsorption kinetics of VM and Cd are second order while that of Pb is first order.

Modeling by Langmuir and Freundlich models show that Langmuir model adapts better to experimental results with very high adjustment coefficients ( $R^2 \geq \dots$ ).

Keywords: Encapsulation, magnetic gel beads, modified clay, sorption, cadmium, lead, methyl green.

## RESUME

L'objectif de cette étude est la dépollution des eaux contaminées par une nouvelle génération des billes gélifiées souples et magnétiques à base d'alginate de sodium, d'argile pontée au fer, de ferrofluide et/ou d'(oxy)hydroxydes de fer

Les billes préparées ont été caractérisées par des méthodes physico-chimiques (diamètre, densité,  $pH_{PZC}$ ), diffractométrique et fluorescence des rayons X (DRX, FX) pour l'analyse minéralogique spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour identifier les liaisons chimiques et microscopique électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie.

Les paramètres de la modélisation d'adsorption du Pb et/ou Cd, ont été déterminés en systèmes mono-composés simples puis en compétition avec le colorant vert de méthyle (VM). L'étude est menée en variant le rapport molaire (Cd /VM) et/ou (Pb/VM) sur des billes d'alginate à base de montmorillonite algérienne pontée au fer et de ferrofluide (FF).

En systèmes mono-composés simples, les cinétiques d'adsorption de VM et de Cd sont de deuxième ordre alors que celle du Pb sont de premier ordre.

La modélisation par les modèles de Langmuir et Freundlich montrent que celui de Langmuir s'adapte mieux aux résultats expérimentaux avec des coefficients d'ajustement très élevés ( $R^2 \geq 0.9$ ).

Mots clés: Encapsulation, Billes Gélifiées Magnétiques, Argile Modifiée, Sorption, Cadmium, Plomb, Vert de Méthyle.

## REMERCIEMENTS

Au terme de cette étude, nous remercions ALLAH, le tout puissant, pour nous avoir donné le courage, la volonté et la patience sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Ce travail de fin d'études a été réalisé, en partie, dans le laboratoire Eau Environnement et Développement Durable (2E2D) du Département de Génie des procédés de la Faculté de Technologie de l'Université-Blida1 et en partie, dans le Centre de Recherches et Développement -Sonatrach- Boumerdès sous la direction de Mme Ahlam HATTALI, M. Omar BOURAS et Madame Amel REKIK.

Nous remercions notre encadreur Monsieur **Omar BOURAS**, Professeur à l'Université Blida 1 pour son encadrement de très grande qualité, pour son entière implication tout au long de ce projet, pour ses précieux conseils et ses remarques pertinentes qui ont été d'une grande utilité, pour son dévouement, sa patience, sa générosité et sa disponibilité. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de notre plus profonde reconnaissance et de plus notre profond respect.

Nous remercions vivement notre promotrice Madame HATTALI Ahlem, Doctorante à l'Université Médéa, d'avoir co-dirigé ce travail, son aide précieuse, ses encouragements et ses suggestions pour améliorer la qualité de ce travail.

Nos premiers remerciements s'adressent à notre promotrice Madame REKIK Amel, Ingénieur en géochimie minérale dans le Centre de Recherches et Développement -Sonatrach- Boumerdès pour nous avoir accueilli et accepté d'ouvrir les portes de son laboratoire en nous fournissant tout ce dont nous avons besoin ainsi que pour son aide, ses orientations et ses discussions très fructueuses.

Nous tenons également à remercier Monsieur Mohammed HOUARI, pour leurs précieux conseils et son aide durant toute la période de notre travail.

Nous tenons également à remercier Monsieur Merouane TOUATI, Doctorant au laboratoire 2E2D à l'université Blida-1, pour toutes les discussions et les informations intéressantes qui ont eu lieu au sujet d'adsorption. Que Monsieur CHAIBI Samir trouve ici tous nos remerciements pour son aide apportée sur la modélisation d'adsorption compétitive.

Nous adressons nos vifs remerciements aux membres du jury qui nous font l'honneur d'accepter et de juger notre travail.

Nous remercions tous les techniciens et toute l'équipe administrative du Département de Génie des Procédés de l'université Blida-1 ainsi que ceux du Centre de Recherche et Développement -Sonatrach- Boumerdès.

Enfin, nous exprimons nos vifs remerciements à tous ceux et celles qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail.

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Structure de la goethite .....	18
Figure II.1 : Organigramme montrant les différentes étapes de purification de la bentonite brute.....	31
Figure II.2 Schéma montrant la méthode de préparation d'hydroxyde de fer amorphe. ....	34
Figure II.3 Préparation des billes gélifiées magnétiques.....	35
Figure II.4 Mesure de diamètre par pied à coulisse digital de type (TOLSEN). ....	<b>Erreur !</b>
<b>Signet non défini.</b>	
Figure II.5 Mesure de la densité des billes.....	37
Figure II.6 : Photographie numérique montrant le secoueur Edmund Bühler GmbH SM-30 utilisé dans l'étude de la cinétique de sorption. ....	44
Figure III.1. Le spectre DRX des nanoparticules magnétiques.....	52
Figure III.2 Spectre IRTF des nanoparticules magnétiques.....	53
Figure III.3 Photographies des billes gélifiées souples et magnétiques,.....	55
Figure III.4 Courbes HPZC des billes gélifiées magnétiques, .....	57
Figure III.5 Images de microscopie électronique à balayage des billes gélifiées BS1 à différents grossissements (a) : X 3mm; (b,c):X100;(c):X 20;(e,f,g):X 5 ; (h) :X 4 ; (i) : X 2.	59
Figure III.6 Images de microscopie électronique à balayage des billes gélifiées BS2 à différents grossissements (a) : X 3mm ; (b) : X 400 ; (c) : X 50 ; (d,e,f) : X10 ; (g,h,i) :X 5..	60
Figure III.7 Spectres IRTF des BS1. ....	61
Figure III.8 Spectres IRTF BS2. ....	62
Billes BS2 séchées. ....	63
Figure III.10 Diffractomètre des billes BS1 et BS2 séchées. ....	63
Figure III.11 Courbes d'étalonnage des trois polluants utilisés.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure III.12 Effet de pH sur l'adsorption des polluants .....	66
Figure III.13 Cinétiques de sorption des trois polluants (VM, Pb ET Cd) par les billes BS1 (C <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> , pH =3, T =20 ± 2 °C et vitesse d'agitation 225 cpm) .....	68
Figure III.14 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de VM par les billes BS1. ....	69
Figure III.15 Modélisation des cinétiques de sorption de VM, Pb et Cd par les billes BS1 ...	70



Figure III.16 Isothermes d'adsorption des trois polluants sur BS1	72
Figure III.17 La cinétiques d'adsorption de VM sur les billes BS2.	74
Figure III.18 Adsorption de cinétique d'adsorption de VM sur les billes BS2. <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	
Tableau III.8 paramètres de modélisation des isothermes de VM sur BS2 <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	
Figure III.21 Cinétiques de sorption en mélanges binaires (VM-Pb) montrant l'influence du Pb <sup>2+</sup> sur la sorption de VM par les billes souples et magnétiques (BS1) à différents rapport r.	77
Figure III.22 Cinétiques de sorption en mélanges binaires (VM-Cd) montrant l'influence du Cd <sup>2+</sup> sur la sorption de VM par les billes souples et magnétiques (BS1) à différents rapport r.	78
Figure III.23 Isothermes de sorption en mélanges binaires (VM-Pb) montrant l'influence du Pb <sup>2+</sup> sur la sorption de VM sur les billes gélifiées et magnétiques à différents rapport r.	81
Figure III.24 Capacités d'adsorption calculée en fonction des valeurs expérimentales. Analyse de VM en système binaire (VM-Cd <sup>2+</sup> ). (a) : r= 2.5 :7.5 ; (b) : r= 4 : 6 ; (c) : r= 0 : 10 ;	84
Figure III.25 Capacités d'adsorption calculée en fonction des valeurs expérimentales	85
Figure III.26 Capacités d'adsorption calculée en fonction des valeurs expérimentales. Analyse de Pb <sup>2+</sup> en système binaire (VM-Pb).	86
Figure III.27 Capacités d'adsorption calculée en fonction des valeurs expérimentales. Analyse de Cd <sup>2+</sup> en système binaire (VM-Pb).	87

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Etudes récentes liées à la préparation et l'emploi des billes magnétiques adsorbantes	7
Tableau I.2.a Applications de l'adsorption sur la l'argile modifiée ( brute et purifiée) du polluants organiques.....	13
Tableau I.4 Quelques études récentes sur l'adsorption du vert de méthyle par des diverses matrices adsorbantes. ....	21
Tableau I.5 Travaux de sorption de Pb par diverses matrices adsorbants.....	23
Tableau I.5 Travaux de sorption de Cd par différents adsorbants. ....	24
Tableau II.1 Réactifs et produits chimiques utilisés. ....	29
Tableau II.2 : Compositions des billes gélifiées souples et magnétiques. ....	34
Tableau II.3 Propriétés physico-chimiques du vert de méthyle utilisé .....	42
Tableau III.1 Résultats d'analyse de FF par la fluorescence des rayons X.....	53
Tableau III.2 Variation de la sphéricité des billes gélifiées en fonction de la concentration de CaCl <sub>2</sub> et la viscosité d'alginate de sodium. ....	54
Tableau III.3. Caractérisation physique des billes gélifiées souples et magnétiques.....	55
Tableau III.4 Résultats d'analyse de billes BS1 et BS2 par la fluorescence des rayons X.....	64
Tableau III .5; Parametres de modelisation des cinetiques de sorption des trois polluants par BS1.....	71
Tableau III.6 : Résultats de modélisation des isothermes pour les trois polluants systèmes mono-composés simples .....	73
Tableau III.7 paramètres de modélisation du cinétique de VM sur les billes BS1 .....	74
Tableau III.8 paramètres de modélisation des isothermes de VM sur BS2 .....	76
Tableau III.9 Capacités de sorption de VM par les billes souples et magnétiques (AMt-FeF) en systèmes binaires (VM/Pb) (pH=3, T=20 ± 2 °C).....	79

Tableau III.10 Capacités de sorption de VM par les billes souples et magnétiques (BS1) en systèmes binaires (VM/Cd) (pH=3, T=20 ± 2 °C).....	79
Tableau III.10 Paramètres de modélisation des isothermes de sorption de VM et Pb en systèmes mono-composés simples (pH=3, T=20 ± 2 °C et vitesse d'agitation 225 cpm).....	82

### LISTE DES ABREVIATIONS

AP : Argile pontée.

AP-Fe : Argile pontée au fer.

BS21 : les billes gélifiées magnétiques à base d'argile pontée au fer et à base de ferrofluide.

BS2 : les billes gélifiées magnétiques à base (Oxy)Hydroxyde de fer et à base de ferrofluide.

C0 : Concentration initiale (mg.L<sup>-1</sup>).

Ce: Concentration résiduelle à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).

Cd : Cadmium.

DRX : Diffraction des rayons X.

d<sub>billes</sub> : Diamètre des billes(mm).

d<sub>moy</sub> : Diamètre moyen des billes (mm).

FX : Fluorescence des rayons X.

FF : Ferrofluide.

HFO : (Oxy)Hydroxyde de fer.

IRTF : Infra rouge à transformée de Fourier.

K1 : Constante cinétique de la réaction chimique (min<sup>-1</sup>) du premier ordre.

K, n : Paramètres de Freundlich

K2 : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption (mg.g<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>).

MEB : Microscopie électronique à balayage.

m : Masse de solide adsorbant (g).

mh : Masse initiale des billes humides (g).

ms : Masse finale des billes séchées à  $105 \pm 1$  °C (g).

Mt-Na : Montmorillonite sodique.

Pb : Plomb.

PZC : Point de charge nulle.

$\rho_{\text{billes}}$  : Masse volumique des billes  $\text{g.cm}^{-3}$

$Q_e$  : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$Q_t$  : Quantité adsorbée de polluant à l'instant (t) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$Q_{\text{max}}$  : la capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg/g}$ ).

$Q_0$  : Concentration en soluté initialement présentée sur le solide ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$Q_t$  : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

SAAF : Spectroscopie d'absorption atomique à flamme.

T : Température °C

V : Volume de la solution (L).

V vAS : Alginate de sodium.

VM : Vert de méthyle.

## LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Abstract

الملخص

Résumé

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste abréviations

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Encapsulation et préparation des billes gélifiées .....	2
I.1. Généralités.....	2
I.2. Billes souples BS.....	2
I.2.1. Alginate .....	2
I.2.2. Applications dans le domaine de traitement des eaux .....	3
I.3. Billes souples composites.....	4
I.4. Billes renforcées poreuses (BRP).....	5
I.5. Billes composites magnétiques .....	6
1.6. Matériaux adsorbants.....	10
I.6.1. Ferrofluide (FF) .....	10

I.6.1.1. Généralités .....	10
I.6.1.2. Application des FF .....	10
I.6.2. Les argiles .....	11
I.6.2.1. L'argile brute (la bentonite) .....	11
I.6.2.2 L'argile modifiée .....	12
I.6.2.3. Argile pontée au fer .....	16
I.6.3. Adsorption sur les (oxy)hydroxydes de fer .....	17
I.6.3.1.Goethite.....	17
I.6.3.1.1 Applications de la goethite dans l'adsorption .....	18
I.6.3.2. Hydroxyde de Fer amorphe .....	19
I.6. Les polluants utilisés .....	21
I.6.1. Vert de méthyle .....	21
I.6.2. Plomb.....	22
I.6.3. Cadmium .....	24
CHAPITRE II.....	5
Matériel et méthodes .....	5
II.1 Introduction.....	5
II.2. Matériaux utilisés.....	29
II.3. Préparation des sorbants .....	30
II.3.1. Bentonite .....	30
II.3.2. Préparation des nanoparticules magnétiques (NPMs) :.....	31
Préparation du ferrofluide acidifié .....	32
Préparation du Ferrofluide citaté (FF) .....	32
II.3.3. Préparation de l'Hydroxyde de Fer amorphe (HFO) .....	33
II.3.4. Préparation des billes gélifiées magnétiques.....	34
II.4. 1Mesure de la taille des billes .....	36
II.4.2 Mesure de la densité des billes (masse volumique) .....	36
II.4.3. Mesure de la teneur en eau .....	37
II.4.4. Mesure du taux de gonflement .....	38
II.4.5. Détermination du $pH_{pzc}$ .....	38
II.5.1 Caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage- (MEB) .....	39
II.6. Caractérisation spectroscopiques des billes gélifiées .....	39

II.6.1 Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	39
II.6.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	39
II.6.3. Caractérisation par fluorescence des rayons X (FX)	40
II.7. Etude de l'adsorption	41
II.7. Polluants utilisés	41
II.7.1. Vert de méthyle	41
II.7.2 Polluants inorganiques (Plomb et Cadmium)	42
II.7.3. Etude de sorption en systèmes mono-composés	43
II.7.3.1. Préparation des courbes d'étalonnage	43
II.7.3.2. Cinétiques de sorption	43
II.7.3.3. Effets du pH sur la sorption	44
II.7.3.4. Influence de la concentration initiale	45
II.7.3.5. Isothermes de sorption	45
II.7.4. Etude de sorption en systèmes binaires (adsorption compétitive)	46
II.6. Modélisation de l'étude de sorption	46
II.6.1 Modélisation de la cinétique de sorption en système mon-composé	46
II.6.2. Modélisation des isothermes de sorption en systèmes mono-composés simples	48
II.6.3. Modélisation des isothermes de sorption en système binaire	49
Chapitre III	29
Résultats et discussion	29
III.1. Introduction	29
III.2. Caractérisation des nanoparticules magnétiques (FF)	51
III.2.1. Analyse de FF par DRX	51
III.2.2. Analyse de FF par IRTF	52
III.2.3. Analyse de FF par FX	53
III.3. Caractérisation des billes gélifiées souples et magnétiques	54
III.3.1. Caractérisation physique	54
III.3.2 Propriétés acido-basiques de surfaces $pH_{pzc}$	56
III.3.3. Caractérisation morphologique et spectroscopique	57
III.3.3.1. Analyse morphologique des billes gélifiées par le MEB	57
III.3.3.2. Analyse des billes gélifiées par la spectroscopie IRTF	60
III.3.3.3. Analyse des billes gélifiées par DRX	63
III.3.3.4. Analyses des billes par fluorescences des rayons X (FX)	63

III.4. Etude de la sorption en systèmes mono-composés simples .....	64
III.4.1. Courbes d'étalonnages .....	64
III.4.2. Effet de pH .....	66
III.4.3. Etude des cinétiques de sorption .....	67
III.4.4. Effet de la concentration initiale .....	68
III.4.5. Modélisation des cinétiques de sorption .....	69
III.4.6. Isothermes d'adsorption .....	72
III.5. Adsorption compétitive en systèmes binaires .....	76
III.5.1. Cinétiques de sorption en systèmes binaires .....	77
II.6. Isothermes d'adsorption .....	80
III.6.1. Modélisation des isothermes de sorption .....	81
Conclusion .....	89

# INTRODUCTION GENERALE





# INTRODUCTION GENERALE

Les éléments traces métalliques (ETM) existent naturellement mais en quantités très faibles dans le sol, l'eau et l'air. Certaines activités humaines et procédés industriels liées à la combustion du charbon, du pétrole et des déchets en rediffusent en grande quantité sous forme de particules fines dans l'environnement.

Le danger des ETM est que, non seulement, ils sont bio-persistants, perturbent les écosystèmes, détériorent les sols, les eaux de surface, les forêts et les cultures, mais aussi, accumulent dans la chaîne alimentaire. Certains d'entre eux sont très toxiques et cancérogènes pour l'homme.

La pollution de l'eau est l'une des principales préoccupations environnementales qui affecte la santé humaine, les ressources en eau et les écosystèmes. En particulier, la contamination par les ETM est l'un des problèmes environnementaux les plus pressants de nos jours.

Du point de pollution, diverses industries (Extraction et fusion de métaux ; Production d'énergie et de carburant, Industries du fer et acier ; Galvanoplastie ; Electrolyse ; Electro-osmose ; Industrie du cuir ; Photographie ; Fabrication d'appareils électriques ; Surface métallique ; Installations de traitement de l'aérospatiale et de l'énergie atomique) continuent de produire et de rejeter des déchets contenant différents ETM dans l'environnement.

Les principaux métaux lourds toxiques tels que Hg(I), Cd(II), Pb(II), Cr(IV), Fe(III) et Cu(II) , même à de très faibles concentrations dans les sources d'eau brute et d'eaux usées, engendrent une toxicité aiguë envers la vie aquatique, animale et humaine.

,  
Du point de vue traitement, l'adsorption est considérée, aujourd'hui, comme l'une des méthodes les plus prometteuses dans l'élimination des métaux toxiques et d'autres polluants des solutions aqueuses en raison de sa simplicité, de sa flexibilité et de son efficacité élevée dans les applications industrielles [1].

De nombreux solides adsorbants, de natures différentes comme les charbons actifs[2], zéolithes [3], oxydes [4], argiles brutes et modifiées [5], résines[6], hydroxyapatites [7], hydroxydes doubles lamellaires [8], ont été élaborés et utilisés dans de l'adsorption de plusieurs solutés organiques et/ou inorganiques.

Parmi les adsorbants utilisés pour l'élimination d'un certain nombre de métaux lourds, sont des billes magnétiques.

L'objectif de ce travail qui fait suite à un ensemble de travaux réalisés dans le laboratoire L2E2D consiste à effectuer les travaux suivants :

- Préparation d'une nouvelle classe des billes gélifiées magnétiques à base d'argile pontée au fer, d'(oxy)hydroxydes de fer et de ferrofluides.
- Adsorption du Pb(II), Cd(II) et Vert de méthyle (VM) sur les différentes billes gélifiées préparées en :
  - En systèmes monocomposés simples
  - En systèmes binaires de couples d'adsorbats (PB/VM) ; (Cd/VM)
- Etude des effets du pH, du temps de contact, de la concentration initiale sur l'adsorption.
- Modélisation mathématique des cinétiques et isothermes de sorption et Exploitation des résultats.

# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**

# **Chapitre I Synthèse bibliographique**

## **I.1. Généralités**

L'encapsulation de poudres adsorbantes dans des matrices polymères a contribué fortement à l'apparition d'une nouvelle génération de nouveaux produits sous forme de matrices réticulées, films ou billes gélifiées hydrophobes [9].

Le principe d'encapsulation est utilisée depuis de nombreuses années, ces dernières années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec polymères en particulier avec des alginates, pour une application dans le domaine de traitement de l'eau [10].

On utilise l'encapsulation pour immobiliser les particules des poudres adsorbants dans des billes gélifiées sphériques afin de les utiliser dans l'adsorption de polluants organiques et/ou inorganiques hydrosolubles [9].

Il est souvent une méthode relativement efficace pour limiter leur dégradation pendant les procédés de transformation et le stockage du produit, il devient alors un domaine dans lequel les connaissances scientifiques s'accumulèrent à l'image du nombre croissant d'articles scientifiques et de brevets publiés dans ce domaine [11].

## **I.2. Billes souples BS**

### **I.2.1. Alginate**

L'alginate est un dérivé de polysaccharides biocompatibles, biodégradables et à faible toxicité à partir d'algues. Il peut être utilisé pour créer des hydrogels [12].

Depuis quelques années, plusieurs types d'adsorbants de natures différentes ont été préparés sous forme de billes à base d'alginate.

L'objectif principal étant de les utiliser dans la dépollution des eaux. En effet, d'un point de vue pratique, il est bien plus facile de manipuler des billes gélifiées sphériques que les poudres.

## **I.2.2. Applications dans le domaine de traitement des eaux**

En 2007, l'étude de Rathinam Aravindhan et al. indique le potentiel des billes d'alginate de calcium à agir comme un adsorbant efficace pour l'élimination des colorants des eaux usées [13].

En 2009, Cem Gok et Sule Aytas ont étudié les potentiels de sorption des ions uranium en utilisant des billes de polymère d'alginate dans des solutions aqueuses diluées dans différentes conditions.

Les résultats de cette étude ont montré que les billes de Ca-alginate peuvent être utilisées avec succès pour la récupération de l'uranium à partir de solutions aqueuses [14].

En 2013, M. Ruiz et al. étudient l'interaction de l'acide borique avec l'alginate a été étudiée pour la première fois. Les résultats montrent que l'adsorption du bore sur les billes de gel d'alginate de calcium est influencée par le pH et la concentration initiale en bore de la solution [15].

En 2015 Byungryl An et al. ont pu éliminer des ions métalliques sur des billes d'alginate avec des rendements d'élimination de 80 % pour des temps de contact de 4 h seulement alors que l'équilibre de sorption est atteint en 48 h [16].

De leur côté, Caroline Bertagnolli et al. se sont intéressés à utiliser industriellement une algue brésilienne et le résidu de l'extraction de l'alginate dans l'élimination du chrome trivalent.

Ces auteurs ont mis en évidence des mécanismes d'échange d'ions prédominants dans l'élimination du chrome trivalent par l'alginate [17].

En 2016, Salvatore Cataldo et al. ont effectué une étude cinétique et thermodynamique sur la sorption de l'ion Pb(II), en solutions aqueuses, par des billes de gel d'alginate de calcium à différents pH et concentrations de chlorure de Pb [18].

Une année plus tard en 2017, Aichor et al. ont préparé des billes d'alginate par la méthode d'encapsulation qu'ils ont caractérisé par les méthodes de détermination de point isoélectrique, IRTF et DRX.

Un peu plus tard en 2020, Ikrame Ayouch et al. ont proposé une étude comparative dans la sorption du cadmium sur des billes d'alginate gélifiées humides et séchées [19].

Plus tard en 2021, Zelal Isik et al. ont préparé des billes d'alginate de calcium gélifiées qu'ils ont utilisé dans l'adsorption de l'ammoniac et d'ions phosphate. Les résultats correspondants qui ont montré des efficacités d'élimination relativement élevées suggèrent que ces billes qui sont biodégradables naturellement peuvent être utilisées comme engrais [20].

Dans un travail récent, Asim Yaqub et al. en 2023 ont préparé des billes d'alginate de calcium qu'ils ont testé dans l'élimination du bleu de méthylène (MB).

Les résultats expérimentaux ont montré que les billes à base d'alginate ont manifesté de meilleures efficacités d'élimination du MB (supérieure à 90%) ainsi que de régénération jusqu'à cinq cycles d'adsorption-désorption [21].

### **I.3. Billes souples composites**

Très récemment en 2023, Iarin et al. ont proposé une méthode simple d'encapsulation de poudres d'albumine et de biochar dans des billes gélifiées qu'ils ont testé dans la sorption de substances per- et polyfluoroalkyles (PFAS). L'étude est effectuée en comparant les résultats obtenus avec ceux d'un charbon actif granulaire commercial [22].

Dans un autre laboratoire, Jia Tang et al. ont constaté que les sphères d'hydrogel d'alginate de calcium (CA) sont capables d'éliminer les matières organiques [23].

Dans un autre contexte, Siqian Wen et al. ont pu traiter des eaux usées contenant de l'uranium par un nouveau matériau hydrogel (cUiO-66/CA) développé en co-immobilisant UiO-66 (un type de MOF (Metal-organic frameworks), possède une structure poreuse et une grande surface spécifique, ce qui en fait un candidat attractif pour les applications d'adsorption) dans le gel de l'alginate de calcium et du carbone hydrothermal. Ces auteurs ont pu obtenir des rendements d'élimination de l'ordre de 81 % [24].

Très récemment en 2023, Hongxin Qiu et al. ont proposé une théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler l'adsorption de As sur l'alginate de sodium (AS) à la surface de la sphalérite, de la marmatite (1 1 0) et de la galène (1 0 0).

Les résultats correspondants ont montré que l'adsorption sur une surface de marmatite est la plus forte [25].

Dans l'étude de Soraya Soleimani et al., des hydrogels d'alginate de calcium renforcés de nanocristaux de cellulose (CA/CNC) en tant qu'adsorbant écologique et économique ont été utilisés dans des tests de sorption du bleu de méthylène (MB).

Ces auteurs suggèrent que les hydrogels d'alginate de calcium renforcés avec des nanocristaux de cellulose (CA/CNC) peuvent être utilisés en tant que bio-sorbants naturels potentiels pour éliminer les colorants cationiques [26].

## I.4. Billes renforcées poreuses (BRP)

En traitement des eaux par adsorption, divers chercheurs se sont intéressés à la détermination des phénomènes de transports et de diffusion du soluté dans les pores des billes d'alginate puisque la porosité, la composition, la nature des billes gélifiées ainsi que la taille des solutés sont autant de paramètres à prendre en compte dans les phénomènes de diffusion et d'adsorption [9].

En 2022 Huiping Zeng et al. ont étudié l'élimination des phosphates, en milieu aqueux, par emploi des billes poreuses interpénétrées à double gel d'alginate-chitosane magnétique chargées de fer (M-IACB) préparées, préalablement, à partir de boues de fer d'aqueduc, de nanoparticules magnétiques, d'alginate de sodium et de chitosane où des nanoparticules magnétiques.

Il a été montré que le réseau interpénétrant construit par l'alginate de sodium et le chitosane améliore la stabilité des billes, tandis que la boue de fer agit comme le corps fonctionnel principal entraînant ainsi une excellente capacité de sorption de phosphate dans la plage de pH de 4 à 8 [27].

A la même année (2022), Han Zhao et al. ont utilisé un nouveau type de sorbant gélifié préparé à partir de nanofibres de cellulose (CNF) et d'alginate de sodium (SA) via une simple méthode de réticulation qu'ils ont utilisé dans l'élimination du Pb(II).

Ces expériences de traitement à l'acide et de régénération ont confirmé que la capacité d'adsorption du Pb(II) sur les billes est satisfaisante de l'ordre de 80 % après 5 cycles[28].

Pour leur part, Tahir Mehmood et al. ont utilisé une méthode innovante pour immobiliser des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sur la matrice de polysulfone-alginate pour former des billes poreuses destinées à la dégradation photocatalytiques des polluants organiques [29].

Dans une autre étude, Radheshyam R. Pawar et al. ont élaboré des billes gélifiées à base d'une hectorite et d'alginate synthétique mésoporeuses qu'ils ont utilisé de polluants organiques puis recyclé jusqu'à la 6<sup>ème</sup> fois [30].

Les recherches de Xiangpeng Gao et al. ont été focalisées sur la préparation des billes poreuses à base d'alginate modifié épichlorhydrine/thiourée (PETA) et leurs applications dans la sorption des ions Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup>. Les résultats expérimentaux indiquent que les billes PETA ont une très bonne sélectivité pour les cations Hg<sup>2+</sup> dans toutes les gammes de concentrations initiales et de valeurs de pH utilisées [31].

De leur côté, Wei Wang et al. ont confirmé la grande performance des billes gélifiées poreuses à base d'une montmorillonite Mt, de l'acrylamide (AM), de l'acide acrylique (AA) et d'alginate de sodium (AS) dans la sorption de Bleu de méthylène (BM) en comparaison avec celles de quelques adsorbants commerciaux traditionnels [32].



Dans l'étude de Huan Xiet al., de nouvelles billes gélifiées poreuses à base de Zr-bentonite et d'alginate de sodium et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ont été utilisées dans l'élimination des phosphates [33].

Dans un autre travail, Fan de Songlin et al. ont pu améliorer la stabilité structurelle et de l'efficacité de sorption des ions de métaux lourds sur des billes de gel poreux à base de succinate/alginate de bagasse de canne à sucre [34].

Dans l'étude de Xiangpeng Gao et al., un nouvel adsorbant à base d'alginate de sodium poreux greffé à la thiourée a été synthétisé en combinant l'impression ionique et la méthode de modélisation directe. Les résultats de sorption correspondants ont indiqué une sélectivité exceptionnelle envers le Pb (II) dans les conditions expérimentales adoptées [35].

Dans le travail de Sujie Shan et al., des billes d'aérogel Zr-GO/Alg efficaces ont été préparées in situ en utilisant la méthode de réticulation et utilisées dans l'adsorption des phosphate [36].

Dans l'étude de Xiangpeng Gao et al., un nouveau sorbant gélifié poreux efficace à base d'oxyde de zinc et d'alginate de sodium a été utilisé pour adsorber sélectivement les ions Au (III) à partir de solutions multimétalliques dans des conditions acides. Les résultats correspondants ont montré une saturation de 80 % en 4 h de contact tandis que l'équilibre a été atteint en environ 9 h [36].

Le travail de Zakaria Anfar et al. s'inscrit dans la compréhension du mécanisme d'adsorption des polluants organiques sur des billes d'hydrogel d'alginate en réseau à base de du carbone poreux biosourcé immobilisé. Les matériaux préparés ont montré une bonne capacité d'adsorption du MB dans des solutions aqueuses ainsi qu'une efficacité de régénération jusqu'à quatre cycles successifs [37].

## **I.5. Billes composites magnétiques**

Des billes magnétiques ont été préparées en mélangeant des composés magnétiques avec de l'alginate de sodium afin de générer plus de sites actifs et améliorer la stabilité des matériaux de ces billes synthétisés [38].

Le Tableau I.1 regroupe les différentes études liées à l'emploi des billes magnétiques sorbantes durant ces dernières années.

Tableau I.1 Etudes récentes liées à la préparation et l'emploi des billes magnétiques adsorbantes

Polluants	Adsorbants	Référence Année
Bleu de méthylène (MB) et vert malachite (VM)	Billes de gel magnétique à base d'alginate de sodium réticulé ioniquement et d'acide polyanétholesulfonique.  10 cycles d'adsorption / désorption dans des conditions très acides.	[39]  2020
Médicaments surconsommés	Billes magnétiques d'alginate / polypyrrole / $ZnFe_2O_4$ , et Billes d'alginate / polypyrrole	[40]  2023
Phosphates	Billes poreuses interpénétrées à double gel d'alginate-chitosane magnétique chargées de fer	[41]  2022
Vert malachite (VM) et $Pb^{2+}$	Nanoparticules magnétiques d'hydroxyapatite/microsphères d'hydrogel	[42]  2023

Ions ( $Pb^{2+}$ )	Billes (bio)nano-composites magnétiques gélifiées, à base de nanoparticules magnétiques (MNP), d'alginate de sodium (SA), d'alcool polyvinylique (PVA) et de calcium. Carbonate (CC).	[43] 2022
Bleu de méthylène (BM ; Rouge neutre (RN) et Safranine T (ST).	Billes de gel magnétique à base d'oxyde de graphène (OG) modifié $Fe_3O_4$ sous forme de gel d'alginate de sodium dopé (AS)/chitosane (CS) de nanoparticules magnétiques (AS/OG@ $Fe_3O_4$ /CS).	[44] 2021
Pb(II)	Billes d'hydrogel composites magnétiques attapulgite@chitosan modifiées à l'aminopropyltriéthoxysilane	[45] 2019

(b)

Polluants	Adsorbants	Année référence
Chlorpyrifos des eaux usées	Billes d'hydrogel à base de chitosane avec différentes teneurs d'oxyde de fer et de graphène	[46] 2023
$Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ $ePb^{2+}$	Billes gélifiées composites magnétiques (CMC/AS/oxyde de graphène@ $Fe_3O_4$ )	[47] 2019
As(V) de l'eau	Billes poreuses magnétiques d'alginate-chitosane à base de boues de fer (Fe) (M-ACFB)	[48] 2022
Chlorure d'hexadécylpyridinium	Billes d'hydrogel à double réseau de chitosane/alginate de calcium magnétiques	[49]

cationique (HDPCl) et de dodécylsulfate de sodium (SDS) et réutilisés dans l'élimination du colorant bleu de méthylène sans aucun prétraitement	robustes et réutilisables (CSMAB)	2023
Bleu de méthylène (BM)	Billes nanocomposites Alginate/Clinoptilolite/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Alg/Clin/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	[50] 2022
Bleu de méthylène et le d'ériochrome anionique (EBT)	Billes magnétiques d'hydrogel de chitosane à base de biopolymère de chitosane, de nanoparticules d'oxyde de graphène magnétique (OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) et de chlorure d'isophtaloyl	[51] 2021
Bleu de méthylène (BM)	Billes gélifiées à base d'Alginate de sodium (AS) et de Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Tx Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Tx/SA.	[52] 2021
Cu(II) les ions des eaux usées	Billes magnétiques à base de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , d'épichlorhydrine et de glutaraldéhyde comme agent de réticulation	[53] 2021
Ag ( I )	Billes à base de Chitosane/polydopamine@C@magnétique (CPCMFA)	[54] 2020

## **1.6. Matériaux adsorbants**

### **I.6.1. Ferrofluide (FF)**

#### **I.6.1.1. Généralités**

Les ferrofluides (FF) sont connus sous le nom de liquides magnétiques. Ce sont des matériaux relativement récents et ont fait leur apparition dans la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle. Ils n'existent pas à l'état naturel et il a donc fallu les synthétiser.

La première approche a été réalisée par Wilson en 1779 qui a préparé un fluide constitué de fines particules de fer dans de l'eau. Cependant, on ne peut parler d'une réelle synthèse de ferrofluide qu'à partir de 1963 où Stephen Papell, chimiste de la NASA, réalisa un mélange de poudre de magnétite  $Fe_3O_4$  et du kérosène (liquide porteur) en présence d'acide oléique en tant qu'agent surfactant. L'objectif était de fabriquer un liquide de propulsion pour fusées en absence de gravité.

Le FF est une suspension colloïdale stable de nanoparticules magnétiques dans un liquide porteur qui peut être polaire ou non polaire. Chaque particule porte un moment magnétique permanent, et de dimensions typiques d'environ 10 nm.

A l'échelle macroscopique, un ferrofluide est un fluide homogène rendu noir par les particules magnétiques.

Ces nanoparticules magnétiques sont non-toxiques, très stables chimiquement très efficaces dans le traitement des eaux. A côté de ces nombreux avantages, le FF reste confronté à un inconvénient majeur lié à son oxydation et agglomération.

De ce fait, le recouvrement de ces nanoparticules magnétiques par une couche de matériau approprié permet d'éviter leur agglomération et leur oxydation [55].

#### **I.6.1.2. Application des FF**

Les Ferrofluides sont largement utilisés dans les applications industrielles, ils ont été signalés comme un candidat prometteur pour l'élimination par adsorption des polluants organiques et inorganiques, montrant des capacités d'élimination élevées.

Talbot et al. (2018) ont mélangé une solution d'alginate de sodium et de ferrofluide pour obtenir un nouveau nanocomposite magnétique pour adsorber le bleu de méthylène. Les résultats obtenus ont montré que la capacité d'adsorption du colorant est supérieure à  $273 \text{ mg.g}^{-1}$  avec une régénération de 10 cycles adsorption/désorption [56].

L'objectif de l'étude de Mahmoud et al. est de concevoir un nouveau nanocomposite via la combinaison de ferrofluides. Ceci a été combiné avec un hydrogel d'alginate/psyllium aminé comme nanocomposite multifonctionnel efficace afin d'éliminer des nanoparticules de polyméthacrylate de méthyle PMMA (et d'argent Ag de l'eau)[57].

En 2014, Cecilia Magnet [58] a effectué une étude sur l'efficacité de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées en les utilisant dans la purification de l'eau polluée par les ions  $Ni^{2+}$ . Ces particules ferrofluides ont été utilisées, par la suite, dans l'élimination des métaux lourds.

Pour leur part, Ghannoum obeid et al. ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les nanoparticules fonctionnalisées par les ions citrate et on pu adsorber presque de 97% sur une gamme de pH étendue (4,2 à 10,3). En milieu acide, par contre la quantité retenue à diminuer de façon drastique jusqu'à atteindre 2% à pH 2 [59].

De leur côté, A.M Salgueiro et al. ont greffé du carraghénane à la surface des particules magnétiques qu'ils ont utilisé dans la sorption des nanoparticules magnétiques ont été encapsulées dans les gels de chitosane et de l'alginate et utilisées dans la sorption de métaux et/ou des polluants organiques [60].

Hattali.A et al. ont préparé une nouvelle génération de supports absorbants sous forme de billes magnétiques gélifiées et hydrophobes à base de montmorillonite à piliers d'aluminium, d'alginate de sodium et de nanoparticules magnétiques ferrofluide qu'ils ont utilisé dans la sorption du Vert de méthyle. Les résultats obtenus ont donné des taux d'élimination de l'ordre de 97% [61].

Dans un autre laboratoire, Amir Hatamie et al. [62], en 2016, ont prouvé l'effet coagulant de nanoferrofluides dans le traitement de l'eau. D'après les résultats obtenus, les fluides magnétiques avaient une capacité acceptable de diminuer la turbidité de l'eau et d'éliminer les cations et les anions dangereux

Pour leur part, Hassan Yadaei et al. ont éliminé efficacement du cadmium à l'aide d'un composite de type nanohybride carbone mésoporeux magnétique/chitosane.

Les résultats ont montré que le pH de la solution, le temps de contact, la dose de l'adsorbant et la force ionique sont les facteurs significatifs sur l'adsorption du cadmium [63].

## **I.6.2. Les argiles**

### **I.6.2.1. L'argile brute (la bentonite)**

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux ; qui font partie principalement du groupe des smectites.

Les roches argileuses formées portent le nom de bentonite ; d'après les gisements situés près de Fort Benton (Wyoming aux États-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de la Montmorillon dans le département Vienne (France) [64].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée l'adsorption ; d'échange ionique et de gonflement ; ainsi que par des propriétés rhéologique particulière.

Elles ont de ce fait de large applications et dans différents domaines dans les boues de forage et la décoloration des huiles. Les autres utilisations, après traitement mécanique sont, entre autres, fonderie, engrais, pesticides, génie civil, céramique.

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Les gisements d'argiles bentoniques en Algérie sont exploités depuis plus de 50 ans dans les régions de Maghnia et Mostaganem [65]

Les ressources avérées globales des gisements s'élèvent à 12,5 millions de tonnes. Les gisements évalués du district de Hammam Boughrara dans la région de Maghnia totalisent 11 millions de tonnes dont 1 million de tonnes pour le gisement de Roussel.

Dans la région de Mostaganem, le gisement de M'zila en exploitation renferme 1,1 millions de tonnes [65].

Le tableau I.3, réparti sous forme de trois sous tableaux, présente les différentes études déjà effectuées dans l'emploi de la bentonite et/ou de la montmorillonite dans l'adsorption.

### **I.6.2.2 L'argile modifiée**

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, certains minéraux on été modifier afin d'améliorer leurs propriétés adsorbants [55].

Ces modifications qui sont de types physico-chimique basées essentiellement sur l'échange ionique, Conduisent généralement, et selon la nature, de la modification à l'obtention d'absorbants hydrophobes, mais aussi à des catalyseurs hétérogènes. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques et/ou inorganiques. Le greffage est composé organique, l'activation à l'acide, la calcination ....etc.

C'est dans ce contexte que divers chercheurs ont été utilisés, les argiles, modifiés dans la catalyse, le traitement des eaux, la nanotechnologie, élaboration des nano-composites ... etc [55].

Du point de vue élaboration, les argiles modifiées sont préparés par différentes méthodes chimiques comme l'intercalation, le pontage et l'activation chimique[55]

Tableau I.2.a Applications de l'adsorption sur la l'argile modifiée ( brute et purifiée) du polluants organiques

Tableau I.2.a Applications de l'adsorption sur la l'argile modifiée (brute et purifiée) du polluants organiques

Adsorbant	Colorant	Efficacité	Réf
Bt	Brillant FCF bleu	6,16 mg g <sup>-1</sup> pour argile naturelle 14,22 mg g <sup>-1</sup> pour modifié au fer argile	[66]
	Bleu de méthylène	303 mg g <sup>-1</sup>	[67]
	Bleu de méthylène Cristal violet	399.74 µmol.g <sup>-1</sup> pour BM	[68]
	Telon-Orange, Telon rouge et Telon bleu	108.3 mg g <sup>-1</sup> pour Telon-Orange 437 96.7 mg g <sup>-1</sup> pour Telon -rouge 82.4 mg g <sup>-1</sup> pour Telon-Blue	[69]
	Acide rouge	140.84 µmol.g <sup>-1</sup>	[70]
	Rouge congo(RC),Méthyleorange(Mo), etbleu acide113 (BA-113)	900 mg g <sup>-1</sup> pourRC 750 mg g <sup>-1</sup> pour MO 8.5 mg g <sup>-1</sup> pour BA-113	[71]
	Bleu de méthylène (BM) Rouge congo et Violet de méthylène (VM)	110 mg g <sup>-1</sup> pour RC 111 mg g <sup>-1</sup> for VM	[72]
	Rouge congo	95%	[73]
	Orange de méthylène	99.02% pour GN-Bt 80.12% pour C-Bt	[74]



Tableau I.3.b

Adsorbant	Colorant	Efficacité	Réf
Bt	Rhodamine B	98.62 mg g <sup>-1</sup>	[75]
Mt	Vert de méthyle et bleu de méthylène	68.35% pour vert de méthyle 95.95% pour bleu de méthylène	[76]
	Jaune basique	434.196 mg g <sup>-1</sup>	[77]
	Bleu de méthylène	686.94 mg g <sup>-1</sup>	[78]
	Bleu de méthylène	150.2 mg.g <sup>-1</sup>	[79]
	Bleu de méthylène	1994.38 mg.g <sup>-1</sup>	[80]
	Rouge basique 18	530.645 mg g <sup>-1</sup>	[81]
	Bleu de méthylène	97.75 mg g <sup>-1</sup>	[82]

En plus de l'adsorption des polluants organiques par l'argile brute et les argiles modifiés, il existe plusieurs études d'adsorption des métaux lourds sur les mêmes adsorbants.

En 2023, Zhi-lei Zeng et al. ont montré que la capacité d'adsorption du Cd(II) par les montmorillonites brutes et modifiées est étroitement liée au pH et à la concentration initiale en Cd(II) alors que la température a peu d'influence sur celle-ci [83].

Pour leur part, Sunki Kwon et Jongmyoung Lim ont montré que la matrice Mt est capable d'adsorber une grande quantité de divers cations en raison de sa couche intermédiaire gonflante. En particulier, la montmorillonite homoionique sodique Na-MMT a montré la capacité d'adsorption de Cs la plus élevée car d'autres cations pouvaient facilement s'échanger avec le cation Na en raison de la différence de densité de charge relative ( $\text{Na} < \text{Mg} < \text{K} < \text{Cs} < \text{Ca}$ ) [84].

De leur côté, Jिंगgang Wang et al. ont trouvé que l'adsorption physique et chimique entre le Pb(II) et l'hydrogel de montmorillonite homogène entraîne une efficacité élevée d'adsorption

et d'élimination. Les mécanismes d'adsorption ont été attribués à l'échange d'ions, à la réaction de chélation et à la précipitation chimique [85].

Les résultats de l'étude du Ming-Qin Jiang et al. ont montré que la kaolinite peut être utilisée pour éliminer les ions métalliques tels que Pb(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) d'une solution aqueuse dans des ions mono et multi-métaux. La capacité d'adsorption du Pb(II) sur l'argile kaolinite est supérieure à celle des autres ions testés [86].

La recherche de Chenchen Zhao et al. a confirmé que la montmorillonite mélangée à la goethite est un composite efficace dans l'adsorption et l'immobilisation des complexes Cd(II) et As(III). Les capacités d'adsorption maximales de GMt -0,5 pour le Cd(II) et l'As(III) sont respectivement de 50,61 et 57,58 mg g<sup>-1</sup> [87].

Dans le système binaire, la présence de Cd(II) a considérablement amélioré l'adsorption de As(III) par GMt-0,5. À l'inverse, la présence d'As(III) n'a eu pratiquement aucun effet sur la capacité d'adsorption de Cd(II). Le GMT-0.5 a des applications potentielles dans l'immobilisation simultanée du cadmium et de l'arsenic dans les sols miniers. Davantage de recherches sur l'application à long terme du GMT dans l'assainissement dans des conditions pratiques de terrain sont nécessaires à l'avenir [87].

L'étude de Hung Nguyen Van et al. est relative à la préparation du support adsorbant MMT/amidon en mélangeant les suspensions de Mt et d'amidon. Ce nouveau adsorbant est efficace et peu coûteux pour l'élimination des ions Pb(II), Cd(II) et Ni(II) des solutions aqueuses [88].

Dans la présente recherche de Zahra moradi et al. , un hydrogel nanocomposite préparé à partir de la polymérisation liée de carboxy méthylcellulose avec des particules d'argile (montmorillonite) et utilisant des agents de réticulation à base de méthylène acrylamide et persulfate d'ammonium comme initiateurs de synthèse a montré que chacune des variables et des agents efficaces pouvait augmenter la quantité d'adsorption dans une certaine mesure par l'hydrogel.

Par conséquent, il est conclu que le processus d'adsorption de l'arsenic par l'adsorbant de carboxy méthylcellulose modifié par la montmorillonite est une adsorption monocouche et que la surface de l'adsorbant a une homogénéité relative.

En outre, la performance de l'adsorbant CMC modifié dans l'élimination de l'arsenic est de 85 % dans des conditions optimales, et l'hydrogel de carboxy méthylcellulose modifié par la montmorillonite est un adsorbant approprié pour éliminer l'arsenic d'une solution aqueuse [89].

### **I.6.2.3. Argile pontée au fer**

Les modifications des argiles brute et/ou purifiée par intercalation à permis de préparer des argiles intercalées de natures très divers selon la nature des agents intercalants (composés organiques, métaux tri-chélates, complexes organométalliques, tensions actifs,.....,etcc). [55]

De nombreux travaux scientifiques relatifs à l'utilisation des argiles dans l'adsorption de plusieurs solutés organiques hydrosolubles ont manifesté, d'une manière générale, de grandes affinités adsorbants-adsorbats

Yin Wang et al. Ont combiné les avantages du système bimétallique et des modifications de la montmorillonite pour dégrader le Cr(VI) par la montmorillonite intercalée bimétallique Fe/Cu (MMT-nFe<sub>0</sub> /Cu<sub>0</sub>). Il a été montré que les composites Mt-nFe<sub>0</sub> /Cu<sub>0</sub> obtenus ont montré une efficacité élevée dans l'élimination du Cr(VI) [90].

De nombreux travaux scientifiques relatifs à l'utilisation des argiles dans l'adsorption de plusieurs solutés organiques hydrosolubles ont manifesté, d'une manière générale, de grandes affinités adsorbants-adsorbats

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation de gros polycations hydroxymétalliques simples ou mixtes entre leurs feuillets dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide et avec de grands espacements interfoliaires [91]

L'étude de Khalaf et al. [La montmorillonite à pilier Al et un tensioactif cationique modifié à pilier Al ont été préparées en faisant réagir une bentonite purifiée provenant des gisements de Maghnia et de Mostaghanem (dans l'ouest de l'Algérie), avec une solution de chlorhydrate d'aluminium seul ou avec à la fois du chlorhydrate d'Al et du cétyl triméthyl ammonium.

Le CTAB modifié Al-montmorillonite a montré un plus grand espacement basal par rapport la montmorillonite à pilier Al.

La surface BET de la montmorillonite Al modifiée par CTAB était bien inférieure à celle des argiles à piliers Al [92].

En 2006, Djamel Tabeta et al. ont appliqué la montmorillonite à piliers de Feren tant que catalyseur hétérogène de type Fenton pour l'élimination de l'acide cinnamique dans l'eau [93].

En 2007, O. Bouras et al. ont appliqué l'adsorption de l'herbicide diuron et de ses trois produits de dégradation : 3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthylurée, 1-(3,4-dichlorophényl)urée et 2,4-dichloroaniline sur trois minéraux organo-inorgano-argileux. Ces argiles à piliers hydroxymétalliques et co-insérées par le cetyl trimethyl ammonium de bromure (CTAB) ont été préparées par intercalation de polycations d'aluminium, de fer ou de titane dans l'espace interlamellaire d'une montmorillonite [94].

En 2010, Omar Bouras et al. ont étudié l'effet des acides humiques sur l'adsorption du pentachlorophénol en utilisant des argiles intercalées par des polycations de Fe ou de Al [95].

A la même année et dans le même laboratoire, F. Zermane et al. [96] ont étudié en 2010 l'adsorption de 4-nitrophenol (4NP) (acide faible) et le jaune basique 28 (Basic Yellow 28) (BY28) seuls et en compétition sur une montmorillonite modifiée pontée en fer.

Dans un autre travail en 2012, Cheknane et al. ont étudié les capacités des argiles pontées organo-inorganiques sous formes de poudres et de granulés pour éliminer le colorant de vert de malachite [97].

Zermane.F et al. ont étudié trois adsorbants ont été étudiés dans cette étude : un organo-argile à piliers inorganiques et deux oxydes de fer hydraté synthétiques (goethite et HFO), sur l'adsorption du Basic Yellow 28 est l'objet du présent travail [98].

Très récemment en 2022, Ahlem Hattali et al. ont préparé des billes gélifiées poreuses renforcées hybrides à base d'alginate de sodium (SA), d'alcool polyvinylique (PVA), de montmorillonite à piliers d'aluminium (Al-Mt) et de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) qu'ils ont appliqué dans l'élimination de  $\text{Cd}^{2+}$ . Les résultats correspondant ont donné des rendements d'élimination de l'ordre de 96% pour un temps de contact de une heure 1h. [99]

Une année plus tard en 2023, Ahlem Hattali et al. ont préparé une nouvelle série de billes nanocomposites magnétiques à base d'une argile pontée au fer et d'autres composants afin d'éliminer le  $\text{Pb}^{2+}$ . L'équilibre est atteint après seulement 300min avec un taux d'élimination de 99% [100].

### **I.6.3. Adsorption sur les (oxy)hydroxydes de fer**

Globalement, l'adsorption des métaux sur les (oxy)hydroxydes de fer s'effectue en deux phases [101]:

- une adsorption rapide sur la surface externe du cristal suivie par
- une diffusion lente jusqu'à atteindre les surfaces internes puis rétention.

Plusieurs travaux ont montré l'importance des (oxy)hydroxydes de fer dans l'élimination par adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques présentes dans les eco-systèmes [101]

#### **I.6.3.1.Goethite**

La goethite est connue depuis la préhistoire. Elle a été utilisée comme pigment dans les peintures. Son nom provient de l'écrivain allemand Johann Wolfgang Von Goethe qui s'intéressait à la minéralogie [101].

Dans sa structure orthorhombique, les oxygènes et hydroxyles forment des couches à empilement hexagonal compact alors que les cations de fer III remplissent la moitié des cavités octaédriques comme le montre la Figure 1.7 ci-dessous.

Le polymorphe à empilement non compact, moins stable, est la lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH.

Du point de vue formation, elle 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 les facteurs favorables à sa formation [101].

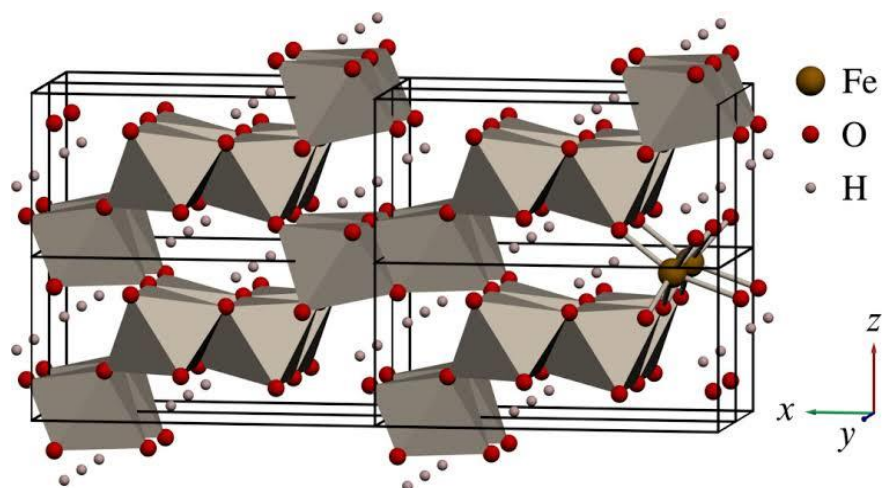


Figure I.1 Structure de la goethite [102]

### I.6.3.1.1 Applications de la goethite dans l'adsorption

Plusieurs travaux ont montré l'importance des (oxy)hydroxydes de fer dans l'élimination par adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques présentes dans les écosystèmes.

L'étude de Sean Doyle et al. Démontre le potentiel de la goethite sous forme de nano particule en tant qu'adsorbant efficace dans l'élimination des glyphosates d'une solution aqueuse sur une gamme de conditions de pH et en présence d'ions concurrents.

La capacité du GNP à fonctionner raisonnablement efficacement en présence d'ions concurrents est un autre avantage, conservant 70 % de son efficacité d'adsorption en présence de 300 mg/L de bicarbonate de sodium et de chlorure de calcium.

Les tests de toxicité environnementale de l'effluent post-traitement sur la microalgue d'eau douce *Pseudokirchneriella subcapitata*, suggèrent que le traitement GNP peut être une technique respectueuse de l'environnement pour l'élimination des GE [103].

Wenbo Deng et al. ont effectué des études sur les effets de l'incorporation de Mn dans la goethite et sur l'adsorption de la matière organique dissoute (MOD), des acides humiques AH, des acides fulviques AF et du Pb par la goethite.

Les résultats ont indiqué que l'incorporation de Mn augmentait la capacité de la goethite à adsorber la MOD et le Pb(II) par unité de masse de goethite [104].

De leur côté, Sudipta Chatterjee et al. ont préparé des capsules d'hydrogel de chitosane imprégnées de goethite (GS5) traitées avec une solution alcaline 0,2 (N) qu'ils ont utilisé dans l'adsorption du rouge congo [105].

L'étude de Bibek Dash et al. présente des informations sur l'adsorption de Ni(II), Cd(II) et Zn(II) par la goethite à la fois par l'expérimentation et par des simulations MD [106].

En 2019, Shanti Kar et al. ont montré que la goethite modifiée thermiquement peut être utilisée efficacement pour éliminer le Cr(VI) en solutions aqueuses [107].

### **1.6.3.2. Hydroxyde de Fer amorphe**

Globalement, l'adsorption sur les (oxy)hydroxydes de fer s'effectue en deux phases :

- une adsorption rapide sur la surface externe du cristal suivie par
- une diffusion lente jusqu'à atteindre les surfaces internes puis rétention [101].

Plusieurs travaux ont montré l'importance des (oxy)hydroxydes de fer dans l'élimination par adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques présentes dans les écosystèmes [101].

L'étude de Zermane et al. [108] a mis en évidence les effets des acides humiques (molécules organiques omniprésentes en milieu aqueux) sur l'adsorption d'un colorant cationique sur l'argile pontée au fer et deux (oxy)hydroxydes de fer. La caractérisation différente des trois adsorbants confirme l'amélioration de leurs propriétés d'adsorption, les deux (oxy)hydroxydes de fer présentent la même morphologie d'argile à piliers de fer.

Une forte augmentation de Basic Yellow BY (28) en présence des acides humiques (HA) a été observée, et un mécanisme coopératif a été suggéré.

En mars 2020, Tadélé Assefa Aragaw et al. [109] ont utilisé des boues électro-coagulées (EC) pour les préparations d'adsorbant dans le développement de la technologie d'élimination des colorants est peu coûteuse et bifonctionnelle en tant que gestion environnementale. Des adsorbants ont été préparés avec succès à partir de boues EC et utilisés efficacement pour l'élimination directe du colorant rouge 28 en solution aqueuse. Caractéristiques de surface et cristallines de l'adsorbant préparé suggérant qu'il contient principalement des oxydes de fer (hématite et maghémite) et qu'il a une bonne nature adsorbante et magnétique, comme observé lors de l'expérience par lots.

Les efficacités d'élimination du colorant rouge direct 28 dans les boues EC brutes et calcinées sont principalement affectées par le pH de la solution dans le processus d'adsorption. De 20 à 60 min d'adsorption, plus de 97% et 92% des colorants directs rouge 28 sont éliminés à la concentration initiale de colorant de 20 mg.L<sup>-1</sup> pH 2[109].

Yuuki Mochizuki et al. [110] ont préparé divers hydroxydes de fer par différentes méthodes et les ont utilisés dans l'adsorption de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. L'étude a montré que la capacité d'adsorption de Phosphate (P) la plus élevée est obtenue par la matrice Fe(A) parmi les hydroxydes de fer préparés par cinq méthodes différentes (hydrolyse à chauffage ouvert (Fe(H A)), hydrolyse à chauffage fermé (Fe(H S)), addition d'urée (Fe( U)), ajout de NaOH (Fe(S)), et ajout de tampon NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl (Fe(A))).

L'étude de Arpassorn Threpanich et al [111]. a permis de synthétiser avec succès des poudres (LP, LPF) et des perles (LPB, LPFB) d'écorces de citron et d'oxyde métallique. Le changement de forme et le dopage de l'oxyde-hydroxyde de fer (III) aux matières premières pourraient améliorer l'efficacité des matériaux adsorbants. Les efficacités de l'élimination du plomb de LP, LPF, LPB et LPFB étaient d'environ 86 %, 99 %, 95 % et 100 %, dans la gamme de pH du [4 à 7][109].

Zhengheng Yang et al. [112] ont fourni une étude systématique des mécanismes d'élimination de différents métaux lourds chélatés (par exemple, Cu(II) et Ni(II)) lors de la formation in situ d'(oxy)hydroxydes de fer, étant donné que la présence d'EDTA (l'acide citrique, tartrique et éthylène diamine tétra acétique (EDTA)) influence sur les propriétés de surface des (oxy)hydroxydes de fer et la spéciation des ions de métaux lourds en solution.

De leur côté, Wei Liu et al. [113] ont fourni une stratégie réalisable pour traiter les eaux usées contenant des complexes de Chrome (Cr) à l'aide des procédés d'oxydation avancé et

éviter l'accumulation de Cr(VI) en utilisant (Cobalt/fer- Les hydroxydes doubles en couches) Co/Fe-LDH comme catalyseur et adsorbant.

Dans la recherche de Yidan Luo et al [114]. une série de composites (NiFe-double hydroxyde en couches/biochar) NiFe-LDH/biochar a été synthétisée avec succès par la méthode de co-précipitation pour l'adsorption synergique et la photodégradation du Rouge réactive 120 (RR120). La surface relativement plus élevée de NiFe/BC2 a fourni des sites actifs abondants pour une adsorption et une photocatalyse efficaces de RR120.

En 2023, Pornsawai Praipipat et al. [115] ont préparé une poudre de coquille d'œuf de poulet (CP) et l'oxyde-hydroxyde de fer (III) dopé à la poudre de coquille d'œuf de poulet (CPF) ont été synthétisés avec succès.

Le CPF a démontré une efficacité d'élimination du plomb plus élevée que le CP car il a dépensé moins de dosage de matériau et de temps de contact que le CP. Ainsi, l'ajout d'oxyde-hydroxyde de fer (III) a contribué à améliorer l'efficacité du matériau pour l'adsorption du plomb [115].

## **I.6. Les polluants utilisés**

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

### **I.6.1. Vert de méthyle**

Le colorant vert de méthyle est un colorant basique triphénylméthane dicationique. Il est utilisé dans le domaine médical pour la coloration et comme photochromophore pour sensibiliser les films gélatineux.

En outre, il est utilisé dans les industries du papier, du textile, du cuir, de l'alimentation et des cosmétiques pour teindre le coton, la laine, la soie et le nylon, ainsi que pour colorer les cires, les huiles, les graisses, les plastiques et les vernis [116,117].

Dans le Tableau I.4, nous présenterons une synthèse bibliographique relative à l'adsorption de vert de méthyle (VM) par plusieurs matrices adsorbantes de natures différentes :

Tableau I.4 Quelques études récentes sur l'adsorption du vert de méthyle par des diverses matrices adsorbantes.

Tableau I.4 Quelques études récentes sur l'adsorption du vert de méthyle par des diverses matrices adsorbantes.

<b>Adsorbat</b>	<b>Adsorbant</b>	<b>Q<sub>max</sub></b>	<b>Référence</b>
-----------------	------------------	------------------------	------------------



		(mg.g <sup>-1</sup> ) R%	et/ou	
<b>vert de méthyle</b>	Déchets de coquilles d'œufs	--		[118]
	Nanosphères d'or	86.03 %		[119]
	Nanocomposites à base de Schiff	97.2%		[120]
	Chitosane/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	77.22 mg/g 96.51%		[121]
	Nanoparticules COFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			[122]
	Oxyde de graphène réduit (OGR)			[123]
	Peroxi-coagulation (PC), et peroxi électrocoagulation (PEC)	98.65% 99.89%		[124]
	Microbilles sphériques US/ Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	93.5%		[125]
	Pate de carbone avec un polymère imprimé par molécule magnétique mag-MIP	93% 1.58 mg g <sup>-1</sup>		[126]

### I.6.2. Plomb

Les cations de métaux lourds Pb<sup>2+</sup> qui sont toxiques, ont reçu une grande attention en raison de leurs effets toxiques et cancérigènes chez l'homme.

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

Au cours de la dernière décennie, plusieurs travaux scientifiques se sont consacrés à l'utilisation des nanoparticules dans le domaine du traitement de l'eau en raison de leurs propriétés spécifiques puisqu'ils peuvent potentiellement améliorer l'adsorption, la catalyse et surtout la séparation magnétique qui apparaît comme un processus prometteur [55].

Dans le Tableau I.5 , nous présenterons une synthèse bibliographique relative à l'adsorption de Pb(II) par plusieurs matrices adsorbants de natures différentes :

Tableau I.5 Travaux de sorption de Pb par diverses matrices adsorbants

<b>Adsorbat</b>	<b>Adsorbant</b>	<b>Q<sub>max</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) et/ou (R%)</b>	<b>Référence</b>
Pb(II)	Billes de gel d'alginate de sodium et de carboxyméthylcellulose	99%	[127]
	Billes d'alginate	93.06%	[128]
	Billes d'hydrogel de nanocrystal de cellulose carboxylée et d'alginate de sodium (CCN-Alg)	287.40	[129]
	Billes de gel biochar-alginate composites à l'échelle centimétrique (MoS2B/CaCO3/Alg)	909.1	[130]
	Billes composites hydrogel-MOF recyclables		[131]
	Billes de gel mésoporeuses nanocellulose/alginate de sodium/carboxyméthyl-chitosane	472.59	[132]

	Billes magnétiques d'alginate	100	[133]
	Billes d'oxyde de graphène/alginate	327.9	[134]
	Billes d'alginate de séricite modifiées à l'oxyde de fer	133.73	[135]
	Billes d'alcool polyvinylique et d'alginate de titane	98.3 %	[136]
	Billes d'alginate de calcium enrobées de phosphate	94.2 %	[137]

### I.6.3. Cadmium

Le cadmium (Cd) est l'un des métaux lourds que l'on peut trouver dans les eaux usées flux provenant de la galvanoplastie, de la fusion, des pigments de peinture, des batteries, industries des engrais, des mines et des alliages.

L'exposition à forte concentration des êtres humains au Cd peut endommager des organes majeurs (reins, foie, poumons), système immunitaire et systèmes reproductif, et autres.

De ce fait, l'élimination du Cd de n'importe quel plan d'eau devient importante et indispensable [49].

Le Tableau I. regroupe une synthèse bibliographique relative à l'adsorption de Cd(II) par plusieurs matrices adsorbants de natures différentes :

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

Adsorbat	Adsorbant	Rendement	Référence
----------	-----------	-----------	-----------

		(Q <sub>max</sub> ) et/ou (%)	
Cadmium (II)	Billes d'alginate de calcium enrobées de phosphate	94.2%	[138]
	Chitosane immobilisé dans des billes d'alginate	120	[139]
	Billes d'alcool polyvinylique-alginate de titane	100%	[140]
	Billes d'alginate de calcium	251.8	[141]
	Billes de biochar-alginate de bison		[142]
	Billes de silice-alginate d'épis de maïs	99%	[143]
	Billes d'alginate de biochar		[144]
	Billes à base de la Farine d'Os/Alginate de sodium/Calcium BM/SA/Ca	90%	[145]





# **Chapitre II**

## **Matériel et méthodes**

## **CHAPITRE II**

### **Matériel et méthodes**

#### **II.1 Introduction**

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'adsorption compétitive en mélanges binaires de quelques composés inorgano-organiques sur une nouvelle classe des billes gélifiées magnétiques sphériques hydrophobes, uniformes, souples et stables en milieu acide.

Cette nouvelle génération de matrices gélifiées sorbantes magnétiques est synthétisée à partir des formulations de plusieurs mélanges à base de ferrofluide (FF), d'argile pontée au fer (AP-Fe), d'(oxy)hydroxyde de fer (HFO) et d'alginate de sodium (AS).

Ce chapitre aborde, dans une première partie, les matériaux utilisés pour préparer ces billes, le protocole de leur préparation ainsi que les techniques de leurs caractérisations.

La deuxième partie de ce chapitre présente les méthodes de dosage des solutés utilisées ainsi que les protocoles relatifs aux essais de sorption en mode discontinu (cinétiques et isothermes de sorption).

Les résultats correspondants seront modélisés par emploi de quelques modèles théoriques permettant de décrire les résultats expérimentaux.



## II.2. Matériaux utilisés

Le Tableau II.1 regroupe les différents produits chimiques utilisés dans cette étude.

Tableau II.1 Réactifs et produits chimiques utilisés.

Nom du produit	Formule chimique	Propriétés physiques	Marque	Pureté (%)
Hydroxyde de sodium	NaOH	Solubilité : 1260 g.L <sup>-1</sup> à 20 °C Mw : 40 g.mol <sup>-1</sup>	Specilab	99
Chlorure d'hydrogène	HCl	Masse volumique : 1,2 g/mL 25°C Mw : 36,46 g.mol <sup>-1</sup>	Parenac	37
Chlorure de sodium	NaCl	Mw : 58,44 g.mol <sup>-1</sup> Forme : poudre Solubilité : 1M	TMMedia	99,5
Chlorure de calcium	CaCl <sub>2</sub>	Mw : 219,08 g.mol <sup>-1</sup> Forme : solide	Honeywell	93
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	Mw : 63.01 g.mol <sup>-1</sup> Masse volumique : 1.413 g.mL <sup>-1</sup>	Sigma Aldrich	70
Nitrate de fer	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O		Biochem Chemopharma	98
Nitrate d'argent	AgNO <sub>3</sub>	Mw : 198.1 g.mol <sup>-1</sup> Solubilité : soluble dans l'eau Source : algues brunes Viscosité : moyenne	Sigma aldrish	
Vert de méthyle	C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>		Réactifs RAL	

Alginate de sodium	$(C_6H_7NaO_6)_n$	Viscosité : 105-355 mPa.s	Biochem Chemopharma	91-106
Plomb (Liquide)	$Pb^{2+}$	Mw : 207.2 g.mol <sup>-1</sup>	Roti Star	100
Cadmium (Liquide)	$Cd^{2+}$	Mw : 112.411 g.mol <sup>-1</sup>	Roti Star	100

## II.3. Préparation des sorbants

### II.3.1. Bentonite

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

En raison de la présence de certaines phases cristallines (comme le quartz, le feldspath, la calcite), cette bentonite a été purifiée puis intercalée aux polycations de fer selon les conditions déjà optimisées antérieurement [9].

La méthode de préparation de la montmorillonite pontée au fer est présentée dans l'Annexe A. La Figure II.1 présente l'organigramme dédié aux différentes étapes de purification de la bentonite.

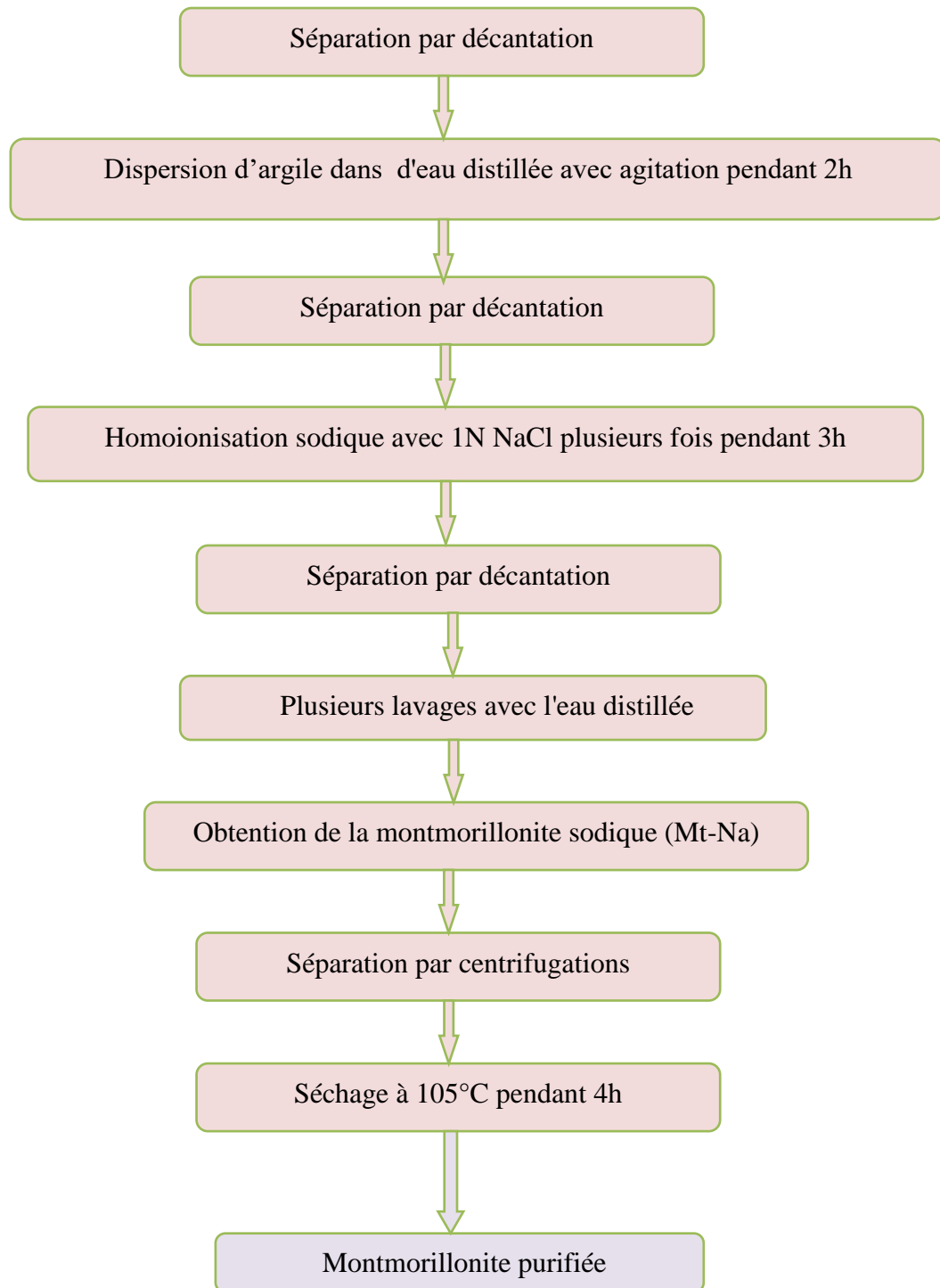


Figure II.1 : Organigramme montrant les différentes étapes de purification de la bentonite brute.

### II.3.2. Préparation des nanoparticules magnétiques (NPMs) :

Les nanoparticules magnétiques utilisées dans cette étude sont les acétates de ferrofluide (FF). La méthode de préparation de ces NPMs est citée ci-dessous :

### **a. Préparation du ferrofluide acidifié :**

La préparation de ce matériau nécessite d'effectuer successivement les opérations suivantes :

- Une masse de 180 g de  $\text{FeCl}_2$  est ajouté à 100 mL d'HCl concentré ( $\sim 11 \text{ mol.L}^{-1}$ ) puis diluée dans 3,5 L d'eau distillée.
- Un volume de 715 mL de  $\text{FeCl}_3$  ( $2,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est introduit dans le mélange initial
- Une solution concentrée d'ammoniaque (1L,  $\sim 11 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est ensuite ajoutée très rapidement. L'ensemble est agité vigoureusement pendant 30 minutes, puis décanté par emploi des plaques aimantées.
- Le précipité obtenu est lavé une fois à l'eau distillée.

La co-précipitation alcaline conduit à un précipité noir de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Cette étape conditionne, à la fois, le rendement de la synthèse et la taille des particules.

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

Cette étape qui permet d'inverser les charges de surface consiste à utiliser successivement les opérations ci-dessous. Les particules de magnétite deviennent alors chargées positivement avec des contre-ions  $\text{NO}_3^-$ .

- Une masse de 323 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solubilisée dans 800 mL d'eau distillée est ajoutée au précipité cationique et l'ensemble est agité à ébullition pendant 30 minutes, puis décanté sur des plaques aimantées. Cette étape permet d'oxyder la magnétite en maghémite.
- Le précipité est lavé en milieu acide avec un mélange constitué de 2 L d'eau distillée et de 360 mL de  $\text{HNO}_3$  ( $11 \text{ mol.L}^{-1}$ ).
- L'ensemble est décanté magnétiquement après 10 minutes d'agitation.
- Le précipité est lavé plusieurs fois à l'acétone, puis à l'éther diéthylique puis dispersé dans 1L d'eau et l'excès de solvant est évaporé par chauffage. Cette étape consiste à éliminer tous les ions gênants accumulés lors de la synthèse et permet d'obtenir une dispersion colloïdale stable par redispersion du précipité dans un volume d'eau contrôlé.

### **b. Préparation du Ferrofluide citraté (FF)**

Le ferrofluide acide obtenu précédemment sert de précurseur pour la préparation du ferrofluide citraté selon les étapes suivantes :

- A un volume de 200 mL de ferrofluide acide, on ajoute la masse de citrate de sodium nécessaire pour avoir un rapport [citrate]/ [Fe]= 13%, [Fe] étant la concentration en fer du ferrofluide acide, déterminée par SAA.

L'ensemble est agité pendant 30 minutes, chauffé à 80 °C puis décanté sur plaques aimantées à température ambiante ( $20 \pm 2$  °C)

- Le précipité est lavé avec 300 mL d'acétone, ensuite agité pendant 10 minutes puis à nouveau décanté sur un aimant néodyme.
- Le processus est répété trois fois dont le dernier lavage est effectué avec l'éther.

Le précipité correspondant au ferrofluide citaté (FFcit) obtenu est alors repris dans 200 mL d'eau distillée et l'éther résiduel est évaporé à 60°C [146,147].

### **II.3.3. Préparation de l'Hydroxyde de Fer amorphe (HFO)**

L'hydroxyde de fer amorphe  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , désigné par HFO, est synthétisé selon le protocole de Schertmann et Cornell [143]. La préparation consiste à dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 mL d'une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  de concentration 0,5M.

La séparation solide-liquide est réalisée directement par décantation. Après élimination du surnageant et lavages répétés à l'eau distillée et centrifugations, le résidu solide obtenu est séché dans une étuve à 25 °C. Après broyage, la poudre est récupérée dans un flacon sombre et protégée contre d'éventuelles contaminations par les produits organiques [102].

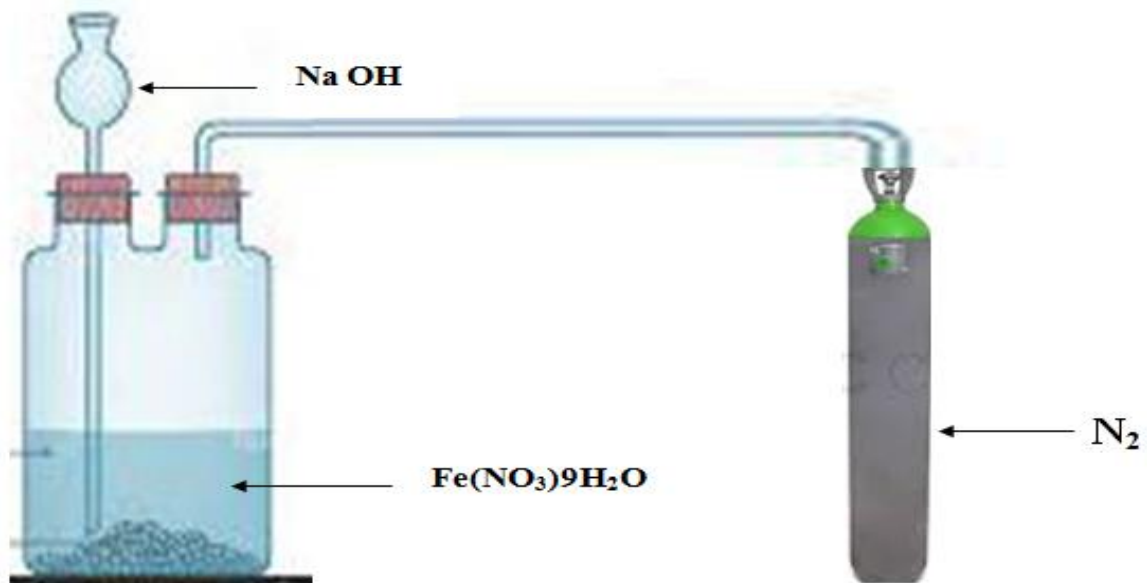


Figure II.2 Schéma montrant la méthode de préparation d'hydroxyde de fer amorphe.

### II.3.4. Préparation des billes gélifiées magnétiques

Le Tableau II.2 montre la composition des deux classes de billes gélifiées (Souples et Magnétiques) utilisées dans cette étude.

Tableau II.2 : Compositions des billes gélifiées souples et magnétiques.

<b>Billes</b>	<b>AS (g)</b>	<b>AP-Fe (g)</b>	<b>HFO (g)</b>	<b>FF (g)</b>
<b>BS1</b>	<b>1</b>	<b>2.5</b>	<b>-</b>	<b>0.3</b>
<b>BS2</b>	<b>1</b>	<b>-</b>	<b>2.5</b>	<b>0.3</b>

La préparation des deux classes de billes gélifiées est effectuée de la manière suivante :

La solution d'alginate de sodium à 1% soumise initialement à une forte agitation magnétique pendant 4h est introduite goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 3,3 mL.min<sup>-1</sup> dans le mélange constitué, de 2,5g (AP-Fe ou HFO) et 0,3 g de FF sous une forte agitation pendant de 2h.

Ces gouttes tombent dans 200 mL d'une solution de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  à 0,1M avec une hauteur de chute de 6,5 cm (de la sortie du tube à la solution  $\text{CaCl}_2$ ) pour que les billes soient bien sphériques.

Toutes les billes ainsi obtenues sont soumises aux opérations successives suivantes :

- Laissées au repos dans la solution de chlorure de calcium pendant un temps de maturation de 24h.
- Trois lavages successifs avec environ 250 mL d'eau distillée suivis d'une agitation pendant 1h30 min.
- Conservation des billes dans l'eau distillée dans des flacons teintés avant leurs utilisations.

La Figure II.5 illustre le dispositif expérimental de préparation des billes gélifiées magnétiques.

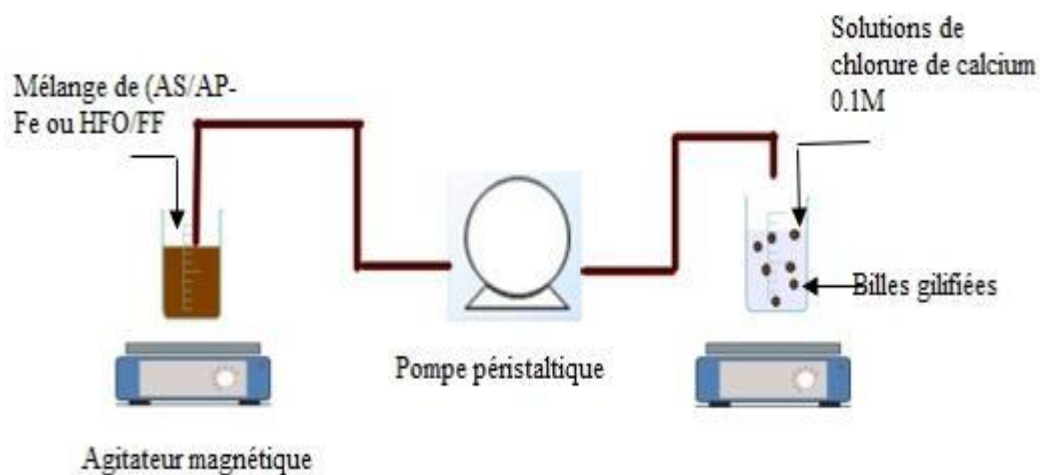


Figure II.3 Préparation des billes gélifiées magnétiques

#### II.4. 1 Mesure de la taille des billes

Le diamètre moyen des billes gélifiées humides est estimé à l'aide d'un pied à coulisse digital (TOLSEN) (Figure II.6).

Afin de déterminer le diamètre exact des billes humides, l'excès d'eau a été éliminé par absorption sur du papier absorbant. Pour chaque formulation, la valeur obtenue correspond à la moyenne de 10 billes gélifiées.

#### II.4.2 Mesure de la densité des billes (masse volumique)

Les masses volumiques moyennes des billes gélifiées ( $\rho_{\text{billes}}$ ) sont déterminées à partir d'une moyenne de trois expériences par gravimétrie à l'aide d'une balance analytique et des fioles

jaugées (MBL) selon le protocole suivant [9].

La procédure consiste à mettre 2.5 g de billes gélifiées magnétiques dans chaque fiole jaugée de volume V (25 mL).

La masse volumique des billes est déterminée par les formules suivantes:

$$\rho_{\text{billes}} = \frac{(m_{3\text{lle}})}{m_{3\text{lle}}} \times \rho_{\text{liquide}} \dots\dots\dots (\text{Eq.II.1})$$

$$\rho_{\text{liquide}} = \frac{(m_{2\text{qui}})}{V} \dots\dots\dots (\text{Eq.II.2})$$

Où les paramètres suivants représentent :

$m_1$  : Masse de la fiole vide de 25 mL (g).

$m_2$  : Masse de la fiole pleine de liquide (eau distillée) jusqu'au trait de jauge (g).

$m_3$  : Masse de la fiole contenant l'eau distillée et les billes (g).

$m_4$  : Masse de la fiole contenant l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et les billes (g)



La Figure II.7 présente le protocole à suivre afin de déterminer la masse volumique des billes.



Figure II.5 Photographie montrant les mesures de la densité des billes.

#### II.4.3. Mesure de la teneur en eau

Les teneurs en eau sont obtenues en effectuant des pesées pour chaque type de billes gélifiées magnétiques avant et après le séchage dans une étuve à température constante égale à  $105 \pm 1$  °C.

Pour les billes humides, on procède à l'élimination d'excès d'eau en utilisant le papier absorbant avant chaque pesée.

La teneur en eau des billes est déterminée par la formule suivante :

$$\text{Teneur en eau \%} = \frac{m_{\text{heur}}}{m_{\text{s}}} \dots\dots\dots (\text{Eq.II.3})$$

Où les paramètres suivants représentent :

$m_{\text{h}}$  : Masse des billes humides (g).

$m_{\text{s}}$  : Masse des billes séchées (g).

#### II.4.4. Mesure du taux de gonflement

Pour chaque formulation de billes, une masse de 2.5g de billes gélifiées humides a été mélangée avec un volume de 50mL de VM pendant 24h sous agitation (225cpm) à l'aide d'un secoueur de type (Edmund Bühler GmbH SM-30).

Après séparation des billes gélifiées/solution, les billes ont été pesées de nouveau dans les mêmes conditions.

Le taux de gonflement des billes est déterminé selon la formule suivante :

$$G(\%) = \frac{(m_f - m_0)}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (\text{Eq.II.4})$$

Où les paramètres suivants représentent :

$m_0$  : Masse des billes avant adsorption du VM.

$m_f$  : Masse des billes après adsorption du VM.

#### II.4.5. Détermination du $\text{pH}_{\text{pzc}}$

Les propriétés acido-basiques des billes gélifiées ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm [148].

100 mL d'eau distillée contenant 0.5g des billes séchées est titré soit par une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 0.01 M) et/ou par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 0.01 M).

Le suivi du pH est effectué à l'aide d'un pH-mètre (Hanna HI pH-211).

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

$$Q_s = \frac{(C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])}{m} \dots\dots\dots (\text{Eq.II.5}).$$

Où les paramètres suivants représentent :

$Q_s$  : Charge de surface en  $\text{mol.g}^{-1}$ .

$C_a$  : Concentration d'acide ajoutée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

$C_b$  : Concentration de base ajoutée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

$m$  : Masse des billes séchées en g.

### **II.5.1 Caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage- (MEB)**

La morphologie et la structure de surface des billes gélifiées séchées ont été obtenues grâce à l'emploi de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) de type Quanta 650 FEI et de marque Bruker.

Cette partie de caractérisation a été effectuée au niveau de Centre de Recherche et Développement/Sonatrach.

Les conditions utilisées sont les suivantes :

- Détecteur des électrons secondaires (Large Field Detector, LFD).
- Mode vide élevé (pression fixé à 80 Pa).
- La distance entre le bas de la colonne et l'échantillon des billes est donnée dans les images de MEB obtenues (Working Distance, WD).
- Les billes gélifiées ont été séchées d'abord dans une étuve à  $105 \pm 1$  °C puis observées sous un voltage d'accélération de 10 kilovolts.

## **II.6. Caractérisation spectroscopiques des billes gélifiées**

### **II.6.1 Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Les analyses sont effectuées sur un spectromètre infrarouge de marque JASKO (série : IRTF-4100), piloté par un microordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats.

La gamme de balayage s'étend de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

La préparation des pastilles consiste à mélanger des masses de billes gélifiées séchées initialement à  $50 \pm 1$  °C pendant 24 heures et finement broyées avec des poudres de KBr pur séchées préalablement à  $105 \pm 1$  °C.

### **II.6.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser rapidement un composé cristallin (roches, cristaux, minéraux...).

Les échantillons à étudier dans le cadre de ce travail sont examinés en utilisant un diffractomètre de type PANALYTUCAL X pert pro : EMPYREAN, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX : 40 mA, 45 kV.

Les échantillons à analyser sont traités sous une plage de  $2\theta$  allant de 0 à 45°.

Afin de confirmer et/ou d'infirmer la présence de l'argile pontée dans les différentes billes gélifiées magnétiques obtenues, il nous est apparu nécessaire d'effectuer une étude comparative en superposant les spectres DRX de ces différents échantillons.

Les conditions utilisées sont les suivantes :

Longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  [ $\text{\AA}$ ] : 1,5418

Angle de départ [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] : 2,0000

Angle final [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] : 70,0000

Taille du pas [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] : 0,0130

Temps du pas [s] : 298,095

### **II.6.3. Caractérisation par fluorescence des rayons X (FX)**

On utilise pour cette analyse spectromètre séquentiel (à dispersion de longueur d'onde) Bruker-Axs : S8 TIGER ; Le logiciel de traitement des données : Spectra plus.

La pastille obtenue est soumise à une source de rayonnement X primaire. Il s'ensuit une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de la composition chimique de l'échantillon analysé.

La concentration d'un échantillon inconnu est déterminée par des courbes d'étalonnage qui sont tracées pour chaque élément après avoir fixé tous les paramètres de mesure (kV-mA, cristal analyseur, collimateur, la longueur d'onde d'émission, le temps de mesure et le détecteur).

La perte au feu (PAF) est obtenue par calcination de l'échantillon dans un four à 1050°C pendant deux heures. Elle exprime la fraction volatile de l'échantillon (humidité,  $\text{CO}_2$ , matière organique..., etc.).

## II.7. Etude de l'adsorption

L'étude de l'adsorption en systèmes mono composés simples et en mélanges binaires par les deux classes de billes gélifiées souples et magnétiques a été effectuée en utilisant le vert de méthyle (Polluant organique) et le plomb et le cadmium (Polluants inorganiques).

### II.7. Polluants utilisés

#### II.7.1. Vert de méthyle

Le vert de méthyle (VM) [ $C_{27}H_{35}BrClN_3 \cdot ZnCl_2$ ] est un colorant dicationique basique de type triphénylméthane qui est largement utilisé pour changer la couleur des solutions en biologie et en médecine tout en servant de photo chromophore pour exciter les films coagulés [149].

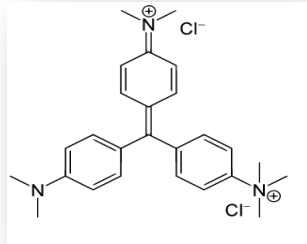
Il est parmi les colorants qui contiennent dans leurs structures un groupement amino ( $-NH_2$ ) ou imino ( $=NH$ ). Ce sont alors des sels d'amines organiques solubles dans l'eau. Ils contiennent une charge organique positive dans leur structure [150].

Le Tableau II.3 regroupe les propriétés physiques de VM utilisé

Des dilutions ont été effectuées à partir de la solution mère de VM de concentration ( $1g.L^{-1}$ ) afin de tracer la courbe d'étalonnage.

Le dosage des solutions de VM a été réalisé grâce à l'emploi du spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMAZU UV-1700 PharmaSpec 105 125 145.

Tableau II.3 Propriétés physico-chimiques du vert de méthyle utilisé

Nom	Vert de méthyle
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	458.47
Formule chimique	C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
Longueur d'onde λ (nm)	626
Température de fusion (°C)	225
pKa	11.5
Nature de colorant	Cationique
Structure moléculaire	

### II.7.2 Polluants inorganiques (Plomb et Cadmium)

Deux solutions mères de cadmium (Cd) et plomb (Pb) sont préparées à la même concentration initiale de 1 g.L<sup>-1</sup>.

Les dosages des solutions de Cd et Pb ont été réalisés grâce à l'emploi du spectrophotomètre d'absorbance atomique à flamme SAAF acétylène, à double faisceau de marque Analytikjena, modèle ZEE nit700, associé à un micro-ordinateur pour le traitement des données, et comprend les éléments suivants :

- Source d'émission primaire : tourelle qui peut contenir jusqu'à six lampes à cathode creuse.
- Système d'introduction de l'échantillon (nébuliseur, chambre de nébulisation).

- Source d'atomisation constituant la cellule d'absorption (brûleur).
- Sélecteur de radiation (monochromateur).
- Détecteur (photomultiplicateur).

Toutes les solutions du Cd et Pb préparées sont analysées par Spectroscopie d'absorption atomique à flamme à des longueurs d'ondes 228,8 et 217.0 nm respectivement.

### **II.7.3. Etude de sorption en systèmes mono-composés**

#### **II.7.3.1. Préparation des courbes d'étalonnage**

La méthode utilisée pour établir la courbe d'étalonnage de VM consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration  $C_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ .

À partir de cette solution, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées (allant de 2.5 à 45  $\text{mg.L}^{-1}$ ) au pH constant qui est égale à 3, à température ambiante  $T = 19.5^\circ\text{C}$ .

Toutes les solutions préparées sont analysées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de  $\lambda_{\text{max}} = 626 \text{ nm}$ .

#### **II.7.3.2. Cinétiques de sorption**

L'étude des cinétiques de sorption des trois polluants choisis par les billes gélifiées a été réalisée en effectuant les opérations suivantes :

-Une série de flacons en verre sombres d'une capacité de 200 mL contenant chacun 50 mL de solution de polluant d'une concentration initiale  $C_i = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , la même masse 0.5 g de billes humides de chaque classe des billes (équivalent de 17 à 18 mg des billes sèches).

-L'ensemble est placé sous agitation 225 cpm à l'aide d'un secoueur de type (Edmund Bühler GmbH SM-30) (Figure II.6) , à la température ambiante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

-Le pH du milieu de tous les échantillons est contrôlé durant toute la durée de l'opération en l'ajustant avec quelques gouttes de NaOH (0.01M) ou de HCl (0.01M)

- Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 03h de contact.

-Après filtrations, les solutions de VM sont analysées directement par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde appropriée et les solutions du Cadmium et le Plomb sont

analysées par spectromètre d'absorption atomique à flamme aux longueurs d'ondes appropriées.

Les quantités sorbées ( $Q_t$ ) sont calculées à partir de l'équation du bilan de matière suivante :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * V \dots \dots \dots \text{(Eq II.6)}$$

Où :

$Q_t$  [ $\text{mg.g}^{-1}$ ] : représente la quantité de VM et/ou (Cd, Pb) adsorbé à l'équilibre par unité de masse de sorbant humide.

$C_0$  et  $C_t$  [ $\text{mg.L}^{-1}$ ] : Concentrations initiale et finale du polluant ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$V$  : Volume de la solution (L).

$m$  : Masse des billes sèches (g).



Figure II.6 : Photographie numérique montrant le secoueur Edmund Bühler GmbH SM-30 utilisé dans l'étude de la cinétique de sorption.

### II.7.3.3. Effets du pH sur la sorption

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

Dans la présente étude, nous avons suivi les effets du pH allant de 3 à 9 sur l'adsorption de VM, Cd et Pb par les deux classes des billes gélifiées magnétiques (BS1 et BS2).



Les ajustements du pH sont réalisés en ajoutant goutte à goutte soit de la solution d'hydroxyde de sodium ou bien la solution d'acide chlorhydrique. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA HI 2210.

Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- $C_i = 10 \text{ mg.L}^{-1}$
- Dose = 0.5 d'adsorbant / 50 mL de solution.
- Temps d'agitation : 2 heures.
- $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

#### **II.7.3.4. Influence de la concentration initiale**

Dans le but de vérifier l'efficacité de cette nouvelle génération des billes gélifiées magnétiques envers le VM en solutions concentrées, nous avons étudié, dans les mêmes conditions opératoires de la cinétique de sorption, l'effet de la concentration initiale (10, 20, 30 et 40  $\text{mg.L}^{-1}$ ) sur la sorption de VM par les billes gélifiées souples et magnétiques à base d'argile pontées au fer (BS1).

#### **II.7.3.5. Isothermes de sorption**

Les tests expérimentaux de sorption de VM, Cd et Pb sont effectués sur les deux classes des billes gélifiées préparées (souples et magnétiques).

Le protocole adopté est le suivant :

- L'opération consiste à mélanger, dans une série de flacons en verre de capacité 200 mL, des masses de billes gélifiées humides sorbantes variant entre 0.25 à 3.5g de chaque classe BS1 (AS/AP-Fe/FF) et BS2 (AS/HFO/FF) avec les mêmes volumes de la solution polluante (VM, Cd ou Pb).
- Tous les flacons sont fermés à bouchons et placés dans un secoueur fonctionnant à 225 cpm pendant 3h.
- L'adsorption compétitive a été étudiée pour les couples de polluants (VM/Cd) et (VM/Pb).
- Après agitation, les contenus des flacons sont filtrés puis analysés par la spectroscopie UV-Visible et/ou la spectroscopie d'absorbance atomique dans les mêmes conditions suscitées.

#### **II.7.4. Etude de sorption en systèmes binaires (adsorption compétitive)**

Dans les systèmes multi-composés (notamment dans les mélanges binaires), l'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple en compétition avec l'adsorbat principal, en solution aqueuse vis-à-vis de l'adsorbant, pourrait modifier complètement les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial.

Dans de tels mélanges binaires, des interactions compétitives pourraient apparaître entre les adsorbats qui modifieront, par conséquent, les performances du matériau adsorbant utilisé [151].

En effet, ces interactions compétitives pourraient s'établir d'abord à travers la diffusion intraparticulaire puis à l'état d'équilibre entre les différents solutés possédant des affinités différentes vis-à-vis de la surface du solide [151].

Dans ce contexte, plusieurs auteurs [152-153] se sont focalisés principalement à caractériser les différents paramètres d'interactions qui s'élaboreraient durant les premières étapes de la diffusion à la surface du solide entre les divers couples (adsorbat/co-adsorbat) ciblés [151].

## **II.6. Modélisation de l'étude de sorption**

### **II.6.1 Modélisation de la cinétique de sorption en système mon-composé**

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière vers l'interface liquide-solide où se trouvent toutes les résistances de transfert.

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à la différence entre la quantité adsorbée  $Q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont les suivants :

#### **a- Modèle cinétique du Pseudo Premier Ordre (PPO)**

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre est proposé par Lagergren (1898) [154] dont la constante de vitesse est donnée par la relation suivante :

$$Q_{(t)} = Q_e(1 - e^{(-k_1t)}) \dots\dots\dots(\text{Eq.II.7})$$

La dérivation de l'équation (Eq.II.6) donne :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \dots \dots \dots \text{(Eq.II.8)}$$

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \dots \dots \dots \text{(Eq.II.9)}$$

**b- Modèle cinétique du Pseudo Second Ordre (PSO)**

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots \text{(Eq.II.10)}$$

La forme linéaire de cette équation (Eq.II.9) donne:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \dots \dots \dots \text{(Eq.II.11)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

**Q<sub>e</sub>** : Quantité d'adsorption à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>).

**t** : Temps de contact (min).

**K1 et K2** : Constantes de vitesse d'adsorption respectivement pour le pseudo première ordre (min<sup>-1</sup>) et le pseudo second ordre (g.min.mg<sup>-1</sup>).

Les constantes de vitesses pour le pseudo-premier et second ordre ont été déterminées par extrapolation des droites obtenues  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$  pour le modèle (PPO) et  $t/Q_t = f(t)$  pour le (PSO).

**c- Diffusion intra-particulaire (DIP)**

La modèle de la diffusion intra-particulaire renseigne sur la ou les étapes qui contrôlent le mécanisme d'adsorption.

Si la représentation de  $Q_t = f(t^{0.5})$  donne une droite passant par l'origine, la diffusion intra-particulaire est la seule étape limitant le mécanisme d'adsorption.

Weber et al. [155] ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction du carré de t :

$$Q_t = K_d t^{1/2} \dots \dots \dots \text{(Eq.II.12)}$$

Où :

**K<sub>d</sub>** : Constante de diffusion qui dépend, à la fois, du coefficient de diffusion de l'espèce considérée et de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

## II.6.2. Modélisation des isothermes de sorption en systèmes mono-composés simples

L'isotherme de sorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant  $Q_e$  en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_e$ .

### a- Modèle de Langmuir

Ce modèle repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- Adsorption d'une seule molécule de soluté par site localisé.
- Adsorption de soluté en couche mono-moléculaire.
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites.
- Absence d'interaction à la surface entre les molécules adsorbées [156].

L'équation N° II.12 suivante représente le modèle de Langmuir [157] :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots \text{(Eq.II.13)}$$

La courbe correspondante est  $Q_e = f(C_e)$  dont la forme linéaire est :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} C_e + \frac{1}{Q_{\max} K_L} \dots\dots\dots \text{(Eq.II.14)}$$

Où :

$K_L$  : Constante de Langmuir qui est liée à la température du système adsorbant/adsorbat.

Pour de faibles adsorptions, le terme  $(K_L.C_e)$  peut être très inférieur à 1.

$Q_{\max}$  : Capacité maximale d'adsorption.

$Q_e$  : Quantité de substance adsorbé eà l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_e$  : Concentration de la substance en solution à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

### b- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Il est appliqué plutôt à la sorption en multicouches.

L'équation suivante représente ce modèle [158] :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots \text{(Eq.II.15)}$$

Dont la linéarisation donne l'équation suivante:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots \text{(Eq.II.16)}$$

Où :

$Q_e$ : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_e$  : Concentration de la substance en solution à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$K_F$  et  $1/n$  sont des constantes de Freundlich respectivement reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption.

### c- **Modèle de Temkin**

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche de couverture diminue linéairement avec la couverture en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison à la surface. L'isotherme Temkin est exprimé par l'équation suivante [159] :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{bt}\right) \ln(K_T * C_e) \dots \dots \dots \text{(Eq.II.17)}$$

dont la linéarisation donne l'équation suivante :

$$Q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \dots \dots \dots \text{(Eq.II.18)}$$

Où :

$B_1 = RT/bt$  : Constante de Temkin relative à la chaleur de sorption en ( $\text{J/mol}$ ).

$K_T$  : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale en ( $\text{L.g}^{-1}$ ).

### **II.6.3.Modélisation des isothermes de sorption en système binaire**

La sorption compétitive des polluants (VM/Pb) et (VM/Cd) a été étudié par le modèle compétitif de Langmuir non modifié. Ceci est couramment utilisé dans l'adsorption en raison de ses performances pour décrire le comportement d'adsorption [160].

Le modèle de Langmuir non modifié est utilisé basé sur l'hypothèse de la similitude de tous les sites actifs sur le sorbant de surface et que toutes les molécules de l'adsorbat sont également en compétition envers les sites actifs [161]. Le modèle de Langmuir non modifié est le suivant :

$$Q_{ei} = \frac{K_{L,i} Q_{m,i} C_{e,i}}{1 + K_{L,j} C_{e,j}} \dots \dots \dots \text{(Eq II.19)}$$

$Q_m$  et  $K_{L,i}$  sont les paramètres de l'isotherme de Langmuir en système mono-composé simple.

## Chapitre III

# Résultats et discussion

## Chapitre III

### Résultats et discussion

#### III.1. Introduction

Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus relatifs aux points suivants :

- Caractérisation des deux classes de billes gélifiées préparées (souples et magnétiques).
- Etude de la sorption de trois polluants (un organique et deux inorganiques) dans un système discontinu. L'étude est divisée en trois parties :
  - Etude de la sorption du VM en systèmes mono composés simples.
  - Étude de la sorption des métaux lourds (Pb et Cd) en systèmes mono composés simples.

- Etude de la sorption compétitive des polluants (organique-inorganique) (VM/Cd) et (VM/Pb) sur une nouvelle génération des billes gélifiées souples et magnétiques.
- Modélisation des cinétiques et des isothermes de sorption

## **III.2. Caractérisation des nanoparticules magnétiques (FF)**

Les nanoparticules magnétiques préparées ont été caractérisées par les méthodes DRX, IRTF et la FX.

### **III.2.1. Analyse de FF par DRX**

La Figure III.I montre le spectre DRX de FF.

La DRX permet d'étudier la nature cristalline des adsorbants synthétisés. La Figure III.I montre les spectres DRX du Nanoparticules magnétiques de Ferrofluide.



Sur la Figure III.1, le spectre DRX de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  montrent les pics caractéristiques importants de  $2\theta$  à  $30,52^\circ$ ,  $35,62^\circ$ ,  $44,02^\circ$ ,  $57,34^\circ$  et  $62,84^\circ$  correspondaient aux différents plans de particules magnétites tels que [162] qui démontre la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pur.

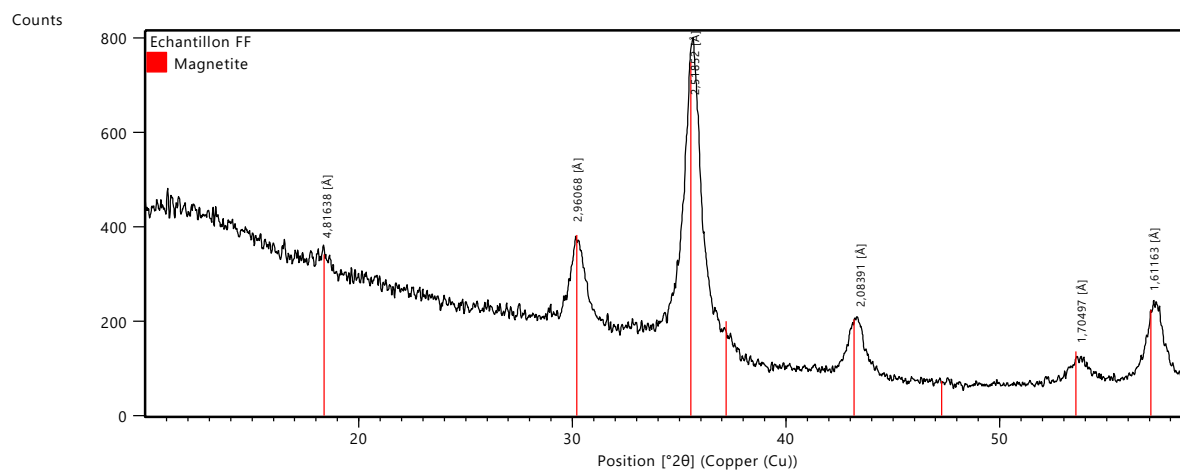


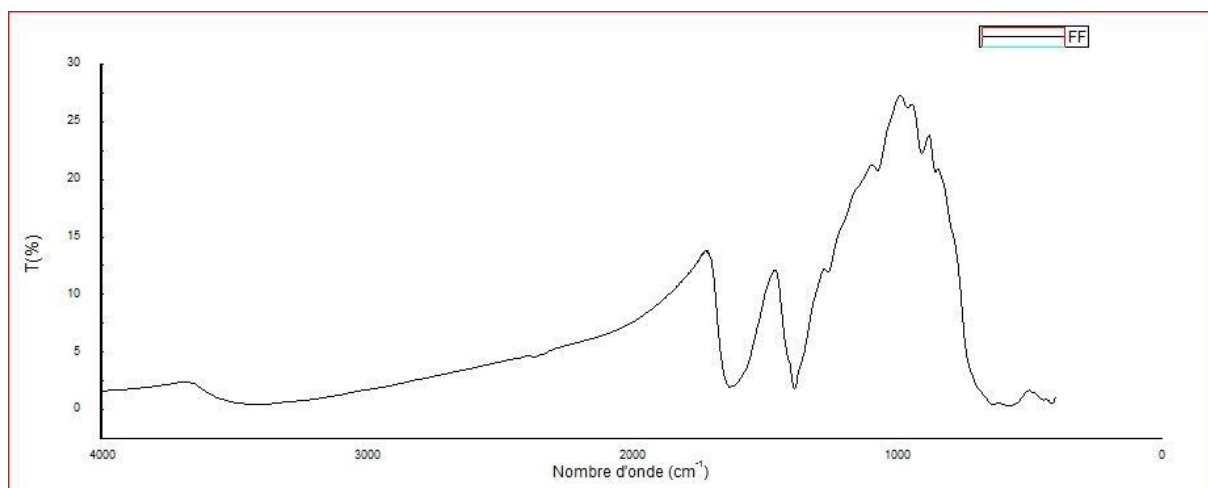
Figure III.1. Spectre DRX des nanoparticules magnétiques

### III.2.2. Analyse de FF par IRTF

La Figure III.2 présente le spectre IRTF des nanoparticules magnétiques qui est caractérisé par [163]:

Deux pics sortants à  $636$  and  $586 \text{ cm}^{-1}$ , correspondantes à la vibration de la liaison (Fe-O).

- Une importante bande d'absorption sortante à  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , correspondante à la vibration de la liaison (-OH).
- Double pics sortants à  $1616 \text{ cm}^{-1}$  et  $1386 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques au groupement carboxyle (-COO<sup>-</sup>).



### III.2.3. Analyse de FF par FX

Le Tableau III.1. montre les résultats d'analyse de FF par la fluorescence des rayons X.

Les résultats de l'analyse chimique exprimés en pourcentage massique (%) confirment que 80 % des nanoparticules magnétiques préparées sont de la Maghemite de formule chimique  $Fe_2O_3$ .

Figure III.2 Spectre IRTF des nanoparticules magnétiques.

Tableau III.1 Résultats d'analyse de FF par la fluorescence des rayons X.

FF	Désignation
3.03	Na2O
0.04	MGO
0.20	Al2O3
0.35	SiO2
<0.01	P2O5
0.04	SO3
<0.01	K2O
0.03	CaO
0.0200	TiO1
0.31	MnO
80.15	Fe2O3
<0.001	V2O5
0.0200	Cr2O3
0.0200	NiO
0.0048	CuO
0.0400	ZnO
<0.001	Rb2O
<0.001	SrO
<0.001	ZrO2
<0.001	MoO3
<0.001	BaO
<0.001	PbO
<0.001	Nb2O5
<0.001	CoO
<0.001	WO3
<0.001	Br
0.21	Cl
15.75	PAF
100.00	TOTAL

### III.3. Caractérisation des billes gélifiées souples et magnétiques

#### III.3.1. Caractérisation physique

Le Tableau III.2 et la Figure III.2 montrent la variation de la forme des billes selon la viscosité de la solution d'alginate de sodium et selon la concentration de la solution de CaCl<sub>2</sub>.

Tableau III.2 Variation de la sphéricité des billes gélifiées en fonction de la concentration de CaCl<sub>2</sub> et la viscosité d'alginate de sodium.

Conditions opératoires	Viscosité d'alginate de sodium mPa.s	Concentration de la solution CaCl <sub>2</sub> %	Billes préparées	Forme des billes
1	45	1	--	Cylindriques Non Uniformes
2	350-550	1	++	Sphériques Uniformes
3	350-550	2	-	Non Uniformes

Au vu de ces résultats, il apparaît de façon claire les phénomènes suivants :

- L'obtention des billes gélifiées, à la fois, sphériques et uniformes dépend essentiellement de la viscosité de AS.

Les billes ont une forme aléatoire dans les cas suivants :

- Une viscosité trop faible du gel AS.
- Une concentration élevée de la solution CaCl<sub>2</sub>.

Les billes ont une forme sphérique et uniforme sur toute la population dans le cas suivant :

Une viscosité de la solution de AS de l'ordre de [350-550] mPa.s à la concentration de la solution de CaCl<sub>2</sub> de 1%.

Le diamètre moyen, la teneur en eau, la densité, le taux de gonflement et le pH<sub>pzc</sub> ont été déterminé pour les deux classes des billes (BS1 et BS2) préparées dans les bonnes conditions opératoires.

Le Tableau III.3 regroupe tous les résultats obtenus, et la Figure (III.3.e.) montre la forme des billes séchées.

Tableau III.3. Caractérisation physique des billes gélifiées souples et magnétiques.

Billes	Diamètre moy [mm]	Teneur en eau (%) (photo b)	Densité [g.cm <sup>-3</sup> ]	pH <sub>pzc</sub>	Taux de gonflement (%)
BS1	4.017	1.0304	96.4	7.0	16.564
BS2	3.501	1.0482	97.01	7.5	4.95

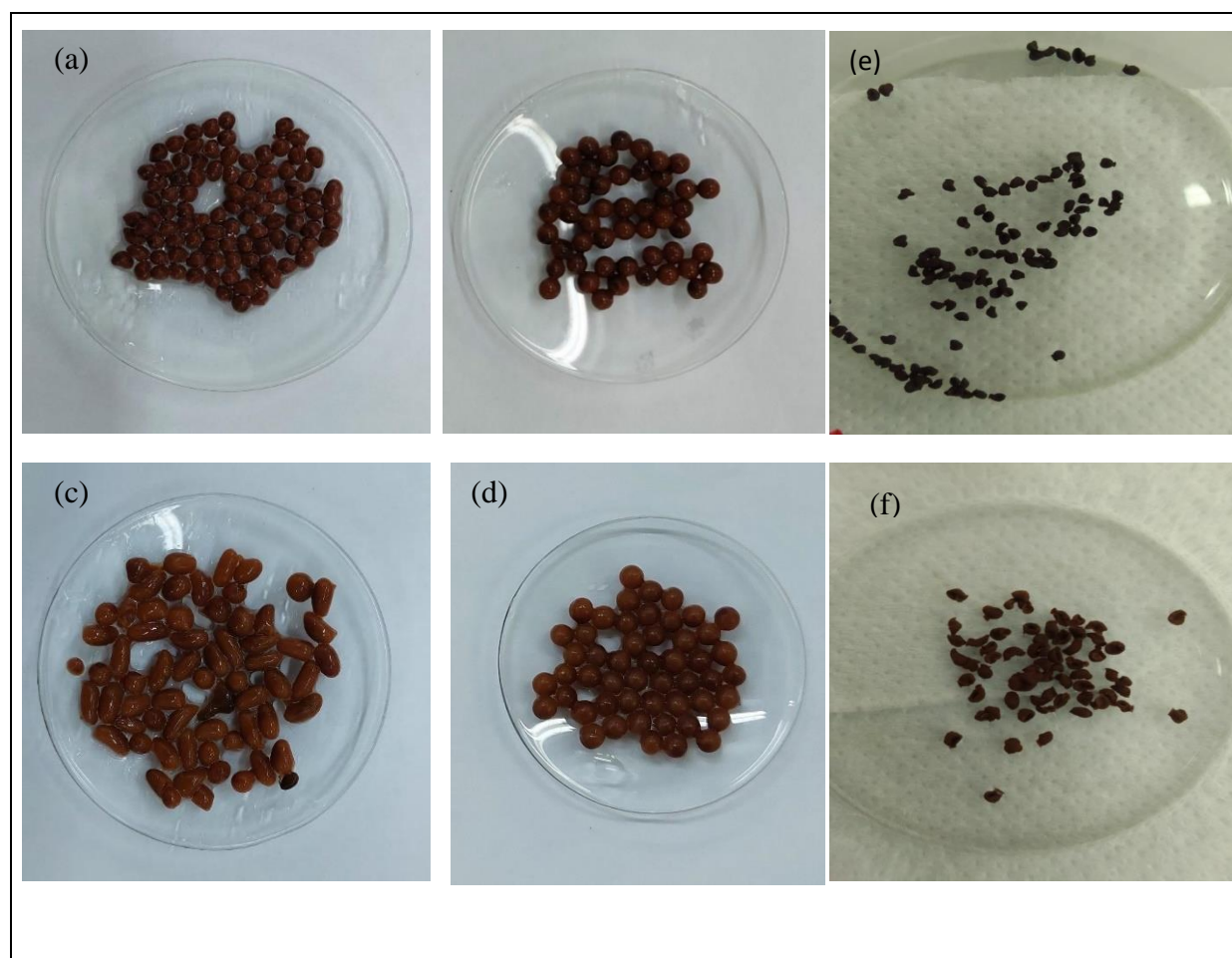


Figure.III.3 Photographies des billes gélifiées souples et magnétiques,

(a) BS1 aux conditions opératoires N° 2 ; (b) BS2 aux conditions opératoires N° 2

- (c) BS1 aux conditions opératoires N°3 ; (d) BS2 aux bonnes conditions opératoires  
 (e) bille BS2 après séchage a 105 °C , t= 3h ; (f) bille BS1 après séchage a 105 °C , t= 3h.

### III.3.2 Propriétés acido-basiques de surfaces $pH_{pzc}$

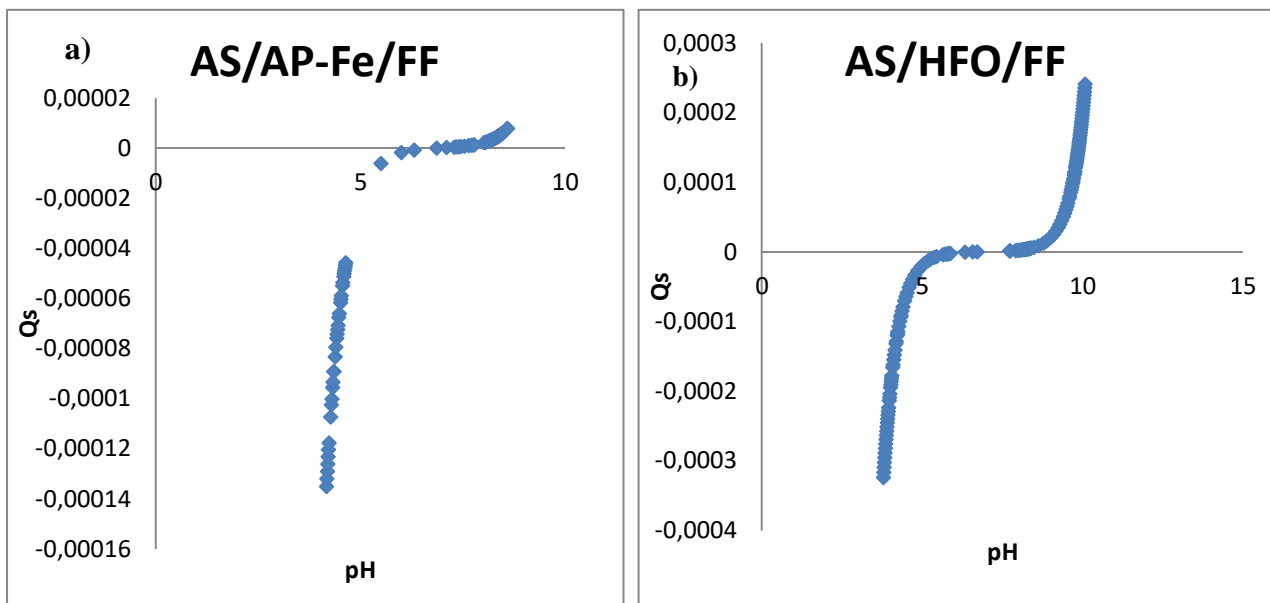
Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre.

Dans notre cas, la connaissance du  $pH_{pzc}$  des différentes billes gélifiées optimisées permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques.

Le principe de cette méthode consiste, dans un premier temps, à tracer la courbe

$Q_S = f(pH)$  puis à déterminer le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses où la quantité  $Q_S$  ( $mol.g^{-1}$ ) est nulle ( $Q_S = 0$ ).

Les courbes  $Q_S = f(pH)$  des deux classes des billes étudiées sont présentés dans la Figure III.3 et les résultats correspondants aux  $pH_{pzc}$  sont rassemblés dans le Tableau III.2.



### III.3.3. Caractérisation morphologique et spectroscopique

#### III.3.3.1. Analyse morphologique des billes gélifiées par le MEB

Les Figures (III. 5 et III.6) montrent successivement la morphologie des billes gélifiées souples et magnétiques de BS1 et SB2., en utilisant la microscopie électronique à balayage à différents grossissements.

Les deux billes souples magnétiques (BS1 et BS2) perdent de leur forme sphérique après le séchage (Figure III.5.a et Figure III.6.a)

Figure III.4 Courbes pHPZC des billes gélifiées magnétiques,

Les billes gélifiées (BS1 et BS2) semblent avoir une morphologie ordonnée, et ils ont une structure poreuse et de surfaces qui comportent de cavités. Cette surface irrégulière et rugueuse peut être liée à la présence des deux nanoparticules d'argile et de ferrofluide dans les billes et /ou la goethite.

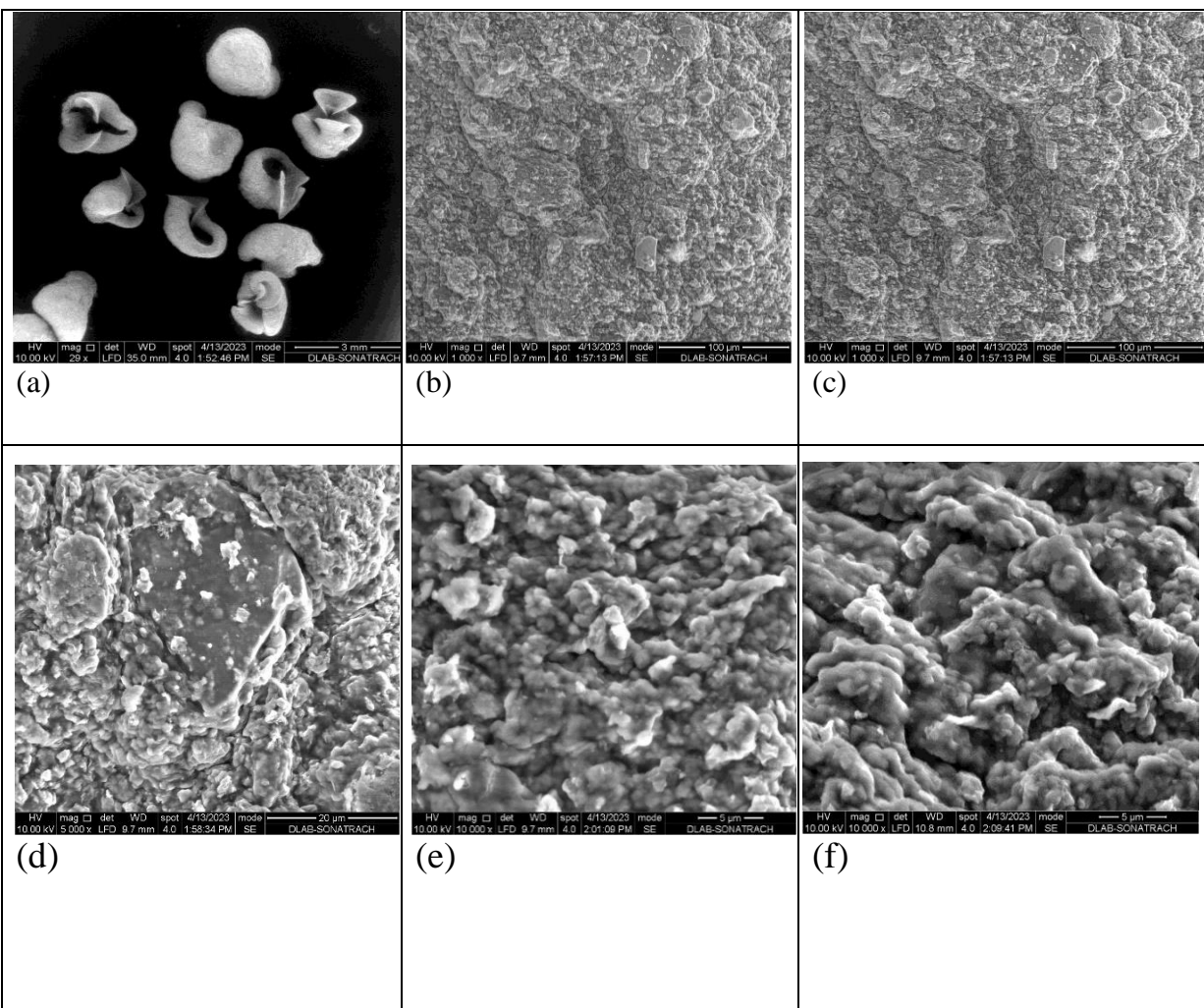
Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux dépendent du nombre et de la nature des sites actifs qui sont également liés à la présence de pores.

Les billes souples magnétiques à base d'argile pontée au fer (BS1) observées par microscopie électronique à balayage montre que les billes souples perdent de leur forme sphérique après le séchage (Figure III.5a)

La figure III.3.d montre que les billes souples (BS1) sont matériaux encapsulé et humides présentent une surface lisse. Par contre, les billes souples (BS1) séchées (Figure III.5.e) ont une surface irrégulière et rugueuse liée à la présence des deux nanoparticules d'argile et de ferrofluide dans les billes [55].

figure III.6 montre que les billes souples magnétiques à base d'oxyhydroxyde de fer et séchées présentent une surface peu lisse par rapport les billes à base d'argile pontée au fer [III.6.b].

La Figure III.6.i montre la dispersion d'oxyde de fer et de nanoparticules de  $Fe_3O_4$  peut être clairement appréciée, ce qui confirme l'incorporation réussie des deux matériaux dans les billes d'alginate [164].



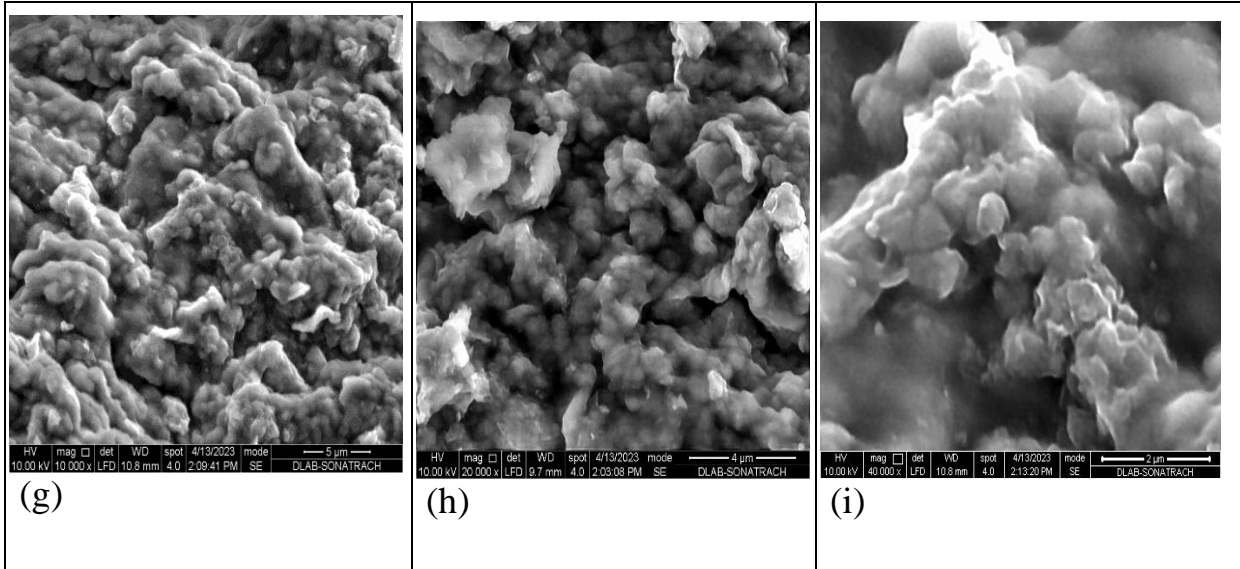
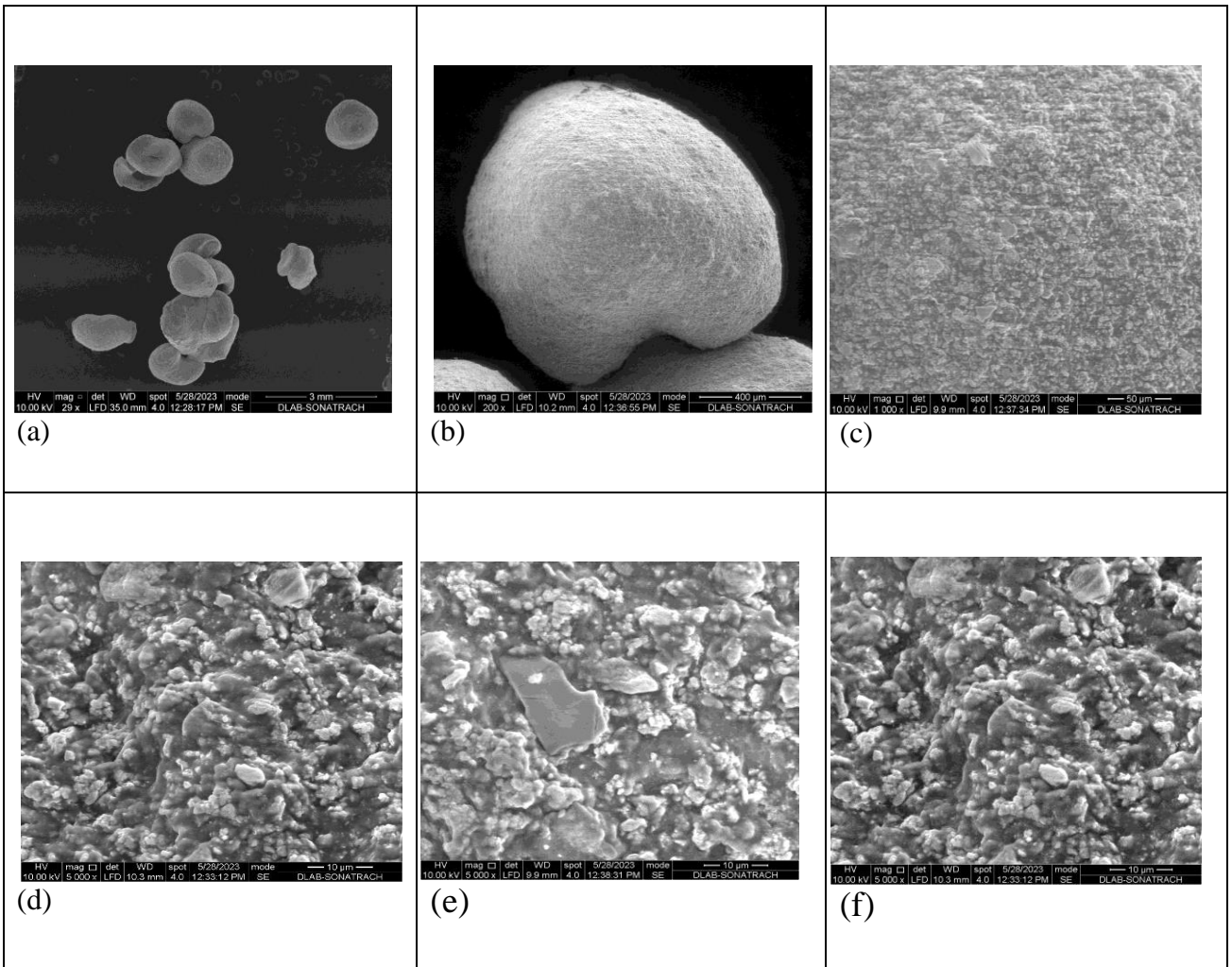


Figure III.5 Images de microscopie électronique à balayage des billes gélifiées BS1 à différents grossissements (a) : X 3mm; (b,c):X100;(c):X 20;(e,f,g):X 5 ; (h) :X 4 ; (i) : X 2.





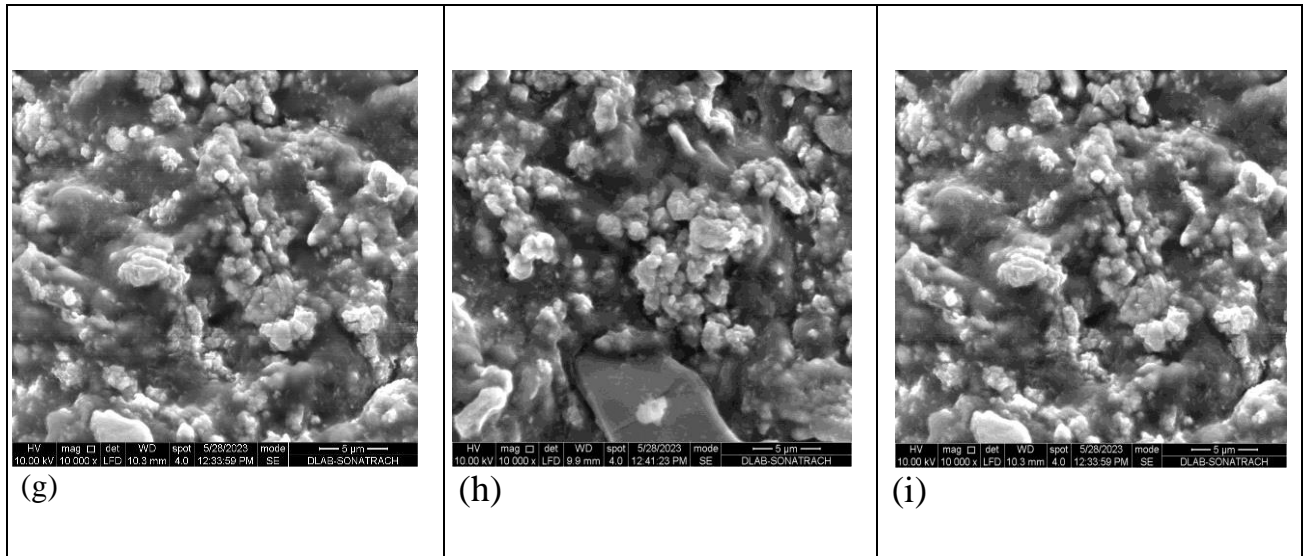


Figure III.6 Images de microscopie électronique à balayage des billes gélifiées BS2 à différents grossissements (a) : X 3mm ; (b) : X 400 ; (c) : X 50 ; (d,e,f) : X10 ; (g,h,i) :X 5.

### III.3.3.2. Analyse des billes gélifiées par la spectroscopie IRTF

La Figure III.7 montre les spectres IRTF des billes gélifiées souples et magnétiques BS 1.

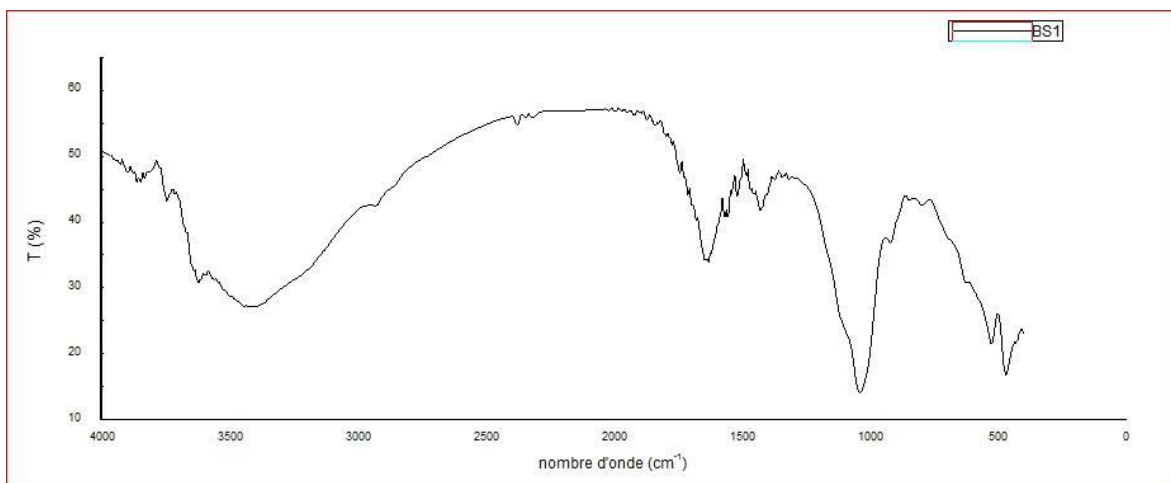


Figure III.7 Spectres IRTF des billes BS1.

Les spectres IRTF relatifs aux billes composites souples sont présentés ci-après dans la Figure III.7 L'exploitation de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorptions suivantes [these ahlem] :

**Bandes d'absorption de l'alginate:**

3384-3439  $\text{cm}^{-1}$  : Elles sont bien observées dans le cas des billes simples AS, billes souples S1 et BS2.

Elles correspondent à la vibration de valence des groupements  $-\text{OH}$  caractéristiques des polysaccharides naturels et à la vibration de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ .

1613-1634  $\text{cm}^{-1}$  : Bande caractéristique des groupements carboxylate  $\text{COO}^-$  asymétriques/symétriques.

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

La bande qui s'étale entre 1600-1750  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

**Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse**

➤ Liaison Si-O

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

- La bande intense située entre 900-1200 correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (Mt-Na), elle est située vers 1030  $\text{cm}^{-1}$  entre 1115 et 1020  $\text{cm}^{-1}$
- les bandes situées à 525, 468 et 425  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons  $\text{SiOAl}^{\text{VI}}$ ,  $\text{SiOMg}^{\text{VI}}$  et Si-O-Fe.
- les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530  $\text{cm}^{-1}$  et 560  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figure III.8 montre le spectre IRTF des billes BS2.

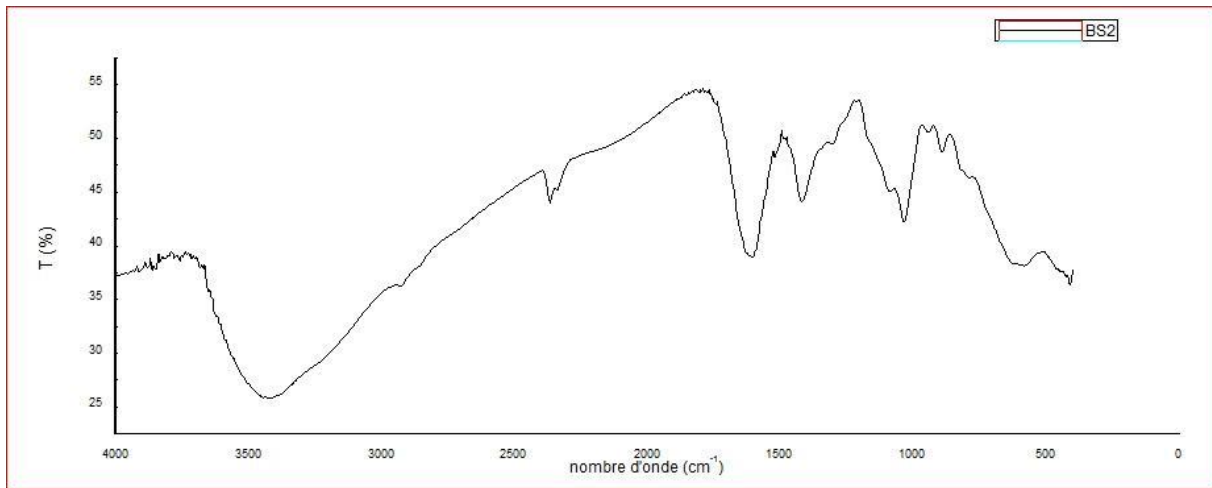


Figure III.8 Spectres IRTF BS2.

### Bandes d'absorption caractéristiques de HFO

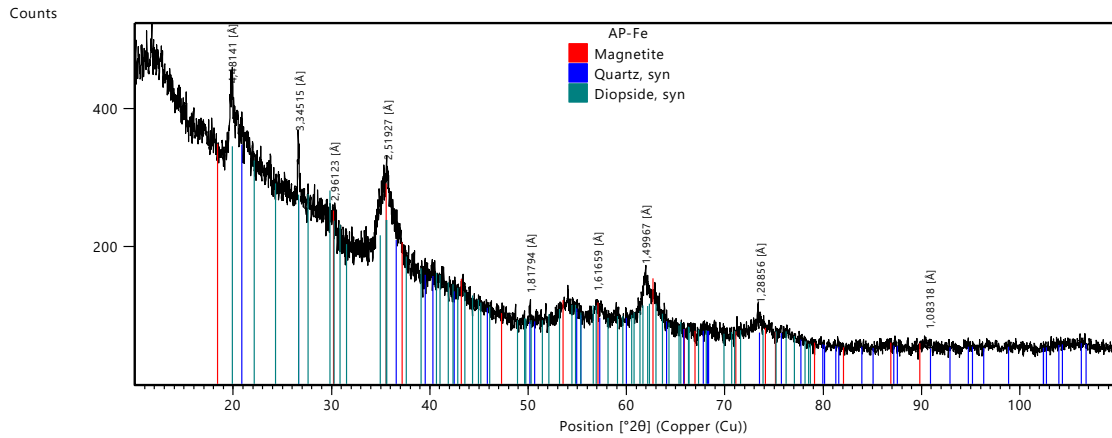
- Le spectre de la HFO montre plusieurs bandes caractérisant [101] :
- les vibrations d'élongation des liaisons O-H dans les groupements hydroxyles de surface et dans les molécules d'eau ( $3400\text{ cm}^{-1}$ )
- le mode de déformation des liaisons Fe-OH ( $1337\text{ cm}^{-1}$ ),
- le mode de déformation des liaisons Fe-O ( $1466\text{ cm}^{-1}$ ),
- les molécules d'eau adsorbées ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ).

L'analyse a montré un pic sortant à  $529\text{ cm}^{-1}$  dans les échantillons BS1 et BS2 correspondant à la vibration de la liaison Fe-O liée à la phase maghémite dans les nanoparticules magnétiques. Ces résultats confirment que les poudres AP-Fe, HFO et FF ont été encapsulées avec succès dans le gel d'alginate de sodium et confirment l'absence de toute réaction entre elles et l'alginate.

### III.3.3.3. Analyse des billes gélifiées par DRX

Les diffractogrammes des billes gélifiées souples et magnétiques BS 1 et BS 2 séchées sont présentés successivement sur les Figures III.10.

Billes BS1 séchées



Billes BS2 séchées.

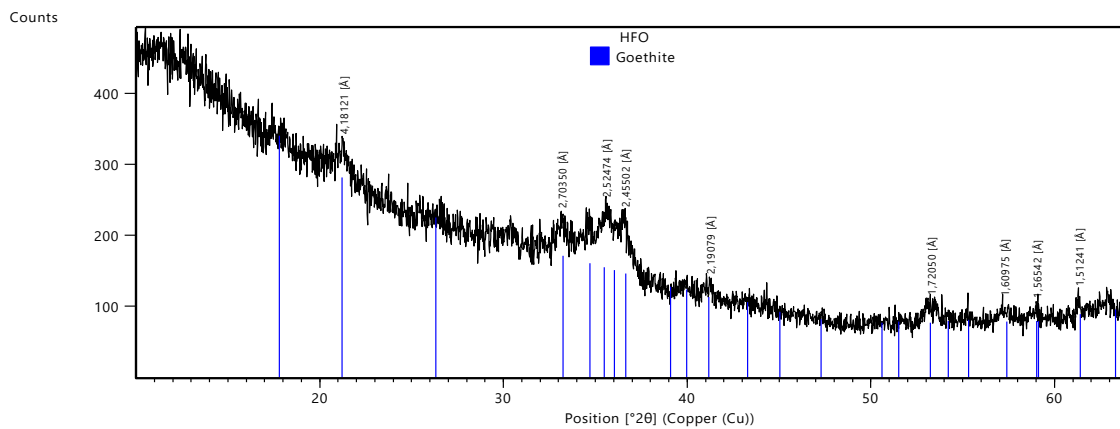


Figure III.10 Diffractomètre des billes BS1 et BS2 séchées.

### III.3.3.4. Analyses des billes par fluorescences des rayons X (FX)

Les résultats de l'analyse chimique exprimés en pourcentage massique (%) des deux échantillons (BS1 et BS2) sont portés sur le Tableau III.4 suivant :

BS1 contient :

- 24.78 % de  $\text{SiO}_2$  caractéristique de l'argile pontée au fer
- 14.43 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  caractéristique du ferrofluide et de l'argile pontée au fer.

- Le pourcentage de perte au feu (PAF) est de l'ordre de 44.87 %, caractéristique de l'alginate de sodium.

Pour le BS2, on constate que le pourcentage de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente jusqu'à 48.45 %, ceci est dû à cause de la présence de la goethite et ferrofluide.

Tableau III.4 Résultats d'analyse de billes BS1 et BS2 par la fluorescence des rayons X.

% éléments chimiques		
	BS1	Désignation
BS2	0,15	Na2O
	0,04	MGO
	0,27	Al2O3
	0,52	SiO2
	0,01	P2O5
	0,10	SO3
	0,01	K2O
	6,50	CaO
	0,0086	TiO1
	0,05	MnO
	<b>48,45</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
	<0,001	V2O5
	0,0300	Cr2O3
	0,0051	NiO
	0,0067	CuO
	0,0100	ZnO
	<0,001	Rb2O
	0,0049	SrO
	<0,001	ZrO2
	<0,001	MoO3
	<0,001	BaO
	<0,001	PbO
	<0,001	Nb2O5
	<0,001	CoO
	<0,001	WO3
	<0,001	Br
	0,45	Cl
	<b>43,83</b>	<b>PAF</b>
	100,00	<b>TOTAL</b>

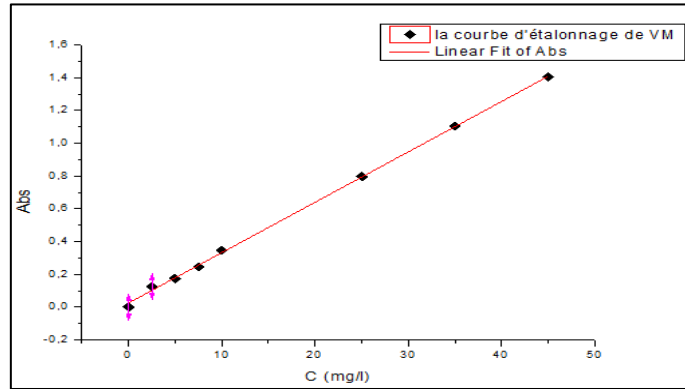
### III.4. Etude de la sorption en systèmes mono-composés simples

Une série de tests de sorption de VM, Pb et Cd, en mode discontinu, par des billes gélifiées souples et magnétiques, a été effectuée afin de sélectionner le temps d'équilibre et le modèle qui convient.

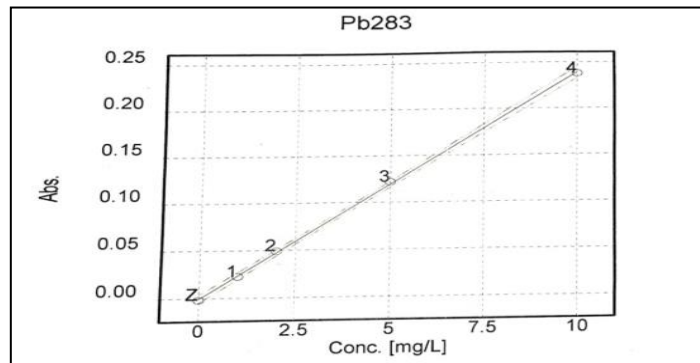
#### III.4.1. Courbes d'étalonnages

Les courbes d'étalonnages des trois polluants VM, Pb et Cd sont présentés successivement par la Figure III.11

(a)



(b)



(c)

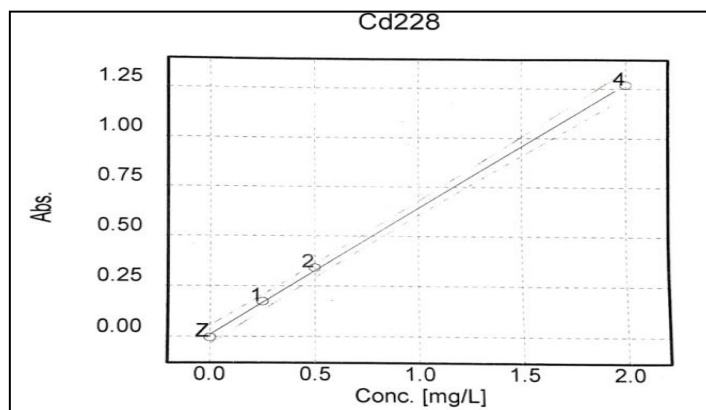


Figure III.11 Courbes d'étalonnage des trois polluants utilisés, (a) : VM, (b) : Pb ;(c) : (Cd).

### III.4.2.Effet de pH

La Figure III.13 regroupe les résultats des effets de pH sur la sorption de VM, Pb et Cd par les billes gélifiées souples et magnétiques (BS1).

Les conditions opératoires pour les trois polluants sont les mêmes :  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  et vitesse d'agitation 225 cpm.

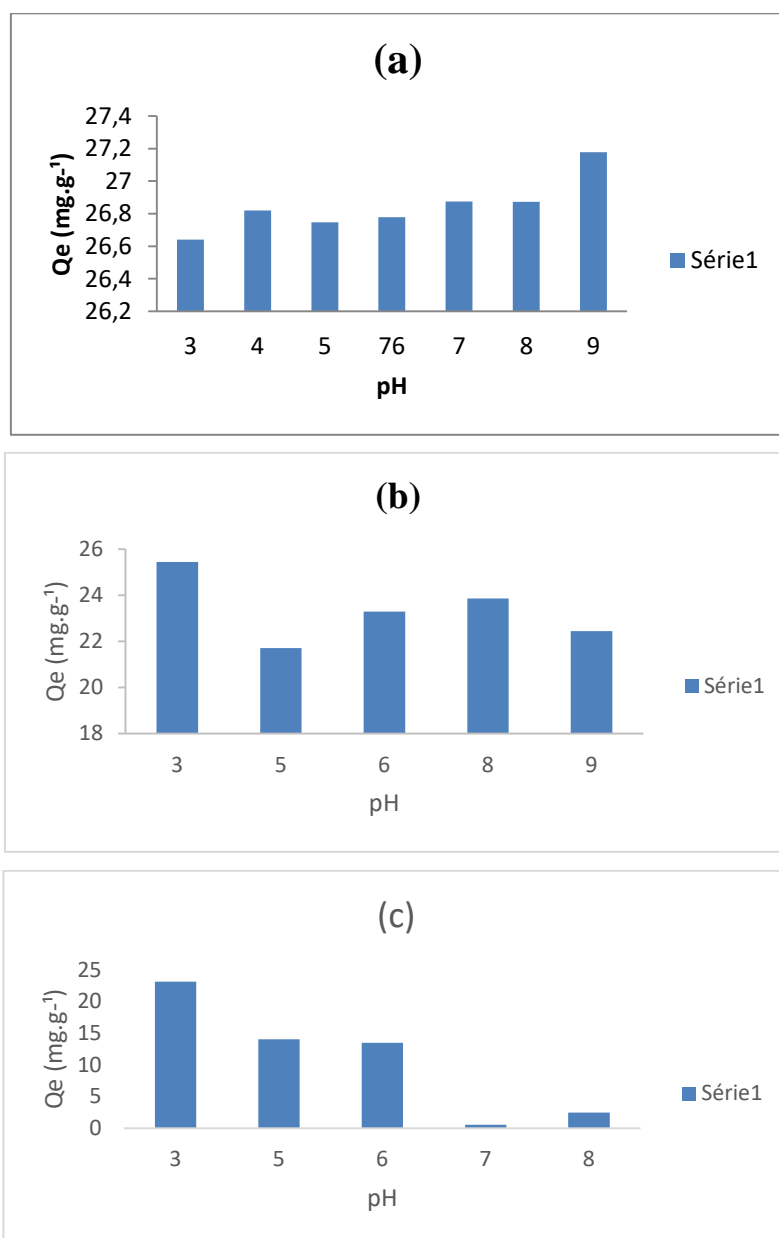


Figure III.12 Effet de pH sur l'adsorption des polluants, (a) : VM sur BS2 ; (b) : Pb sur BS1 ; (c) : Cd sur BS1.

### III.4.3. Etude des cinétiques de sorption

La Figure III.14 montre la variation de la quantité adsorbée des trois polluants (VM, Pb et Cd) par les billes gélifiées souples et magnétiques (BS1) en fonction du temps.

Les conditions opératoires sont :  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 20 \pm 2 \text{ °C}$  et vitesse d'agitation 225 cpm.

Les rendements d'élimination de VM (pH = 3),  $\text{Cd}^{2+}$  (pH = 4,) et  $\text{Pb}^{2+}$  (pH = 3) sont respectivement de l'ordre de 90.6%, 65.5% et 96.6 %.

On constate que, la quantité adsorbée du VM augmentent avec le temps de contact et la sorption atteint l'équilibre après 150 minutes. La quantité adsorbée à l'équilibre est de l'ordre de  $25 \text{ mg g}^{-1}$ .

L'allure de la courbe  $Q_t = f(t)$  de sorption de Cd, permet de mettre en évidence deux étapes bien distinctes : D'abord une rétention très rapide au début de l'adsorption jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant à l'état d'équilibre suivie par une saturation des sites de l'adsorbant.

Les résultats correspondants indiquent une forte sorption dès les premières minutes où la capacité d'adsorption augmente légèrement avec l'augmentation du temps de contact pour atteindre un temps de contact d'équilibre d'environ 25 min.

Ce type d'adsorption a été bien rapporté dans plusieurs travaux effectués sur l'adsorption des métaux lourds [165,166].

La phase rapide était probablement due à la disponibilité abondante de sites actifs sur l'adsorbant initialement.

Lors de l'occupation progressive de ces sites, l'adsorption devient moins efficace, ce qui est décrit par la phase la plus lente du palier.

Pour la courbe de Pb, on constate l'augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction du temps sans atteindre l'équilibre.

Nous devons continuer la cinétique, mais à cause de l'épuisement du gaz de l'appareil nous n'avons pas pu continuer les manipulations.



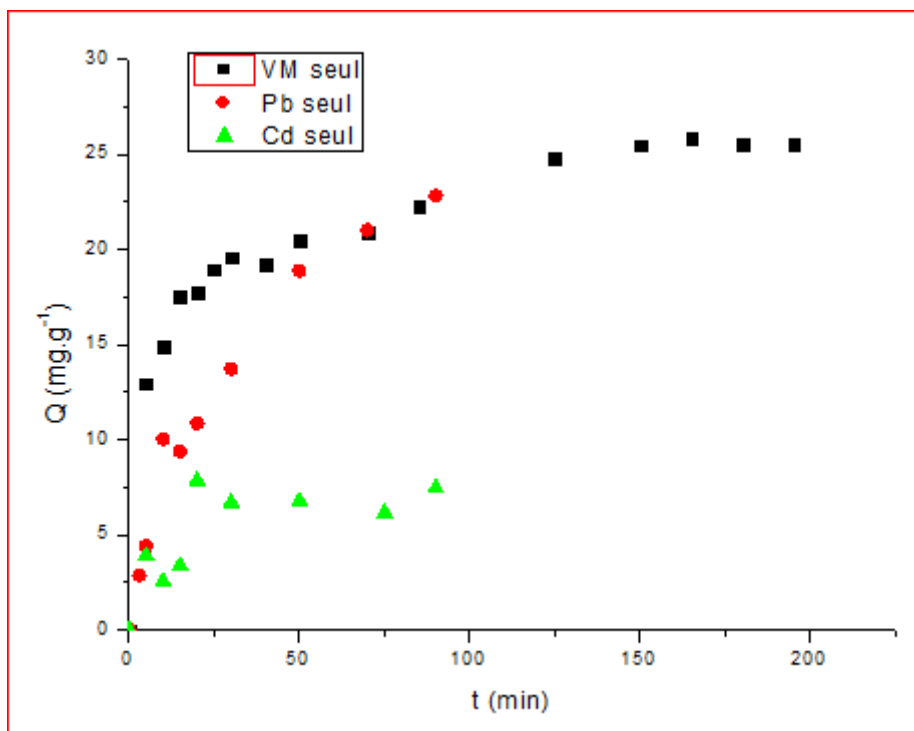


Figure III.13 Cinétiques de sorption des trois polluants (VM, Pb ET Cd) par les billes BS1( C0 = 10 mg L-1, pH =3, T =20 ± 2 °C et vitesse d'agitation 225 cpm)

#### III.4.4. Effet de la concentration initiale

La Figure III.14 présente l'évolution de la quantité adsorbée de VM par les billes BS1 en fonction de temps pour différents concentration initiale du polluant. On constate que celle-ci croît en même temps que l'augmentation de la concentration initiale du polluant.

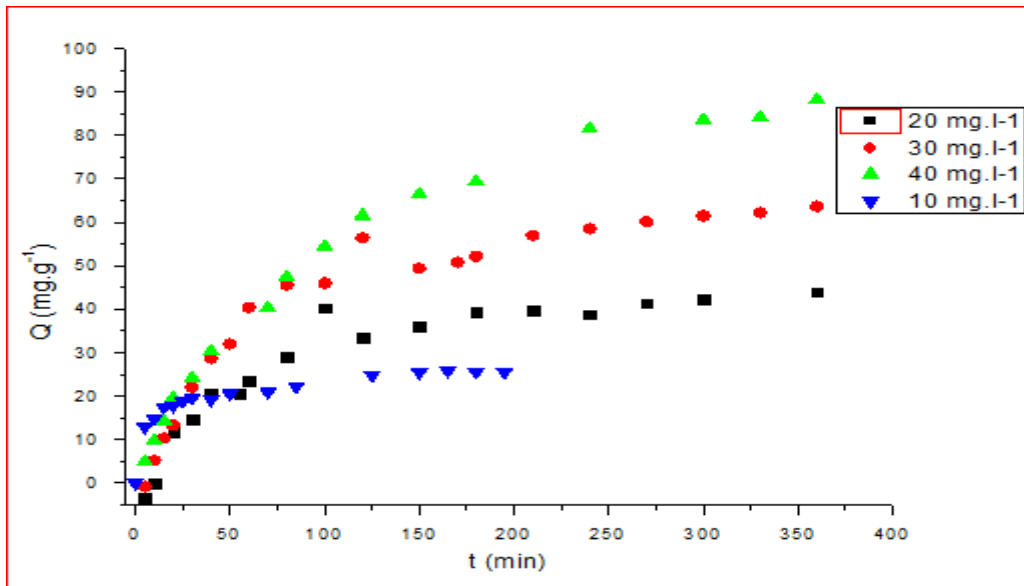


Figure III.14 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de VM par les billes BS1

### III.4.5. Modélisation des cinétiques de sorption

Les résultats de l'étude cinétique de sorption des trois polluants (VM, Pb et Cd) par les billes BS1 ont été modélisés avec trois modèles empiriques (le modèle de pseudo premier ordre (PPO), le modèle de pseudo deuxième ordre (PSO) et le modèle de diffusion inter particulaire (DIP)), ceci afin de comprendre les mécanismes d'adsorption de ces systèmes, a  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  et vitesse d'agitation 225 cpm.

La Figure III.15 présentent les courbes de modélisation selon les modèles de PPO, PSO et DIP successivement de la sorption de (VM, Pb et Cd) par les billes BS1.

Les équations de modélisation pour le PPO :

- ✓ La courbe de sorption de VM :  $y = -0,019x + 2,659$  avec  $R^2 = 0,946$
- ✓ La courbe de sorption de Pb :  $y = -0,020x + 3,184$  avec  $R^2 = 0,986$
- ✓ La courbe de sorption de Cd :  $y = -0,004x + 2,757$  avec  $R^2 = 0,710$

Les équations de modélisation pour le PSO :

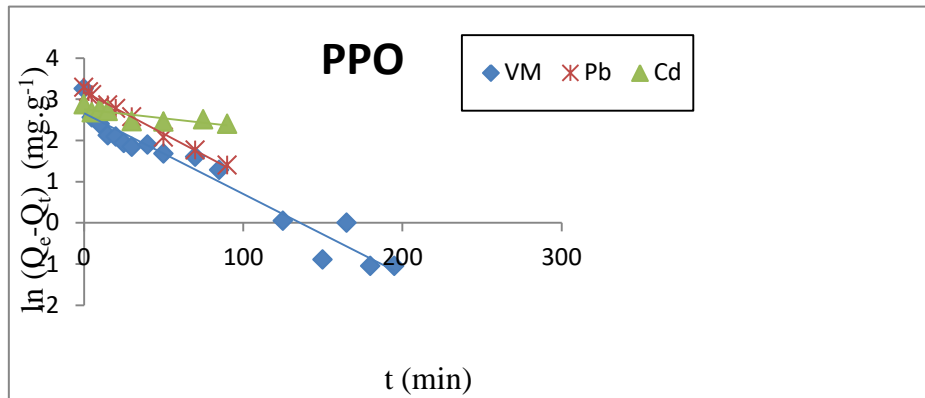
- ✓ La courbe de sorption de VM :  $y = 0,037x + 0,43$  avec  $R^2 = 0,996$
- ✓ La courbe de sorption de Pb :  $y = 0,030x + 1,060$  avec  $R^2 = 0,989$
- ✓ La courbe de sorption de Cd :  $y = 0,130x + 1,257$  avec  $R^2 = 0,942$

Les équations de modélisation pour le DIP :

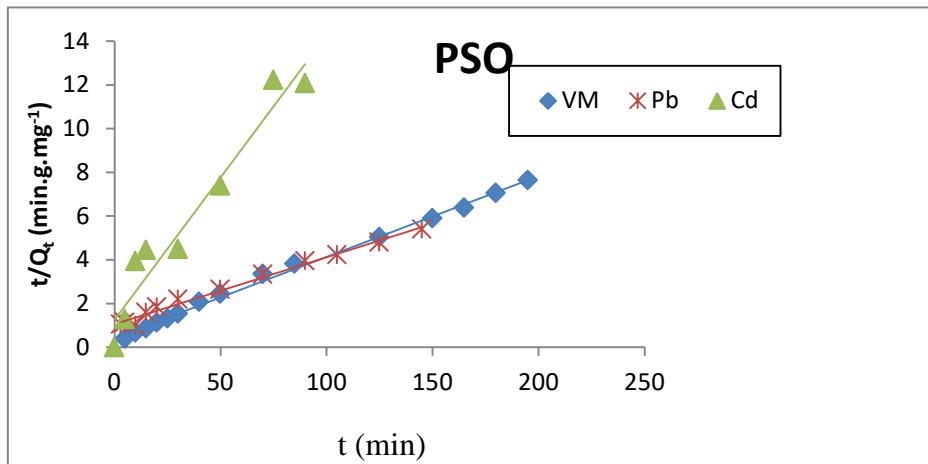
- ✓ La courbe de sorption de VM :  $y = 2,205x + 8,130$  avec  $R^2 = 0,961$

- ✓ La courbe de sorption de Pb :  $y = 2,538x - 0,252$  avec  $R^2 = 0,980$
- ✓ La courbe de sorption de Cd :  $y = 0,086x + 6,098$  avec  $R^2 = 0,080$

Modèle de Pseudo Premier Ordre



Modèle de Pseudo Second Ordre.



Modèle De Diffusion Intra-Particulaire.

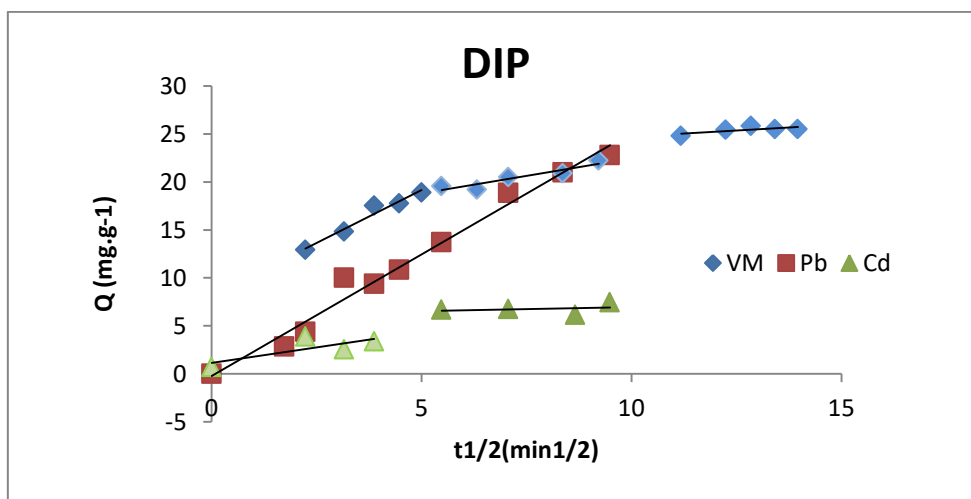


Figure III.15 Modélisation des cinétiques de sorption de VM, Pb et Cd par les billes BS1

Les paramètres de modélisation de la cinétique de sorption sont déterminés graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites des Figures III.15 précédentes. Les résultats obtenus par les trois modèles empiriques de cinétique de sorption utilisés sont consignés dans le Tableau III.5.

Tableau III .5; Paramètres de modélisation des cinétiques de sorption des trois polluants par BS1.

Adsorbat	Q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Modèle PPO			Modèle PSO			Modèle DIP	
		Q <sub>cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>cal</sub> (mg.g-1)	K <sub>2</sub> (mg.g-1.min-1)	R <sup>2</sup>	K <sub>d</sub> mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>1/2</sup>	R <sup>2</sup>
<b>VM</b>	25	14,282	0,019	0,946	27,0270	0,0031	0,996	0,996	0,944
<b>Pb</b>	26	24,1431	0.02	0,986	33,3333	0,0008	0,989	2.53	0.98
<b>Cd</b>	18,45	15,7525	0,004	0,71	7,6923	0,0134	0,942	0,671	0,828

Pour le Cd la charge initiale est adsorbée en 25 minutes, ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 18.45 mg/g.

La détermination du temps d'équilibre est importante pour le calcul de la capacité d'adsorption maximale et des isothermes d'adsorption lesquelles sont essentielles pour l'identification du type d'adsorption qui peuvent se produire en monocouche ou en multicouche [167].

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La plupart des travaux effectués sur l'adsorption montrent qu'il s'agit d'un phénomène rapide [168,169] où souvent les premiers 3 heures de contacts suffisent généralement pour atteindre l'équilibre.
- Le meilleur modèle pour le processus d'adsorption est choisi à l'aide du coefficient de corrélation, le coefficient de corrélation du modèle PSO était le plus élevé ( $R^2 =$

0.996), avec la valeur de  $Q_{\max}$  obtenue proche de la valeur de  $Q_{\text{exp}}$  ; ce qui indique que le modèle PSO peut être utilisé pour mieux démontrer l'élimination de VM.

- Des résultats similaires ont été obtenus avec d'autres adsorbants différents [170,171].

### III.4.6 Isothermes d'adsorption

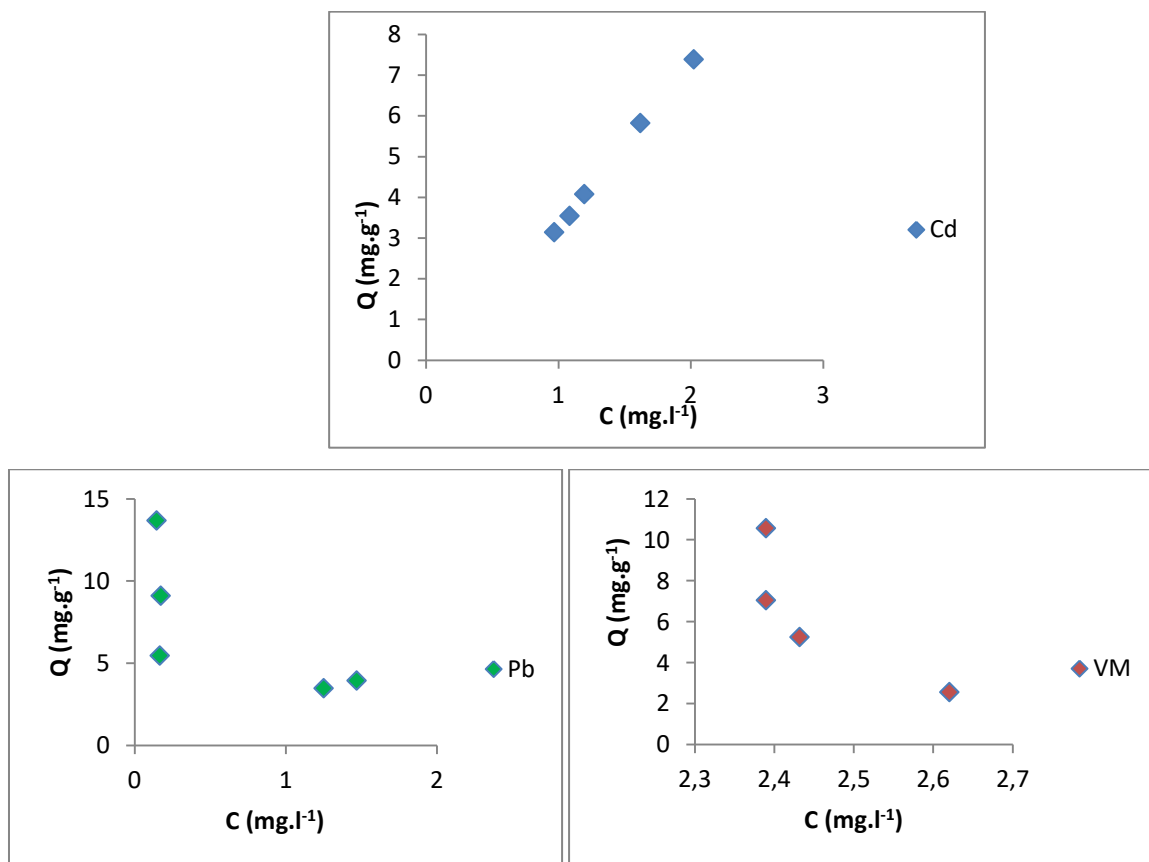


Figure III.16 Isothermes d'adsorption des trois polluants sur BS1

Tableau III.6 : Résultats de modélisation des isothermes pour les trois polluants systèmes mono-composés simples

Adsorbant	Modèle Langmuir			Modèle Freundlich			Modèle Temkin		
	$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ l.mg <sup>-1</sup>	$R^2$	n	$K_F$ mg <sup>-1/n</sup> .l <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_T$ l.mg <sup>-1</sup>	$B_1$	$R^2$
VM	0,31	0,435	0,978	0,078	519176,92	0,874	0,36	63,71	0,694
Pb	3,87	10,75	0,99	2,41	4,16	0,702	4,95	2,77	0,573
Cd	29,41	0,1	0,902	0,851	3,25	0,998	1,71	5,828	0,99

D'après le tableau on conclut que :

- Les coefficients de corrélations montrés dans le **Tableau III.6** du modèle de Langmuir (> 0,95) pour le Pb<sup>2+</sup> et VM, nous concluons que le modèle de Langmuir est le plus conforme aux données expérimentales d'équilibre.
- Le mécanisme impliqué est donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants.

**Cinétique d'adsorption de VM sur BS1 :**

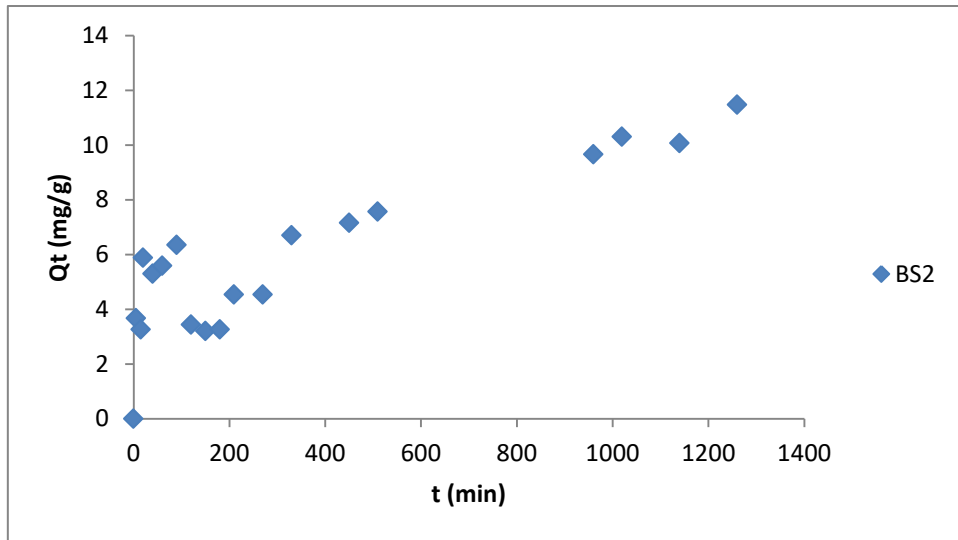


Figure III.17 Cinétiques d'adsorption de VM sur les billes BS2.

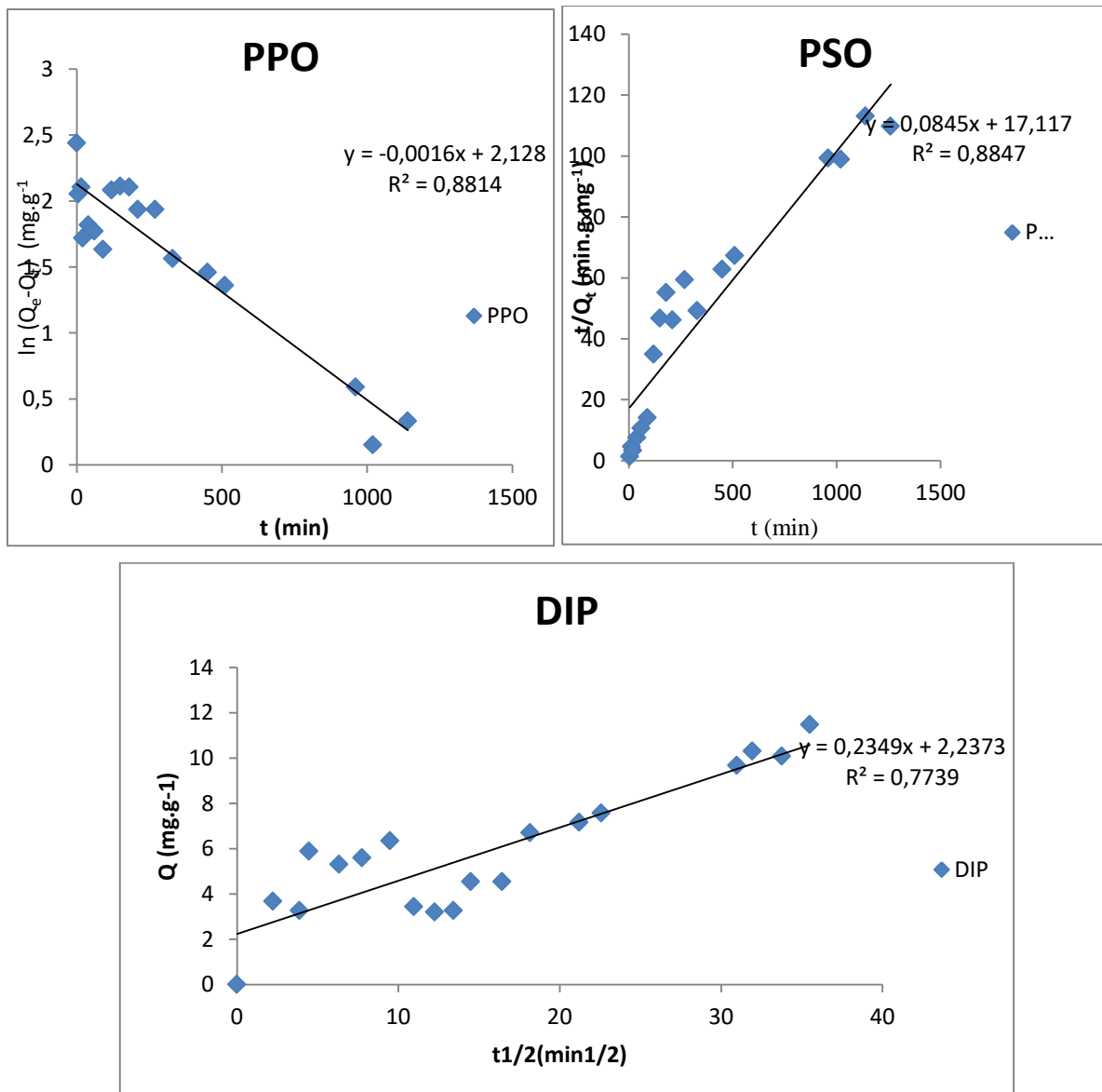


Figure III.18 Cinétiques d'adsorption de VM sur les billes BS2

Tableau III.7 Paramètres de modélisation des cinétiques de sorption de VM sur les billes BS1

c	$Q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ ) 1)	Modèle PPO			Modèle PSO			Modèle DIP	
		$Q_{cal}(mg \cdot g^{-1})$	$K_1(min^{-1})$ 1)	$R^2$	$Q_{cal}(mg \cdot g^{-1})$	$K_2(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	$R^2$	$K_d$	$R^2$
VM	11,47	8,39	0,001	0,881	11,90	0,0004	0,884	0,234	0,773

Modélisation des isothermes d'adsorption VM sur BS1

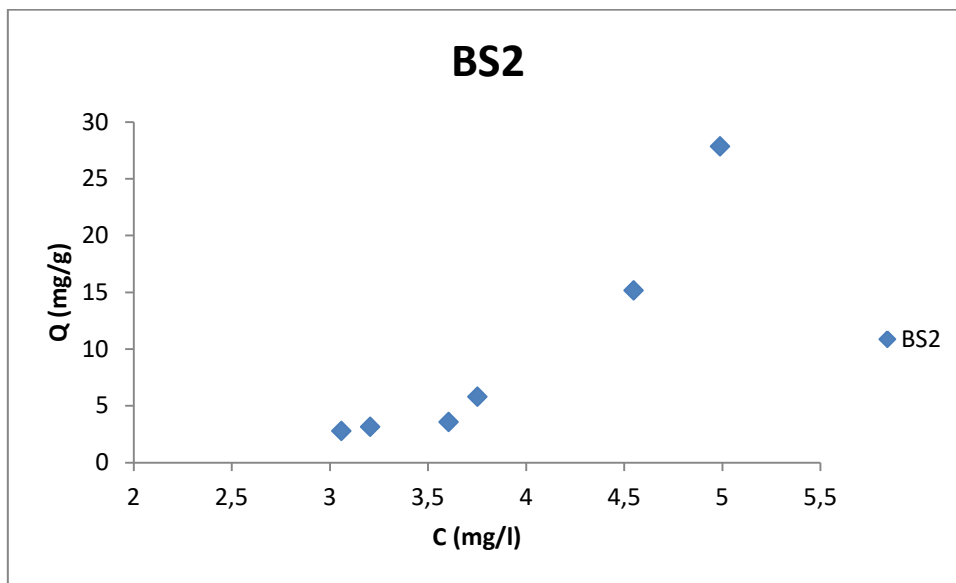
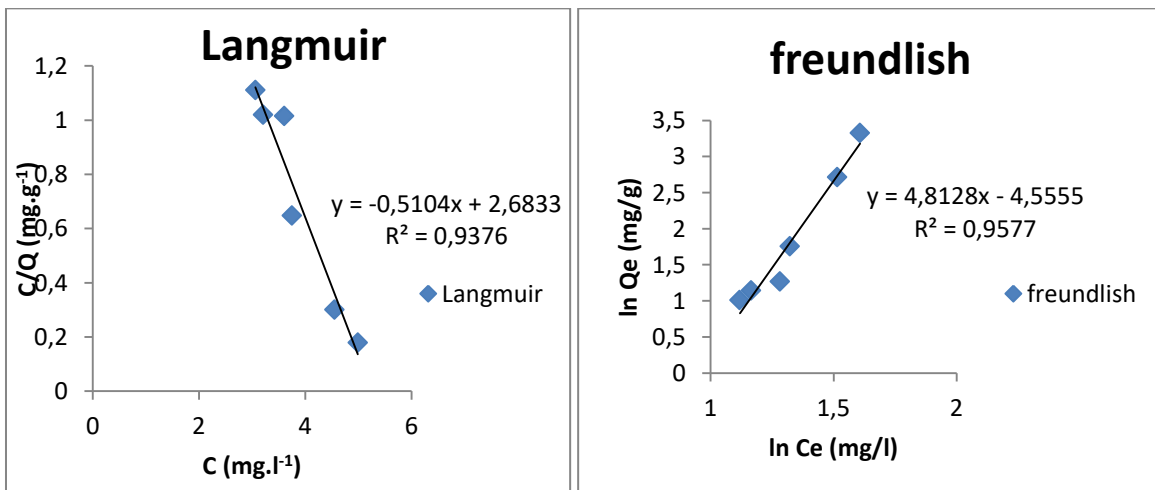


Figure III.19 l'isotherme d'adsorption de VM sur les Billes BS2





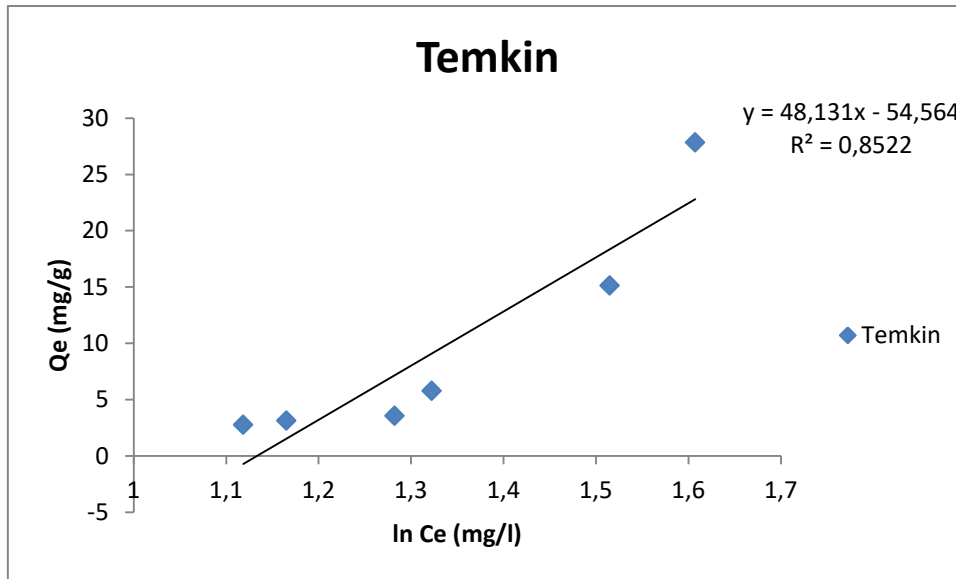


Figure III.20 Modélisation des isothermes d'adsorption de VM sur les billes BS2

Tableau III.8 paramètres de modélisation des isothermes de VM sur BS2

Adsorbat	Modèle Langmuir			Modèle Freundlich			Modèle Temkin		
	$Q_{max}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$ $Mg^{-1/n} \cdot l^{1/n} \cdot g^{-1}$	$R^2$	$K_T$	$B_1$	$R^2$
VM	1,96	0,19	0,937	0,207	95,10	0,957	12,03	48,13	0,582

### III.5. Adsorption compétitive en systèmes binaires

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressés d'étudier l'adsorption des systèmes binaire des couples (VM-Pb) et (VM-Cd).

La méthode adaptée est la même que celle utilisé dans le cas du système mono composé simple.

### III.5.1. Cinétiques de sorption en systèmes binaires

Les essais des cinétiques d'adsorption ont été effectués en mélanges binaires des couples (VM-Pb) et (VM-Cd). Cette étude nous a permis, néanmoins, d'examiner d'éventuels effets du co-adsorbat ( $Pb^{2+}$ ) sur le temps d'équilibre.

Les résultats correspondants obtenus sont exploités sous forme de courbes dans la Figure III.21

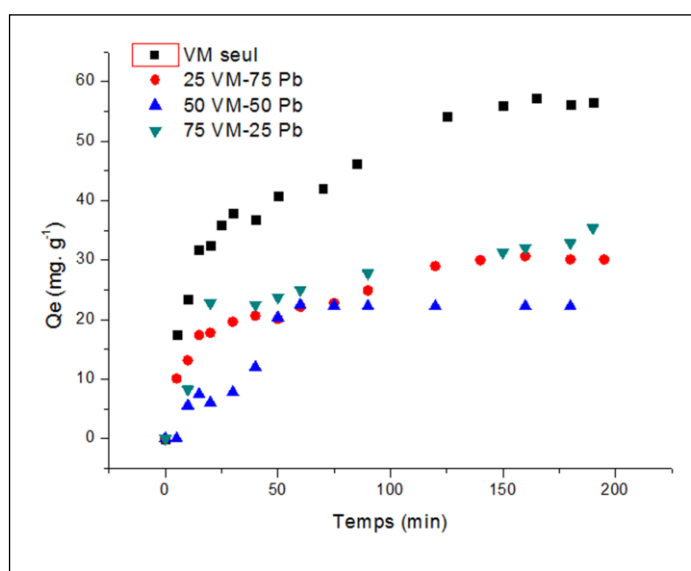


Figure III.21 Cinétiques de sorption en mélanges binaires (VM-Pb) montrant l'influence du  $Pb^{2+}$  sur la sorption de VM par les billes souples et magnétiques (BS1) à différents rapport r.

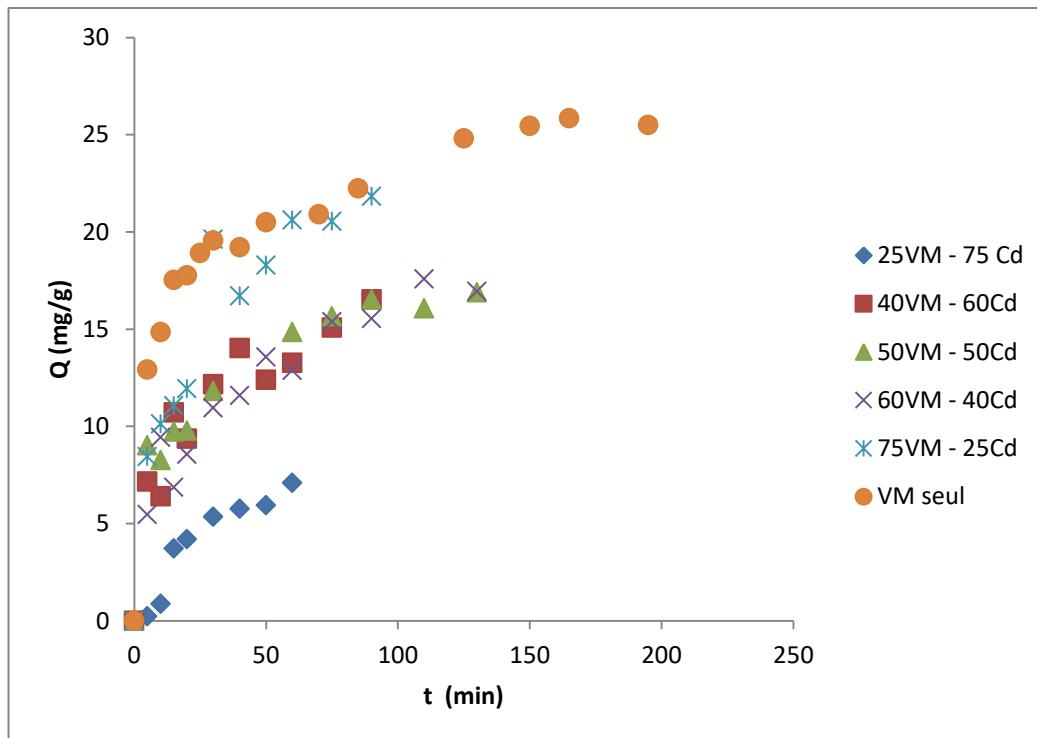


Figure III.22 Cinétiques de sorption en mélanges binaires (VM-Cd) montrant l'influence du  $Cd^{2+}$  sur la sorption de VM par les billes souples et magnétiques (BS1) à différents rapport r.

Au regard des résultats de la cinétique obtenus nous constatons que toutes les courbes cinétiques présentent les mêmes allures que celle obtenu dans le système mono composé simple avec des temps de pseudo équilibre généralement court.

D'une manière générale et pour tous les rapports massique utilisés ( $r=VM/Pb$ ) ou ( $r=VM/Cd$ ), nous remarquons que les capacités d'adsorption en système binaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque le soluté est testé séparément en systèmes mono composés simples.

Ces résultats montrent aussi et d'une façon plus claire que la présence d'un co-adsorbant inorganique ( $Pb^{2+}$ ) ou ( $Cd^{2+}$ ) en système binaire gêner l'adsorption organique (VM) sur le même support adsorbant.

Tableau III.9 Capacités de sorption de VM par les billes souples et magnétiques (AMt-FeF) en systèmes binaires (VM/Pb) (pH=3, T=20 ± 2 °C)

Rapport massique r (VM/Pb)	Ce (mg.L <sup>-1</sup> )	Qe (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sub>qVM</sub>
10:0	1.2903	56.0538	-
2.5 :7.5	0.2000	30	0.5352
1	1.6452	22.4856	0.4011
7.5 :2.5	2.6007	32.0788	0.5723

Tableau III.10 Capacités de sorption de VM par les billes souples et magnétiques (BS1) en systèmes binaires (VM/Cd) (pH=3, T=20 ± 2 °C)

Rapport massique r (VM/Cd)	Ce (mg.L <sup>-1</sup> )	Qe (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sub>qVM</sub>
10:0	1.29	56.05	-
2.5 :7.5	0,37	7,1	0.384
4 :6	0,083	16,53	0.895
1	0,461	16,88	0.914
6 : 4	1,34	17,58	0.967
7.5 :2.5	1,006	23,70	1.284

La réduction de la capacité d'adsorption pourrait être attribuée à la disponibilité de sites actifs dans lesquels le VM et le Pb (II) sont en compétition et aussi à la force d'affinité [172].

Aux pH acides, le Pb<sup>2+</sup> peut être adsorbé sous sa forme ion bivalent. Les solutés (VM et Pb<sup>2+</sup>), et (VM et Cd<sup>2+</sup>) seront en compétition pour les sites actifs qui conduisent à la diminution de la sorption du VM dans les systèmes binaires [172].

L'adsorption compétitive dans un système binaire (VM/Pb) et/ou(VM/Cd)pourrait être évaluée par le rapport des capacités de sorption ( $R_{qi}$ ) d'ion (i) en systèmes binaires et en systèmes mono-composés simples ( $Q_{e,imélange}/Q_{e,iseul}$ ) dans les mêmes conditions opératoires.

Ainsi donc, trois types d'effet ont été identifiés sur la base des valeurs de  $R_{qi}$  [172] :

- si  $R_{qi} > 1$  il y a un effet synergie et l'adsorption d'ion i était favorisée par la coexistence d'un autre ion j,
- si  $R_{qi} < 1$  il y a un effet antagoniste et l'adsorption de l'ion i était inhibé par la présence de l'ion métallique j ;
- si  $R_{qi} = 1$  il n'y a pas d'interaction.

Les valeurs  $R_{q_{VM}}$  qui sont répertoriées dans le Tableau III.7 et le Tableau III.8 sont comprises entre 0 et 1, indiquant un effet antagoniste exercé sur la sorption du VM par la coexistence des ions  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  ; sauf pour la sorption binaire (VM et  $Cd^{2+}$ ) avec le rapport massique  $r(7.5 :2,5)$  ou le  $R_{q_{VM}}$  est supérieur a un, ce qui indique un effet synergie et l'adsorption des VM est favorise par la coexistence des ions  $Cd^{2+}$ .

En conclusion, l'ajout d'un co-adsorbat dans le système mono composé simple (adsorbant-adsorbat) semble modifier quelque peu l'état d'équilibre de ce système dans la mesure où les deux solutés (organique et inorganique) en mélange pourraient rentrer en compétition vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant solide.

## II.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes de sorption de VM sur les billes souples et magnétiques de classe BS1 en présence d'un co-adsorbat inorganique ont été tracées en examinant le rapport massique  $r=adsorbat/co-adsorbat$ .

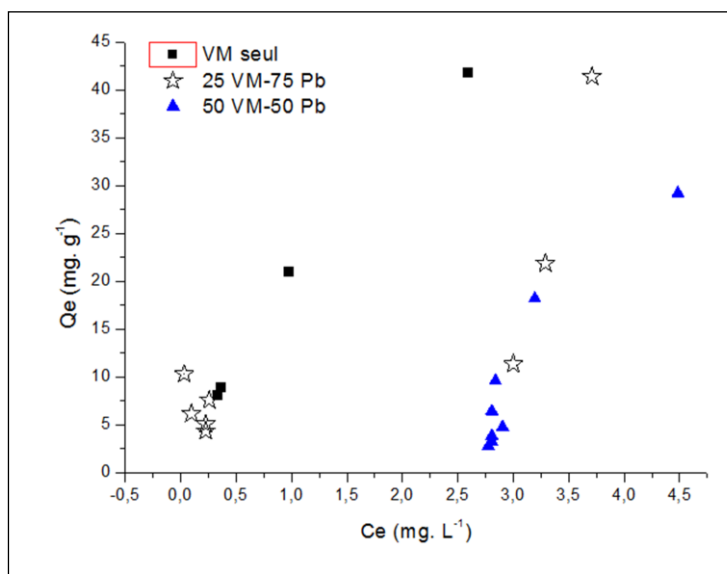


Figure III.23 Isothermes de sorption en mélanges binaires (VM-Pb) montrant l'influence du  $Pb^{2+}$  sur la sorption de VM sur les billes gélifiées et magnétiques à différents rapport r.

Dans le cas de la présence d'un deuxième micropolluant de nature différente (inorganique), en systèmes binaires, les deux solutés (VM et Pb) ou (VM et Cd) entre en compétition envers les mêmes sites d'adsorption.

L'étude comparative des courbes de sorption de VM en systèmes binaires sur les billes souples et magnétiques de classe BS1 montre qu'elles sont différentes de celles obtenues lorsque le VM est seul en systèmes mono-composés simples.

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ( $r=VM/Pb$ ) et ( $r=VM/Cd$ ), nous remarquons que les capacités de sorption en systèmes binaires sont nettement inférieures que celles obtenus lorsque les deux solutés sont testés séparément en systèmes mono composés simples.

Ces résultats montrent aussi et d'une façon plus claire que la présence d'un co-adsorbant inorganique ( $Pb^{2+}$ ) en systèmes binaires gêne la sorption du colorant VM sur le même support adsorbant.

### III.6.1. Modélisation des isothermes de sorption

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont parmi les plus couramment utilisés pour décrire le comportement du phénomène d'adsorption.

La forme non linéaire de ces deux modèles a été utilisé pour déterminer les paramètres de modélisation de l'adsorption en systèmes mono composés simples du VM, Pb et Cd par les

billes souples et magnétiques (BS1) dans les conditions expérimentales suivantes : pH=3, T=20 ± 2 °C et vitesse d'agitation 225 cpm.

Le modèle de Langmuir est caractérisé par un paramètre sans dimension  $R_L$  (Eq (III.1)) appelé aussi facteur de séparation:

- $R_L > 1$  Adsorption défavorable.
- $R_L = 1$  Adsorption Linéaire.
- $0 < R_L < 1$  Adsorption favorable.
- $R_L = 0$  Adsorption irréversible.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq III.1})$$

Où  $K_L$  est la constante de Langmuir et  $C_0$  est la concentration initiale du polluant ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Les résultats de modélisation des isothermes de sorption (Langmuir et Freundlich) de VM, Pb et Cd en systèmes mono-composés simples sont présentés par le Tableau III.10.

Tableau III.10 Paramètres de modélisation des isothermes de sorption de VM et Pb en systèmes mono-composés simples (pH=3, T=20 ± 2 °C et vitesse d'agitation 225 cpm)

Modèles mathématiques	Langmuir					Freundlich			
	$Q_m$	$K_L$	RMSE	$R_L$	$R^2$	$K_F$	n	RMSE	$R^2$
VM	41.8499	0.4862	3.0859	0.1530	0.9626	20.1297	1.2734	3.6126	0.9433
Pb <sup>2+</sup>	26.8730	1.2485	1.8585	0.0732	0.9452	503.5896	0.4456	2.2939	0.9166
Cd <sup>2+</sup>	29.41	0.1		0.5	0.902	3.25	0.851		0.99

Les ajustements des données à l'équilibre par les isothermes de Langmuir et de Freundlich ont donné des résultats qui sont illustrés à la Figure III.23.

Les paramètres calculés correspondants sont rassemblés dans Tableau III.8

Comme présenté dans le tableau III.8 le modèle de Langmuir fournit un coefficient de corrélation  $R^2$  plus élevé avec un RMSE plus faible ( $R^2$ ; RMSE) (0,9626 ; 3.0859), (0,9452 ; 1.8585) pour VM et Pb<sup>2+</sup> respectivement par rapport au Modèle de Freundlich (VM :  $R^2$  : 0,9433, RMSE : 3.6126 ; Pb(II) :  $R^2$  : 0,9166, RMSE : 2.2939), indiquant que l'isotherme de

Langmuir décrit bien l'adsorption des deux polluants (VM et Pb) sur les billes de classe AMt-FeF.

Ce modèle indique que la sorption est sous forme d'une monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées.

Les capacités de sorption maximales obtenues avec le modèle de Langmuir sont égales respectivement à 41.4973 et 26.8730 mg g<sup>-1</sup> pour VM et Pb<sup>2+</sup>. Les valeurs de  $R_L$  sont de l'ordre de 0,1531 et 0.0732 respectivement pour VM et Pb<sup>2+</sup>.

Ces valeurs sont comprises entre 0 et 1 pour les deux polluants (organique et inorganique) indiquant que les sorptions sont favorables.

Ce résultat est confirmé par les valeurs de  $n_F$  du modèle de Freundlich qui sont inférieures à 1.



Les valeurs de  $Q_e$  (cal) ont été tracer en fonction de  $Q_e$ (exp) de VM et Cd dans les systèmes binaires Figure III.24

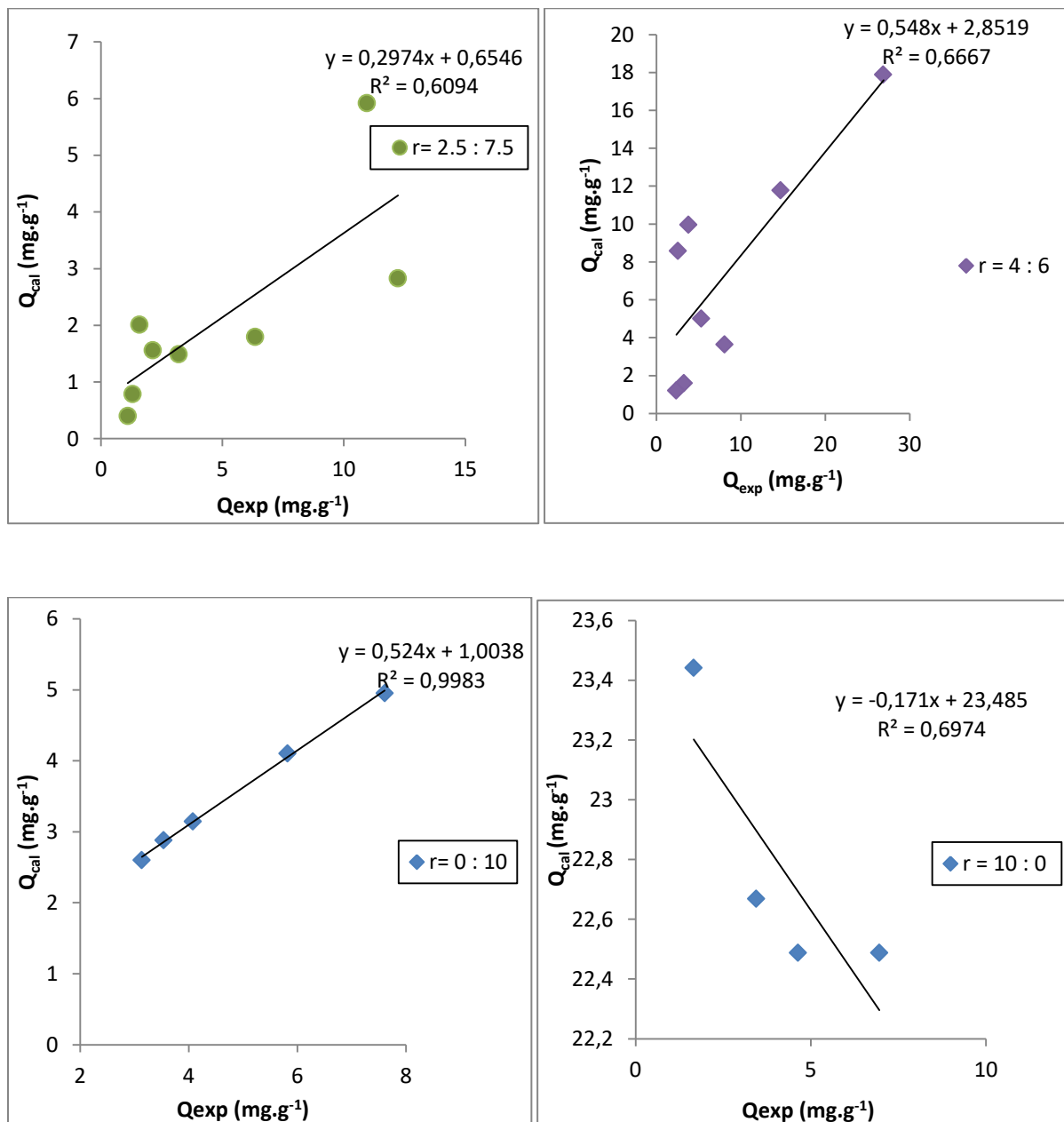


Figure III.24 Capacités d'adsorption calculées en fonction des valeurs expérimentales. Analyse de VM en système binaire (VM-Cd<sup>2+</sup>). (a) :  $r = 2.5 : 7.5$  ; (b) :  $r = 4 : 6$  ; (c) :  $r = 0 : 10$  ;

Comportement de VM dans le mélange binaire (VM-Pb) :

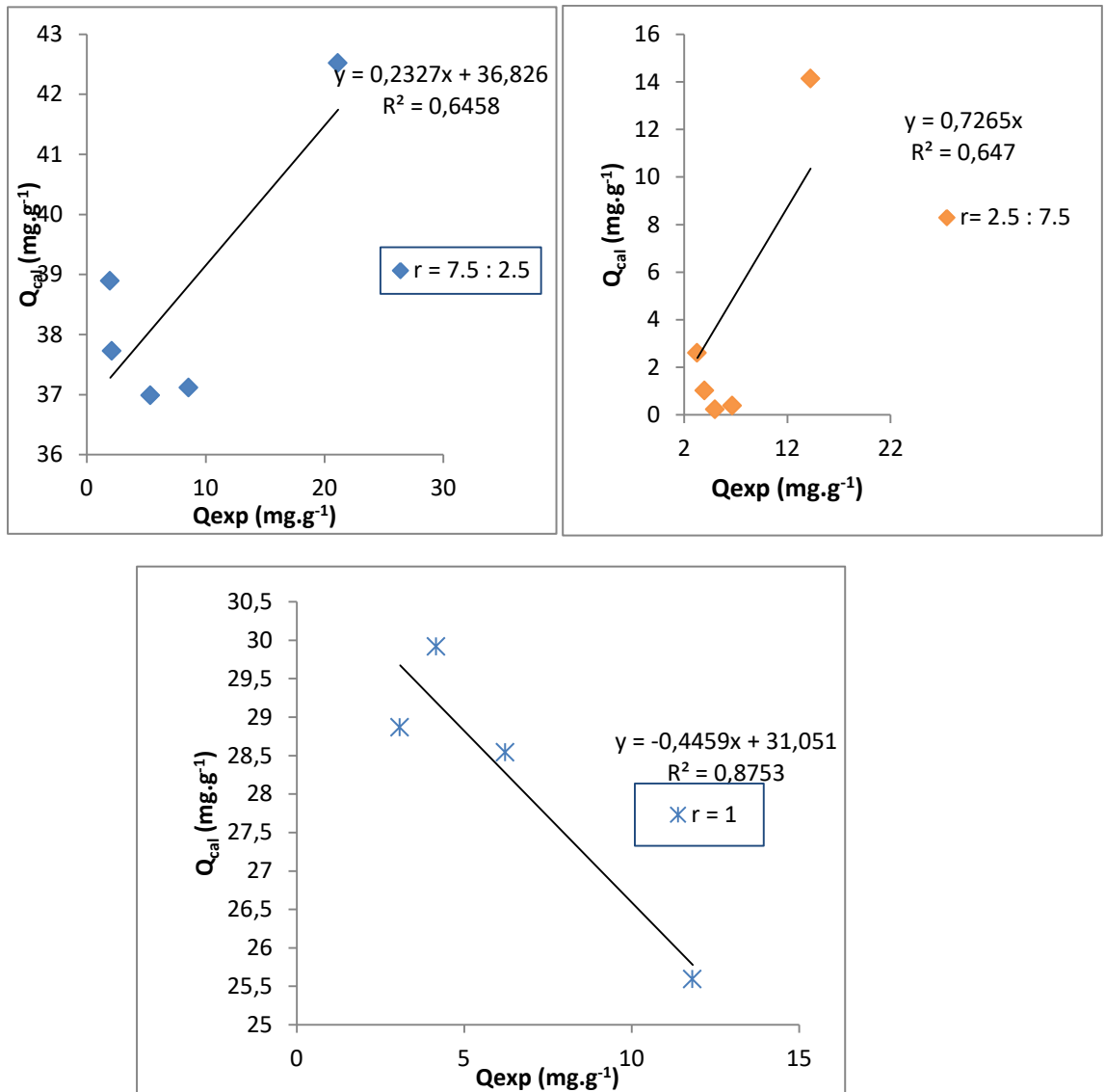


Figure III.25 Capacités d'adsorption calculée en fonction des valeurs expérimentales Analyse de VM dans les systèmes binaires (VM/Pb)

a) Comportement de Pb dans les mélanges binaires :

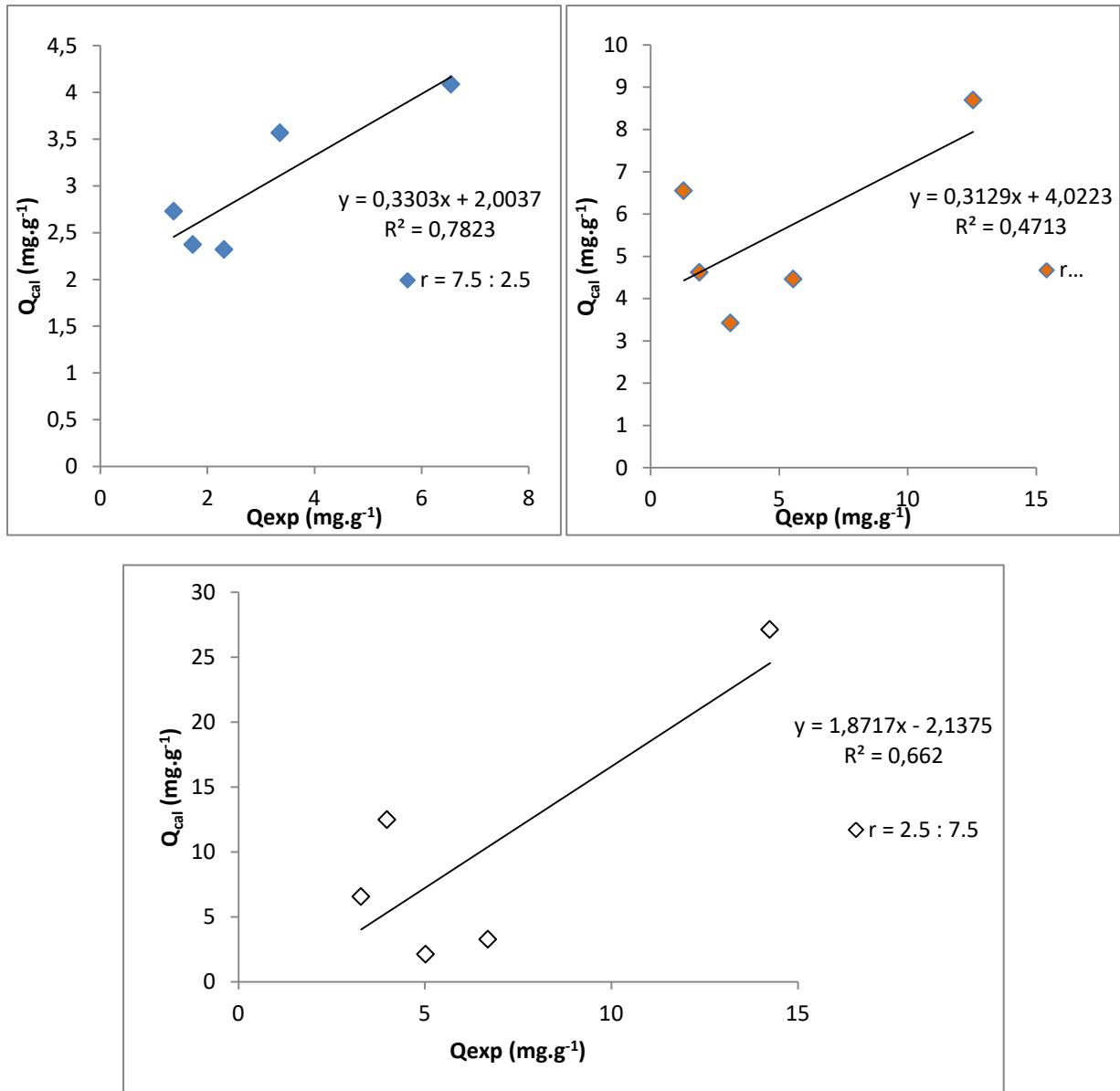


Figure III.26 Capacités d'adsorption calculée en fonction des valeurs expérimentales. Analyse de Pb<sup>2+</sup> en système binaire (VM-Pb).

b) Pour le Cd dans les mélanges binaires

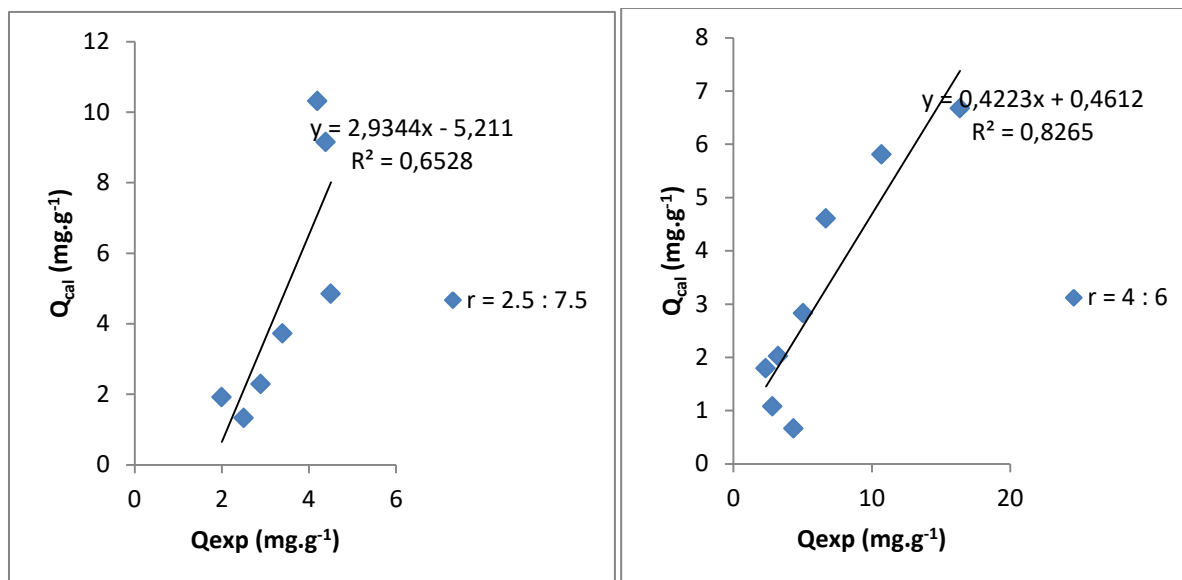


Figure III.27 Capacités d'adsorption calculées en fonction des valeurs expérimentales.  
Analyse de Cd<sup>2+</sup> en système binaire (VM-Pb).

## Conclusion

Dans le cadre de ce travail, nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- Synthétiser une nouvelle génération de billes gélifiées composites magnétiques et les utiliser dans la sorption de quelques polluants organiques et inorganiques.
- Le pH n'a pas d'effet sur l'adsorption de VM par les billes BS1 dans l'intervalle [3-9]. L'adsorption de Cd et Pb par les billes BS1 est maximale à  $\text{pH} = 3$ .
- La présence des nanoparticules magnétiques dans les billes composites (BS1 et BS2) procurent aux billes le pouvoir d'être récupérées par un champ magnétique.
- L'efficacité des billes BS1 est meilleur que les billes BS2 du point de vue capacité d'absorbance et temps d'équilibre ; avec des valeurs de  $Q_e$  obtenus successivement pour BS1 et BS2 de l'ordre de  $25 \text{ mg g}^{-1}$  et  $11.5 \text{ mg g}^{-1}$ .
- La capacité d'adsorption de VM par les billes souples croît en même temps que l'augmentation de la concentration initiale du polluant.
- Les taux d'éliminations de Cd et Pb par les billes BS1 atteignent successivement 96.6 % et 65.5 %, après dix minutes de contact.
- Le modèle de PSO donne un bon ajustement avec les billes BS1 pour la sorption de VM et, Cd tandis que la cinétique de sorption de Pb est mieux ajuster par le model de PSO.
- Le modèle de Langmuir donne un résultat plus satisfaisant que le modèle de Temkin et Freundlich pour l'isotherme de sorption de VM et de Pb. Tendis que les modèles de Freundlich et Temkin donne a un bon ajustement avec l'isotherme de sorption de Cd par les billes BS 1.
- La présence d'un co-adsorbat inorganique ( $\text{Pb}^{2+}$ ) ou ( $\text{Cd}^{2+}$ ) en systèmes binaires semble gêner l'adsorption du VM sur le même support adsorbant (BS1).
- Le modèle de Langmuir non modifié n'a pas pu décrire complètement le comportement d'adsorption du VM, Pb et Cd en systèmes binaires.

## **Perspectives**

- Application de cette nouvelle génération des billes magnétiques dans l'adsorption d'autres polluants.
- Détermination du cycle sorption/désorption
- Préparation d'un prototype à l'échelle pilote pour la dépollution des eaux
- Application d'autres modèles empiriques d'isothermes de sorption pour la modélisation de la sorption compétitive.

## Références

- [1] Yiming Zhou a, Shiyu Fu a, Liangliang Zhang a, Huaiyu Zhan a, Mikhail V. Levit " Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb(II) " Volume 101, 30 January 2014, Pages 75-82
- [2] Shuhui Zhang a, Quanwang Chen b, Miaomiao Hao c, Yan Zhang d, Xiaohan Ren a, Fan Cao e, Lei Zhang f, Qie Sun a, Ronald Wennersten  
“ Effect of functional groups on VOCs adsorption by activated carbon: DFT study “  
25 June 2023, 122352
- [3] AgungTri Wijayanta 1 2, Shuji Hironaka 3, Motofumi Hanaki 3, Jun Fukai  
Heat generation in a packed bed of zeolite particles using moist air: Génération de chaleur dans un lit compact de particules de zéolithe à l’aide d’air humide 27 April 2023
- [4] Benguellah Benoît Laura a, Mbadcam Joseph Ketcha b, Harouna Massai b, Tofik Gazanov Alhazov c, Olga Fioletova c, NiélaSerguievna Amirgouliane c, Mikael Vassilievitch Kluev  
Adsorption catalytique du dihydrogène sulfuré et du dioxyde de soufre sur les oxydes d’aluminium  
8, Issues 9–10, September–October 2005, Pages 1694-1700
- [5] Raman Novikau, Galina Lujaniene “Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review” Volume 309, 1 May 2022, 114685
- [6]Xuran Du a b 1, Litao Wang a b 1, Ying Li a b, Jing Wu a b, Guanyu Chen a b, Hong Lian g a b, Dawen Gao a b  
“ Cooperative adsorption-degradation of benzo[a]pyrene by extracellular enzymes of white rot fungi immobilized on macroporous adsorption resin”  
Volume 309, 1 May 2022, 114685
- [7]M. Aaddouz a, K. Azzaoui b, N. Akartasse a, E. Mejdoubi a, B. Hammouti a, M. Taleb b, R. Sabbahi c d, S.F. Alshahateet  
“Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles” Volume 1288, 15 September 2023, 13580
- [8]B.A. Jiménez-López a, R. Leyva-Ramos a, J.J. Salazar-Rábago b, A. Jacobo-Azuara c, A. Aragón-Piña  
“Adsorption of selenium (iv) oxoanions on calcined layered double hydroxides of Mg-Al-CO<sub>3</sub> from aqueous solution. Effect of calcination and reconstruction of lamellar structure”16, December 2021, 100580
- [9]Chabane Leila, « Etude physico-mecanique des billes gelifiees composites a base de montmorillonites pontées, d’alginate et de polyvinyl alcool : application a l’adsorption dynamique de polluants organiques sur lit fixe » Université Saad Dahleb Blida 1 , 17 Novembre 2017

- [10] Lorine le Priol, « Etude de la co-encapsulation d'huiles alimentaires oxydables et d'antioxydants phénoliques », thèse de doctorat de l'université de technologie de Compiègne, (29/11/2019),
- [11] Boh B, « Développement et application industrielle des micocapsules ». Edition Tec et Doc, Lavoisier, (2007), pp 9-22.
- [12] Cao, L.Q., et al., « Egg-box model-based gelation of alginate and pectin », A review. Carbohydr. Polym., 2020. 242.
- [13] Aravindhan, R., Fathima, N.N., Rao, J.R. and Niar, B.U., « Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads », Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, V. 299, (2007), 232 – 238.
- [14] Gok, C. et Aytas, S., « Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads », Journal of Hazardous Materials », V. 168, (2009), 369 – 375.
- [15] Ruiz, M., Tobalina, C., Demey-Cedeño, H., Barron-Zambrano, J.A. and Sastre, A.M., « Sorption of boron on calcium alginate gel beads », Reactive & Functional Polymers, V. 73, (2013), 653 – 657.
- [16] An, B., Lee, H., Lee, S., Lee, S.H. and Choi, J.W., « Determining the selectivity of divalent metal cations for the carboxyl group of alginate hydrogel beads during competitive sorption », Journal of Hazardous Materials, V. 298, (2015), 11Material
- [17] Bertagnolli, C., Uhart, A., Dupin, J.C., Silva, M.G.C., Guibal, E. and Desbrieres, J., « Biosorption of chromium by alginate extraction products from *Sargassum filipendula*: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis », Bioresource Technology, V. 164, (2014), 264 – 269.
- [18] Salvatore Cataldo, Antonio Gianguzza, Alberto Pettignano « Sorption of Pd(II) ion by calcium alginate gel beads at different chloride concentrations and pH. A kinetic and equilibrium study », Volume 9, Issue 5, September 2016, Pages 656-667
- [19] Ikrame Ayouch a, Ilias Barrak a, Zineb Kassab b, Mounir El Achaby b, Abdeslam Barhoun a, Khalid Droui, « Impact of the drying process on the efficiency of alginate beads for cadmium removal from water: Kinetic, isotherm and thermodynamic study », Volume 20, November 2020, 101157
- [20] Zelal Isik, Mohammed Saleh, Nadir Dizge, « Adsorption studies of ammonia and phosphate ions onto calcium alginate beads », Volume 26, October 2021, 101330
- [21] Asim Yaqub a, Samia Misbah Syed b, Huma Ajab b, Muhammad Zia Ul Haq, « Activated carbon derived from *Dodonaea Viscosa* into beads of calcium-alginate for the sorption of methylene blue (MB): Kinetics, equilibrium and thermodynamics », Volume 327, 1 February 2023, 116925



[22] Iarin Medeiros Militao a, Felicity Roddick a, Linhua Fan a, Lolita Cueva Zepeda a, Rajarathinam Parthasarathy a, Rosângela Bergamasco b « PFAS removal from water by adsorption with alginate-encapsulated plant albumin and rice straw-derived biochar » 53, July 2023, 103616.

[23] Jia Tang a c 1, Liangjie Wang a d 1, Weiwei Qin c, Zhuolin Qing a c, Cong Du a, Shuhu Xiao a, Bingfei Yan a b « High reusability and adsorption capacity of acid washed calcium alginate/chitosan composite hydrogel spheres in the removal of norfloxacin » 335, September 2023, 139048.

[24] Siqian Wen a 1, Hongqiang Wang a 1, Qi Xin a, Eming Hu a, Zhiwu Lei a, Fang Hu a, Qingliang Wang « Selective adsorption of uranium (VI) from wastewater using a UiO-66/calcium alginate/hydrothermal carbon composite material » 315, 1 September 2023, 12097Siqia

[25] Hongxin Qiu a b c d, Jiushuai Deng a b c d, Bozeng Wu a b c d, Jianhua Chen e, Xiaohao Sun a b c d, Mingzhen Hu c, Jiaozhong Cai a b c d, Zherui Chen f, Cheng Zheng g « Adsorption difference of sodium alginate on marmatite (1 1 0) and galena (1 0 0) : A DFT study » 615, 1 April 2023, 156370

[26] Soraya Soleimani a, Amir Heydari a, Moslem Fattahi b, Anahita Motamedisade « Calcium alginate hydrogels reinforced with cellulose nanocrystals for methylene blue adsorption : Synthesis, characterization, and modelling » 192, February 2023, 115999

[27] Huiping Zeng a, Siqi Sun a, Ke Xu a, Weihua Zhao a, Ruixia Hao a, Jie Zhang a b, Dong Li a , « Iron-loaded magnetic alginate-chitosan double-gel interpenetrated porous beads for phosphate removal from water : Preparation, adsorption behavior and pH stability » 177, August 2022, 105328.

[28] Han Zhao, Xiao-Kun Ouyang, Li-Ye Yang « Adsorption d'ions plomb à partir de solutions aqueuses par des billes d'hydrogel de nanofibres de cellulose poreuses et d'alginate de sodium » Volume 324, 15 février 2021 , 115122

[29] Ch. Tahir Mehmood un, Ziyi Zhong b, Hua Zhouc , Yeyuan Xiao a « Construire des billes poreuses avec du polysulfone-alginate modifié et du TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur robuste et recyclable pour le traitement des eaux usées » Volume 38, décembre 2020 , 101601

[30] Xiangpeng Gao a b, Mingyang Li a, Yuming Zhao c, Yan Zhang « Mechanistic study of selective adsorption of Hg<sup>2+</sup> ion by porous alginate beads » Volume 378, 15 December 2019, 122096

[31] Wei Wang a, Mengbo Fan a, Jiaming Ni d, Weijun Peng a b c, Yijun Cao a b c, Huiyong Li a, Yukun Huang a, Guixia Fan a, Yunliang Zhao e, Shaoxain Song « Efficient dye removal using fixed-bed process based on porous montmorillonite nanosheet/poly(acrylamide-co-acrylic acid)/sodium alginate hydrogel beads » Volume 219, 15 March 2022, 106443

- [32] Radheshyam R. Pawar a, Lalhmunsiam a b, Prabuddha Gupta a, Sandesh Y. Sawant c, B. Shahmoradi d, Seung-Mok Lee “ Perles composites argile-alginate d’hectorite synthétique poreuses pour une adsorption efficace du colorant bleu de méthylène à partir d’une solution aqueuse “ Volume 114, 15 juillet 2018 , Pages 1315-1324
- [33] Huan Xi a c, Qingqing Li a, Yan Yang b c, Jianfeng Zhang a d, Feng Guo b c, Xiaogang Wang c, Shikai Xu c, Shiping Ruan « Highly effective removal of phosphate from complex water environment with porous Zr-bentonite alginate hydrogel beads: Facile synthesis and adsorption behavior study » Volume 201, February 2021, 105919
- [34] Fan de Songlin, Jierong Zhou a c, Yanjuan Zhang un, Zhenfei Feng b, Huayu Hua \_, Zuqiang Huang a, Yuben Qin « Préparation de billes de gel poreux succinate/alginate de bagasse de canne à sucre via une stratégie d’auto-assemblage : amélioration de la stabilité structurale et de l’efficacité d’adsorption des ions de métaux lourds » Volume 306, juin 2020 , 123128
- [35] Xiangpeng Gao a b, Cheng Guo b, Junjie Hao b, Zhuo Zhao b, Hongming Long a b, Mingyang Li a « Selective adsorption of Pd (II) by ion-imprinted porous alginate beads: Experimental and density functional theory study » Volume 157, 15 August 2020, Pages 401-413
- [36] Sujie Shan a, Huan Tang a, Ying Zhao a, Wei Wang a, Fuyi Cui « Highly porous zirconium-crosslinked graphene oxide/alginate aerogel beads for enhanced phosphate removal » Volume 359, 1 March 2019, Pages 779-78
- [37] Xiangpeng Gao a, Yan Zhang a, Yuming Zhao « Zinc oxide templating of porous alginate beads for the recovery of gold ions » Volume 200, 15 November 2018, Pages 297-304
- [37] Zakaria Anfar a b c, Abdallah Amedlous d, Abdellah Ait El Fakir a b, Mohamed Zbair e, Hassan Ait Ahsaine a, Amane Jada b c, Noureddine El Alem « High extent mass recovery of alginate hydrogel beads network based on immobilized bio-sourced porous carbon@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NPs for organic pollutants uptake » Volume 236, December 2019, 124351
- [38] S Sd Elanchezhiyan, Perumal Karthikeyan, Karthik Rathinam, M Hasmath Farzana, Chang Min Park “Magnetic kaolinite immobilized chitosan beads for the removal of Pb(II) and Cd(II) ions from an aqueous environment S.SD”. Bibliothèque nationale à Bethesda, Maryland, DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117892 (2021).
- [39] Ayşegül Ülkü Metin, Deniz Doğan, Muzaffer, « Novel magnetic gel beads based on ionically crosslinked sodium alginate and polyanetholesulfonic acid : Synthesis and application for adsorption of cationic dyes » . Materials Chemistry and Physics, Volume 256, 123659 (2020).
- [40] Emilly C. Silva, Vict´oria R. « Removal of pharmaceuticals from aqueous medium by alginate/ polypyrrole/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> beads via magnetic field enhanced adsorption », Chemosphere Volume 316, 137734, (2023).

- [41] Huiping Zeng , Siqi Sun , Ke Xu , Weihua Zhao , Ruixia Hao, « Iron-loaded magnetic alginate-chitosan double-gel interpenetrated porous beads for phosphate removal from water : Preparation, adsorption behavior and pH stability », *Reactive and Functional Polymers*, Volume 177, 105328 (2022).
- [42] Yuwei Hua , Donghui Xu, Zhongxiao Liu , Jie Zhou , Jiatong Han , Zhihao Lin , Dan Xu , Ge Chen , Xiaodong Huang , Jing Chen , Jun Lv , Guangyang Liu, « Effective adsorption and removal of malachite green and Pb<sup>2+</sup> from aqueous samples and fruit juices by pollen–inspired magnetic hydroxyapatite nanoparticles/hydrogel beads », *Journal of Cleaner Production* 411(1):137233, DOI:10.1016/j.jclepro.137233 (2023).
- [43] Ahlem Hattali , Omar Bouras , Salah Hanini, « Sorption efficiency of Pb<sup>2+</sup> ions using (bio)nano-composite magnetic gelled beads », Volume 78, Part 4, 2023, Pages 760-766, (2022).
- [44]Jinming Ma , Meng Zhang , Miaomiao Ji , Lexin Zhang , Zhihui Qin , Yaru Zhang , Lili Gao , Tifeng Jiao, « Magnetic graphene oxide-containing chitosan sodium alginate hydrogel beads for highly efficient and sustainable removal of cationic dyes », doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.11.054. (2021).
- [45] Xue Xue Liang a, Xiao-Kun Ouyang, Songyan Wang, Li-Ye Yang, Fangfang Huang, Chao Ji, Xiaohong Chen, « Efficient adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using aminopropyltriethoxysilane-modified magnetic attapulgite@chitosan (APTS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/APT@CS) composite hydrogel beads », 2019 Sep 15;137:741-750. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.06.244.
- [46] Mehdi Barzegarzadeh, Mohammad Sadegh Amini Fazl, Negin Sohrabi, « Ultrasound-assisted adsorption of chlorpyrifos from aqueous solutions using magnetic chitosan/graphene quantum dot iron oxide nanocomposite hydrogel beads in batch adsorption column and fixed bed », *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 242, Part 1,(2023).
- [47] Zhengguo Wu, Weijie Deng, Wei Zhou, Jiwen Luo, « Novel magnetic polysaccharide/graphene oxide @Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gel beads for adsorbing heavy metal ions », *Carbohydr Polym.* doi: 10.1016/j.carbpol.2019.04.020, (2019).
- [48] Huiping Zeng, Siqi Sun, Ke Xu, Weihua Zhao, Ruixia Hao, Jie Zhang, Dong Li, « Adsorption of As(V) by magnetic alginate-chitosan porous beads based on iron sludge », *Journal of Cleaner Production*, Volume 359, (2022).
- [49] Derya Aksu Demirezen, Dilek Demirezen Yılmaz , Yalçın Şevki Yıldız, « Magnetic chitosan/calcium alginate double-network hydrogel beads: Preparation, adsorption of anionic and cationic surfactants, and reuse in the removal of methylene blue », doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124311, (2023).
- [50] Maryam Noori, Maryam Tahmasebpour, Rauf Foroutan, « Enhanced adsorption capacity of low-cost magnetic clinoptilolite powders/beads for the effective removal of methylene

blue: Adsorption and desorption studies », *Materials Chemistry and Physics*, Volume 278, (2022).

[51] Mahsa Jamali, Ahmad Akbari, « Facile fabrication of magnetic chitosan hydrogel beads and modified by interfacial polymerization method and study of adsorption of cationic/anionic dyes from aqueous solution », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 9, (2021).

[52] Zhi-Hao Zhang, Jia-Ying Xu, Xiao-Li Yang, « MXene/sodium alginate gel beads for adsorption of methylene blue, *Materials Chemistry and Physics* », Volume 260, (2021).

[53] Licheng Ma, Qi Zheng, « Selective adsorption behavior of ion-imprinted magnetic chitosan beads for removal of Cu(II) ions from aqueous solution ». *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume 39, November 2021, Pages 103-111.

[54] Chaoqun Mu, Liang Zhang, Xiaomin Zhang, Lvling Zhong, Yue Li, « Selective adsorption of Ag from aqueous solutions using Chitosan /polydopamine @C@magnetic fly ash adsorbent beads », DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120943, 2020 Jan 5;381:120943.

[55] HATTALI Ahlem « Etude de la sorption compétitive de mélange composés inorgano-organiques hydrosolubles sur support gélifiées à base d'oxyhydroxydes métalliques et d'argiles modifiées ; Influence Co-adsorbat » Université SAAD DAHLEB -BLIDA01- 2023

[56] Talbot, D.; Abramson, S. « pH-sensitive magnetic alginate/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for adsorption/ desorption of a cationic dye from water ». *Journal of Water Process Engineering* 25 (2018) 301-308.

[67] Mohamed E. Mahmoud a, Mohamed F. Amira a, Stéphane Danièle b, Magda E. Abouelanwar a b, Bishoy M. Morcos a, « Synthesis of ferrofluid DAA-Glu COF@Aminated alginate/Psyllium hydrogel nanocomposite for effective removal of polymethyl methacrylate nanoparticles and silver quantum dots pollutants » Volume 146, mai 2023 , 104793

[58] M. Cecilia, Blancoauan, M. De Paoli, Sergio Ceppi « Synthesis, structural characterization and magnetic properties of the monoclinic ordered double perovskites BaLaMSbO<sub>6</sub>, with M = Mn, Co and Ni » *Journal of Alloys and Compounds* 2014, 139-148

[59] Layaly GHANNOUM Obeid. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2014. Français. <NNT : 2014PA066285>. <Tel-01207492>

[60] A. M. Salgueiro, A. L. Daniel-da-Silva, A. V. Girao, P. C. Pinheiro, T. Trindade, Unusual dye adsorption behavior of  $\hat{\text{I}}^{\circ}$ -carrageenan coated superparamagnetic nanoparticles, *Chemical Engineering Journal inorgano-organique*.

[61] A. Hattali, O. Bouras, S. Hanini, « Elaboration of new spherical gelled biocomposites based on ferromagnetic nanoparticles and Al-pillared montmorillonite », *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* December edition. Vol.9. No4. (2023) ISSN : 2437-1114 [www.aljest.org](http://www.aljest.org)

- [62] Amir Hatamie « Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for surface water treatment » 2016 Journal of Molecular Liquids 694-702.
- [63] Hassan Yadaei a b, Mostafa Hossein Beyki a, Farzaneh Shemirani a, Siavash Nouroozi « Ferrofluid mediated chitosan@mesoporous carbon nanohybrid for green adsorption/preconcentration of toxic Cd(II): Modeling, kinetic and isotherm study », Volume 122, January 2018, Pages 85-97
- [64] Mémoire de magister Ararrem Abderahmane « Etude de la rétention de radiocésium sur support argileux modifiés à base d'une bentonite algérienne » université SAAD DAHLEB -BLIDA1- 200
- [65] Noui Narimane Benhamed Roumaïssa « Préparation et caractérisation des argiles. Application à l'adsorption des colorants » université KASDI MERABAH -Ouerghla- 2019-2020
- [66] K.A. Hernández-Hernández, M. Solache-Ríos, M.C. Díaz-Nava, Removal of Brilliant Blue FCF from Aqueous Solutions Using an unmodified and Iron-Modified Bentonite and the thermodynamic parameters of the Process, Water Air Soil. 224 (2013) 1562-1569
- [67] Ö. Şahin, M. Kaya, C. Saka, « Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue », Appl. Clay Sci. 116 (2015) 46-53.
- [68] T.S. Anirudhan, M. Ramachandran, « Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm », Proces. Saf. Environ. Protect. 95 (2015) 215-225.
- [69] B. Makhoukhi, M. Djab, M. Amine Didi, « Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions », J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 1384-1392.
- [70] M.D. Mullassery, N.B. Fernandez, T.S. Anirudhan, « Adsorptive removal of acid red from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay », Desalin. Water Treat. 56 (2015) 1929-1939.
- [71] S. Sadeghi, A.Z. Moghaddam, M. Massinaei, « Novel tunable composites based on bentonite and modified tragacanth gum for removal of acid dyes from aqueous solutions », RSC Adv. 5 (2015) 55731-55745.
- [72] R. Bhattacharyya, S.K. Ray, « Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol », Chem. Eng. J. 260 (2015) 269-283
- [73] M. Toor, B. Jin, « Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye », Chem. Eng. J. 187 (2012) 79-88.

- [74] T. Kan, X. Jiang, L. Zhou, M. Yang, M. Duan, P. Liu, X. Jiang, « Removal of methyl orange from aqueous solutions using a bentonite modified with a new gemini surfactant », *Appl. Clay Sci.* 54 (2011) 184-187.
- [75] M.F. Hou, C.X. Ma, W.D. Zhang, X.Y. Tang, Y.N. Fan, H.F. Wan, « Removal of rhodamine-B using iron-pillared bentonite », *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1118-1123.
- [76] J. Chang, J. Ma, Q. Ma, D. Zhang, N. Qiao, M. Hu, H. Ma, « Adsorption of methylene blue onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated montmorillonite nanocomposite », *Appl. Clay Sci.* 119 (2016) 132-140.
- [77] O. Sözüdoğru, B.A. Fil, R. Boncukcuoğlu, E. Aladağ, S. Kul, « Adsorptive removal of cationic (BY2) dye from aqueous solutions onto Turkish clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis », *Particul. Sci. Technol.* 34 (2015) 103-111.
- [78] J. Yin, M. Pei, Y. He, Y. Du, W. Guo, L. Wang, « Hydrothermal and activated synthesis of adsorbent montmorillonite supported porous carbon nanospheres for removal of methylene blue from waste water », *RSC Adv.* 5 (2015) 89839-89847.
- [79] H. Fan, L. Zhou, X. Jiang, Q. Huang, W. Lang, « Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite », *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 150-158.
- [80] Y. Shi, Z. Xue, X. Wang, L. Wang, A. Wang, « Removal of methylene blue from aqueous solution by sorption on lignocellulose-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite three-dimensional cross-linked polymeric network hydrogels », *Polym. Bull.* 70 (2013) 1163-1179.
- [81] B.A. Fil, Z. Karcioglu Karakas, R. Boncukcuoglu, A.E. Yilmaz, « Removal of cationic dy541m (basic red 18) from aqueous solution using natural Turkish clay », *Global Nest J.* 15 (2013) 529-541.
- [82] L. Ai, Y. Zhou, J. Jiang, « Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance », *Desalination.* 266 (2011) 72-77.
- [83] Zhi-lei Zeng a, Chuang Yu b, Rao-ping Liao a, Xiaoqing Cai c, Zhi-hao Chen a, Zhaokai Yu a, Ze-xiang Wu « Preparation and characterization of sodium polyacrylate grafted montmorillonite nanocomposite for the adsorption of cadmium ions from aqueous solution » 2023.
- [84] Sunki Kwon a, Jongmyoung Lim a, « Comparative study of the cesium adsorption behavior of montmorillonite and illite based on their mineralogical properties and interlayer cations »
- [85] Jinggang Wang c, Wei Wang b c, Zhong Ai c, Mei Li d, Hongliang Li e, Weijun Peng b, Yunliang Zhao a c, Shaoxian Song a c « Adsorption toward Pb(II) occurring on three-dimensional reticular-structured montmorillonite hydrogel surface » 210, 1 September 2021, 106153

[86] Ming-qin Jiang, Xiao-ying Jin, Xiao-Qiao Lu, Zu-liang Chen « Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay » 252, Issues 1–3 March 2010, Pages 33-39.

[87] Chenchen Zhao a, Jun Yao a, Tatjana Šolević Knudsen b, Jianli Liu a, Xiaozhe Zhu a, Bo Ma a, Hao Li a, Ying Cao a, Bang Liu a « Performance and mechanisms for Cd(II) and As(III) simultaneous adsorption by goethite-loaded montmorillonite in aqueous solution and soil » 330 . 15 March 2023, 117163.

[88]. Hung Nguyen Van a b, Hai Chu Van b, Tam Luu Hoang c e, Dang Khoa Vo Nguyen a, Chi Nhan Ha Thuc d e« The starch modified montmorillonite for the removal of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions »Volume 13 issue 9 Septembre 2020, Pages 7212-7223.

[89] Zahra Moradi, Afshar Alihosseini, Azam Ghadami « Adsorption removal of arsenic from Aqueous solution by carboxy methyl Cellulose(CMC) modified with montmorillonite »Volume 17 , March 2023, 100378.

[90] Yin Wang, Yishu Gong, Naipeng Lin, Lan Yu, Baobao Du, Xiaodong Zhang « Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by stabilized nanoscale zero valent iron and copper bimetal intercalated montmorillonite » Volume 606, Part 2, 15 January 2022, Pages 941-952

[91]O. Bouras., “Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation”, thèse de doctorat, université de Limoges N° d'ordre : 02 – 2003 (2003).

[92] H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite, *Microporous Mater.*, 8 (1997) 141–150.

[93] ]Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation Djamel Tabeta, Mohamed Saidib, Mohamed Houaria, Pierre Pichatc, Hussein Khalafa, *Journal of Environmental Management* 80 (2006) 342–346

[94] O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu, and H. Khalaf, Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007), pp. 240–250.]

[95] *Applied Clay Science* 50 (2010) 58–63, Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites. Omar Bouras a,b, Jean-Claude Bollinger a,\* , Michel Baudu a

[96] F. Zermane., O. Bouras., M. Baudu., J. Philippe Basly., “Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay”, *Journal of Colloid and Interface Science* 350 (2010) p. 31 Interfac

[97] Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo–inorgano pillared clays (GOICs) in column reactor October 2012 *Chemical Engineering Journal* 209:7–12 DOI:10.1016/j.cej. 2012.07.118], Benamar Cheknane Saad Dahlab University Michel Baudu University of Limoges Jean-Philippe Basly Omar Bouras University of Blida 1.

[98] Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared clay and two Hydrous Ferric Oxides Faiza Zermane a,b , Benamar Cheknane a,b , Jean Philippe Basly b,† , Omar Bouras a,b , Michel Baudu b, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 395, 1 April 2013, Pages 212-216

[99] Removal of cadmium from aqueous solution by hybrid reinforced porous gelled beads based on SA/PVA/Al-Mt and CaCO<sub>3</sub>, Ahlem Hattalia,b,\* , Omar Bourasb, Salah Haninia, *Desalination and Water Treatment* www.deswater.com , doi: 10.5004/dwt.2022.29067

[100] Sorption efficiency of Pb<sup>2+</sup> ions using (bio)nano-composite magnetic gelled beads Ahlem Hattali a,b, Omar Bouras b,†, Salah Hanini a, *Materials Today: Proceedings* xxx (xxxx) xxx

[101] Faiza Zermane « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d’effluent contenant des métaux dans une matrice organique », Thèse du doctorat université SAAD DAHLEB -BLIDA 01.

[102] Raman spectroscopy of alpha-FeOOH (goethite) near antiferromagnetic to paramagnetic phase transition M. V. Abrashev,<sup>1</sup> V. G. Ivanov,<sup>1</sup> B. S. Stefanov,<sup>1</sup> N. D. Todorov,<sup>1</sup> a) Rosell,<sup>2</sup> and V. Skumryev<sup>3, 4</sup> 1) Sofia University, Faculty of Physics, 5 James Bourcier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria, 2) Rosell Minerals, C. Industries 57, entr. 3a., 08820 El Prat de Llobregat, Barcelona, Spain, 3) Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Barcelona, Spain, 4) Institució Catalana de Recerca i Estudis Avancats, 08010 Barcelona, Spain

(Dated : 28 February 2020)

[103] Sean Doyle, Mary Garvey, Colin Fowley « Removal of Glyphosate from water through adsorption onto Goethite Nanoparticles » 20.December 2023, 100839.

[104] Wenbo Deng, Yajing Wang, Wenjuan Liu « Effects of incorporating Mn into goethite on adsorption of dissolved organic matter and potentially toxic elements in soil : Isotherms, kinetics, and mechanisms » 231, Part 3, 15 August 2023, 116260

[105] Sudipta Chatterjee a b, Godfred Ohemeng-Boahen a c, Divine Damertey Sewu a d, Barnabas Asamoah Osei c, Seung Han Woo a d, « Improved adsorption of Congo red from aqueous solution using alkali-treated goethite impregnated chitosan hydrogel capsule » 10, Issue 5, October 2022, 108244.



[106] Bibek Dash a b, Barsha Dash b, Swagat S. Rath a b « A thorough understanding of the adsorption of Ni (II), Cd (II) and Zn (II) on goethite using experiments and molecular dynamics simulation » 240, 1 June 2020, 116649.

[107] Shanti Kar a, Sk. Md. Equeenuddin b « Adsorption of chromium (VI) onto natural mesoporous goethite : Effect of calcination temperature » 9, October 2019, 100250.

[108] Faiza Zermene a b, Benamar Cheknane a b, Jean Philippe Basly, Omar Bouras a b, Michel Baudu « Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared clay and two Hydrated Ferric Oxides »  
Volume 395, 1 April 2013, Pages 212-216

[109] Tadélé Assefa Aragaw « Recovery of iron hydroxides from electro-coagulated sludge for adsorption removals of dye wastewater : Adsorption capacity and adsorbent characteristics » 18, March 2020, 100439

[110] Yuuki Mochizuki, Javzandolgor Bud, Jiaqian Liu, Miki Takahashi, Naoto Tsubouchi « Adsorption of phosphate from aqueous using iron hydroxides prepared by various methods » 9, Issue 1, February 2021, 104645

[111] Arpassorn Threpanich a b, Pornsawai Praipipat a b « Powdered and beaded lemon peels-doped iron (III) oxide-hydroxide materials for lead removal applications : Synthesis, characterizations, and lead adsorption studies » 9, Issue 5, October 2021, 106007

[112] Zhengheng Yang a, Jinxing Ma a, Fang Liu a, Hailong Zhang a, Xiaoming Ma a, Di He « Mechanistic insight into pH-dependent adsorption and coprecipitation of chelated heavy metals by in-situ formed iron (oxy)hydroxides » Volume 608, Part 1, 15 February 2022, Pages 864-872

[113] Wei Liu, Yanxin Yu « A novel strategy for treating chromium complex wastewater : The combination of a Fenton-like reaction and adsorption using cobalt/iron-layered double hydroxide as catalyst and adsorbent »

[114] Yidan Luo a, Yonghu Wang a, Feng Hua a, Mingshan Xue a, Xianchuan Xie b, Yu Xie c, Shuhan Yu c, Longshuai Zhang d, Zuozhu Yin a, Chan Xie a, Zhen Hong « Adsorption and photodegradation of reactive red 120 with nickel-iron-layered double hydroxide/biochar composites » 443, Part B, 5 February 2023, 130300

[115] Pornsawai Praipipat a b, Pimploy Ngamsurach a b, Krissana Pratumkaew « The synthesis, characterizations, and lead adsorption studies of chicken eggshell powder and chicken eggshell powder-doped iron (III) oxide-hydroxide »  
Volume 16, Issue 5, May 2023, 104640

[116] A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, Z.-i.-H. Nazli, H.N. Bhatti, S. Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: a review, *J. Mol. Liq.* 256 (2018) 395–407.

[117] L. Bulgariu, L.B. Escudero, O.S. Bello, M. Iqbal, J. Nisar, K.A. Adegoke, F. Alakhras, M. Kornaros, I. Anastopoulos, The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: a review, *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 728–747).

- [118] Hayder A. Alalwana,\* , Malik M. Mohammedb. “Adsorption of methyl green stain from aqueous solutions using non-conventional adsorbent media : Isothermal kinetic and thermodynamic studies”,(2021). *Bioresource Technology Reports*, 14 (2021) 100680.
- [119] Sneha Nayaka,\* , Louella Concepta Goveasa, “Use of *Cyclea peltata* mediated gold nanospheres for adsorptive degradation of methyl green dye”. (2022). *Bioresource Technology Reports* 20 (2022) 101261.
- [120] Yan Caoa, “New chitosan Schiff base and its nanocomposite : Removal of methyl green from aqueous solution and its antibacterial activities” (2021).
- [121] Mohammad Javed Ansaria, “ Preparation of new bio-based chitosan/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an efficient removal of methyl green from aqueous solution” , Mohammad Javed Ansaria, (2022).
- [122] “preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption” (2013)). *Journal of Alloys and Compounds* 555 (2013) 193-200.
- [123] Ponchami Sharma, “Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent : kinetics, isotherm and thermodynamic parameters”. (2014).
- [124] Hayder A. Alalwan, Nisreen Sabti Mohammed Ali, Malik M. Mohammed, Mohammed F. Mohammed, Alaa H. Alminshid, “A comparison study of methyl green removal by peroxi-coagulation and peroxi- electrocoagulation processes”, 2023, *Journal Pre-proof*.
- [125] Liang Menga,b, Liuyang Changab, Jingwen Houc,\* “Degradation of methyl green from wastewater with ultrasound synergized with Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalysis : Kinetics, products, and pathways” 2022, *Journal of Cleaner Production* 342, 130976
- [126] Sabir Khan, Ademar Wong, Maria Valnice Boldrin Zanoni, Maria Del Pilar Taboada Sotomayor \* « Electrochemical sensors based on biomimetic magnetic molecularly imprinted polymer for selective quanti fi cation of methyl green in environmental samples » *Materials Science & Engineering C* 103, 2019, 109825.
- [127] Huixue Ren a, Zhimin Gao a, Daoji Wu a b, Jiahui Jiang a, Youmin Sun a, Congwei Luo « Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethyl cellulose gel beads : Preparation, characterization, and adsorption mechanism « *Volume* 137, 10 February 2016, Pages 402-409
- [128]Xue Wang a, Huan Zhang a, Qingdong He a, Haifeng Xing c, Ke Feng a, Fang Guo a b, Wenbo Wang « Core-shell alginate beads as green reactor to synthesize grafted composite beads to efficiently boost single/co-adsorption of dyes and Pb(II) « *Volume* 206, 1 May 2022, Pages 10-20
- [129] Zhao-Hong Hu a, Ahmed Mohamed Omer a b, Xiao–kun Ouyang « Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb(II) from aqueous solution « *Volume* 108, March 2018, Pages 149-157

[130] Yingnan He a, Xiuxiu Jia a, Shuxing Zhou b, Jianbing Chen c, Shusheng Zhang d, Xiaohua Li e, Yimin Huang a, Thomas Wågberg f, Guangzhi Hu « Separatable MoS<sub>2</sub> loaded biochar/CaCO<sub>3</sub>/Alginate gel beads for selective and efficient removal of Pb(II) from aqueous solution » Volume 303, 15 December 2022, 122212

[131] Chen Yang, Minhui Xu, Yue Wang, Sihang Li, Xinyi Lv, Haihua Wang, Zhenyu Li  
« Recyclable hydrogel-MOFs composite beads for selective removal of Pb(II) from water » Volume 193, May 2023, Pages 540-554

[132] Wenqi Li 1, Liping Zhang 1, Die Hu, Ran Yang, Jie Zhang, Ying Guan, Fanxun Lv, Hui Go A mesoporous nanocellulose/sodium alginate/carboxymethyl-chitosan gel beads for efficient adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> Volume 187, 30 September 2021, Pages 922-930

[133] Agnès Bée, Delphine Talbot, Sébastien Abramson, Vincent Dupuis « Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater » Volume 362, Issue 2, 15 October 2011, Pages 486-492

[134] Claudia Maria Simonescu a, Timothy J. Mason b, Ioan Călinescu a, Vasile Lavric a, Mircea Vinătoru a, Alina Melinescu a, Daniela Cristina Culiță Ultrasound assisted preparation of calcium alginate beads to improve absorption of Pb<sup>2+</sup> from water Volume 68, November 2020, 105191

[135] Chengling Bai a, Lei Wang a, Zhenya Zhu Adsorption of Cr(III) and Pb(II) by graphene oxide/alginate hydrogel membrane: Characterization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies Volume 147, 15 March 2020, Pages 898-910

[136] Lalhmunsiam a, Radheshyam R. Pawar b, Seong-Min Hong c, Kang Jung Jin d, Seung-Mok Lee a Iron-oxide modified sericite alginate beads: A sustainable adsorbent for the removal of As(V) and Pb(II) from aqueous solutions Volume 240, August 2017, Pages 497-503

[137] Zohreh Majidnia a, Mohamad Ali Fulazzaky Photoreduction of Pb(II) ions from aqueous solution by titania polyvinylalcohol–alginate beads Volume 66, September 2016, Pages 88-96

[138] Yun-yan WANG a b, Wen-bin YAO a b, Qing-wei WANG a b, Zhi-hui YANG a b, Li-fen LIANG a b, Li-yuan CHAI a b Synthesis of phosphate-embedded calcium alginate beads for Pb(II) and Cd(II) sorption and immobilization in aqueous solutions Volume 26, Issue 8, August 2016, Pages 2230-2237

[139] Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna a, Urszula Filipkowska b, Tomasz Józwiak b Adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by chitosan immobilized in alginate beads volume 8, Issue 4, August 2020, 103878

[140] Mohamad Ali Fulazzaky a b, Zohreh Majidnia b, Ani Idris c Mass transfer kinetics of Cd(II) ions adsorption by titania polyvinylalcohol-alginate beads from aqueous solution Volume 308, 15 January 2017, Pages 700-709

[141] Bing Wang a b, Bin Gao b, Yongshan Wan c Entrapment of ball-milled biochar in Calcium alginate beads for the removal of aqueous Cd(II) Volume 61, 25 May 2018, Pages 161-168

[142] Hoon Roh a, Mok Ryun Yu a, Kalyan Yakkala a, Janardhan Reddy Koduru b, Jae-Kyu Yang c, Yoon-Young Chang Removal studies of Cd(II) and explosive compounds using buffalo weed biochar-alginate beads Volume 26, 25 juin 2015, Pages 226-233

[143] Jaehong Shim a b, Jeong-Muk Lima, Patrick J. Shea b, Byung-Taek Oh Élimination simultanée du phénol, du Cu et du Cd de l'eau avec des billes de silice-alginate d'épis de maïs Volume 272, 15 mai 2014, Pages 129-136

[144] Cenwei Liu a b, Jing Ye a b, Yi Lin a b, Jian Wu a, G.W. Price c, D. Burton d, Yixiang Wang Removal of Cadmium (II) using water hyacinth (Eichhornia crassipes) biochar alginate beads in aqueous solutions Volume 264, September 2020, 114785

[145] Jiapeng Li, Mengxin Chen, Xiaoqian Yang, Lei Zhang « Préparation d'un nouvel hydrogel d'alginate de sodium à l'aide de farine d'os de déchets ruraux pour une adsorption efficace des métaux lourds ion cadmium » Volume 863, 10 mars 2023, 160969

[146] Niamele, Astan, « Synthèse et caractérisation des billes magnétiques » Université Blida 1 (2017).

[147] Schwertmann, U., Cornell, R.M., « Iron Oxides in the Laboratory, preparation and characterization », 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim, (1996 b).

[148] Kummert, R. and Stumm, W., « The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -alumina », J. Colloid Interface Sci, V. 75, (1980), 373 – 38.

[149] Nezamzadeh-Ejhi, Z. Shams-Ghahfarokhi, “Photodegradation of methylene green by nickel-dimethylglyoxime/ZSM-5 zeolite as a heterogeneous catalyst”, J. Chem. 2013).

[150] Réactivité d'argile modifiée par polymérisation, « Etude de l'adsorption des polluants des eaux usées », thèse de doctorat, Nadia TAHARI, (2021).

[151] Faiza Zermanea, Omar Bouras, Michel Baudu, Jean-Philippe Basly, “Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay”, doi:10.1016/j.jcis. 2010. 06. 040, Journal of Colloid and Interface Science 350 (2010) 315–319

[152] Manel Touihri, Fatma Guesmi, Chiraz Hannachi, Béchir Hamrouni, Lotfi Sellaoui, Michael Badawi, Jordi Poch, Nuria Fiol, “Single and simultaneous adsorption of Cr(VI) and Cu (II) on a novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pine cones gel beads nanocomposite : Experiments, characterization and isotherms modeling”, Chemical Engineering Journal 416 (2021) 129101. [www.elsevier.com/locate/cej](http://www.elsevier.com/locate/cej)

[153] Faiza Zermane, Omar Bouras, Michel Baudu, Jean-Philippe Basly, “Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay”, *Journal of colloid and Interface science* 350 (2010) 315-319. [www.elsevier.com/locate/jcis](http://www.elsevier.com/locate/jcis)

[154] weber, W. J, MORRIS, J, “kinetics of adsorption of carbon from solution”, *J Sanit, Eng, Div, Amer, Soc, Civ, Eng* (1963)

[155] Bibek Dash a b, Barsha Dash b, Swagat S. Rath a b « A thorough understanding of the adsorption of Ni (II), Cd (II) and Zn (II) on goethite using experiments and molecular dynamics simulation » 240, 1 June 2020, 116649.

[156] O. Ferrandon., H. Bouabane., et M. Mazet., “Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif”, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 8, n° 2, 1995, p. 183-200.

[158] B. Cheknane., “Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte: Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique”, thèse de doctorat, université de Blida. (2010).

[159] Zermane faiza, « developpement de nouveaux materiaux pour la depollution combinee d'effluent contenant des metaux dans une matrice organique », universite saad dahleb blida 1.

[160] F. Almardini., “Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles”, thèse de doctorat, université de POITIERS. (2008).

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

[162] Soodamani Periyasamy a, Venkatrajan Gopalakannan b, Natrayasamy Viswanathan  
“ Hydrothermal assisted magnetic nano-hydroxyapatite encapsulated alginate beads for efficient Cr(VI) uptake from water :

Volume 6, Issue 1, February 2018, Pages 1443-1454

[163] Wu, Z., Deng, W., Zhou, W., Luo, J. (2019). Novel magnetic polysaccharide/graphene oxide @Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gel beads for adsorbing heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 216, 119–128

[164] Sirine BenAyed a, Lamjed Mansour b, Vincenzo Vaiano c, Abdel Halim Harrath b, Fadhila Ayari a, Luigi Rizzo Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-natural iron ore/calcium alginate beads as heterogeneous catalyst for Novacron blue dye degradation in water by (photo)Fenton process 438, 1 April 2023, 114566

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

[166] Kovo G. Akpomie Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent 2016.

[167]BOUSNOUBRA Ibtissem, Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO, doctorat en sciences en chimie. Université des FRERES MENTOURI-CONSTANTINE1, 2017

[168]Preparation of new bio-based chitosan/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an efficient removal of methyl green from aqueous solution Mohammad Javed Ansaria, Saade Abdalkareem Jasimb, Dmitry Olegovich Bokovc,d, Lakshmi Thangavelue,\*, Ghulam Yasinf, Aliakbar Dehno Khalajig

[169]Elaboration of new spherical gelled biocomposites based on ferromagnetic nanoparticles and Al-pillared montmorillonite ,A. Hattali , O. Bouras , S. Hanini 2023)

[170]‘Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherm and thermodynamic parameters’’ 2014 Ponchami Sharma, Binoy K. Saikia , Manash R. Das

[171] ‘‘Adsorption of cationic dye methyl green from aqueous solution onto activated carbon prepared from BrachychitonPopulneus fruit shell’’ Rida, KamelChaibeddra, KeltoumCheraitia, Khadjidja 2020

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

## ANNEXE A

Dispositif de détermination de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$

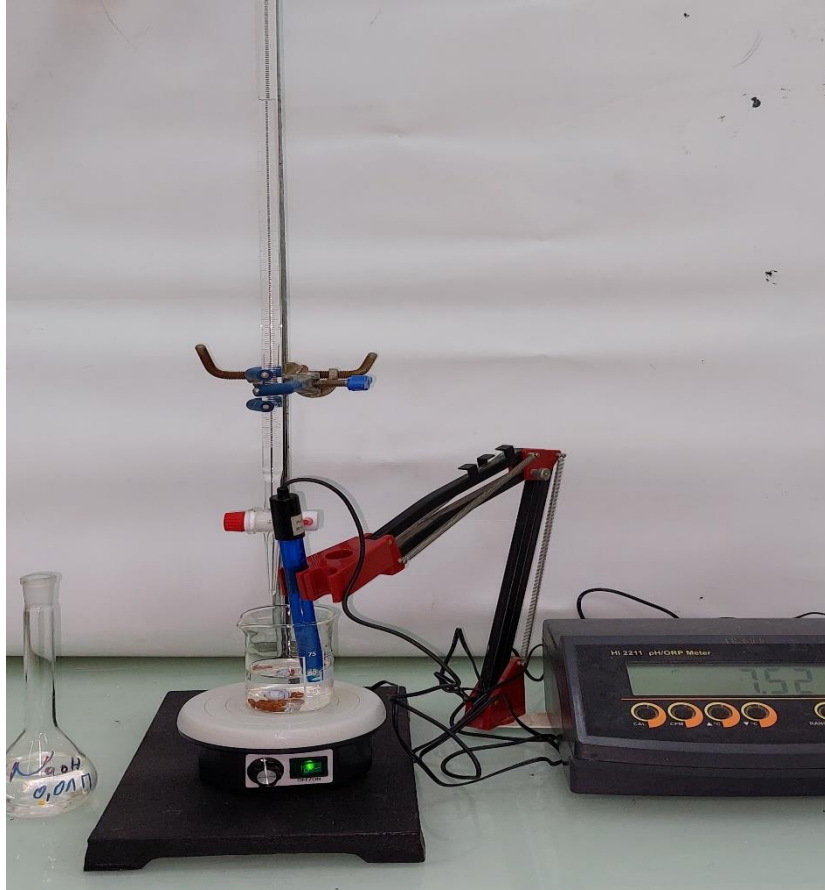


Figure A1. Dispositif de détermination de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

## **ANNEXEB**

### **Méthode de préparation de la montmorillonite pontée au fer**

#### **1. Purification de la bentonite naturelle**

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homogénéisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de tous les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques.

Ce traitement permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de tailles inférieures à 2 micromètres, qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique que nous symboliserons dans la suite de notre travail par Mt-Na.

L'opérateur consiste à dispersées une quantité  $m$  (g) dans un volume  $V$  (litres) d'eau distillée par agitations mécanique pendant une durée de 2 heures. Après décantation, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl 1M et la suspension est soumise, de nouveau, a une agitation pendent 2 heures de contact. Ce traitement qui est répété au moins 04 fois est suivi par des lavages successifs avec de l'eau distillée.

Après chaque lavage et décantation, la fraction supérieure surnageant représentant le minéral désiré ( $< 2\mu\text{m}$ ) est récupérée. Cette opération est poursuivie autant de fois jusqu'à épuisement de la fraction montmorillonique.

L'élimination totale de l'excès des sels résiduels est contrôlée en utilisant les tests avec le nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ .

#### **2. Préparation des argiles pontées**

##### **a) Préparation des solutions pontantes**

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé une solution pontante désignée par PCBF à base de fer Fe (III) (Rapport molaire  $\text{OH}/\text{Fe} = 2$  ; Concentration final en fer =0,2 M) selon les conditions optimisées antérieurement.

La préparation de cette solution consiste à titrer (débit discontinu de  $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) d'une solution de chlorure de Fer ( $\text{FeCl}_3$ ) de concentration initiale (0,43 M) par une solution



d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0,75 M sous une agitation rapide et puissante afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de Fer ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

Le titrage est effectué grâce à une pompe péristaltique fonctionnant à un débit de  $0.6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

La solution pontante notée PCBF fournissant des polycations de type ( $\text{Fex}(\text{OH})_y$ ) est mise en obscurité pendant un temps de vieillissement de 10 jours.

La Figure B1 montre la préparation de la solution pontante.



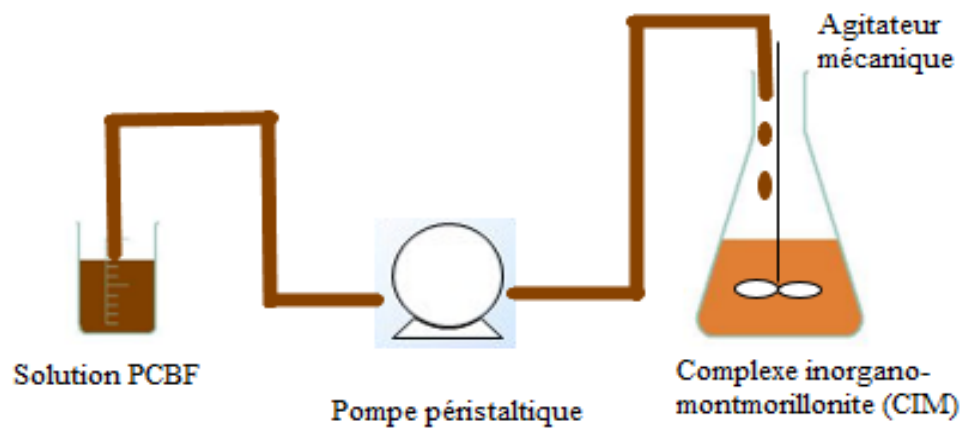
**Figure B1. Préparation de solution pontante PCBF.**

### **b) Intercalation des argiles**

Le but de cette opération est de synthétiser des complexes montmorillonite-hydroxyde de fer ou montmorillonite intercalée au fer qui se caractérise par une importante surface spécifique et une grande stabilité thermique.

La méthode consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Une suspension de Mt-Na de à 0.5% initialement bien homogénéisé pendant 1 heure sont titré goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique par la solution PCBF sous agitation rapide et permanente.
- Les suspensions montmorillonite sont laissées en contact avec les polycations métalliques pendant 4 heures pour assurer la bonne insertion.
- A la fin de titrage, le mélange est soumis à une filtration afin de récupérer les complexes montmorillonites déjà floкулés.
- Après plusieurs lavages successif avec l'eau distillée et filtration sous vide, les montmorillonites intercalées notées Mt-Fex(OH) $_y$  sont séchées à l'air libre pendant 48 heures.



**Figure B2. Préparation de l'argile pontée au fer**

## ANNEXE C

### Dosage des métaux lourds (Cd,Pb) Par SAAF

L'appareil utilisé pour cette étude est un spectromètre d'absorption atomique à flamme SAAF acétylène, à double faisceau de marque Analytikjena, modèle ZEEnit700 (Figure C1), associé à un micro-ordinateur pour le traitement des données, et comprend les éléments suivants :

- Source d'émission primaire : tourelle qui peut contenir jusqu'à six lampes à cathode creuse.
- Système d'introduction de l'échantillon (nébuliseur, chambre de nébulisation).
- Source d'atomisation constituant la cellule d'absorption (brûleur).
- Sélecteur de radiation (monochromateur).
- Détecteur (photomultiplicateur).



**Figure C1.** Spectromètre d'absorption atomique à flamme Analytikjena(ZEEnit700).

#### **a. Principe**

Nébulisation de l'élément recherché (ou de l'échantillon dilué) dans la flamme d'un spectromètre d'absorption atomique. Détermination direct de la concentration de chaque élément à l'aide d'une courbe d'étalonnage (voir annexes).

## **b. Mode opératoire :**

### **• Préparation des solutions d'étalonnage :**

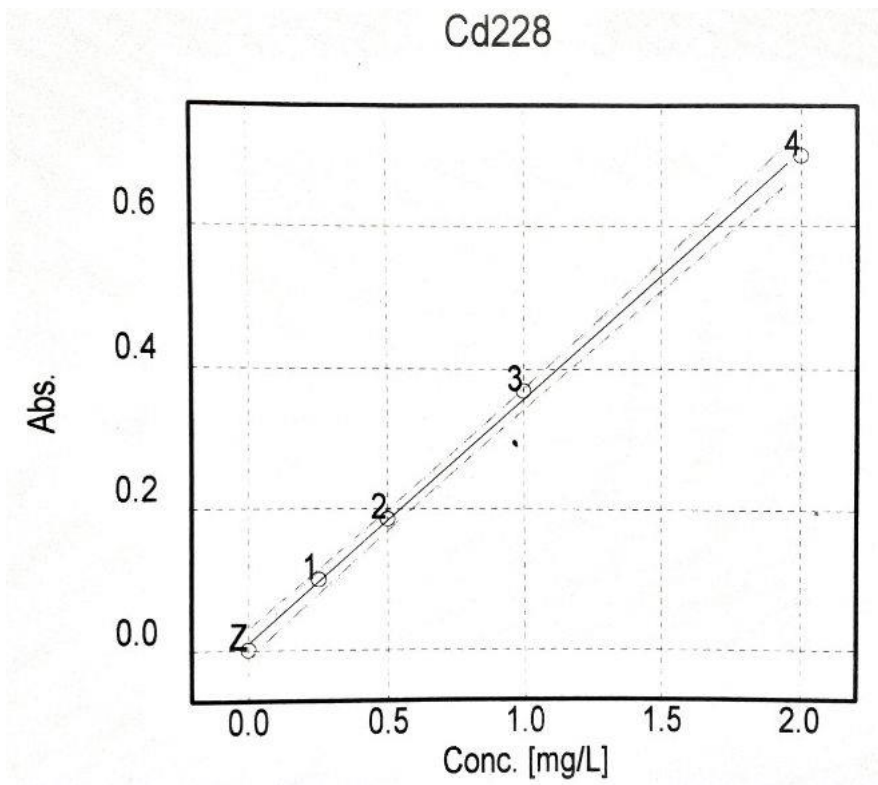
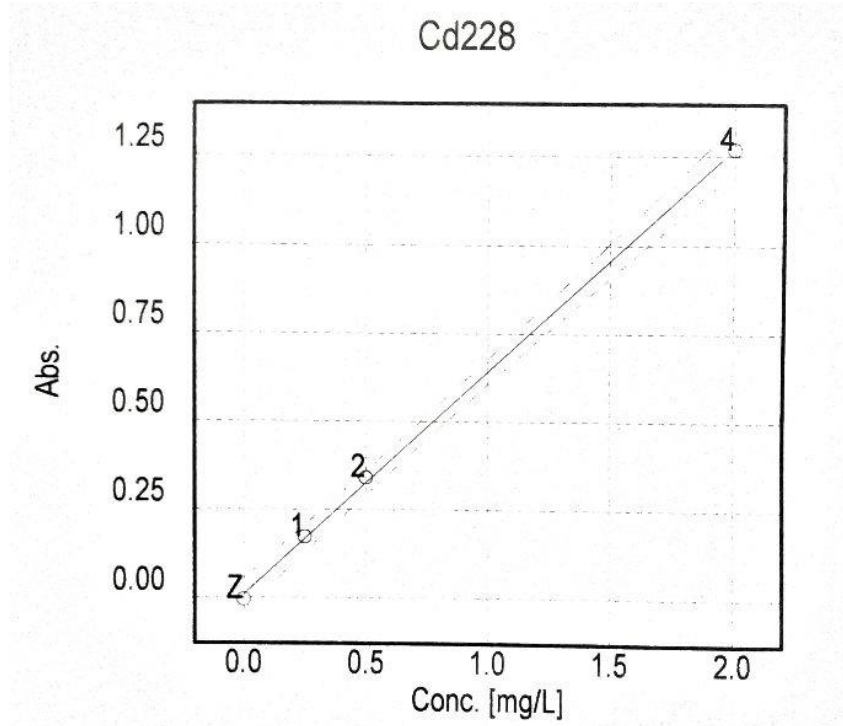
Avant chaque série de mesure des solutions d'échantillons, on prépare au moins quatre solutions d'étalonnage couvrant pour chaque élément considéré, la gamme des concentrations à doser.

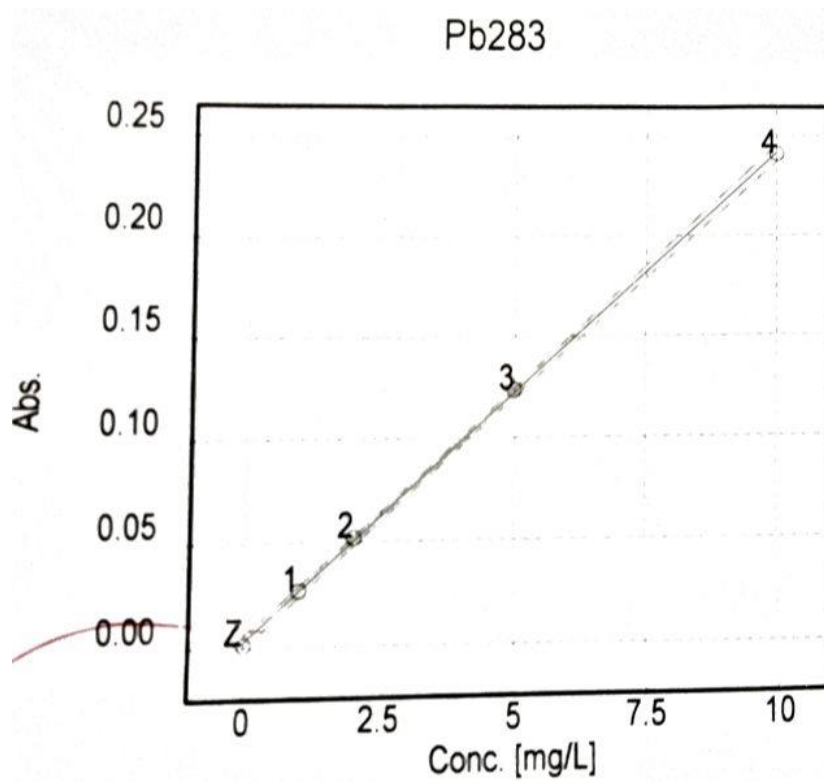
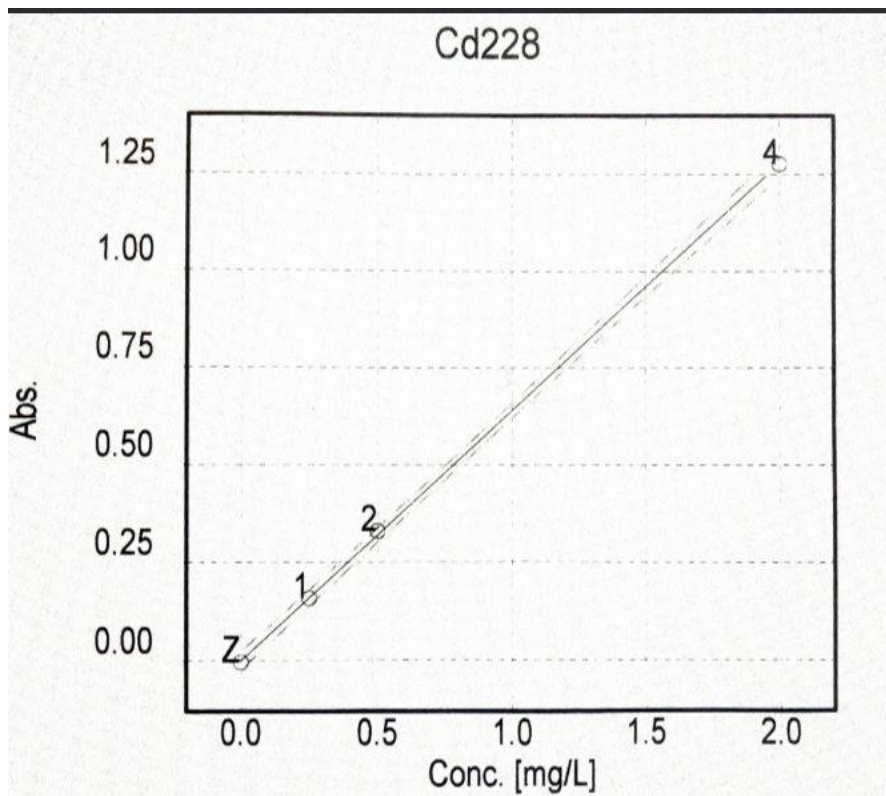
### **• Etalonnage et dosage :**

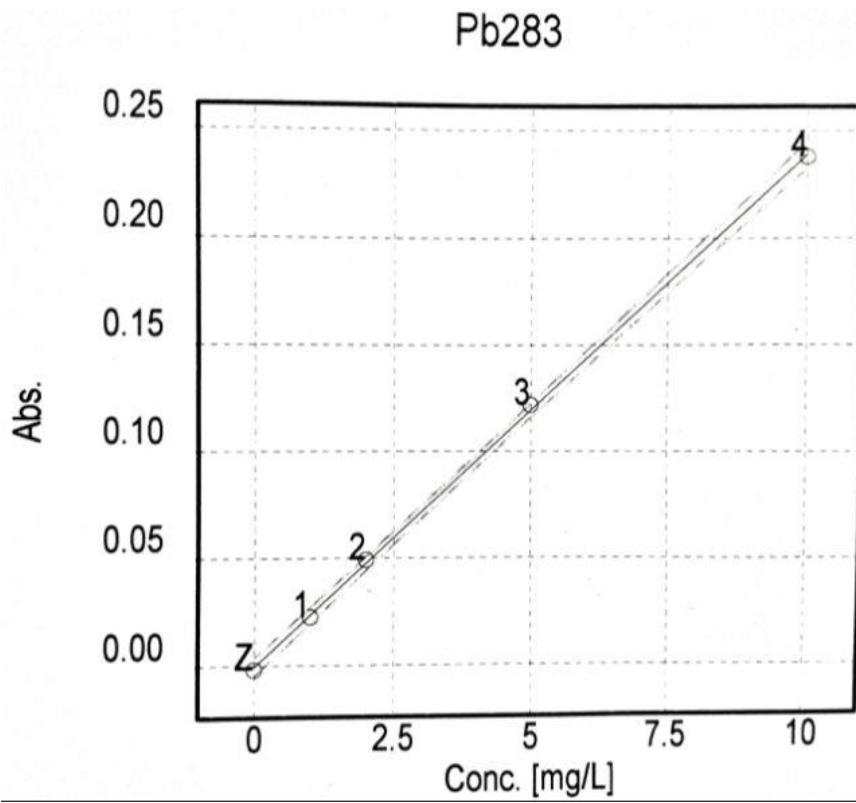
- Régler les conditions de nébulisation et de la flamme (débit d'aspiration, nature de la flamme, position de faisceau optique dans la flamme) de l'élément à doser.
- Ajuster le zéro instrumentale avec de l'eau distillée.
- Tracer la courbe d'étalonnage en portant les concentrations du métal (en milligrammes par litre) des solutions d'étalonnage en abscisse et les valeurs correspondantes de l'absorbance en ordonnée. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur (La courbe d'étalonnage doit être droite, ou voisine d'une droite. Si ce n'est pas le cas vérifier les réglages de l'appareil).
  
- Régler l'auto zéro de l'appareil avec de l'eau bidistillée (aspirer de l'eau bidistillée entre chaque mesure).
  
- Pulvériser l'échantillon en solutions dans la flamme et noter la concentration de l'élément à doser, l'écran affiche les résultats moyens ainsi que les absorbances.

## ANNEXE D

Courbes d'étalonnage pour l'analyse des deux polluants  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  par SAA.

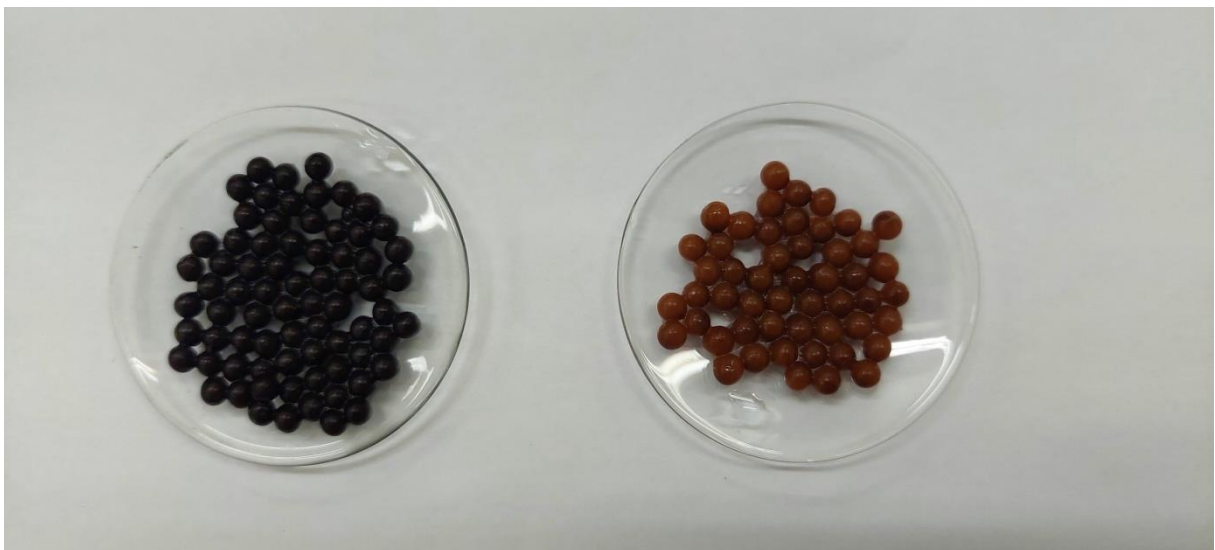




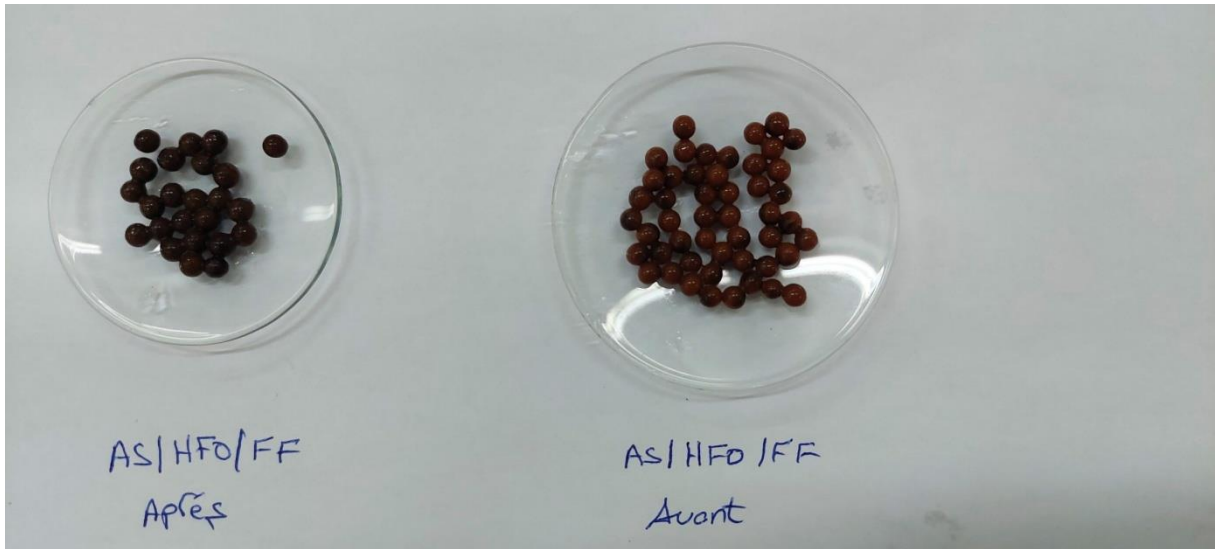


## ANNEX E

Les billes BS1 et BS2 avant et après adsorption :









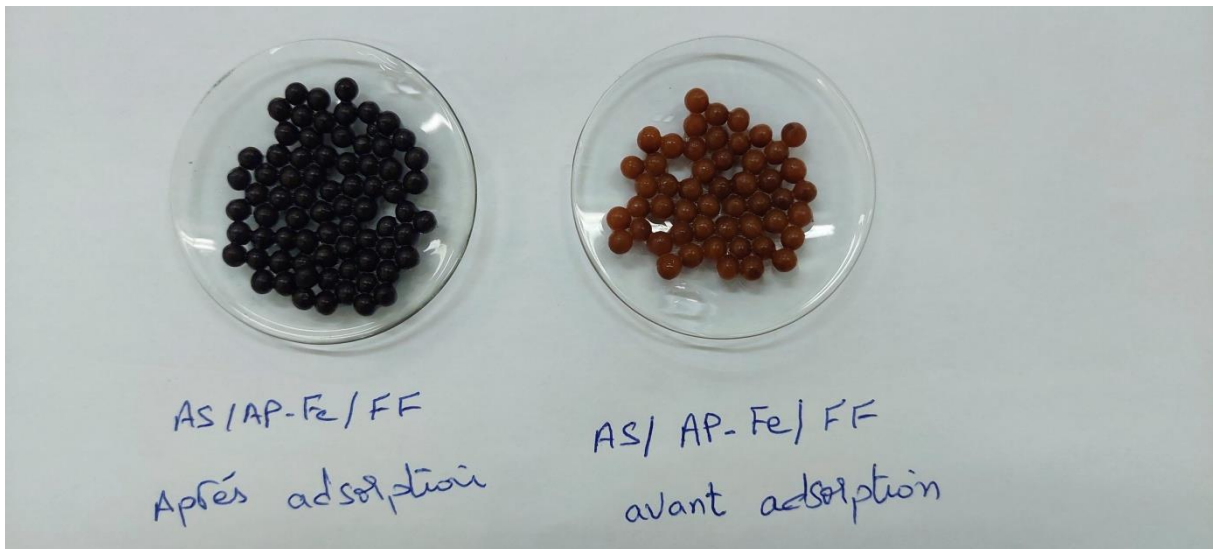


Figure II.4 Mesure de diamètre par pied à coulisse digital de type (TOLSEN).

