

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

**THESE DE DOCTORAT**

en Chimie Industrielle

PREPARATION ET CARACTERISATION DE SUPPORTS  
ADSORBANTS A BAS D'ARGILES PONTEES ET D'ALGINATES :  
APPLICATION A L'ADSORPTION DE COMPOSES ORGANIQUES  
ET METAUX LOURDS

Par

**Mouloud LEZEHARI**

Devant le jury composé de:

S. MOULAY	Professeur, Université Saad DAHLAB, Blida	Président
M. BAUDU	Professeur des Universités, U. Limoges, France	Examineur
Z. KESSAISSIA	Professeur, U.S.T.H.B,	Examineur
B. HAMDI	Professeur, E.N.S.S.M.A.L., Alger	Examineur
O. BOURAS	Maître de Conférences, Université Saad DAHLAB, Blida	Rapporteur

Blida, Décembre 2011

## ملخص

يكمن الهدف الرئيسي من هذا البحث في تشكيل و وصف جيل جديد من الممتزات على شكل كريات هلامية وفق قاعدة المونتموريلونيت المععدة و ألجينات الصوديوم. هذه الأخيرة ،استعملت في الامتصاص ، في الأنظمة المتقطعة ثم في الحركية على السرير الثابت ، من خلال الملوثات الثلاثة التي من شأنها تلويث المياه مثل البنثاكلوروفينول ،السافرنين ( ملوثات عضوية) وكادميوم كونه ملوث غير عضوي نموذجي. من خلال العديد من الأمزجة ( الوحل المعمد المععدة و ألجينات الصوديوم) استطعنا تحضير عدة أقسام من الكريات الدائرية الهلامية و بأحجام مختلفة تم تمييز الكريات بواسطة طيف ما تحت الحمراء ، التحليل الحراري، المسح المجهر الإلكتروني، قياسات معدل الرطوبة و الكثافة و حجم الكريات بالإضافة إلى قياسات معدل الانتفاخ وتحديد العلاقة الحقيقية الكتلية ، تم اختبار عدة تشكيلات مع تغيير كمية الوحل المعمد و حجم الكريات. بعد هذا تم دراسة أثار العناصر: النسبة الكتلية و التركيز المبدئي و درجة الحموضة لقرات الامتصاص للكريات اتجاه المذاب المستعملة بواسطة الإشعاع المتقطع بالإضافة إلى ذلك تم دراسة و نمذجة حركية الامتصاص و ازوتارم الامتزاز أما في الإشعاع المستمر ( المتواصل) ،فانه تم كذلك دراسة مختلف الظروف العملية لاسيما علو السرير ، سرعة التغذية و التركيز المبدئي على منحنيات بيرسي ،وأيضا كميات الامتصاص للبنثاكلوروفينول من طرف الكريات المنتقات تم نمذجة منحنيات بواسطة استعمال نماذج توما وكلاغك.

**كلمات المفتاحية :** الجينات الصوديوم، المونتموريلونيت المععدة ، الامتزاز، بنتاكلوروفينول، كادميوم، السافرنين،

## Résumé

L'objectif principal de ce présent travail consiste, à formuler et à caractériser une nouvelle génération de supports adsorbants sous forme de billes gélifiées hydrophobes à base de montmorillonites pontées et d'alginate (CIME-Al et COIME-Al). Celles-ci ont été utilisées dans l'adsorption, en systèmes discontinus puis en dynamique sur lit fixe, de trois polluants susceptibles de polluer les eaux à savoir le pentachlorophenol (PCP) et la safranine (polluants organiques) et du cadmium en tant que polluant inorganique modèle. A partir de plusieurs mélanges (argile pontée/alginate de sodium), nous avons préparé plusieurs classes de billes sphériques gélifiées de tailles différentes. Les différentes billes obtenues ont été caractérisées par la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FTIR), l'analyse thermique (ATD/ATG), La microscopie électronique à balayage (MEB), les mesures du taux d'humidité de la densité et de la taille des billes ainsi que les mesures du taux de gonflement et la détermination du rapport réel massique. Différentes formulations ont été testées en modifiant la quantité de l'argile pontée encapsulée ainsi que la taille des billes. Les effets des paramètres du rapport massique réel, du pH et de la concentration initiale sur les capacités d'adsorption des billes vis-à-vis des solutés utilisés ont été étudiés en réacteur discontinu. Les cinétiques d'adsorption et les isothermes d'équilibre d'adsorption ont également été étudiées et modélisées. En réacteur continu, les effets des différentes conditions opératoire notamment la hauteur du lit, la vitesse d'alimentation et la concentration initiale sur les courbes de percée ainsi que les quantités adsorbées du PCP par les billes sélectionnées ont été étudiés. Les courbes de percées ont été modélisées par emploi des modèles de Thomas et Clark.

**Mots clés :** Alginate, argile pontée, encapsulation, polluants, adsorption.

## Abstract

The main objective of the present work is to formulate and characterize a new generation of adsorbent on shape of gel beads hydrophobic from pillared montmorillonites and sodium alginate montmorillonites (CIME-Al and COIME-Al). These new materials were used in the adsorption in batch systems and dynamics of fixed bed, towards the pentachlorophenol (PCP), the safranin (two organic pollutants) and cadmium as a model inorganic pollutant that can pollute water. From several mixtures (pillared clays / sodium alginate), we have prepared several classes of gelled spherical beads having different sizes. The different beads obtained have been characterized by several methods such as infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (DTA / TGA), electron microscopy (SEM), measurement of moisture content, density, bead size, swelling ratio and the determination of the actual mass. Different formulations have been tested by changing the amount of pillared clays encapsulated and the size of beads. The effects of the parameters of experimental ratio, pH and initial concentration on adsorption capacities of the beads towards the solutes used were studied in batch reactor. The adsorption kinetics and equilibrium adsorption isotherms were also studied and modelled. In continuous reactor, the effects of different operating conditions including high bed, the feed rate and initial concentration on breakthrough curves and the quantities of PCP adsorbed by the beads selected were studied. The breakthrough curves were modelled with templates of Thomas and Clark.

**Keywords:** Alginate, pillared clays, encapsulation, pollutants, adsorption

## **REMERCIEMENTS**

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé dans le cadre d'une action intégrée entre le Département de Chimie Industrielle de l'Université Saad DAHLAB de Blida et le Laboratoire de Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges.

Au terme de cette étude, je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à :

Monsieur le Docteur Omar BOURAS, Maître de Conférences à l'Université Saad DAHLAB de Blida. Vous m'avez fait l'immense honneur de me proposer un sujet de doctorat dans votre laboratoire il y a maintenant six ans. Je vous remercie pour votre soutien et vos précieux conseils qui m'ont apporté motivation et encouragements durant la préparation de cette thèse. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de ma plus profonde reconnaissance et de mon plus profond respect.

Monsieur le Professeur Michel BAUDU, Directeur de Laboratoire GRESE et Professeur des Universités à l'Université de Limoges. Vous m'avez accueilli au sein de votre laboratoire et je vous remercie chaleureusement d'avoir co-dirigé ce travail et d'avoir mis tous les moyens à ma disposition tout au long de mon séjour et de m'avoir permis d'acquérir de nombreuses connaissances scientifiques liées à mon sujet de thèse. Durant mon séjour à Limoges, j'ai pu apprécier votre gentillesse, votre humanité et vos conseils avisés. Veuillez trouver ici l'assurance de ma respectueuse admiration et de mon respect.

Monsieur le Docteur Jean-Philippe BASLY, Maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Limoges. Je vous remercie pour votre aide précieuse, votre gentillesse, votre patience et votre soutien durant mon séjour à Limoges.

Vous avez co-dirigé et suivi ces travaux de recherches à Limoges. Soyez assuré de tout mon respect et de toute ma reconnaissance.

Monsieur Saad MOULAY, Professeur à l'Université Saad DAHLAB de Blida. Vous avez bien voulu juger ce travail et présider le jury de ma thèse. Je me sens honoré. Soyez assuré de mon profond respect et de mes vifs remerciements.

Monsieur Zoubir Kessaissia, professeur à l'USTHB. C'est un honneur pour moi de vous avoir dans mon jury. Je vous remercie pour avoir accepté d'évaluer ce travail en qualité d'examineur. Je vous exprime ma plus haute considération. Il m'est agréable d'adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Boualam HAMDI, Professeur à l'ENSSMAL, d'avoir bien voulu juger ce travail et participer à la commission d'examen de ma thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à mon très cher ami Monsieur le commissaire de police Hamid ZOUIGHIR pour son aide et son soutien constant et amical tout au long de ces années.

Toute ma profonde gratitude à Monsieur le commissaire de police Noureddine pour son soutien moral.

J'exprime également ma profonde gratitude à mon ami et collègue le Docteur Djamel GHERNAOUT, Maître de Conférences à l'Université Saad DAHLAB de Blida, qui n'a cessé de m'aider, m'encourager et me soutenir tout au long de cette étude.

## LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1.1:	Microsphères d'alginate observées au microscope électronique balayage.....	21
Figure 1.2:	Procédé d'encapsulation des microorganismes par les techniques d'extrusion et d'émulsification.....	24
Figure 1.3:	Schémas montrant certains types d'algues de gauche à droite : <i>Macrocystis pyrifera</i> (a), <i>Laminaria hyperborea</i> (b) et <i>Laminaria digitaria</i> (c).....	25
Figure 1.4:	Structure des alginates montrant la présence de plusieurs blocs a) Monomères mannuronique (M) et guluronique (G) ; b) polymères- guluronique GG et mannuronique MM; c) Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs.....	27
Figure 1.5:	Mécanisme de gélification des alginates: Modèle "boîtes à oeufs".....	29
Figure 1.6:	Organisation cristalline typique d'un minéral à deux couches (1/1, à gauche) ou à 3 couches (2/1, à droite).....	41
Figure 1.7:	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.....	41
Figure 1.8:	Méthodes de préparation des argiles pontées.....	47
Figure 2.1:	Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate gélifiées par extrusion.....	57
Figure 2.2:	Formule chimique brute et semi développée du PCP.....	62
Figure 2.4:	Courbes d'étalonnage des composés organiques utilisés.....	67
Figure 2.5:	Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique du PCP sur lit fixe à base de billes gélifiée.....	83

Figure 3.1:	Photographies numériques des billes gélifiées humides après optimisation de l'extrusion. (A) : CIME-Al ; (B) : alginate de calcium (AC).....	89
Figure 3.2:	Photographie optiques des billes gélifiées humides après optimisation de l'extrusion (A): CIME-Al ; (b) : COIME-Al ; (c) : alginate de calcium (AC) .....	89
Figure 3.3:	Cinétiques de gélification des billes d'alginate. $d_{\text{billes}} = 2,5 \text{ mm}$ , $C_{\text{CaCl}_2} = 0,1\text{M}$ , alginate (1% m/v), $V_{\text{CaCl}_2} = 200 \text{ ml}$ .....	91
Figure 3.4:	Images de microscopie électronique à balayage, (A): billes ; (B): surfaces des billes.....	94
Figure 3.5:	Spectres IRTF des différentes billes gélifiées étudiées. (a): AC ; (b): COIME-Al ; (c): CIOME-Al (e): CIME-Al ; (f): CIM-A.....	97
Figure 3.6:	Courbes thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) des trois échantillons étudiés: (a) : Billes CIME-Al ; (b) : Billes COIME-Al ; (c) : AC (1%).....	100
Figure 3.7:	Effets du pH sur la stabilité chimique des différentes billes gélifiées.	102
Figure 3.8:	Effet du rapport réel massique sur la cinétique d'adsorption du PCP par différentes billes gélifiées à $\text{pH} = 5,3$ , $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 % (w/v) d'alginate et $d_b = 2,5 \text{ mm}$ . (a): CIME-Al et (b) : COIME-Al .....	104
Figure 3.9:	Effet de la taille des billes sur la cinétique d'adsorption du PCP par différentes billes gélifiées à $\text{pH} = 5,3$ , $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , 200 rpm, d'alginate, $r_{\text{opt}} = 2,83$ et 1,72. (a): CIME-Al et (b) : COIME-Al .....	107
Figure 3.10:	Modélisation de la cinétique d'adsorption de PCP à différents rapports réels par le modèle pseudo-ordre 2. (a) : CIME-Al et (b): COIME-Al.....	109
Figure 3.11:	Modélisation des cinétiques d'adsorption de PCP à différents diamètres des billes par le modèle pseudo-ordre 2. (a) : CIME-Al et (b): COIME-Al.....	109

Figure 3.12:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du PCP à différents rapports réels par emploi du modèle de diffusion (LAM). (a) : CIME-Al et (b): COIME-Al.....	113
Figure 3.13:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du PCP à différentes tailles de billes par emploi du modèle de diffusion (LAM). (a): CIME-Al et (b): COIME-Al.....	114
Figure 3.14:	Evolution du pourcentage d'élimination de PCP sur différentes billes gélifiées en fonction du pH. $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , $d_b = 2,5 \text{ mm}$ , $r(\text{CIME-Al}) = 2,83$ et $r(\text{COIME-Al}) = 1,72$ .....	116
Figure 3.15:	Isothermes d'adsorption du PCP sur différentes billes gélifiées et argile pontée non encapsulée à $\text{pH} = 5,3$ ; $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $d_b = 2,5 \text{ mm}$ , rapports réels : $r(\text{CIME-Al}) = 2,83$ et $r(\text{COIME-Al}) = 1,72$ .....	118
Figure 3.16:	Modélisation non linéaire selon le modèle de Freundlich des isothermes d'adsorption du PCP sur différentes billes gélifiées et argile pontée non encapsulée à $\text{pH} = 5,3$ ; $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , $d_b = 2,5 \text{ mm}$ , rapports réels: $r(\text{CIME-Al}) = 2,83$ et $r(\text{COIME-Al}) = 1,72$ .....	120
Figure 3.17:	Effet du rapport réel massique sur la capacité d'adsorption du safranine à $\text{pH} = 6,87$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $200 \text{ rpm}$ , $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ et $m_{\text{billes}} = 3 \text{ g}$ , $d_b = 2,5 \text{ mm}$ . (a): CIME-Al ; (b) : COIME-Al.....	124
Figure 3.18:	Effet de pH sur l'adsorption du safranine par les billes gélifiées à $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , $200 \text{ rpm}$ , $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , $m_{\text{billes humides}} = 3 \text{ g}$ , $d_b = 2,5 \text{ mm}$ , rapports réels massiques $1,71$ (CIME-Al) et $1,19$ (COIME-Al).....	125
Figure 3.19:	Cinétiques d'adsorption du safranine sur les billes gélifiées et argiles pontées non encapsulées pour différentes concentrations initiales en fonction du temps à $\text{pH} = 6,87$ , $d_b = 2,5 \text{ mm}$ , $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , $m_{\text{billes}} = 3 \text{ g}$ , rapport réel massique: $1,71$ (CIME-Al) et $1,19$ (COIME-Al). (a): CIME-Al ; (b) : COIME-Al.....	128
Figure 3.20:	Modélisation de la cinétique d'adsorption de safranine sur les billes à différentes concentrations initiales par emploi du modèle pseudo-ordre 2 (a): CIME-Al ; (b) : COIME-Al.....	129



Figure 3.21:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du safranine par les billes à différente concentration initiale par emploi du modèle de diffusion (LAM). (a) : COIME-Al ; (b): CIME-Al.....	132
Figure 3.22:	Isothermes d'adsorption de la safranine par les billes gélifiées à pH = 6,87, T = 22 °C, m <sub>billes</sub> = 3g, C <sub>0</sub> = 100 mg.L <sup>-1</sup> , rapports réels: r (CIME-Al) =1,71 ; r (COIME-Al) = 1,19 et d <sub>b</sub> = 2,5 mm.....	133
Figure 3.23:	Photographies numériques des billes gélifiées. (A): billes gélifiées avant adsorption du safranine ; (B) : billes gélifiées après adsorption.....	134
Figure 3.24:	Modélisation des isothermes d'adsorption du safranine par les modèles de Langmuir et Freundlich.....	136
Figure 3.25:	Etude comparative des isothermes d'adsorption de la safranine par les billes gélifiées et par l'argile pontée à pH = 6,87, rapports optimaux: r (CIME-Al) = 1,71 ; r (COIME-Al) = 1,19 ; d <sub>b</sub> = 2,5 mm.....	137
Figure 3.26:	Effet du rapport réel massique sur la capacité d'adsorption du cadmium par les billes (CIME-Al) à pH = 6 ; T = 22°C, C <sub>0</sub> = 10 mg/l ; m <sub>capsules</sub> = 3g et d <sub>b</sub> = 2,5 mm.....	139
Figure 3.27:	Effet du pH sur la capacité d'adsorption du cadmium par les billes gélifiées (CIME-Al et AC) à T = 22 °C ; C <sub>0</sub> = 10 mg.L <sup>-1</sup> ; m <sub>billes</sub> = 3g ; d <sub>b</sub> = 2,5 mm, rapport réel massique : 1,32.....	141
Figure 3.28:	Cinétiques d'adsorption du cadmium sur des billes et argile pontée non encapsulée en fonction du temps à différentes concentrations initiales, à pH = 6 ; T = 22 °C m <sub>billes</sub> = 3g; r = 1,32 et d <sub>b</sub> = 2,5 mm..	142
Figure 3.29:	Modélisation de la cinétique d'adsorption de cadmium par CIME-Al et CIMP-Al à différentes concentrations initiales par emploi du modèle pseudo-ordre 2.....	144
Figure 3.30:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du cadmium par les billes gélifiées à différentes concentrations initiales par emploi du modèle de diffusion (LAM) .....	146
Figure 3.31:	Isothermes d'adsorption du cadmium par les billes gélifiées et argile pontée non encapsulée à pH = 6 ; T=22 °C ; m <sub>billes</sub> = 3 g ; d <sub>b</sub> = 2,5 mm et r =1,32.....	148

Figure 3.32:	Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium par les modèles de Langmuir et Freundlich.....	149
Figure 3.33:	Etude comparative des isothermes d'adsorption du cadmium par les billes gélifiées et l'argile pontée en poudre à pH = 6,87 ; r = 1,32, d <sub>b</sub> = 2,5 mm.....	151
Figure 3.34:	Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percées de l'adsorption en réacteur continu du PCP sur les deux supports utilisés. C <sub>0</sub> = 50 µmol.L <sup>-1</sup> ; v = 0,69 m.L <sup>-1</sup> ; r = 2,83 (CIME-Al) ; r = 1,71 (COIME-Al) et d <sub>b</sub> = 2,5 mm. (a) : CIME-Al; (b) : COIME-Al .....	153
Figure 3.35:	Influence de la concentration initiale sur les courbes de percées de l'adsorption de PCP. (h = 15 cm ; v = 0,5 cm/min ; r (CIME-Al) = 2,83 ; r = 1,71 (COIME-Al) et d <sub>b</sub> = 2,5 mm). (a) : CIME-Al ; (b): COIME-Al.....	155
Figure 3.36:	Influence de la vitesse d'alimentation sur les courbes de percées de l'adsorption de PCP. (h = 15 cm ; C <sub>0</sub> = 50 µmol.L <sup>-1</sup> ; r (CIME-Al) = 2,83 ; r = 1,71(COIME-Al) et d <sub>b</sub> = 2,5 mm). (a) : CIME-Al ; (b) : COIME-Al.....	157
Figure 3.37:	Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la hauteur de lit à l'aide des modèles de Thomas et Clark(a): CIME-Al ; (b): COIME-Al .....	162
Figure 3.38:	Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la concentration initiale à l'aide des modèles de Thomas et Clark (a): CIME-Al ; (b): COIME-Al.....	163
Figure 3.39:	Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la vitesse d'alimentation à l'aide des modèles de Thomas et Clark (a): CIME-Al ; (b): COIME-Al.....	164
Tableau 2.1:	Caractéristiques physico-chimiques du Pentachlorophénol.....	63
Tableau 2.2:	Caractéristiques physico-chimiques de la safranine.....	65

Tableau 2.3:	Caractéristiques physico-chimiques du cadmium.....	65
Tableau 2.4:	Gammes de concentrations pour le dosage des éléments : cadmium, calcium et sodium par spectrométrie d'absorption atomique.....	66
Tableau 2.5:	Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption .....	68
Tableau 2.6:	Conditions opératoires utilisées pour l'influence du pH .....	70
Tableau 2.7:	Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la concentration initiale.....	71
Tableau 2.8:	Conditions opératoires utilisées pour l'influence du rapport réel.....	71
Tableau 3.1:	Caractéristiques des complexes CIM-Al et COIM-Al utilisés pour la synthèse des billes gélifiées d'alginate.....	87
Tableau 3.2:	Résultats relatifs aux caractéristiques des différentes billes préparées.....	93
Tableau 3.3:	Composition chimique des billes gélifiées.....	96
Tableau 3.4:	Paramètres du modèle pseudo-ordre 2 pour différents rapports réel.	110
Tableau 3.5:	Paramètres du modèle pseudo-ordre 2 pour différents diamètres de billes.....	110
Tableau 3.6:	Coefficients effectifs de diffusion en fonction de différents rapports réels.....	112
Tableau 3.7:	Coefficients effectifs de diffusion en fonction de différentes tailles de billes.....	112
Tableau 3.8:	Paramètres caractéristiques des modèles de Freundlich et Langmuir appliqués aux isothermes d'adsorption de PCP.....	119
Tableau 3.9:	Paramètres obtenus par emploi du modèle pseudo-ordre 2 pour différentes concentrations initiales.....	130

Tableau 3.10:	Coefficients effectifs de diffusion du colorant en fonction de la concentration initiale du colorant.....	131
Tableau 3.11:	Paramètres caractéristiques des modèles de Freundlich et de Langmuir.....	135
Tableau 3.12:	Capacités maximales d'adsorption des supports adsorbants étudiés.....	138
Tableau 3.13:	Paramètres du modèle pseudo-ordre 2 pour différentes concentrations initiales.....	145
Tableau 3.14:	Coefficients effectifs de diffusion du colorant en fonction des différentes concentrations initiales.....	147
Tableau 3.15:	Paramètres caractéristiques des modèles de Freundlich et Langmuir.....	149
Tableau 3.16:	Capacités maximales d'adsorption des billes gélifiées et de l'argile pontée non encapsulée.....	151
Tableau 3.17:	Paramètres des données expérimentales d'adsorption de PCP par les billes (CIME-AI) en lit fixe obtenus pour différentes hauteurs de lit, vitesse d'alimentation et concentration initiale de PCP.....	154
Tableau 3.19:	Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du PCP sur les billes CIME-AI à différentes conditions opératoires.....	161
Tableau 3.21:	Paramètres du modèle de Clark relatifs à l'adsorption du PCP sur les billes CIME-AI aux différentes conditions opératoires.....	166
Tableau 3.20:	Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du PCP sur les billes COIME-AI à différentes conditions opératoires.....	161

## TABLE DES MATIERES

RESUMES.....	2
REMERCIEMENTS.....	4
TABLE DES MATIERES.....	6
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX.....	11
INTRODUCTION.....	18
CHAPITRE 1.....	21
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	21
1.1. Encapsulation.....	21
1.1.1 Historique de l'encapsulation.....	21
1.1.2. Définition.....	22
1.1.3. Classification des méthodes d'encapsulation.....	22
1.1.4. Approche méthodologique de l'encapsulation des adsorbants.....	23
1.1.5. Choix des biomatériaux pour l'encapsulation.....	25
1.2. Alginates.....	25
1.2.1. Généralités.....	25
1.2.2. Composition chimique de l'alginate.....	27
1.2.3. Mécanismes de gélification.....	28
1.2.4. Grandeurs caractéristiques de l'alginate de sodium.....	29
1.2.5. Propriétés physiques du gel d'alginate.....	31
1.2.6. Stabilité et dégradation du gel d'alginate.....	32
1.2.7. Applications de l'hydrogel d'alginate et matériaux composites alginate/adsorbant au traitement des eaux usées.....	33
1.3. Argiles.....	39
1.3.1. Généralité.....	39
1.3.2. Définition.....	40
1.3.3. Structure et propriétés des argiles.....	42
1.3.3.1. Structure.....	42
1.3.3.2. Propriétés.....	42
1.3.3.3. Classification des minéraux argileux.....	43

1.3.3.4. Cas de la montmorillonite.....	43
1.3.4. Argiles pontées.....	44
1.3.4.1. Complexes organo-argileux.....	44
1.3.4.2. Complexes inorgano-argileux.....	45
1.3.4.3. Complexes organo-inorgano-argileux.....	46
1.3.5.4. Applications dans le traitement des eaux usées.....	47
 CHAPITRE 2.....	 53
 TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX.....	 53
2.1. Matériaux précurseurs.....	53
2.1.1. Préparation des matériaux précurseurs .....	53
2.1.1.1. Argile pontée à l'aluminium.....	53
2.1.1.1.1. Purification de la bentonite.....	53
2.1.1.1.2. Préparation de la solution pontante d'aluminium.....	54
2.1.1.1.3. Préparation des complexes inorgano-montmorillonites (CIM-Al).....	54
2.1.1.2. Préparation des complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM-Al).....	54
2.1.1.3. Préparation d'une solution d'alginate de sodium.....	55
2.2. Préparation des billes gélifiées d'alginate à base d'argile pontée à l'aluminium et d'alginate de sodium.....	55
2.2.1. Cinétique de gélification.....	55
2.2.2. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées à base d'argile pontée à l'aluminium et d'alginate de sodium.....	55
2.3. Caractérisation des billes gélifiées.....	57
2.3.1. Mesure de la taille des billes.....	57
2.3.2. Mesure de la densité.....	57
2.3.2. Mesure du taux de gonflement.....	58
2.3.4. Composition des billes gélifiées.....	58
2.3.4.1. Taux d'humidité.....	58
2.3.4.2. Détermination de la quantité d'argile pontée et d'alginate dans les Bille.....	58
2.3.4.3. Détermination des quantités de calcium et de sodium dans les billes...	59
2.3.4.4. Détermination du rapport réel massique argile pontée / alginate de sodium.....	59
2.3.5. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier.....	59
2.3.6. Morphologie des billes gélifiées.....	59

2.3.6.1. Observation en microscopie optique.....	59
2.3.6.2. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
2.3.7. Analyse thermique des billes gélifiées.....	60
2.3.7.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	61
2.3.7.2. Analyse thermique différentielle (ATD) .....	61
2.4. Effet du pH sur la stabilité chimique des billes d'alginate.....	61
2.5. Application à l'adsorption en réacteur discontinu .....	61
2.5.1. Choix des polluants étudiées.....	61
2.5.1.1. Pentachlorophénol (PCP).....	62
2.5.1.2. Safranine (colorant).....	63
2.5.1.3. Cadmium.....	64
2.5.2. Préparation et étalonnage des solutions.....	65
2.5.3. Méthodes de dosage .....	66
2.5.4. Protocoles expérimentaux .....	68
2.5.4.1. Cinétiques d'adsorption.....	68
2.5.4.2. Isothermes d'adsorption.....	69
2.5.4.3. Influence du pH.....	70
2.5.4.4. Influence de la concentration initiale .....	70
2.5.4.5. Influence du rapport réel .....	71
2.5.5. Modélisation de l'adsorption.....	72
2.5.5.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	73
2.5.5.1.2. Modèle de pseudo second ordre.....	73
2.5.5.1.3. Modèle de diffusion (LAM).....	74
2.5.5.2. Modélisation des équilibres d'adsorption.....	76
2.5.5.2.1. Modèle de Freundlich.....	76
2.5.5.2.2. Modèle de Langmuir .....	77
2.5.6. Calcul des quantités adsorbées.....	77
2.6. Application à l'adsorption du PCP en réacteur continu.....	78
2.6.1. Descriptions mathématique.....	80
2.6.2.1. Modèle d'adsorption de Thomas.....	80
2.6.2.2. Modèle d'adsorption de Clark .....	81
2.6.3. Protocole expérimental.....	82
2.6.4. Influence des conditions opératoires .....	83
2.6.4.1. Influence de la vitesse d'alimentation .....	83
2.6.4.2. Influence de la hauteur du lit.....	84
2.6.4.3. Influence de la concentration initiale.....	84

CHAPITRE 3.....	86
RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	86
3.1. Caractérisation des complexes CIMP-AI et COIMP-AI.....	86
3.2. Résultats de la préparation des billes d'alginate gélifiée CIME-AI et COIME-AI.....	87
3.2.1. Extrusion des billes gélifiées.....	87
3.2.2. Maturation des billes gélifiées.....	90
3.3 Résultats de la caractérisation des billes gélifiées CIME-AI et COIME-AI.....	92
3.3.1. Taille, densité, taux de gonflement des billes et rapport réel massique.....	92
3.3.2. Morphologie.....	93
3.3.3. Composition des billes gélifiées.....	95
3.3.4. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	96
3.3.5. Analyse thermique.....	99
3.4. Effet du pH sur la stabilité chimique des billes d'alginate.....	102
3.5. Résultats de l'application à l'adsorption en réacteur discontinu.....	103
3.5.1. Pentachlorophenol.....	103
3.5.1.1. Effet du rapport réel massique sur la cinétique d'adsorption du PCP..	103
3.5.1.2. Effet de la taille des billes gélifiées sur la cinétique d'adsorption.....	106
3.5.1.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	108
3.5.1.4. Effet du pH.....	115
3.5.1.5. Etablissement des isothermes d'adsorption.....	118
3.5.1.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	119
3.6. Safranine.....	122
3.6.1. Effet du rapport réel massique sur la capacité d'adsorption.....	122
3.6.2. Effet du pH.....	125
3.6.3. Cinétique d'adsorption.....	127
3.6.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	129
3.6.5. Isothermes d'adsorption.....	133
3.6.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	135
3.6.7. Comparaison avec l'argile pontée non encapsulé.....	137
3.7. Cadmium.....	139
3.7.1. Effet du rapport réel massique sur la capacité d'adsorption.....	139
3.7.2. Effet du pH sur la capacité d'adsorption.....	140
3.7.3. Cinétique d'adsorption.....	142



3.7.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	144
3.7.5. Isothermes d'adsorption.....	147
3.7.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	148
3.7.7. Comparaison avec l'argile pontée non encapsulé.....	150
3.8. Résultats de l'application à l'adsorption de PCP en réacteur continu.....	152
3.8.1. Courbes de percée.....	152
3.8.2. Influence de la hauteur du lit.....	152
3.8.3. Influence de la concentration initiale.....	154
3.8.4. Influence de la vitesse d'alimentation.....	156
3.8.5. Modélisation.....	158
3.8.5.1. Application du modèle Thomas.....	159
3.8.5.2. Application du modèle de Clark.....	165
CONCLUSION.....	167
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
PERSPECTIVES FUTURES	
APPENDICE A	
APPENDICE B	

## **INTRODUCTION GENERALE**

De nos jours, la prise de conscience du danger que représente la pollution de notre espace de vie est devenue une réalité qui doit se manifester par une lutte sous toutes ses formes par l'ensemble des acteurs sociaux et industriels.

La pollution qui est issue d'une diffusion des contaminants organiques et/ou inorganiques concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, le sol et l'air. Elle est devenue un sujet de préoccupation aussi bien dans les pays développés que dans ceux en voie de développement. De plus, ces contaminants peuvent nuire à la santé humaine ainsi qu'au devenir de l'être vivant en général. La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution. En effet, les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent aujourd'hui de plus en plus importants et nécessitent un traitement adéquat avant leurs déversements dans les milieux récepteurs.

Du point de vue traitement, de nombreuses techniques sont utilisées aujourd'hui dans la décontamination des eaux polluées notamment la biodégradation, l'extraction par solvant, la séparation membranaire sur divers supports et l'adsorption sur charbons actifs.

Dans les procédés basés sur l'adsorption, les argiles modifiées par pontage et pontage mixte désignées respectivement par complexes inorgano-argileux en poudre ou CIAP (CIMP pour les montmorillonites) et complexes organo-inorgano-argileux en poudre COIAP (COIMP pour les montmorillonites) ont été largement étudiées et ont attiré une attention particulière en raison de leurs potentiels d'applications technologiques.

Grâce à leurs grandes propriétés hydrophobiques et organophiliques, elles ont été utilisées dans l'adsorption de plusieurs types de polluants organiques hydrosolubles (composés phénoliques, colorants et pesticides) et inorganiques notamment envers les métaux lourds.

Malgré la grande performance de ces nouveaux matériaux innovants dans l'adsorption en systèmes discontinus, leurs utilisations dans les systèmes dynamiques restent confrontées à plusieurs inconvénients liés essentiellement à la taille de leurs particules souvent très réduites. C'est pourquoi, une mise en forme est indispensable afin d'obtenir de grosses particules d'agrégats plus ou moins résistantes et de tailles uniformes. De plus, ces matériaux finement divisés restent confrontés aussi aux difficultés de séparation vis-à-vis de l'eau traitée.

C'est pourquoi une éventuelle mise en forme par encapsulation de ces particules d'argiles pontées au sein des billes d'alginate devrait permettre de pallier ce problème. En effet, ces sphères gélifiées de tailles uniformes et hydrophobes pourraient offrir des avantages liés, non seulement, à la teneur élevée en composants actifs et à leurs grandes porosités mais aussi, à la facilité de leur récupération après usage et saturation des eaux par une simple séparation.

Les alginates utilisés comme co-polymères ont été largement utilisés dans l'élimination des polluants en solution aqueuse. En plus de leurs capacités d'adsorption non négligeables, les alginates se révèlent intéressantes grâce à leurs propriétés à former des gels en présence de cations divalents, notamment les ions calcium.

Les propriétés d'adsorption et de gélification que possèdent les alginates permettent de combiner, à la fois, les propriétés des adsorbants ainsi que celles du gel encapsulant dans les divers procédés de sorption.

En suivant cette approche, ce présent travail, qui s'inscrit globalement dans la continuité des précédents travaux du même laboratoire, a pour objectif principal la formulation et la caractérisation physico-chimique d'une nouvelle génération de supports adsorbants innovants sous forme de billes gélifiées à base d'argiles pontées et d'alginate.

Du point de vue application, ces nouveaux supports seront utilisés dans des tests d'adsorption, en systèmes discontinus puis en continus, de certains composés organiques et inorganiques hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux.

Le plan de cette thèse s'articulera de la manière suivante :

En premier lieu (Chapitre 1), nous présentons une synthèse bibliographique actualisée sur les principales propriétés des matériaux précurseurs: argiles pontées, alginate ainsi que les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui liés à l'encapsulation des supports solides de natures diverses.

Dans la deuxième partie (Chapitre 2), sont présentés, le protocole de formulation et caractérisation des différentes billes gélifiées ainsi que les procédures expérimentales utilisées dans les tests d'adsorption du pentachlorophénol, de la safranine et du cadmium. Dans cette partie, certains modèles mathématiques employés dans l'analyse des résultats obtenus seront détaillés

La troisième grande partie (Chapitre 3) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à :

- \* La caractérisation des billes sphériques gélifiées préparées.
- \* L'application dans les tests d'adsorption en systèmes (discontinus et continus) vis-à-vis des adsorbats modèles cités précédemment.

En fin une conclusion de l'étude et des perspectives sont exposées.

## CHAPITRE 1

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

#### 1.1. Encapsulation

##### 1.1.1. Historique de l'encapsulation

C'est en 1931 que deux chimistes (Bungenburg de Jong et Kaas,) découvrirent la coacervation, un phénomène physique permettant de réaliser des systèmes colloïdaux. Ceux-ci ont permis d'effectuer des premiers essais d'encapsulation (Boh, [1]). Le développement de cette technique de l'échelle du laboratoire à la production industrielle aura duré une vingtaine d'années. Durant cette époque, la technologie a été constamment améliorée, modifiée et adaptée. Au cours des années qui suivirent, de nouvelles méthodes ont fait leur apparition. L'encapsulation devint 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 (Boh, [1]). Il existe à ce jour une très grande variété de méthodes d'encapsulation (Gouin, [2]).

##### 1.1.2. Définition

L'encapsulation se définit comme étant une technologie qui vise à piéger un composé ou un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation (Figure 1.1). En développant cette technique l'homme n'a fait que reproduire la nature.

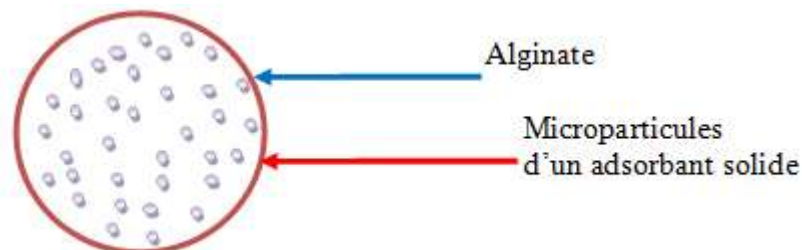


Figure 1.1: schéma de principe de l'encapsulation des particules solides

L'encapsulation comprend un ensemble de structures solides obtenues par séchage, agglomération ou enrobage de particules solides (Poncelet et al. [3]).

### 1.1.3 Classification des méthodes d'encapsulation

La classification des méthodes d'encapsulation est difficile et peut prêter souvent à confusion. L'une des difficultés réside dans le fait que plusieurs termes peuvent désigner la même méthode. C'est le cas par exemple des termes "spray-cooling", "spray-freezing" et "spray-congealing" qui désignent la pulvérisation d'un liquide dans une chambre froide en vue de l'obtention de fines particules sèches (Gouin, [2]) ou encore le terme "extrusion" retrouvé dans la littérature sous l'appellation de "prilling" (Poncelet et al. [3]). C'est également le cas pour la gélification inotropique et la coacervation, appelées respectivement méthode électrostatique et méthode de séparation de phases (Anal et Singh, [4]).

L'autre difficulté de cette classification est liée à l'interdépendance des procédés utilisés durant les étapes de l'encapsulation. L'émulsification (procédé permettant de former des capsules huileuses ou aqueuses) est une technique d'encapsulation à part entière (Blanco- Prieto et al. [5]). Les capsules obtenues peuvent être réticulées dans un bain de solution gélifiante ou subir une évaporation du solvant. La réticulation par gélification (Gouin, [2]) et l'évaporation de solvant (Blanco- Prieto et al. [5]) sont aussi considérées comme des méthodes d'encapsulation à part entière. Dans un souci de simplification, (Poncelet et al. [3]) ont proposé une classification basée sur les différentes étapes de l'encapsulation et non sur les méthodes:

étape 1 : Incorporation de l'ingrédient bioactif ou des particules solides dans la matrice,

étape 2 : Encapsulation proprement dite par des procédés mécaniques,

étape 3 : Stabilisation du système par des procédés chimiques ou physico-chimiques.

### 1.1.4. Approche méthodologique de l'encapsulation des adsorbants

L'encapsulation des adsorbants solides nécessite de recourir à des méthodes qui soient douces, non agressives et à des matériaux qui soient non toxiques et biocompatibles.

Différentes méthodes de préparation de billes ou de capsules d'alginate ont été décrites dans la littérature.

Ces formes ont été réalisées à partir de solutions colloïdales et ont fait appel aux techniques d'extrusion (Fundueanu et al. [24] ; Velings et al. [51]) ou d'émulsification (Serp et al. [68]).

Dans l'extrusion, la solution colloïdale (à base de biopolymère) est mélangée à la suspension contenant le matériau à encapsulé. Le mélange obtenu est introduit dans un dispositif d'extrusion, à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Une pression exercée sur le piston de la seringue laisse tomber goutte à goutte le contenu de la seringue dans une solution gélifiante, sous une faible agitation. La taille et la forme des gouttes dépendent du diamètre de l'aiguille et de la distance séparant l'aiguille de la solution gélifiante (Figure 1.2). L'extrusion est une méthode simple, de réalisation aisée, permettant l'encapsulation d'une quantité bien déterminée de microparticules solides. Des procédés automatisés exploitant ce principe ont été développés et sont disponibles de nos jours (Chandramouli et al. [6]).

Dans l'émulsification, le mélange (suspension du matériau encapsulé plus la solution colloïdale) constitue la phase discontinue. Cette phase est dispersée par fraction dans un volume plus grand d'huile végétale (phase continue). L'émulsion eau dans l'huile en cours de formation est continuellement homogénéisée par agitation. Celle-ci est une étape déterminante et la vitesse d'agitation l'est davantage car elle conditionne la taille et la forme des gouttelettes formées (Krasakoopt et al. [7]). Une fois récupérées, ces gouttelettes (par filtration ou par décantation) subissent un phénomène de gélification après ajout de la solution gélifiante comme le montre la Figure 1.2.

La différence entre les deux techniques se situe à plusieurs niveaux. L'extrusion génère des gouttes gélifiées appelées communément billes, alors que l'émulsification donne des gouttelettes huileuses ou aqueuses, appelées capsules. Le cœur de la capsule est un liquide alors que celui de la bille est un réseau poreux (Gentile et al. [8]). Les capsules ont des tailles qui sont au moins cent fois inférieures à celles des billes (Krasakoopt et al. [7]).

Enfin, l'extrusion est beaucoup plus simple à réaliser que l'émulsification. En termes de coût, l'émulsification est plus onéreuse car elle nécessite des matières premières supplémentaires, comme l'huile végétale, ou les tensioactifs utilisés pour stabiliser

l'émulsion. Quelle que soit la technique envisagée, le choix des matériaux d'encapsulation reste une étape décisive.

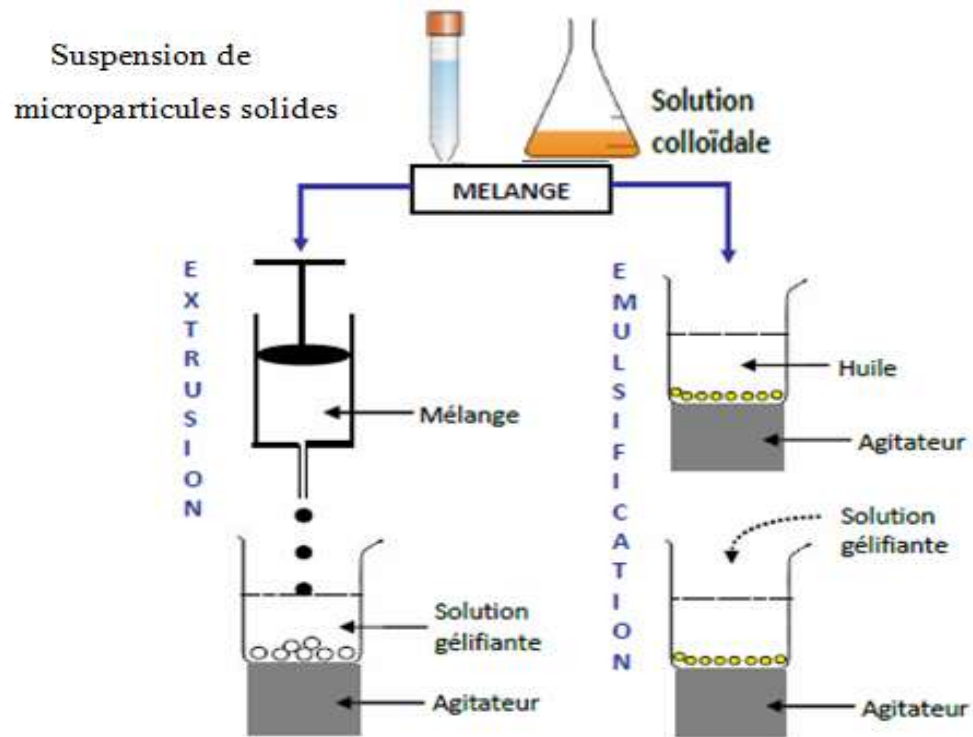


Figure 1.2 : Procédé d'encapsulation des microparticules solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification (Krasakoopt et al. [7]).

#### 1.1.5. Choix des biomatériaux pour l'encapsulation

Le concept de biomatériaux abouti en général à diverses définitions. Une définition souvent acceptée dans le domaine de la biologie et de la médecine est ; " tout matériau naturel ou non, qui est en contact direct avec une structure vivante et qui est destiné à agir avec des systèmes biologiques" (Gentile et al. [8]). Les biomatériaux englobent les métaux et alliages métalliques, les céramiques, les matériaux de synthèse et les polymères naturels (biopolymères). Les termes "biocompatible" et "biodégradable" sont associés à certains de ces matériaux.

La biocompatibilité d'un matériau est sa propriété à agir dans une application spécifique avec une réponse appropriée de l'hôte. La biodégradation est la capacité intrinsèque d'un matériau à se dégrader (par divers procédés) dans un temps bien déterminé (Gentile et al. [8]).



Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un polymère naturel, d'origine polysaccharide. Il s'agit de l'alginate de sodium qui bénéficie d'une longue expérience d'utilisation dans les domaines alimentaire, pharmaceutique et traitement des eaux usées comme adsorbant et/ou matériau d'encapsulation. Il est considéré aujourd'hui comme produit non toxique.

## 1.2. Alginate de sodium

### 1.2.1. Généralités

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il a été découvert par E. C. Stanford, un pharmacien Britannique en 1881 dans l'algue brune *Laminaria digitata* (Stanford. [9]). Sous la forme d'acide alginique, il est l'un des constituants principaux de la paroi cellulaire et des espèces intracellulaires des algues brunes.

A l'échelle industrielle, il est essentiellement issu de certaines espèces d'algues brunes et couvre plus de 40 % de leur poids sec. Ces microorganismes sont le *Macrocystis pyrifera* (aux Etats-Unis), le *Laminaria digitata*, le *Laminaria hyperborea* ou encore l'*Ascophyllum nodosum* (en Europe) comme le montre la Figure 1.3 ci-dessous.

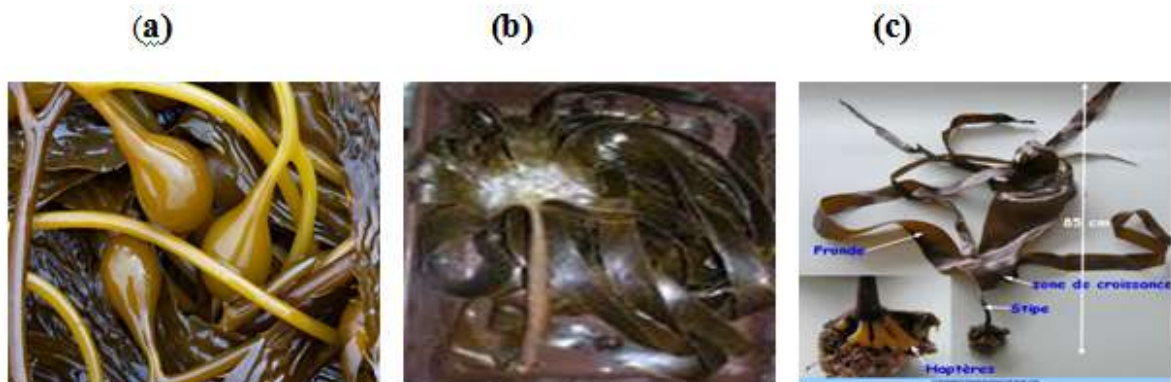


Figure 1.3 : Schémas montrant certains types d'algues :

De gauche à droite : *Macrocystis pyrifera* (a), *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitaria* (c). (Illustrations : sites internet oceanlight, lebrusc, sb-roscoff).

Certaines bactéries de type aérobies fixatrices d'azote (*Azotobacter vinelandii*) et celles pathogènes opportunistes (*Pseudomonas aeruginosa*) produisent également, elles aussi, de l'alginate. Cependant, les bactéries A de type (*vinelandii*) sont les seules qui produisent des alginates ayant des structures de type copolymères en blocs.

Généralement, le prix de l'alginate issu des algues brunes est inférieur à celui d'origine bactérienne mais la production du premier est soumise aux conditions climatiques et à la pollution. C'est pourquoi la commercialisation d'alginate issu des bactéries de type A (*vinelandii*) a connu un développement considérable ces dernières années (Saude et al. [10]). Par ailleurs, certaines applications spécifiques requièrent une parfaite maîtrise de la structure de la chaîne polymère ; celle-ci a été rendue possible par les récents progrès en génomique sur les bactéries *A. vinelandii* (Ertesvag et Valla. [11]).

A cause de ses nombreuses propriétés physico- chimiques et biologiques (produits épaississants, stabilisants, gélifiants, formateurs de biofilms et l'encapsulation des cellules ou des enzymes), l'alginate de sodium est utilisé dans un large domaine d'applications industrielles notamment dans l'industrie pharmaceutique et le secteur agroalimentaire (Payet et al. [12]).

#### 1.2.2. Composition et structure chimique de l'alginate

Les alginates sont des copolymères linéaires constitués d'un enchaînement de résidus d'acides  $\beta$ -D mannuronique (M) et d'acides  $\alpha$ -L-guluroniques (G) liés entre eux par des liaisons glycosidiques  $\beta$  (1-4) et  $\alpha$  -(1-4).

Les motifs M et G qui sont généralement organisés en blocs forment ainsi des séquences répétitives.

Comme présenté sur la Figure 1.4 ci-après, ces blocs forment des régions homopolymères de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG). Une simple hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement permet de séparer ces blocs (Haug et al. [13]).

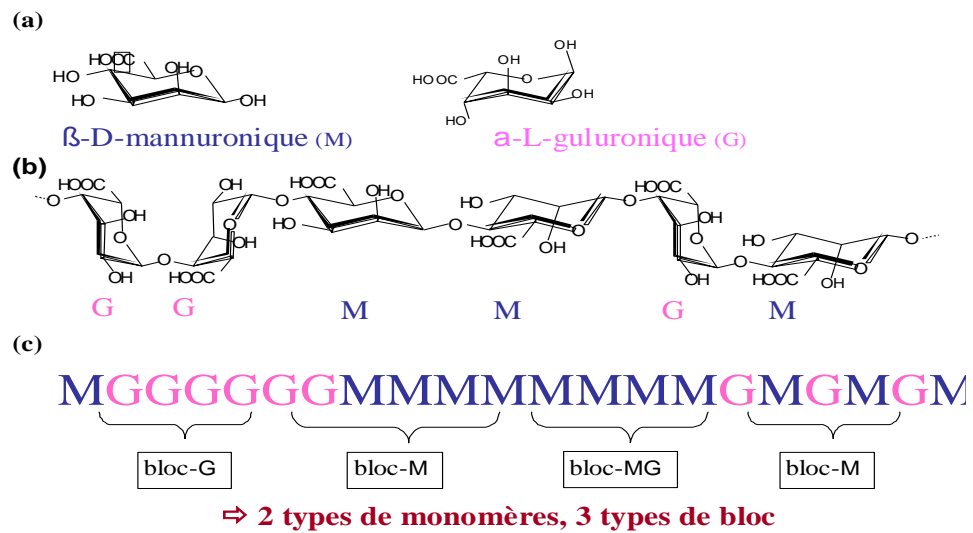


Figure 1.4 : Structure des alginate montrant la présence de plusieurs blocs

**a)** Monomères mannuroniques (M) et guluroniques (G) ; **b)** polymères-guluroniques GG et mannuroniques MM; **c)** Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate (Draget et al. [14]).

- des blocs homopolymères de résidus d'acide mannuronique, notés –M-M-M-
- des blocs homopolymères de résidus d'acide guluronique, notés –G-G-G-
- des blocs de résidus d'acides mannuronique et guluronique, notés –M-G-M-G

### 1.2.3. Mécanisme de gélification

Les alginate ont la capacité de former des hydrogels en présence de cations divalents ou trivalents. Cette méthode de gélification, dite ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylates portées par les monomères mannuronates (M) ou guluronates (G) des chaînes d'alginate.

Les cations  $\text{Ca}^{2+}$  sont les plus employés (Draget et al. [14]) mais les cations divalents  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  (Morch et al. [15]) ;  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  (Rodrigues et al. [16] ; Jang et al. [17]) ou les cations trivalents  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont eux aussi utilisés (Kroll et al. [18] ; Zouboulis et al. [19]).

A cause de sa solubilité dans l'eau, les ions  $\text{Mg}^{2+}$  du sel d'alginate de magnésium ne forment pas de gel.

Le mécanisme de gélification de l'alginate a fait l'objet de plusieurs études approfondies effectuées par différentes équipes scientifiques. En effet, Stokke et al. [20] se sont basés sur les études de rhéologie et de diffusion des rayons X aux petits angles pour examiner la géométrie adoptée par l'alginate lors de sa gélification. L'interaction calcium/polysaccharide a été simulée à l'aide des modèles de dynamique moléculaire pour observer la conformation des chaînes de polysaccharide en présence ou en absence de cations calcium (Braccini et al. [21] ; Peric et al. [22]).

Le mécanisme proposé consiste en une transition conformationnelle des chaînes d'alginate. Ainsi donc après ajout de cations multivalents à un sel d'alginate de sodium, les chaînes passent de l'état d'hélices flexibles à un état ordonné où deux chaînes sont associées entre elles. L'association de ces deux chaînes se fait par un mécanisme coopératif : la fixation d'un cation dans un bloc GG facilite la capture d'un second cation au sein du même bloc entre les deux chaînes impliquées. Ce mécanisme mène à la formation de zones de jonction au niveau des blocs GG et permet à la gélification de se poursuivre par une agrégation des zones de jonction en domaines étendus. De telles modifications conduisent à un assemblage géométrique tridimensionnel régulier appelé " boîte à œufs " (Braccini et al. [21]) ionoréversible et non thermoréversible (Figure 1.5).

Les gels d'alginate se présentent sous différentes formes. Selon le procédé utilisé, il est possible d'obtenir des billes de tailles variables (Thu et al. [24] ; Fundueanu et al. [25]), des films d'épaisseurs contrôlées (Roger et al. [26]) ou des fibres (Størker Moe. [27]).

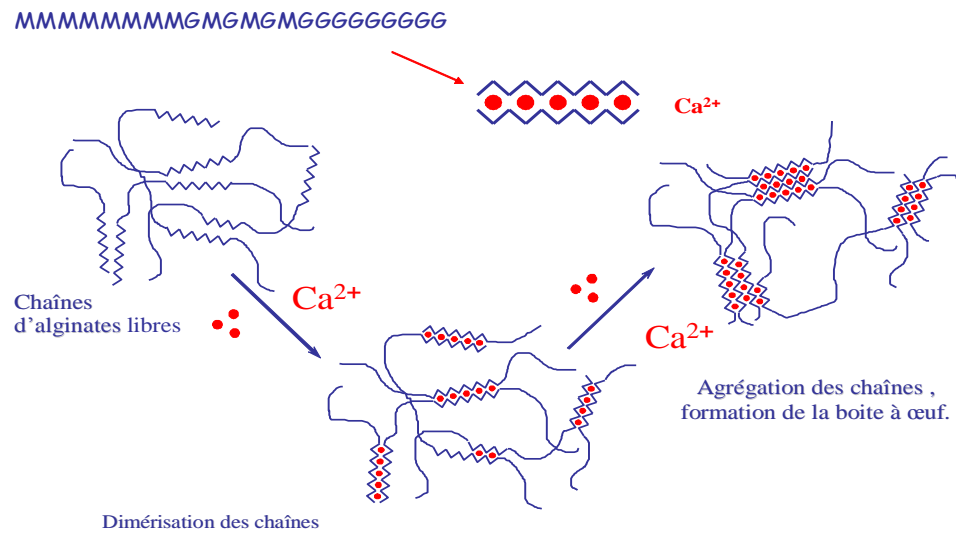


Figure 1.5 : Mécanisme de gélification des alginate: Modèle “boîtes à oeufs” (Braccini et al. [21]).

#### 1.2.4. Grandeurs caractéristiques de l'alginate

Comme tous les polymères, l'alginate se caractérise par les masses molaires moyennes en poids ( $M_w$ ) et en nombre ( $M_n$ ), l'indice de polydispersité ( $I_p$ ) ou encore les degrés moyens de polymérisation en nombre ( $DP_n$ ) et en poids ( $DP_w$ ). A noter que d'autres facteurs qui sont propres à l'alginate pourraient aussi, être utiles pour apprécier ses propriétés tels que le rapport  $\frac{G}{M}$ , les fractions en monomères  $f_G$ ,  $f_M$  et en dimère  $f_{GG}$ ;  $f_{MM}$ ;  $f_{MG}$  ou encore la longueur moyenne des chaînes d'alginate.

##### a - Masses molaires moyennes

La masse molaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  est définie comme étant le rapport de la masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon sur le nombre total de macromolécules de l'échantillon (équation 1.1).

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i}$$

Eq.1.1.

Où  $N_i$  représente le nombre de chaînes de masse molaire  $M_i$ .

La masse molaire moyenne en poids  $\overline{M}_w$  est définie comme étant le rapport entre la somme des produits de la masse d'une chaîne  $i$  par sa masse molaire sur la masse totale des chaînes (équation 1.2).

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i m_i \times M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i}$$

Eq.1.2.

#### b- Degrés de polymérisation moyens

A partir de ces masses molaires moyennes, on définit les degrés de polymérisation moyens en masse et en nombre comme étant le rapport entre la masse molaire moyenne correspondante sur la masse molaire du monomère, notée  $M_0$ .

$$\text{Degré de polymérisation en nombre : } \overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} \quad \text{Eq.1.3.}$$

$$\text{Degré de polymérisation en masse : } \overline{DP}_w = \frac{\overline{M}_w}{M_0} \quad \text{Eq.1.4.}$$

Les deux monomères constituant les chaînes d'alginate (mannuronate et guluronate) sont des épimères de formule  $C_6H_{10}O_7$  et de masses molaires identiques égales à  $194 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### c- Indice de polydispersité

L'indice de polydispersité  $I_p$  permet de qualifier la distribution des masses des différentes macromolécules au sein du polymère.

Pour un polymère parfait dont toutes les chaînes ont la même longueur (donc de même masse molaire) l'indice de polydispersité est de 1.

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{Eq.1.5.}$$

#### d- Rapport M/G

La structure des alginates dépend fortement du rapport M/G, c'est-à-dire du rapport du nombre de monomères mannuronates sur le nombre de monomères guluronates.

Celui-ci varie selon l'origine de l'alginate et les traitements effectués sur celui-ci. Il se situe dans la majorité des cas entre 0,25 et 2,25.

On le détermine, de la même façon que les fractions de dimères, par la spectroscopie RMN ou par chromatographie liquide échangeuse d'ions.

#### 1.2.5. Propriétés physiques du gel d'alginate

L'alginate est généralement utilisé sous forme de gel. Ses paramètres physico-chimiques d'importance sont surtout la rigidité du gel, la densité du réseau et les phénomènes de gonflement/rétrécissement. Les propriétés des gels d'alginate dépendent de la nature de l'ion divalent, du rapport M/G, de la masse moléculaire de l'alginate et de sa concentration (Clark and Ross-Murphy. [28] ; De Boisseson et al. [29] ; Martinsen et al. [30] ; Stabler et al. [31] ; Stokke et al. [32]).

Les affinités que possèdent les alginates envers les ions de natures diverses sont variables et se classent selon la séquence préférentielle suivante :

$(\text{Pb}^{2+} = \text{Cd}^{2+}) > \text{Ba}^{2+} > (\text{Ca}^{2+} = \text{Sr}^{2+}) \gg \text{Mg}^{2+}$  (Seely et Hart, [33]).

L'influence de la composition de l'alginate a également été mise en évidence notamment par Haug et Smidsrod [34] qui ont montré que l'affinité  $\text{Ca}^{2+}$ /alginate varie en fonction de la nature et du type d'alginate utilisé.

Ainsi donc, les alginates riches en acide guluronique possèdent des affinités supérieures à celles riches en acide mannuronique. Les blocs G-G se caractérisent par la formation d'une liaison forte et sélective avec les ions calcium (Rokstad et al. [35]). En revanche, les autres types de blocs qui n'établissent pas de liaisons fortes avec le calcium présentent des sélectivités moindres vis-à-vis de cet ion (Haug et Smidsrod, [34]). Par ailleurs, les gels obtenus à partir d'alginates riches en résidus guluroniques présentent, à la fois, des propriétés rhéologiques et les vitesses de diffusion de solutés les plus élevées (Martinsen et al. [30]).

Ceci s'explique par le fait que le taux important d'acide guluronique ayant de longs blocs poly-G et de courts segments élastiques est principalement responsable de la formation d'un réseau ouvert, rigide et statique. En revanche un réseau contenant un faible taux de résidus guluroniques, avec de longs segments élastiques est caractérisé par des enchevêtrements et une structure dynamique (Wang, [36]).

La « flexibilité » des polymères d'alginate en solution dépend de la nature de leur séquence selon l'ordre décroissant suivant : MG > MM > GG (Smidsrød. [37]).

Ainsi donc, un gel contenant un taux élevé de G sera rigide et cassant, tandis qu'un gel contenant un faible taux de G sera plus élastique (Chapman and Chapman. [38] ; Smidsrod et al. [39] ; Smidsrod and Painter. [40]).

Malgré la diminution du module de rigidité qui accompagne l'augmentation de la température, la stabilité du gel a été confirmée dans un intervalle de température allant de 0 à 100 °C (Gacesa, [41]).

Les propriétés mécaniques du gel d'alginate peuvent être contrôlées en modifiant les facteurs physiques comme le taux de réticulation ionique, le type du cation bivalent, la polydispersité des chaînes polymériques et la modification chimique du polymère (Augst et al. [42]). L'augmentation de la concentration du polymère, surtout dans le cas des masses molaires élevées, induit un gel plus rigide (Le Roux et al. [43]).

Les conditions de gélification en fonction de la température peuvent également affecter les propriétés mécaniques. Une basse température provoque une diminution de la diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , et conduit donc à une gélification beaucoup plus lente et une structure tridimensionnelle plus ordonnée. De telles modifications conduisent à l'obtention d'une gélification beaucoup plus lente et une structure tridimensionnelle plus ordonnée et par conséquent des propriétés mécaniques plus importantes [Drury et al. [44]).

#### 1.2.6. Stabilité et dégradation du gel d'alginate

Un gel d'alginate de calcium est insoluble dans l'eau pure (Sriamornsak et Kennedy. [45]). Cependant, la dissolution du gel est envisageable par déplacement des ions calcium à l'aide d'agents chélateurs comme l'EDTA (l'acide éthylène diamine tetra acétique), le lactate, le citrate et les phosphates ou encore par des concentrations très élevées de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . En effet, le départ des ions  $\text{Ca}^{2+}$  réduit la réticulation du gel qui devient ainsi instables.



Les gels d'alginate peuvent également se dégrader et précipiter dans une solution tampon de phosphate à 0,1 M et se dissoudre complètement dans un tampon de citrate de sodium à 0,1 M à un pH= 7,8 (Kwok et al. [46]).

Les pKa de l'acide mannuronique et l'acide guluronique sont respectivement égaux à 3,38 et 3,65. Selon certains auteurs (Draget et al. [14]), le pKa apparent de l'acide alginique varie de 3,7 à 4,2 et ce en fonction de sa composition.

Cependant, il est possible de prévenir cette dégradation en conservant le gel de calcium dans un milieu contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  libres, avec un rapport  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  inférieur à 25/1, notamment pour le cas d'un taux de G élevé. Dans le cas inverse, un ratio de 3/1 est suffisant (Martinsen et al. [47]).

Aussi, il a été montré que l'alginate peut se dégrader par une simple hydrolyse acide. Il s'agit d'une hydrolyse dépendante du temps, du pH et de la température (Haug and Larsen, [48]; Haug et al. [49]).

A des pH acides, les chaînes polymères de l'alginate se rompent et entraînent une dégradation plus rapide du gel d'alginate (Gombotz et Wee. [50]). Le gel d'alginate de calcium forme de forts complexes avec les polycations comme le chitosan, la polylysine et le polyéthylèneimine.

La complexation a lieu essentiellement entre les groupements amines des polycations et ceux à base de carboxylates de l'alginate. A noter tout de même que ces complexes permettent de mieux stabiliser le gel et ne se dissocient pas en présence des chélateurs de  $\text{Ca}^{2+}$  (Smidsrod et al. [51]).

### 1.2.7. Applications de l'hydrogel d'alginate et matériaux alginate/adsorbant au traitement des eaux usées

Le charbon actif reste l'adsorbant le plus utilisé de façon préférentielle dans le domaine du traitement des eaux industrielles. De nos jours, l'utilisation d'autres matériaux adsorbants à base de biosorbants, d'alginate, de chitosanes, de cellulose, des déchets agricoles et d'argiles modifiées tend à se développer en raison de leurs coûts très faibles et de la facilité de leur préparation à partir de sources renouvelables.

D'autres laboratoires tentent, de leurs côtés, de préparer de matériaux composites en combinant, à la fois, les propriétés chimiques et physiques relatives à chaque constituant individuel de la matrice afin de les conférer au support composite final.

L'alginate comme matériau se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux (Velings et al. [52]) en présence de cations divalents, notamment ceux à base de calcium.

Certains auteurs ont montré qu'il était possible de fixer les éléments métalliques polluants directement par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate (Fourest et al. [53]).

La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en traitement des eaux. De nombreux travaux relatifs à l'adsorption des cations métalliques sur les billes d'alginate de calcium ont été étudiés.

C'est ainsi que l'équipe de Veglio et al. [54] ont pu utiliser des billes d'alginate de calcium pour adsorber des ions cuivre (II). Plusieurs autres auteurs ont utilisé des systèmes similaires pour adsorber d'autres cations de type  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (Asthana et al. [55], Araoujo et al. [56] ; Gotoh et al. [57] ; Papageorgiou et al. [58] et [59] ; Lagoa et al. [60]).

D'autres études sur l'adsorption de quelques molécules organiques tel que le nitrophénol (Peretz et al [61]) ; du noir 5 (colorant cationique) (Aravindhan et al. [62]) ; Vijayaraghavan et al. [63]) ou du bleu de méthylène (Annadurai et al. [64]) ont été également effectuées.

L'encapsulation d'un adsorbant solide dans une matrice polymère permet d'immobiliser les particules de l'adsorbant solide dans la matrice gélifiée.

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

Des polymères synthétiques tels que le polyéthersulfone (Fuming et al. [65]) ou le polyacrylamide (Anirudhan et al. [66]) ont également été utilisés. Ces différents polymères offrent l'avantage de former de gels organisés en réseaux tridimensionnels.

Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre les différentes chaînes influence directement les propriétés finales du gel en termes de porosité, de biodégradabilité et de capacité de gonflement (Fundueanu et al. [25] ; Morch et al. [15] et Crini et al. [67]).

### Utilisation des alginates

Du point de vue utilisation, les alginates sont utilisés dans de nombreux domaines :

- \* Les polymères biodégradables et biocompatibles sont utilisés pour immobiliser des molécules biologiques actives par encapsulation afin d'éviter un certain nombre de problèmes souvent rencontrés avec des macromolécules synthétiques.

- \* les alginates de type polysaccharides linéaires anioniques biocompatibles sont largement utilisés sous forme de matrices réticulées, films ou capsules gélifiées pour la libération orale de protéines bioréactives et de médicaments (Moebus et al. [68]).

- \* Les alginates sont utilisés aussi en biologie pour immobiliser des cellules (Serp et al. [69]) ou des enzymes (Wikstrom et al. [70]).

Les expériences accumulées lors des études d'encapsulation dans le domaine biomédical pourraient être étendues dans le but de combiner des matériaux capables d'éliminer, à la fois les polluants organiques et inorganiques contenus dans des eaux polluées.

C'est ainsi que plusieurs types de matériaux adsorbants ont été encapsulés avec des polymères notamment avec des alginates.

Parmi ces adsorbants encapsulés dans la matrice d'alginate, nous citons par exemple les biomasses alguales qui présentent des propriétés adsorbantes très importantes surtout pour fixer les éléments métalliques cationiques.

Des billes gélifiées issues de l'immobilisation de *phanerochaete chrysosporium* avec l'alginate ont été utilisées efficacement pour éliminer les ions cadmium et mercure en solution aqueuse (Yasemin Kac et al. [71]).

Par ailleurs, certaines biomasses ont été encapsulées et utilisées dans l'adsorption des métaux. Dans ce contexte, Pan Xiangliang et al. [72] ont encapsulé le *Pleurotus ostreatus* afin de les utiliser dans l'élimination des ions du plomb, alors que Papageorgiou et al. [58] ont préféré encapsuler le *Laminaria digitata* pour adsorber du cuivre, du cadmium et du plomb.

De leur côté, Mashitah et al. [73] se sont focalisés à encapsuler les *Pycnoporus sanguineus* dans l'alginate pour les utiliser dans l'adsorption du cadmium. Ashour et al. [74] ont encapsulé des cellules mortes dans l'alginate dans l'adsorption du naphthalène. Dans ce même contexte, Fiol et al. [75] ; Escudero et al. [76] ont choisi d'encapsuler les déchets de raisin pour éliminer à la fois les ions du chrome III et VI.

En adsorption dynamique, Aksu et al. [77] se sont intéressés à encapsuler des biomasses algales pour l'adsorption dynamique du cuivre alors que Juan Wu et al. [78] ont immobilisé du *phanerochaete chrysosporium* dans un gel d'alginate afin de l'utiliser dans l'adsorption du 2-4 dichlorophénol en lit fixe et en batch. Récemment, Gokhale et al. [79] ont immobilisé du *Spirulina platensis* dans les billes d'alginate qu'ils ont utilisées par la suite dans l'élimination du chrome VI en système continu.

Dans un autre laboratoire, Vijayaraghavan et al. [80] ont encapsulé le *Corynebacterium glutamicum* pour traiter une eau polluée par le réactif black 5 (un colorant cationique).

#### Encapsulation des charbons actifs

Du point de vue choix des matériaux, ce sont surtout les charbons actifs qui ont été les plus encapsulés avec l'alginate dans le but de les utiliser dans l'adsorption des métaux lourds et des composés organiques toxiques.

Dans ce contexte Gurusamy Annadurai et al. [64] ont étudié l'adsorption du colorant (Rhodamine GG) sur un charbon actif encapsulé dans l'alginate. Plusieurs paramètres, notamment la concentration du colorant, le pH et la température ont été examinés afin d'évaluer l'efficacité de ces sphères gélifiées qui se sont avérées très efficaces.

Dans un autre travail, Y. Jodra et F. Mijaangos [81] se sont intéressés à l'encapsulation d'un charbon actif commercial dans l'alginate de sodium qu'ils ont utilisé dans l'adsorption du phénol. A travers les résultats obtenus, ils ont conclu que la cinétique d'adsorption du phénol sur le gel mixte est surtout contrôlée par la diffusion du phénol dans la sphère gélifiée.

En 2003, Pandey et al. [82] ont étudié la co-adsorption des molécules d'acides humiques sur des sphères gélifiées à base de charbon actif et d'alginate de sodium utilisées initialement dans l'adsorption de certains métaux (Fe, Cu ou Mn).

Dans un autre travail, Young-Bo Lin et al. [83] ont effectué des études sur la préparation des adsorbants à base d'alginate et de charbon actif dans des solutions de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  afin d'améliorer leurs sélectivités. L'application a été orientée par la suite dans l'élimination de certains composés toxiques et hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux (acides humiques, acide gallique, chlorophénols, bleu de méthylène et méthylorange). De façon globale, il a été montré que le gel mixte à base d'alginate et de charbon actif préparé dans la solution contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$  adsorbe sélectivement les charges négatives de l'acide gallique contrairement à celui préparé dans la solution à base d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Celle-ci, en effet, a la sélectivité de fixer le pentachlorophénol à partir d'un mélange (acides humiques + pentachlorophénol).

Dans un autre laboratoire, Kim et al. [84] ont étudié l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et du phénol sur des billes gélifiées à base d'alginate et du charbon actif. Les résultats des tests d'adsorption de ces solutés en solutions simples et/ou en binaires ont été réalisés sur du charbon actif en poudre (CAP), sur les billes d'alginate de calcium et sur des billes gélifiées à base de mélanges alginate-CAP.

Les résultats obtenus ont permis de classer les efficacités de ces différents supports selon l'ordre séquentiel suivant :

- Pour le cuivre : billes d'alginate > mélange (alginate –CAP) > CA
- Pour le phénol : CAP > mélange (alginate –CAP) > billes d'alginate.

Pour leur part, Rocher et al. pour leur part [85] ont développé un procédé de traitement basé sur la séparation magnétique. Dans ce travail, des billes gélifiées à base de charbon actif en poudre et nano particules magnétiques ont été préparés et utilisées dans l'adsorption de deux colorants (bleu de méthylène et méthylorange). Les propriétés magnétiques que possèdent ces nouveaux matériaux permettent de les séparer magnétiquement de l'effluent à traiter, après saturation. Différentes formulations ont été testées en modifiant les quantités de matériaux précurseurs ainsi que le mode de réticulation de l'alginate.

#### Encapsulation des oxydes et argiles

L'usage des billes à base d'alginate et d'argiles dans l'adsorption des métaux et des composés organiques est également cité dans différents travaux.

C'est ainsi que Lazaridis et al. [86] ont étudié la rétention des ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{6+}$ , en mélanges binaires en solution aqueuse, sur des billes gélifiées à base d'un mélange d'alginate-goethite. Dans cette étude, plusieurs paramètres (notamment la température, la vitesse d'agitation, le rapport solide/liquide et le diamètre des billes) ont été examinés pour évaluer les affinités des couples adsorbants-adsorbats.

Les résultats obtenus ont montré globalement que le taux de rétention varie, non seulement, en fonction de la teneur en goethite dans les billes, mais aussi, de la taille des billes, de la vitesse d'agitation et du rapport solide / liquide.

Par la suite, des essais de régénération des billes saturées ont été effectués en utilisant un simple lavage avec l'acide  $\text{HNO}_3$  (1M) suivi par une neutralisation à la soude (1M).

Dans un autre laboratoire, Massalha et al. [87] ont étudié l'effet de la taille des billes à base de biomasse, par de charbon actif et d'argiles sur le taux de la biodégradation du phénol à concentration élevée.

L'adsorption du phénol a été réalisée sur plusieurs supports adsorbants (billes d'alginate de calcium, billes d'alginate contenant de l'argile, billes d'alginate contenant par la biomasse, billes d'alginate contenant du charbon actif et des billes d'alginate contenant l'argile et le charbon actif). Les effets de la concentration en du phénol et de la taille des billes ont été examinés pour évaluer l'efficacité d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que les billes à base de biomasse, d'argile et de charbon actif (4 mm de diamètre) se sont avérées les plus efficaces dans la dégradation totale du phénol de concentration initiale égale à 2000 mg.L<sup>-1</sup>.

Les travaux menés par Ely et al. [88], relatifs à la préparation des billes humides et sèches à base d'alginate et de montmorillonite, ont montré qu'il était possible d'utiliser ces nouveaux supports adsorbants dans l'adsorption du nitro-phénol et du cuivre. Dans cette étude, les cinétiques d'adsorption en fonction du rapport massiquemontmorillonite/alginate ainsi que les effets de la concentration initiale de chaque polluant ont été examinés.

### 1.3. Argiles

#### 1.3.1. Généralités

Les roches en surface ou proches de la surface de la terre sont fragmentées, décomposées, transformées et dissoutes du fait des effets physico-mécaniques et chimiques. L'érosion est un processus essentiel dans le cycle géologique global des roches. Les réactions d'altération engendrent, dans les espaces interstitiels, des solutions dont la composition chimique varie largement en fonction de l'inventaire minéralogique de la roche mère. En fonction du chimisme de la roche mère et des conditions climatiques sur le lieu de l'altération, les espèces minérales néoformées constitueront la large gamme des minéraux argileux.

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre est inférieur 2 µm. La confusion vient parfois du fait que cette fraction granulométrique peut renfermer, aussi bien, des minéraux argileux nés de l'altération et de la néoformation, que de minuscules fragments de minéraux primaires tels que le quartz, le mica et le feldspath.

En tant que roche et matière première brute, l'argile est généralement un mélange de phases solides de compositions diverses et de minéraux argileux responsables de ses propriétés : gonflement, plasticité et propriétés d'adsorption.

Le caractère argileux est lié à 4 types de critères (Caillère et al. [89, 90]) :

- division : les minéraux doivent présenter une faible granulométrie ( $< 2 \mu\text{m}$ ).
- faciès: les particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère une certaine plasticité. Cette forme favorise également le piégeage de l'eau et des liquides en général.
- dispersion : ces espèces doivent pouvoir constituer des suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau. Les propriétés interfaciales doivent donc jouer un grand rôle.
- constitution chimique: ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoquées. Ils sont souvent désignés par le terme de phyllosilicates.

### 1.3.2. Définitions

La translation dans les trois dimensions de l'espace du volume élémentaire ou maille constitue le cristal, dont la symétrie est définie par les propriétés et le mode d'empilement de ces fractions simples. Le plan d'atomes est ici défini par deux motifs structuraux : le tétraèdre et l'octaèdre. Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. Les trois oxygènes formant la base sont mis en commun avec les trois autres tétraèdres avoisinants. L'association de plusieurs tétraèdres sur un plan forme la couche tétraédrique (Figure 1.6 et 1.7). L'octaèdre est formé par un cation trivalent ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles disposés aux sommets de l'édifice. De la même façon que les tétraèdres, l'association d'octaèdres forme la couche octaédrique (Figure 1.6 et 1.7). Les deux couches s'associent en mettant en commun les atomes d'oxygène des sommets.

Cette association peut avoir lieu entre une couche d'octaèdres et une ou deux couches de tétraèdres. Cette combinaison donne un feuillet élémentaire. Les forces qui associent les éléments de ce feuillet sont de nature ionique et particulièrement stables. On a par exemple (Figure 1.6 et 1.7) un feuillet 1/1 (une couche tétraédrique puis une couche octaédrique), ou un feuillet 2/1 (une couche octaédrique entre 2 couches tétraédriques).



La nature des forces entre les feuillets détermine la stabilité du cristal. Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par un nombre constant de ces plans en formant un ensemble de feuillets. L'épaisseur de celui-ci est l'une des caractéristiques essentielles du minéral. L'espace interfoliaire ou distance basale est l'espace séparant deux feuillets. Le plus souvent il contient des cations, des hydroxydes ou des groupements hydroxylés.

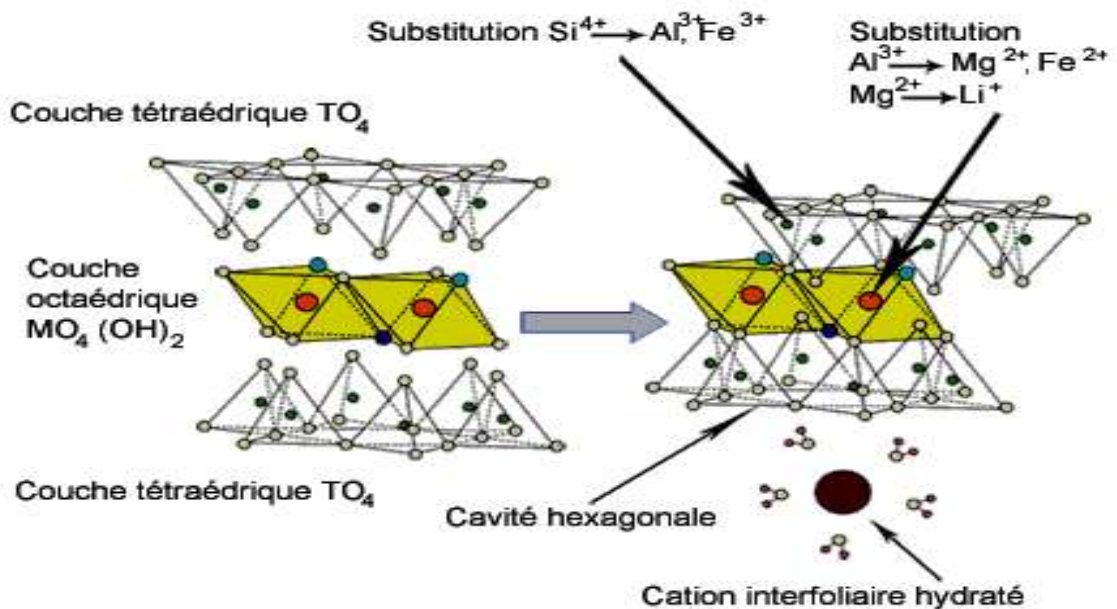


Figure 1.6: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Bouras, [92]).

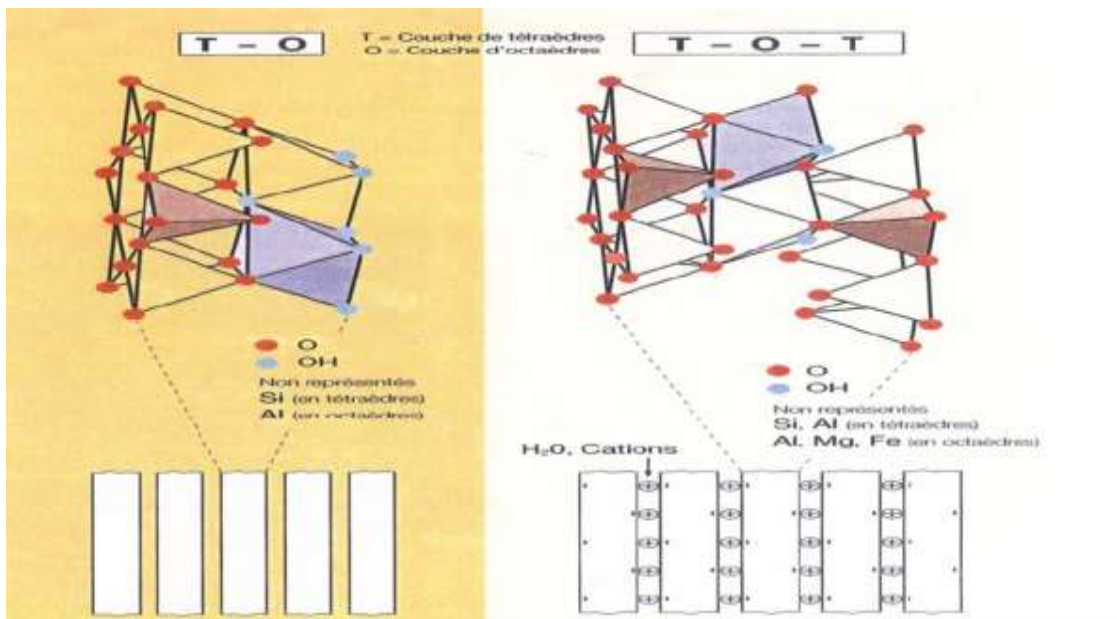


Figure 1.7 : Organisation cristalline typique d'un minéral à deux couches (1/1, à gauche) ou à 3 couches (2/1, à droite) (Lambert, [91]).

### 1.3.3. Structure et propriétés des argiles

#### 1.3.3.1. Structure

Suite à la substitution d'atomes isomorphes dans le réseau cristallin ( $\text{Al} \rightarrow \text{Mg}$ ,  $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ ), les minéraux argileux ont un excédent de charges négatives plus ou moins important. La neutralité électrique de la maille est assurée à travers les diverses compensations par des cations alcalins et/ou alcalino-terreux. La charpente formée par l'assemblage des éléments électronégatifs (oxydes, hydroxyles ou fluorures) va jouer le rôle d'un crible et seuls les éléments positifs ayant un diamètre adéquat sont susceptibles d'être situés au centre d'un assemblage. C'est ainsi que des compensations de charge peuvent se réaliser par addition ou soustraction d'un proton.

Des déficits de charge peuvent être compensés aussi par substitution d'un cation trivalent par un autre divalent dans la couche octaédrique.

Une autre possibilité est la compensation d'un déficit de charge tétraédrique (dû à une substitution  $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ ) par des cations ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) dans les cavités hexagonales.

Il existe aussi des substitutions avec des déficits de charge en couches octaédriques où les compensations de charge se font comme précédemment, par des cations qui se logent dans les cavités hexagonales. Dans ces conditions, les attractions entre les différents feuillets deviennent alors faibles et ne peuvent se séparer qu'au contact de l'eau : les cations interfoliaires deviennent ainsi échangeables.

#### 1.3.3.2. Propriétés

Les argiles peuvent se trouver dans le sol à l'état dispersé (en milieu fortement alcalin par exemple) ou à l'état floculé (en présence de cations polyvalents floculants  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) et jouent de ce fait un grand rôle dans la formation d'agrégats dont elles constituent, avec la matière organique, les ciments (Duchaufour, [93]).

Les argiles possèdent des propriétés particulières dont l'adsorption de l'eau et le gonflement. Ce processus réversible sur lequel repose aussi la plasticité des argiles est possible grâce à la structure en couche des minéraux argileux et à la présence des cations qui assurent la neutralité électrique des charges. Les caractéristiques structurales des minéraux argileux sont responsables du fort potentiel d'adsorption et de la grande capacité d'échange cationique de ces matériaux.

L'argile peut échanger des cations de manière interchangeable grâce au phénomène d'adsorption afin d'équilibrer le déficit de charge négatif dû à la substitution d'un cation du réseau par un cation de valence moindre (Duchaufour, [93]). De façon plus globale, les capacités d'échange cationiques sont généralement plus élevées puisque les charges sont réparties aussi bien sur les faces externes que sur les faces internes des feuillets. De plus, les particules minérales fines se caractérisent par des surfaces spécifiques totales élevées allant jusqu'à 800 m<sup>2</sup>/g.

### 1.3.3.3. Classification des minéraux argileux

Le problème de la classification et de la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicat du fait que les espèces sont micro-cristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions.

Il est tout de même envisageable de classer les argiles selon les grandes données structurales (nombres de couches tétraédriques et octaédriques déterminant l'épaisseur du feuillet) et les particularités de la constitution des couches (se manifestant par différentes propriétés caractéristiques au niveau du comportement des feuillets: modification des équidistances, importance de la capacité d'échange, rétention d'eau).

### 1.3.3.4. Cas de la montmorillonite

La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches tétraédrique-octaédrique-tétraédrique TOT (2:1) d'épaisseur 10 Å (Figure 1.7), avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où des ions Al<sup>3+</sup> sont remplacés par des ions Mg<sup>2+</sup>. Le déficit des charges est compensé par des cations monovalents ou divalents (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, ..., etc.).

La formule générale pour la demi-maille est Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (Al<sub>(2-x)</sub>R<sub>x</sub>)(OH)<sub>2</sub>CE<sub>x</sub>.nH<sub>2</sub>O où CE symbolise les cations échangeables et R représente les ions Mg. Cependant, il existe de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme Fe<sup>2+</sup> ou Mn<sup>2+</sup>.

De façon générale, la capacité d'échange cationique varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900 °C (Caillère et al. [90]).

#### 1.3.4. Les Argiles pontées

Les argiles pontées constituent une des familles les plus largement étudiées parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux développées par la technologie moléculaire.

Des agents intercalants de différentes natures (composés organiques, chélates métalliques, complexes organométalliques, tensio actif, ..., etc.) ont été préparés et utilisés afin d'obtenir des matériaux microporeux hydrophobes et à structure rigide.

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation de ces nouveaux matériaux.

La Figure 1.8 représente schématiquement les différentes méthodes de préparation des argiles pontées (Bouras, [92]).

Elles peuvent être classées en trois grandes catégories :

Les complexes organo-argileux en poudre COAP, les inorgano- argileux en poudre CIAP et les organo-inorgano argileux en poudre COIAP.

##### 1.3.4.1. Complexes Organo-Argileux en Poudre (COAP)

Les modifications des argiles par des composés organiques ont été décrites initialement par Barrer et al. [94] qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammoniums. Ces modifications ont été ensuite développées par d'autres auteurs en utilisant le 1,4-diazobicyclo(2,2,2) octane (Mortland et al. [95]).

Par la suite, Yamanaka et Hattori, [96] ont intercalé le complexe trinuéaire hydroxy acétate de fer (III)  $[\text{CH}_3\text{COO})_7\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$  par échange cationique dans une montmorillonite. Après modification thermique de l'argile intercalée, la distance interfoliaire atteinte est de l'ordre de 16,70 Å.

Vu l'importance de ces nouveaux matériaux, de nombreux auteurs (Rodriguez- Gonzalo et al. [96] ; Bouras et al. [98] ; Boubberka et al. [99]) se sont intéressés à préparer plusieurs complexes organo-argileux en fonction de la nature de l'agent intercalant.

Toutes ces modifications ont permis, non seulement, d'espacer les feuillets en fonction de la taille de la molécule intercalante, mais aussi, de transformer le caractère hydrophile initial en un caractère hydrophobe et organophile.

Malgré la grande efficacité de ces supports COAP en tant qu'adsorbants ils se sont avérés, néanmoins, thermiquement instables. En effet, leurs utilisations comme catalyseurs ont été restreinte uniquement à des réactions de températures inférieures à 300 °C à cause de l'effondrement de la structure microporeuse due à la destruction des intercalaires organiques.

#### 1.3.4.2. Complexes Inorgano-Argileux en Poudre (CIAP)

L'intérêt accordé ces deux dernières décennies à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

A vrai dire, depuis les années 1970, déjà, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre, pour la première fois, en intercalant, par échanges cationiques, certaines argiles de types montmorillonites (ou beidellites) par des polycations hydroxymétalliques

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage. Les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides microporeux une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité de surface (Schoonheydt et al. [100]).

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxylaluminiques et caractérisées par la spectroscopie RMN MAS (Résonance magnétique nucléaire avec rotation autour de l'angle magique) des noyaux  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  (Plee et al. [101]).

Brindley (l'un des pionniers dans ce domaine) et son collaborateur Sempels, qui travaillaient déjà bien avant sur l'insertion des argiles par des tensioactifs, ont publié leurs premiers travaux sur l'intercalation de smectites par des polycations d'aluminium [102].

Par la suite, plusieurs autres auteurs se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre leurs feuillets, des polycations d'aluminium (Lahav et al. [103] ; Plee et al. [101] ; Bouras, [98] ; Khalaf et al. [104]), des polycations de Cr, Zr, Fe ou Ti (Brindley et al, [105] ; Gil et al. [106] ; Balci et al. [107] ; Einaga et al. [108] et Bouras, [92]). Les analyses diffractométriques, thermiques et texturales de tous ces complexes inorgano-argileux ont confirmé, non seulement, les intercalations des polycations métalliques avec des espacements basaux variant en fonction de la nature de l'agent intercalant mais aussi de la création d'un réseau microporeux important et des stabilités thermiques remarquables même à des températures très élevées ( $> 500$  °C).

#### 1.3.4.3. Complexes Organo-Inorgano-Argileux en Poudre (COIAP)

Ces complexes COIAP (COIMP par les montmorillonites) sont préparés par co-insertion de molécules de tensioactifs sur les complexes inorgano-argileux en poudre (CIAP) afin de conférer à ces matrices des propriétés hydrophobiques et organophiliques importantes (Figure 1.8).

En ce qui concerne l'hydrophobie des matrices COIMP (complexe organo-inorgano montmorillonite), elle s'explique par les différentes orientations des ions de tensioactif ainsi que les mécanismes de leur fixation. Ainsi, la majeure partie des ions de tensioactif, au pH du milieu, s'adsorbe sous forme d'espèces neutres. Il se produit alors des interactions de types physiques qui mettent en jeu les forces de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées hydrophobes et les piliers métalliques interfoliaires qui assurent le grand espacement interlamellaire des feuillets de la montmorillonite (Wolfe et al. [109] ; Khalaf et al. [104] ; Bouras, [92]).

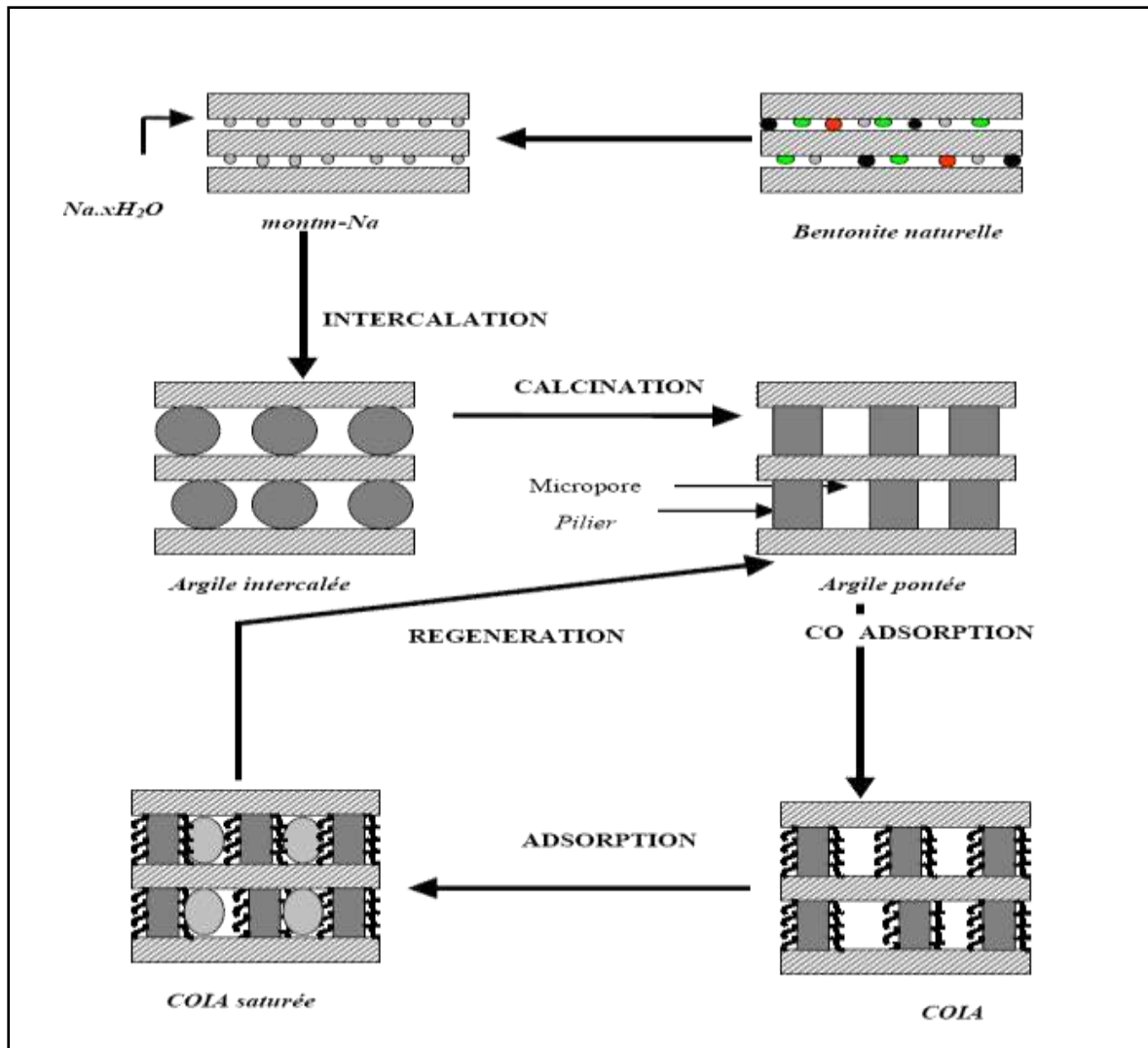


Figure 1.8: Méthodes de préparation des argiles pontées (Bouras, [92]).

### 1.3. Application dans le traitement des eaux

Nous donnons dans ce qui suit un aperçu bibliographique des différents travaux effectués sur l'application des complexes (CIAP) et / ou (COIAP), essentiellement dans le domaine de la purification des eaux polluées par les composés organiques et/ou inorganiques tels que les métaux lourds.

La famille des complexes organo-inorgano-argileux en poudre COIAP (ou complexes organo-inorgano montmorillonites en poudre COIMP) représente une catégorie de matrices adsorbantes destinées essentiellement aux traitements des eaux par adsorption. Les premiers travaux publiés sur l'application de ces supports solides ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants.

C'est ainsi que de nombreux auteurs (Zilelke et al. [110] ; Michot et al. [111] ; Shu et al. [112] ; Wu P.X. et al. [113] ; Jiang et al. [114] ; M'ujde Altunlu [115] ; Hu et al. [116]) ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénoliques hydrosolubles sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques ou non ioniques.

A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption avec des molécules à chaînes longues augmente l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés comparativement. Il a été montré, par ailleurs, que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie deviennent élevées.

Dans le même contexte et dans le but de valoriser deux types de bentonites algériennes très abondantes et commercialisées principalement dans le domaine des boues de forage, une équipe de recherche du département de Chimie Industrielle de l'Université de Blida, qui s'intéressait déjà depuis le début des années 1990, à la synthèse et à la caractérisation d'argiles pontées a alors axé ses priorités vers la mise en œuvre de complexes organo-inorgano-montmorillonites en poudre (COIMP) à base d'un matériau local qu'ils ont appelé aussi argiles pontées mixtes.

L'application de ces supports COIMP a été orientée principalement dans le traitement des eaux, par adsorption aussi bien en système discontinu qu'en dynamique sur lit fixe. Globalement, les résultats publiés ont concerné principalement les travaux relatifs à la synthèse, à la caractérisation et à l'application de certaines argiles pontées préparées dans l'adsorption de certains micropolluants organiques.

C'est ainsi que les premiers résultats sur la synthèse et la caractérisation des complexes CIMP et COIMP de type (montm-  $Al_x(OH)_y$ ) et (montm- $Al_x(OH)_y$ -tensioactifs cationiques) ont été publiés antérieurement dans différents travaux (Khalaf et al. [104] ; Bouras et al. [98] ; [92] ; [117] et [118]).



Par la suite, plusieurs autres matrices selon la nature du pilier métallique Al(III), Fe(III) ou Ti(IV) et du tensioactif (CTAB ou CTAC) ont été préparées et testées dans l'adsorption de certains composés phénoliques hydrosolubles.

Ces différentes études ont permis d'examiner particulièrement les affinités de ces trois matrices COIMP préparées envers certains composés phénoliques (pentachlorophénol) (Bouras et al, [111]), de pesticides organophosphorés (méthylparathion) (Bouras, [92]), des acides humiques (Bouras, [92]), Bouras et al. [119]) ainsi que de colorant (rose sulfacide brillant) (Bouras et al. [120]).

De façon globale, tous les résultats obtenus ont confirmé la grande affinité COIMP-micropolluant organique.

Des travaux effectués antérieurement (Bouras et al. [98]) relatifs à l'étude de l'adsorption du diuron et ses métabolites (herbicides (éco) toxiques) sur trois types de COIMP à base de piliers de titane Ti(IV), de fer Fe(III) et d'aluminium Al(III), ont confirmé, une fois de plus, le caractère très hydrophobe de ces matériaux surtout ceux à base de fer et de titane. Dans cette étude, les effets de certains paramètres tels que le pH et la nature des molécules étudiées en termes de structure, solubilité et polarité, ont été mis en évidence.

Dans un autre laboratoire, Bingjie Hu et al. [121], ont utilisé trois méthodes différentes selon l'ordre d'insertion des agents intercalants (CTA-M-Al, M-Al-CTA, M-Al-CTA) pour préparer des complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIMP) à partir d'une montmorillonite intercalée par des espèces polyhydroxyaluminiques et de molécules de bromure de cetyltriméthyl ammonium.

Les supports obtenus ont été utilisés dans l'adsorption des ions de chromes VI en examinant les effets du pH, de la température et du temps d'agitation.

Arrivés à ce stade de notre recherche bibliographique, il n'est pas dénué d'intérêt de citer quelques autres recherches relatives à l'application des complexes inorgano-argileux (CIA) dans l'adsorption de certains composés organiques et/ou inorganiques.

C'est ainsi que Lenoble et al. [122] ont étudié l'adsorption de l'arsenic sur trois argiles à piliers Al (III), Fe(III) ou Ti(IV) et ont constaté que la rétention de l'arsenic vis-à-vis de ces trois matrices préparées est favorisée en milieu acide.

Dans un autre laboratoire, Manohar et al. [123] ont utilisé la bentonite naturelle comme précurseur pour préparer une argile pontée à l'aluminium (notée Al-PILC), qu'ils ont utilisé dans l'adsorption en système discontinu du vanadium à partir d'une solution aqueuse.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, Boubarka et al. [124], ont orienté leurs travaux essentiellement vers l'adsorption du Supranol Yellow 4GL (un colorant acide) sur une bentonite naturelle algérienne intercalée initialement par des polycations d'aluminium puis insérée par des molécules tensioactives neutres. A travers les résultats obtenus, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats, en milieu acide, qu'ils ont attribué au caractère hydrophobe de ces nouveaux adsorbants.

De leur côté, Vinod et al. [125] ont étudié l'adsorption de trois colorants basiques (bleu de méthylène, crystal violet et rhodamine B) sur des acides humiques immobilisés dans une argile pontée à l'aluminium (HA-PILC). Les résultats obtenus ont montré de fortes rétentions des colorants par la matrice HA-PILC en fonction du pH en comparaison avec l'argile pontée sans HA (PILC).

Dans le même laboratoire, Manohar et al. [126] ont préparé et caractérisé une argile à pilier d'aluminium (Al-PILC) à partir d'une bentonite naturelle indienne fournie par "Ashapura Clay Mines". L'application a été orientée dans l'adsorption du cobalt où plusieurs paramètres notamment la concentration du cobalt, le pH, la masse d'adsorbant et la température ont été examinés pour évaluer l'efficacité d'adsorption. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux d'un échangeur d'ions commercial (type Ceralite IRC-50).

Yan et al. [127] ont préparé des argiles à piliers d'aluminium (montm-Al<sub>13</sub>) dont une partie a été activée chimiquement par l'acide nitrique (montm -Al<sub>13</sub>-Activée). Les effets des rapports OH<sup>-</sup>/Al<sup>3+</sup> et Al<sup>3+</sup>/M-Na sur l'adsorption du cadmium ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré une grande affinité de la matrice (montm -Al<sub>13</sub>-Activée) vis-à-vis des ions Cd<sup>2+</sup>.

A la même période, Yu et al. [128] ont choisi de traiter des argiles à piliers d'aluminium (montm -Al<sub>13</sub>) par le polyvinyl alcool (montm -PVA) dont une partie a été soumise à une calcination sous un courant de gaz d'azote (montm -PVA-calciné) qu'ils ont utilisé dans l'adsorption du cadmium.

A travers les résultats expérimentaux obtenus, il a été montré que les argiles modifiées et calcinées adsorbaient de meilleures quantités de Cd en comparaison avec les autres matrices utilisées.

Des études d'adsorption compétitive des ions de césium et du cuivre sur une argile pontée à l'aluminium ont été également menées par Karamanis et al. [129]. Dans cette étude, il a été constaté que la capacité de rétention de chaque cation vis-à-vis de cette matrice varie essentiellement en fonction du pH, confirmant par là, les propriétés sélectives du support montm-Al<sub>13</sub> vis-à-vis du césium.

En 2009, Wu et ses coéquipiers [130] se sont intéressés à la préparation et la caractérisation d'une argile à piliers de Fer (Fe-PILC) à partir d'une montmorillonite-Ca par des espèces polyhydroxy ferriques en utilisant des ultrasons dont le but d'augmenter le pouvoir d'élimination des métaux lourds contenu des eaux usées.

Les tests d'adsorption du Cd sur Fe-PILC ont été effectués en étudiant les effets du pH de la solution et du temps de contact.

Des études récentes relatives à l'étude de l'influence des acides humiques AH sur l'adsorption du pentachlorophénol PCP par deux complexes organo-inorgano-argileux à base de fer (COIM-Fe) et d'aluminium (COIM-Al) ont été effectuées par Bouras et al. [119]. Les résultats ont montré globalement que la rétention de molécules de PCP dans des systèmes binaires (PCP/AH) sont fortement dépendantes du pH. Par ailleurs, il a été montré que l'adsorption du PCP à pH = 6 diminue dans le même sens que le rapport molaire PCP/AH.

A titre comparatif, il a été constaté que les quantités de PCP adsorbées par le support COIM-Fe sont 2,5 fois supérieures à celles obtenues par la matrice COIM-Al.

Dans le même laboratoire et à la même période, Zermane et al. [131] ont montré que les capacités d'adsorption, en systèmes monocomposés simples, du jaune basique 28 (JB28) et du 4-nitrophénol (4-NP) sur des argiles COIMP à piliers de fer augmentent dans le même sens que le pH.

Pour les systèmes binaires (JB28, 4NP), il a été montré particulièrement que la rétention des molécules du 4-NP s'accroît lorsque la concentration du colorant JB28 dans le mélange augmente par effet synergétique.

Pour leur part, Cheknane et al. [132] ont granulé ces mêmes argiles pontées à l'aluminium (COIMP-Al) en utilisant un agent liant sous forme de silicone. Dans leur préparation, ils ont utilisé la méthode de granulation humide à haut taux de cisaillement en examinant la concentration du liant, le rapport liquide/solide et la vitesse de la roue sur les propriétés des granulés préparés. Ces derniers ont été utilisés dans les tests d'adsorption, en discontinu puis en continu, du jaune basique 28.

## **CHAPITRE 2**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX**

#### 2.1. Matériaux précurseurs

##### 2.1.1. Préparation des matériaux précurseurs

Tous les produits chimiques sont utilisés sans purification ultérieure et sont de qualité "pour analyse". Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau ultra-pure (résistivité 18,2 M $\Omega$ .cm) obtenue à l'aide d'un système de purification d'eau MilliQ (Elgastat PRIMA 1-3).

Avant utilisation, la verrerie est lavée dans HNO<sub>3</sub> 10 % puis rincée soigneusement avec de l'eau ultra-pure. Après chaque utilisation, elle est lavée plusieurs fois avec de l'eau ultra pure, séchée et conservée fermée avant réutilisation.

##### 2.1.1.1. Argile pontée à l'aluminium

Les conditions de synthèses de l'argile à piliers qui ont été optimisées antérieurement sont présentées dans plusieurs travaux (Khalaf et al. [104] ; Bouras et al. [92]). Les matrices adsorbantes utilisées dans cette étude sont préparées à partir d'une bentonite naturelle d'origine volcanique (gisement de Maghnia à l'ouest d'Algérie), fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des substances utiles et Matériaux non ferreux), de composition connue. Celle-ci a subi plusieurs traitements selon les étapes suivantes:

##### 2.1.1.1.1. Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite consiste à effectuer les traitements suivants :

- Homoionisation sodique par traitements répétés avec une solution de NaCl (1M).

- Elimination des phases cristallines et des sels résiduels par centrifugations et lavages successifs à l'eau ultra-pure.
- Récupération de la fraction homoionique sodique ( $< 2 \mu\text{m}$ ) par sédimentation. Elle est désignée par la suite par « montm-Na ».

#### 2.1.1.1.2. Préparation de la solution pontante

La solution pontante à base d'aluminium (III) notée (PCBA) est préparée, en titrant 40 mL d'une solution  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,5 M par 160 mL d'une solution de NaOH 0,225 M à l'aide d'une pompe péristaltique sous agitation énergique (Khalaf et al.[104] ; Bouras et al. [98]). Les polycations hydroxyaluminiques (notés  $\text{Al}_x(\text{OH})_y$  et quelquefois par  $\text{Al}_{13}$ ) sont fournis par la solution de polychlorure à base d'aluminium PCBA. Cette solution est gardée à l'obscurité durant 48 heures pour maturation.

Les paramètres optimums utilisés dans la préparation de cette solution PCBA sont :

- \* Concentration finale  $[\text{Al}]_f = 0,1\text{M}$  ;
- \* Rapport molaire  $[\text{OH}]/[\text{Al}^{3+}] = 1,8$
- \* Temps de maturation : 48 heures.

#### 2.1.1.1.3. Préparation des complexes inorgano-montmorillonites (CIMP-Al).

Le pontage de la montmorillonite homoionique sodique est réalisé initialement par l'ajout goutte à goutte, à l'aide d'une pompe péristaltique, de la solution pontante PCBA sur une suspension de montm-Na sous agitation permanente. Les conditions opératoires adaptées dans cette préparation sont présentées comme suit :

- \* Concentration de la suspension montmorillonite = 0,5% (m/m),
- \* Rapport Al/ montm-Na = 4 mmol.g<sup>-1</sup>.

Après floculation, le produit argileux intercalé (noté (CIMP-Al et quelquefois montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ ) est récupéré après filtration, lavé plusieurs fois à l'eau ultra-pure, séché à 40 °C puis protégé dans un flacon opaque sombre fermé contre d'éventuelles contaminations extérieures.

### 2.1.1.2. Préparation des complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIMP-Al)

A une suspension du complexe CIMP-Al de concentration 0,5 % (w/w) est ajoutée, goutte à goutte, une solution bromure de cetyl trimethyl ammonium (CTAB) selon le rapport  $[\text{CTAB}]/[\text{montm-Al}_x\text{OH}_y] = 5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  à l'aide d'une pompe péristaltique sous agitation violente. La suspension finale (notée COIMP-Al et quelquefois par  $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTA}$ ) est centrifugée, lavée plusieurs fois à l'eau distillée, séchée à 40 °C puis récupérée dans un flacon sombre à l'abri de la lumière et des composés organiques volatils.

### 2.1.1.3. Préparation d'une solution d'alginate de sodium

L'alginate utilisé dans cette présente étude est un sel solide d'alginate de sodium de forte viscosité (high-viscosity sodium alginate, pureté 99 %) produit par Fluka. L'alginate de sodium a été dissous à une concentration de  $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (1 %) masse/volume dans de l'eau ultra-pure. La solution d'alginate de sodium a été ensuite placée sous agitation vigoureuse pendant une durée de 4 heures.

## 2.2. Préparation des billes gélifiées d'alginate à base d'argile pontée à l'aluminium et d'alginate de sodium

Pour mettre au point le protocole de préparation des billes, nous avons effectué quelques expériences préliminaires. Ainsi donc, nous avons jugé utile de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la gélification totale de l'alginate. En particulier, les influences de certains paramètres telle que la concentration en ion calcium ainsi que la quantité d'alginate sur la cinétique de gélification ont été examinées.

### 2.2.1. Cinétique de gélification

Le mélange argile intercalée (CIMP-Al et/ou COIMP-Al) et alginate de sodium a été introduit goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium (0,1M) en faisant varier le temps de maturation de 10 à 720 minutes à la température ambiante. Pour chaque temps de maturation, une bille choisie aléatoirement sur une population de 10 billes est soumise à plusieurs pesées successives.

### 2.2.2. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées

Le protocole expérimental pour la préparation des billes d'alginate par extrusion ou par la technique goutte à goutte est largement décrit dans la littérature scientifique (Fundueanu et al. [25]) ; Blandino et al. [133]). C'est ainsi qu'il a été adapté à la synthèse de billes d'alginate à base de la montmorillonite par Ely et al. [88] ; de goethite par Lazaridis et al. [86] et de charbon actif par Jodra et al. [81].

Pour notre part, nous avons adopté dans cette étude ce protocole dont la mise en oeuvre est simple. Cette méthode conduit à la formation de billes de taille millimétrique qui permettant d'encapsuler facilement les microparticules d'argiles pontées dans les billes gélifiées d'alginate.

#### Protocole expérimental :

Le protocole expérimental pour la préparation des billes d'alginate est donné selon la procédure suivante :

Une solution d'alginate à 1 % (m/v) est préparée par dissolution d'une masse de 1g d'alginate de sodium dans 100 mL d'eau ultra-pure.

Des quantités variables d'argiles pontées à l'aluminium (1 à 6 g) sont ensuite ajoutées à la solution d'alginate. L'homogénéisation du mélange est réalisée à l'aide d'une agitation magnétique pendant une durée de deux heures (vitesse réglée à 300 trm). A l'aide d'une pompe péristaltique (Ismatec), la suspension finale est versée goutte à goutte (la hauteur de chute des billes est de 6 cm), à travers un tube calibré en silicone muni d'un embout de micropipette appropriée, sur une solution de chlorure de calcium de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume 200 mL soumise à une agitation magnétique faible.

Les billes gélifiées ainsi obtenues sont laissées au repos dans le bain de calcium pendant au moins 10 heures au delà duquel elles sont filtrées sur un Büchner puis rincées plusieurs fois avec de l'eau-ultra pure afin d'éliminer l'excès de chlorure de calcium encore présent à leurs surfaces.

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé dans la Figure 2.1 ci-dessous.



Afin de comprendre les mécanismes d'adsorption qui auront lieu sur les billes d'alginate gélifiées, des billes témoins ont été synthétisées avec le même protocole. Ainsi donc, nous avons préparé plusieurs classes de billes gélifiées à base d'alginate de calcium (**AC**), de mélange d'alginate et de complexes inorgano-montmorillonites (**CIME-AI**), de mélange d'alginate et de complexes organo-inorgano-montmorillonites (**COIME-AI**). Toutes ces billes gélifiées sont alors dites billes humides en raison de l'eau qu'elles contiennent.

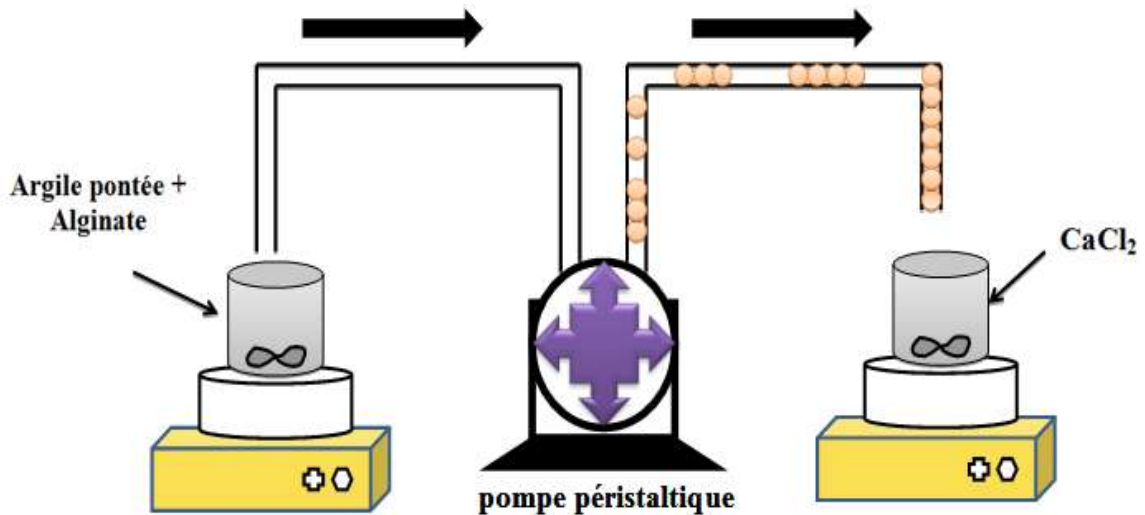


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate gélifiées par extrusion.

### 2.3. Caractérisation des billes gélifiées

#### 2.3.1 Mesure de la taille des billes.

Le diamètre moyen des différentes billes préparées a été mesuré à partir du traitement de photographies numériques de ces billes au moyen d'un microscope optique type « Nikon E-800, Japan » incorporé d'une caméra vidéo numérique en utilisant un logiciel d'analyse d'image (image J3).

Pour avoir des mesures précises et une bonne reproductibilité, l'analyse est effectuée sur une population contenant plus de 50 billes par préparation.

### 2.3.2. Mesure de la Densité

La mesure de la densité réelle des billes d'alginate a été réalisée au laboratoire d'analyses physico-chimiques à l'Ecole de Céramique de Limoges à l'aide d'un pycnomètre à hélium type ACCUPYC 1330TC.

### 2.3.3. Mesure du taux de gonflement

Pour le calcul du taux de gonflement (G %), les billes préparées ont été séchées à l'étuve sous vide à 50 °C pendant 12 heures jusqu'à l'obtention d'un poids constant ( $m_i$ ), puis plongées dans l'eau ultra-pure afin d'atteindre l'équilibre du gonflement de la bille.

Le taux de gonflement est calculé par la formule suivante :

$$G\% = (m_g - m_i) \times \frac{100}{m_i} \quad \text{Eq.2.1.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$m_i$  : la masse initiale des billes (CIME-Al et/ou COIME-Al) séchées en grammes.

$m_g$  : la masse des billes (CIME-Al et/ou COIME-Al) à l'état de gonflement en grammes.

### 2.3.4. Composition des billes gélifiées.

#### 2.3.4.1. Taux d'humidité

Des échantillons de billes d'alginate humides sont pesés et mis dans l'étuve sous vide à 50 °C jusqu'à l'obtention de masses constantes. Le taux d'humidité est calculé par la formule suivante :

$$H\% = (m_0 - m_f) \times \frac{100}{m_0} \quad \text{Eq.2.2.}$$

Où les paramètres suivants représentent

$m_0$  (g) : la masse initiale des billes humides en grammes à  $t = 0$

$m_f$  (g) : la masse finale des billes séchées en grammes à  $t_f$ .

#### 2.3.4.2. Détermination de la quantité d'argile pontée et d'alginate dans les billes

Des échantillons de quantité (m) de billes gélifiées d'argiles intercalées (CIME-AI ou COIME-AI) sont dégradés dans un volume (V) d'une solution tampon (0,2M) de citrate de sodium, sous agitation magnétique pendant 12 heures. La phase solide (argile intercalée) est séparée du filtrat par centrifugation pendant 10 minutes avec une vitesse de rotation de 15 000 tours.min<sup>-1</sup>.

Par la suite, le solide est initialement rincé une fois par le citrate de sodium suivi par deux rinçages à l'eau ultra-pure. Après plusieurs lavages, le solide est séché dans l'étuve à 50 °C pendant 72 heures, pesé à sec puis récupéré pour analyse.

#### 2.3.4.3. Détermination des quantités de calcium et de sodium dans les billes

Nous avons déterminé les quantités de calcium et sodium contenus dans les billes d'alginate par spectrométrie d'absorption atomique de marque VarianSpectrAA 220 utilisant une flamme air-acétylène, selon le protocole expérimental cité dans le chapitre 2.5.3 ; Au préalable, le filtrat obtenu est dilué de façon à ramener les concentrations des éléments calcium et sodium dans la gamme de dosage.

#### 2.3.4.4. Détermination du rapport réel massique argile pontée / alginate de sodium

Le rapport réel massique (r) est défini par le rapport massique de  $m_{A.P}/m_{A.S}$

$$r = \frac{m_{A.P}}{m_{A.S}}$$

Où

Eq.2.3.

$m_{A.P}$  et  $m_{A.S}$  représentent respectivement les masses d'argiles pontées et d'alginate de sodium contenus dans les billes gélifiées après dégradation dans la solution des citrates de sodium.

#### 2.3.5. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Les analyses spectroscopiques effectuées par IRTF ont été réalisées au laboratoire GRESE (Groupement de Recherches Eau-Sol et Environnement) à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges à l'aide d'un spectromètre "Perkin-Elmer Fourier Transform

Paragon 1000 ", sur une gamme de nombre d'ondes allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons initialement séchés à 50 °C pendant 48 heures sont finement broyés et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles transparentes de KBr ultra pure (rapport KBr/billes séchées de 1-2 % en poids).

### 2.3.6. Morphologie des billes gélifiées.

#### 2.3.6.1. Observation en microscopie optique

Les billes gélifiées sont positionnées sur une lame de verre puis observées directement avec une loupe à éclairage à lumière froide reliée au microscope optique de marque Nikon E-800, Japan.

Les images sont capturées par une caméra vidéo numérique type Motic BA200 afin de vérifier le maintien de l'intégrité des microparticules d'argiles pontées dans le gel.

#### 2.3.6.2. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la morphologie et la structure de la surface des billes gélifiées séchées ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage de type PHILIPS XL30 avec EDS et incorporé d'une camera type EPMA SX 100 au laboratoire GRESE (Groupement de Recherches Eau-Sol et Environnement) à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges. Les billes gélifiées ont été séchées dans une étuve sous vide à 50 °C pendant 48 heures. Les échantillons ont été déposés sur une pastille contenant de la laque d'argent et métallisés au carbone.

Les spécimens sont observés à 20 kilovolts de voltage d'accélération.

### 2.3.7. Analyse thermique

#### 2.3.7.1. Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) ou thermogravimétrie (TG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température.

Les thermogrammes des échantillons ont été réalisés au laboratoire GRESE (Groupement de Recherches Eau-Sol et Environnement) à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges à l'aide d'un appareil Netzsch STA 409 (thermal Analysis instrument).

Les billes d'alginate séchées (10 à 15 mg) sont placées dans un creuset en platine parallèlement à un autre creuset vide qui sert de référence pour la balance de l'appareil. L'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1000 °C suivant une rampe allant de 10 °C par minute sous un flux d'azote de 10 mL.min<sup>-1</sup>.

#### 2.3.7.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer le flux de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon lorsqu'on lui fait subir une variation de température. Usuellement, on le soumet à une montée en température programmée (linéaire ou avec des paliers). Mais on peut aussi étudier son comportement au cours de cycles de températures. Les échantillons ont été caractérisés par l'analyse thermique différentielle à l'aide d'un appareil Netzsch STA 409 (thermal Analysis instrument). Les échantillons ont été soumis à une rampe de température de 10 à 1000 °C réalisée à une vitesse de 10 °C.min<sup>-1</sup> sous un flux d'azote de 10 mL.min<sup>-1</sup>.

#### 2.4. Effet de pH sur la stabilité chimique des billes d'alginate

Nous avons étudié la stabilité chimique des billes d'alginate en fonction du pH en utilisant le procédé expérimental suivant :

Des échantillons de 1 g de billes gélifiées humides (CIME-AI et/ou COIME-AI) sont plongés séparément dans des solutions de 0,1 M d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium. Le pH est ajusté à la valeur désirée dans la gamme 0,4 - 13 en ajoutant quelques gouttes de solutions diluées d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique. L'ensemble est agité durant 48 heures à l'aide d'un agitateur magnétique (200 tpm). Les billes sont ensuite filtrées sur un Büchner et rincées plusieurs fois avec de l'eau ultra-pure. Après lavage, les billes sont séchées dans l'étuve sous vide à 50 °C pendant 72 heures, pesées puis récupérées pour des utilisations ultérieures.

## 2.5. Application à l'adsorption en réacteur discontinu

### 2.5.1. Choix des adsorbats étudiés

Nous avons examiné l'adsorption du pentachlorophénol, de la safranine et du cadmium sur une nouvelle génération de supports adsorbants sous forme de billes gélifiées préparés à base de mélange d'argiles pontées et d'alginate de sodium.

Les études ont été réalisées, dans un premier temps, en régime statique (adsorption en système monosoluté simple) puis, en régime continu en lit fixe (adsorption dynamique).

Les trois adsorbats utilisés sont considérés comme polluants prioritaires et dangereux par l'EPA même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leurs caractères toxiques pour l'environnement et d'autre part, par la facilité de leurs dosages dans l'eau.

#### 2.5.1.1. Pentachlorophénol (PCP)

Les composés phénoliques sont responsables de nombreux cas de polluants. Le large spectre d'utilisation du pentachlorophénol (PCP) fait qu'il est responsable d'une importante pollution diffuse dans la plupart des compartiments de notre écosystème.

Pour cette raison, le PCP fait partie de la liste des polluants prioritaires publiés par l'EPA aux Etats-Unis (Keith et al. [134]) et l'organisation mondiale de la santé (World Health et al. [135]). Sa présence dans les eaux potables à des concentrations de l'ordre de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  lui confère déjà un goût et une odeur désagréables ([136]).

La formule chimique brute et semi développé ainsi que les constantes physico-chimiques sont référencées respectivement dans la Figure 2.2 et le Tableaux 2.2.

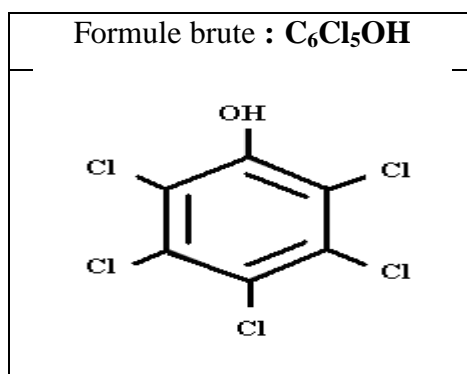


Figure 2.2 : Formule chimique brute et semi développé du PCP

Tableau 2.1 : Caractéristiques physico-chimiques du pentachlorophénol

Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	266,3	Lide et al. [137]
Point de fusion (°C) sous P. atm	191	
Point d'ébullition (°C) sous P. atm	309	
Densité (T = 20 °C) (g.cm <sup>-3</sup> )	1,78	
Pression de vapeur (mm Hg) 20 °C	1,7.10 <sup>-5</sup>	
Solubilité S dans l'eau pure (mg.L <sup>-1</sup> ) :		Schellenberg et al. [138] Crosby et al. [141]
0 °C	2	
20 °C	14	
30 °C	20	
Constante de dissociation : pKa (T = 20 °C)	5,9 4,75	Fabre et al. [139]; Schellenberg et al. [138]
Longueur d'onde maximale : λ <sub>max</sub> (nm)	320	

#### 2.5.1.2. Safranine

Beaucoup de colorants utilisés dans l'industrie textile peuvent être toxiques vis-à-vis de l'homme et entraîne ainsi des effluents polluants à l'environnement. Les groupements électrophiles ou radicalaires attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

L'augmentation de la couleur rend l'eau des effluents industriels correspondant impropre aux usages domestiques et industriels et réduit la transmittance de la lumière ce qui limite la croissance des plantes aquatiques et provoque indirectement un préjudice pour la pisciculture.

La safranine est un colorant cationique basique rose utilisé pour la teinture de tanin, de coton, de fibres, de laine, de soie, de cuir et du papier. Ses propriétés et sa structure chimique sont regroupées dans la Figure 2.3 et le Tableaux 2.2 ci-dessous.

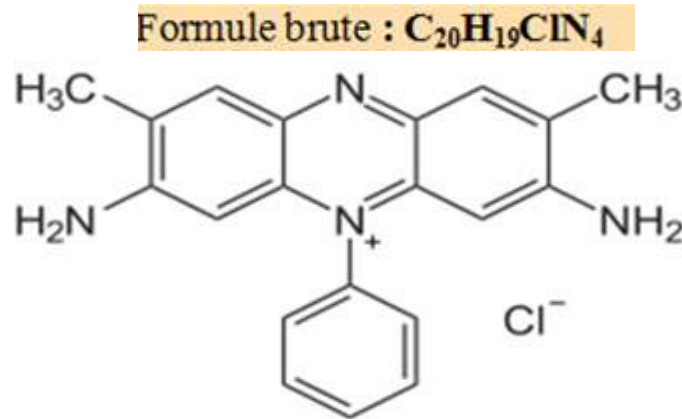


Figure 2.3 : Formule chimique brute et semi développée de la safranine

Tableau 2.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la safranine.

Nom du produit	Safranine
Synonyme Basic Red 2	Basic Red 2
$S_{\text{eau}}$ (g.L <sup>-1</sup> )	soluble
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	520
CI	50240
CAS	477-73-6
Etat physique	Poudre rouge-brune
Poids moléculaire (g/mol)	350,85

CAS : Chemical Abstract Service  
 CI : Color Index

### 2.5.1. 3. Cadmium

Le rejet de métaux lourds dans l'environnement représente une menace potentielle, non seulement pour la santé humaine, mais aussi pour l'eau, le sol et les êtres vivants (animaux et végétaux). Les métaux lourds peuvent, en effet, être bioaccumulés par des transferts de la chaîne alimentaire.

Le cadmium est un métal lourd toxique de préoccupation environnementale particulière. En effet, il peut être introduit et accumulé dans les sols agricoles suite à l'application de boues d'épuration et des engrais. Le cadmium qui est une substance cancérigène peut provoquer, à la fois, une insuffisance pulmonaire, des lésions osseuses et l'hypertension [142].



A cause de sa forte toxicité, des lois et réglementations plus strictes ont été imposées par des organisations gouvernementales et/ou non gouvernementales (OMS, EPA,...etc.) dans le seul but de limiter leurs rejets dans les effluents usés. Depuis déjà de nombreuses années, les éliminations des métaux lourds comme le cadmium dans les eaux usées demeurent toujours une préoccupation majeure des professionnels de l'environnement.

Le Tableau 2.5 suivant représente les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium.

Tableau 2.3 : Caractéristiques physico-chimiques du cadmium.

Numéro atomique	48
Masse atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	112,4
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	8,7 à 20 °C
Température d'ébullition (° C)	767
Température de fusion (° C)	321
Rayon atomique (Van Der Waals) (nm)	0.154
Rayon ionique (nm (+2))	0,097
Configuration électronique	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	866
Energie de deuxième ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	1622
Potentiel standard (V)	- 0,402
Oxyde (CdO)	base faible
Structure cristalline	hexagonal

### 2.5.2. Préparation et étalonnage des solutions

Les solutions des trois adsorbats utilisés sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités dans des flacons teintés ou sombres.

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration initiale connue (1 g.L<sup>-1</sup> pour le safranine et cadmium et 50 µmoles.L<sup>-1</sup> de PCP) à partir de laquelle nous avons préparé par

la suite, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. Au besoin, ces solutions sont renouvelées toutes les semaines.

### 2.5.3 Méthodes de dosage

Toutes les analyses et quantification des polluants étudiés, ont été réalisées au laboratoire GRESE (Groupement de Recherches Eau-Sol et Environnement) à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges.

Les concentrations du safranine et du pentachlorophénol sont effectuées par dosage spectrophotométrique respectivement dans le domaine du visible et de l'ultraviolet.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est un appareil Varian Carry 50 Prob. Les cuves en quartz utilisées ont un trajet optique de 1cm. Les mesures des concentrations sont réalisées à des longueurs d'ondes appropriées correspondant au maximum d'absorption. La Figure 2.4 présente les droites d'étalonnage des composés organiques étudiés, pour lesquelles les mesures d'absorbances ont été effectuées à la longueur d'onde 520 nm pour le safranine et de 320 nm pour le PCP.

Les mesures de concentrations en cadmium ont été réalisées à la longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda_{\max} = 228,4$  nm à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique, Varian SpectrAA 220.

Au préalable, un étalonnage spécifique à l'élément choisi est effectué avant chaque série de mesures de façon à déterminer la gamme de dosage pour laquelle la courbe  $A = f(C)$  représente une droite et qui obéit à la relation de Beer- Lambert (Tableau 2.4).

Tableau 2.4 : Gammes de concentration pour le dosage des éléments cadmium, calcium et sodium par spectrométrie d'absorption atomique.

<b>Elément</b>	<b>Gamme de dosage (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>Ca</b>	1 - 4
<b>Na</b>	0,5 - 1
<b>Cd</b>	0,1 - 3

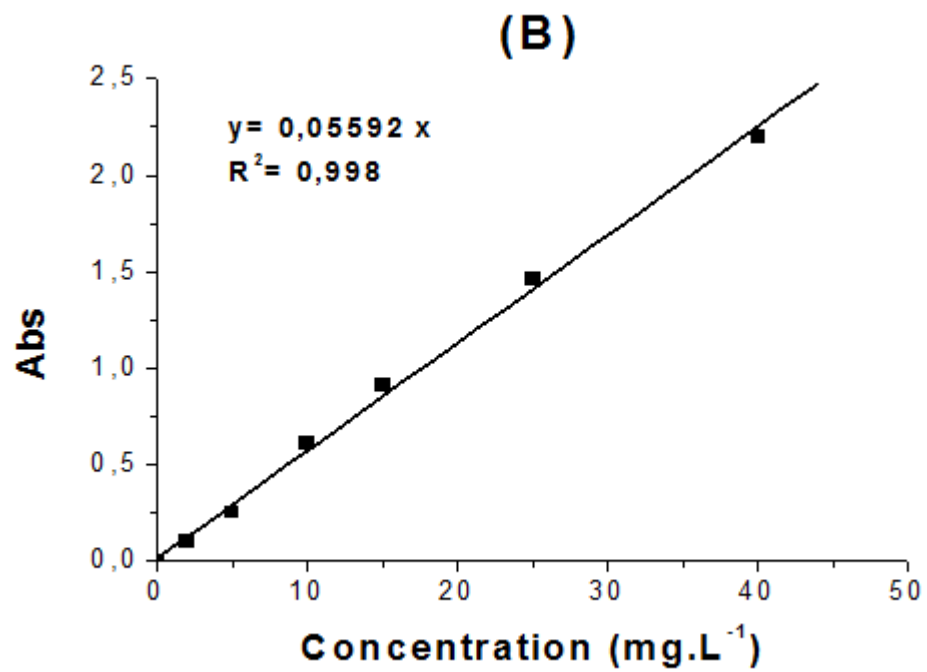
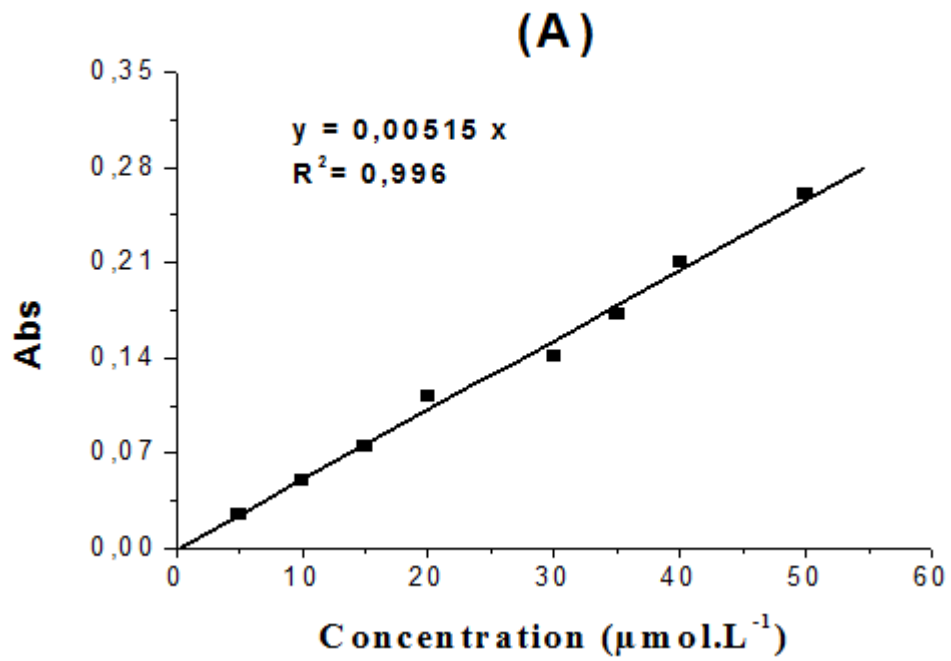


Figure 2.4 : Courbes d'étalonnage des composés organiques utilisés

(A) : PCP à  $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$  ; (B) : Safranine à  $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$

#### 2.5.4. Protocoles expérimentaux

##### 2.5.4.1. Cinétiques d'adsorption

Les expériences ont été menées, en systèmes monocomposés simples, de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (pentachlorophenol, safranine et cadmium) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique.

L'étude expérimentale de la cinétique a été réalisée en utilisant plusieurs flacons en verre sombre de 250 mL fermés à bouchons, contenant tous des mêmes masses ( $m$ ) de billes humides gélifiées auxquelles sont ajoutés séparément des mêmes volumes ( $V$ ) de la solution de micropolluant de concentration initiale ( $C_0$ ).

Comme tous les essais ont été réalisés à des valeurs de pH imposés par les adsorbants, les mesures de pH de tous les échantillons ont été obtenues à l'aide d'un pHmètre (Eutech 510). L'ensemble est soumis à des oscillations horizontales de 200 cpm, sur une table oscillante (Ikalabortechnik KS 501) à la température ambiante. Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24 heures de contact. Après filtration, les solutions de chaque adsorbat (PCP ou safranine) sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées. Les concentrations en cadmium sont déterminées par spectrométrie d'absorption atomique selon le mode décrit précédemment.

Toutes les expériences ont été menées en utilisant des billes gélifiées de types : (AC, CIME-Al et COIME-Al) pour différents rapports massiques théoriques ( $r = 0; 1; 2; 3; 4; 5$  et  $6$ ) et de différentes tailles ( $1,5; 2; 2,5$  et  $3$  mm).

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau 2.5 suivant :

Tableau 2.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption.

<b>Paramètres</b>	<b>PCP</b>	<b>Safranine</b>	<b>Cadmium</b>
<b><math>C_0</math></b>	50 $\mu\text{moles.L}^{-1}$	100, 200 et 300 $\text{mg.L}^{-1}$	10, 25 et 50 $\text{mg.L}^{-1}$
<b>T (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	22	22	22
<b>pH</b>	5,3	6,87	6
<b>V (mL)</b>	50	100	100
<b><math>m_{\text{billes humides}}</math> (g)</b>	0,2	3	3
<b><math>\lambda_{\text{max}}</math> (nm)</b>	320	520	228,4

#### 2.5.4.2. Isothermes d'adsorption

Les tests expérimentaux d'adsorption de chaque micropolluant étudié ont été effectués sur les différentes billes gélifiées ainsi que sur des poudres d'argiles pontées non encapsulées. Le protocole adopté est le suivant :

##### Cas du PCP

Des masses de billes gélifiées (AC, CIME-Al et/ou COIME-Al) variant de 80 à 500 mg sont mélangées avec des mêmes volumes de la solution de PCP ( $V = 50 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 50 \text{ } \mu\text{moles.L}^{-1}$ ) dans des flacons sombres et fermés à bouchons. Ceux-ci sont placés sur un agitateur à oscillations horizontales fonctionnant avec une vitesse d'agitation 200 coups par minute pendant un temps de contact moyen de 24 heures. Ce dernier est jugé suffisant pour que l'équilibre adsorbant-adsorbat soit supposé déjà atteint. Les filtrats des différentes solutions utilisées sont analysés dans les mêmes conditions par spectrophotométrie UV-Visible de type Varian Carry 50 à la même longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ .

Afin de comparer avec l'argile pontée à l'aluminium non encapsulée, une série d'échantillons de 50 mL d'une solution de PCP de concentration initiale  $50 \text{ } \mu\text{moles.L}^{-1}$  ont été préparés et mis en contact avec des quantités différentes de complexes CIMP-Al et COIMP-Al en poudre allant respectivement de 3,90 à 26 mg et 3,18 à 25,2 mg. Après 24 heures de contact, les deux phases (solide-liquide) sont séparées par filtration sur des membranes Sartorius de porosité  $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ . Les filtrats sont ensuite analysés dans les mêmes conditions citées précédemment.

##### Cas de la Safranine et du cadmium

De façon globale, les protocoles expérimentaux adoptés (cinétiques et isothermes) sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas du PCP sauf que les solutions de safranine et de cadmium sont ajoutés initialement à des concentrations variant respectivement entre 0 à  $1400 \text{ mg.L}^{-1}$  et 0 à  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Pour les études cinétiques, les suspensions utilisées ont toutes les mêmes volumes (100 mL) et les mêmes masses d'adsorbant (3 g).

Au-delà de 24 heures de contact, les filtrats de ces différentes solutions de safranine et du cadmium sont analysés respectivement par spectrophotométrie UV-visible et absorption atomique.

#### 2.5.4.3. Influence du pH

Dans un premier temps, les expériences d'adsorption des micropolluants sont menées au pH d'auto équilibre de chaque type de billes gélifiées (AC, CIME-Al et/ou COIME-Al). Dans un second temps, l'influence du pH de la solution sur l'adsorption du soluté est réalisée en faisant varier le pH de 3 à 8. L'ajustement du pH est effectué goutte à goutte en ajoutant soit quelques gouttes de solutions d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou d'hydroxyde de sodium (0,1 N).

Les conditions opératoires adoptées dans cette partie de notre étude sont données dans le Tableau 2.6 suivant :

Tableau 2.6 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du pH.

<b>Paramètres</b>	<b>PCP</b>	<b>Safranine</b>	<b>Cadmium</b>
<b>C<sub>0</sub></b>	50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	100 $\text{mg.L}^{-1}$	10 $\text{mg.L}^{-1}$
<b>T°C</b>	22	22	22
<b>pH</b>	[3 ; 8]	[3 ; 8]	[3 ; 8]
<b>V (mL)</b>	50	100	100
<b>m<sub>billes humides</sub> (g)</b>	0,2	3	3
<b>Temps d'agitation (h)</b>	24	24	24

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes rendement en fonction du pH selon la relation suivante:

$$R(\%) = f(\text{pH}) \quad \text{Eq.2.4.}$$

R : rendement d'élimination (%)

#### 2.5.4.4. Influence de la concentration initiale

Les cinétiques d'adsorption de la safranine et du cadmium sont réalisées avec différentes billes d'alginate (AC, CIME-Al et/ou COIME-Al) en faisant varier la concentration initiale C<sub>0</sub>, à pH d'auto équilibre et à température ambiante. Les conditions opératoires sont données dans le Tableau 2.7 suivant :

Tableau 2.7: Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la concentration initiale.

Paramètres	Safranine	Cadmium
$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	100, 200 et 300	10, 25 et 50
pH	6,87	6
V (mL)	100	100
$m_{\text{billes humides}}$ (g)	3	3

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes  $Q_t$  en fonction du temps et de la concentration initiale selon l'équation suivante :

$$Q_t = f(t, C_0)$$

Eq.2.5.

#### 2.5.4.5. Influence du rapport réel

Dans cette section, nous avons examiné l'effet du rapport réel massique (argile pontée/alginate) sur la rétention de l'adsorbat.

Pour ce faire, des cinétiques d'adsorption de l'adsorbat sont réalisées en faisant varier le rapport réel allant de (1,32 à 3,69) et de (1,13 à 3,5) respectivement avec des billes gélifiées CIME-Al et COIME-Al.

Toutes les conditions opératoires utilisées sont données dans le Tableau 2.8 suivant :

Tableau 2.8 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du rapport réel.

Paramètres	PCP	Safranine	Cadmium
$C_0$	50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	100 $\text{mg.L}^{-1}$	10 $\text{mg.L}^{-1}$
T (°C)	22	22	22
pH	5,3	6,87	6
V (mL)	50	100	100
$m_{\text{billes humides}}$ (g)	0,2	3	3
$d_B$ (mm)	2,5	2,5	2,5
<b><u>rapport réel (r) :</u></b>			
<b>CIME-Al</b>	1,32 ; 1,71 ; 2,83 ; 2,95 ; 3,69	1,32 ; 1,71 ; 2,83 ; 2,95 ; 3,69	1,32 ; 1,71 ; 2,83 ; 2,95 ; 3,69
<b>CIOME-Al</b>	1,13 ; 1,19 ; 1,72 ; 3,54 ; 3,5	1,13 ; 1,19 ; 1,72 ; 3,54 ; 3,5	1,13 ; 1,19 ; 1,72 ; 3,54 ; 3,5

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes  $Q_t$  en fonction du temps et de rapport réel selon les équations suivantes. :

$$Q_t = f(t,r) \quad \text{et/ou} \quad Q_s = f(r) \quad \text{Eq.2.6.}$$

### 2.5.5. Modélisation de l'adsorption

#### 2.5.5.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Puisque l'adsorption correspond à un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide, l'établissement du bilan matière de l'adsorbant permet de rendre compte de la répartition de la masse de polluant entre les deux phases en fonction du temps (t). Le paramètre  $Q_t$  (équation 2.7) désigne la capacité d'adsorption à l'instant (t) et s'écrit de la manière suivante:

$$Q_t = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad \text{Eq.2.7.}$$

Où les paramètres suivants représentent

- $Q_t$  : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg de polluant/g d'adsorbant).
- $C_0$  : Concentration initiale en solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- $C$  : Concentration en solution à l'instant t ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- $V$  : Volume de solution (L).
- $m$  : Masse d'adsorbant (g).

Outre la fixation proprement dite, l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse peut comporter différentes étapes pouvant inclure, entre autres, les phénomènes de diffusion. De nombreux modèles théoriques, rapportés dans la littérature scientifique, permettent de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les phases liquide et solide. Parmi les modèles cinétiques, figurent les modèles de pseudo premier ordre, de pseudo second ordre et de diffusion.

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes de fixation grâce au calcul de la vitesse d'adsorption et des coefficients de diffusion.



#### 2.5.5.1.1. Modèle de pseudo premier ordre

Connu sous le nom de modèle cinétique (2.8) de pseudo premier ordre, l'équation

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t})$$

de Lagergren s'écrit Eq.2.8.

Où

$Q_e$  et  $Q_t$  (mg/g) représentent respectivement les quantités de polluant adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t »

$K_1$  (temps<sup>-1</sup>) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (généralement les 20 à 30 premières minutes), en calculant  $K_1$  (temps<sup>-1</sup>), qui représente la constante cinétique d'ordre 1.

#### 2.5.5.1.2. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle de Ho et Mckay, [143] est un modèle cinétique de pseudo second ordre.

Il est défini par la relation suivante:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)}$$

Eq.2.9.

Où les paramètres suivants représentent :

$Q_e$  et  $Q_t$  (mg/g) représentent respectivement les quantités adsorbées de polluant à l'équilibre et à l'instant « t »

$K_2$  (g d'adsorbant.mg<sup>-1</sup> de soluté.temps<sup>-1</sup>) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement pour l'ensemble du processus d'adsorption). La constante cinétique d'ordre 2 est désignée par  $K_2$  (g d'adsorbant.mg<sup>-1</sup> de soluté.temps<sup>-1</sup>).

### 2.5.5.1.3. Modèle de diffusion

Pour une description quantitative des processus d'adsorption dynamique, un modèle mathématique a été présenté par Volesky et al. [144]. Il se base sur les suppositions suivantes :

\* Il n y a pas de résistance au transfert de masse dans le film autour de la shpère.

\* La diffusion intraparticule à l'intérieure des particules est unidimensionnelle et les particules ont une forme sphérique.

En se basant sur ces suppositions, l'équation de conservation de la masse est la suivante (Ruthven, [145]) :

$$\varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad \text{Eq.2.10.}$$

Où : q est la quantité adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), r représente la distance radiale,  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\varepsilon_p$  : la porosité, c est la concentration du soluté dans la bille ( $\text{mg.cm}^{-3}$  de volume libre) et  $\rho$  est la densité des billes.

Avec les conditions aux limites :

$$t = 0 \quad C = 0 \quad \text{pour} \quad 0 \leq r \leq R \quad C = C_0 \quad \text{Eq.2.11.}$$

$$t \geq 0 \quad C = c \quad r = R \quad \text{Eq.2.12.}$$

$$\text{pour toute valeurs de } t \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad \text{Eq.2.13.}$$

$$V_f \frac{\partial C}{\partial t} = -D_{eff} \cdot \frac{3V_s}{R} \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_R \quad \text{Eq.2.14.}$$

Où, C : représente la concentration du soluté dans la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_0$  : la concentration initiale au temps zéro,  $V_f$  : volume de la solution,  $V_s$  : le volume des billes et R : le rayon de la bille.

### Modèle Linéaire d'adsorption (LAM)

Pour les cinétiques expérimentales d'adsorption, le coefficient effectif de diffusion a été déterminé par le modèle d'adsorption linéaire (LAM), basé sur la loi de Fick et introduit par Crank, [146]. Dans ce cas, l'adsorption est supposée se produire à partir d'une solution agitée de concentration initiale en soluté  $C_0$  et de volume  $V$ , dans une particule sphérique initialement sans soluté.

Il a été supposé également que :

\* la réaction chimique du soluté avec les sites actifs aura lieu à l'intérieur de la sphère. Toutefois, la vitesse de réaction est plus élevée que le taux de diffusion dans la particule.

\* Il n'y a pas de résistance au transfert de masse dans le film autour de la sphère.

L'équation décrivant le système est la suivante :

$$Q = K.C \quad \text{Eq.2.15.}$$

Et l'équation (2.11) se transforme en :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_{\text{eff}}}{\varepsilon_p + \rho K} * \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

Eq.2.16.

avec :

$R$  (cm) est le rayon de la capsule,  $V$  (l) est le volume de la solution,  $C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) est la concentration initiale du soluté et la concentration  $C$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) du soluté est uniforme. La masse totale du soluté  $m_t$  dans la sphère à l'instant  $t$  est exprimée en fraction de la quantité correspondante après un temps infini par l'expression analytique suivante :

$$\frac{m_t}{m_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1) \exp\left(\frac{-D_{\text{eff}} q_n^2 t}{R^2}\right)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \quad \text{Eq.2.17.}$$

Où :  $q_n$  sont les solutions de l'équation :

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n} \quad \text{Eq.2.18.}$$

$\alpha$  et  $K$  sont donnés par :

$$\alpha = \frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C_0} \quad \text{et} \quad K = \frac{V_l}{V_s \alpha} - 1 \quad \text{Eq.2.19.}$$

#### 2.5.5.2. Modélisation des équilibres d'adsorption

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{Eq.2.20.}$$

Où :

$Q_e$  : représente la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_e$  : concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste, non seulement, à décrire les résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques théoriques ou semi empiriques, mais vise aussi à dégager les paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux. Parmi tous les modèles rapportés dans la littérature, nous citons les équations de Freundlich et Langmuir.

##### 2.5.5.2.1. Modèle de Freundlich

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

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq.2.21.}$$

Où :

$K_F$  : paramètre relatif à la capacité d'adsorption ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$1/n$  : paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption.

Ces paramètres de Freundlich sont des constantes caractéristiques du couple (adsorbant/adsorbat), déterminées expérimentalement à une température donnée. Néanmoins, ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption.

Il est limité aux milieux dilués et ne prend en compte que des interactions adsorbat-adsorbant.

Dans cette équation, la constante  $K_F$  peut être définie comme étant un coefficient d'adsorption qui représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse à l'équilibre.

Le coefficient  $1/n$  est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface. Ainsi donc, si  $1/n = 1$ , la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration. Par contre si  $1/n < 1$ , l'adsorption est quantitativement plus importante et pour  $1/n > 1$  elle est plus faible.

#### 2.5.5.2.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant est homogène en termes d'énergie et ne tient pas compte des interactions entre les molécules adsorbées. A partir de l'équation Adams-Bohart-Thomas qui décrit l'équilibre thermodynamique pour le recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant, on a la condition d'équilibre :

$$\frac{dQ}{dt} = 0 \quad \text{Eq.2.22.}$$

Celle-ci permet d'obtenir une autre équation :

$$Q_s = \frac{b \cdot Q_m C_s}{1 + b C_s} \quad \text{Eq.2.23}$$

Où :

$Q_m$  : représente la capacité maximale d'adsorption de la monocouche ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )  
 $b$  : constante d'équilibre adsorption/désorption ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ )

Le coefficient  $b$  dépend de la nature du couple adsorbant adsorbat. Il est fonction de l'énergie d'interaction entre les molécules de soluté et la phase solide, et de la température.

#### 2.5.6. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée, exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$Q_{\varepsilon} = \frac{C_0 - C_{\varepsilon}}{\frac{m}{V}}$$

Eq.2.24.

$$Q_t = \frac{C_0 - C}{\frac{m}{V}}$$

Eq.2.25.

Où les paramètres suivants représentent:

$Q_{\varepsilon}$ : Quantité de micropolluant à l'équilibre par unité de masse de solide (en  $\text{mg.g}^{-1}$ )

$Q_t$ : Quantité de micropolluant à l'instant t par unité de masse de solide (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ).

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

$C_{\varepsilon}$ : Concentration résiduelle à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C$ : Concentration à l'instant t ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$ : Volume de l'adsorbant (L)

$m$ : Masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe:

$$Q_{\varepsilon} = f(C_{\varepsilon})$$

Eq.2.26

La cinétique d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe :

$$Q_{\varepsilon} = f(C_{\varepsilon})$$

Eq.2.27

## 2.6. Application à l'adsorption dynamique en réacteur continu ( cas du PCP)

### 2.6.1. Descriptions mathématiques

La performance du lit fixe dans une colonne est décrite à travers le concept de la courbe de percée. L'apparence du temps de percée et la forme de la courbe de percée sont

des caractéristiques importantes pour la détermination du fonctionnement et la réponse dynamique d'une colonne d'adsorption.

La position générale de la courbe de percée le long de l'axe de volume dépend de la capacité de la colonne avec la hauteur du lit, de la concentration initiale et du débit d'alimentation (Kapoor et al. [147] ; Aksu et al. [87] ; Texier et al. [148] ; Yan et al. [149] ; Fiol et al, [150] et Juan Wu et al. [78]).

La courbe de percée serait donc une fonction en escalier. Il y aurait ainsi un saut instantané de la concentration résiduelle de zéro à la concentration d'alimentation.

La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration résiduelle en fonction du temps ou du volume d'effluent pour une hauteur de lit donné.

Le volume d'effluent peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$V_{eff} = Q \cdot t_{total} \quad \text{Eq.2.28}$$

Où :  $t_{total}$  et  $Q$  désignent respectivement le temps total (heures) et le débit volumétrique en  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

L'aire sous la courbe de percée, obtenue par l'intégration de la concentration adsorbée ( $C_{ad} = C_o - C$ ) par rapport au temps, peut être utilisée pour trouver la quantité adsorbée totale de PCP (capacité maximale de la colonne).

La quantité adsorbée totale de PCP dans la colonne pour une concentration et débit d'alimentation donnée, est calculée à partir de l'équation suivante :

$$Q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ads} \cdot dt \quad \text{Eq.2.29.}$$

La quantité totale de PCP envoyée dans la colonne est calculée à partir de l'équation (2.30).

$$m_{total} = \frac{C_o \cdot Q \cdot t_{total}}{1000} \quad \text{Eq.2.30.}$$

Le taux d'élimination (la performance de la colonne) peut être calculé à partir de l'équation (2.31).

$$R \% = \frac{Q_{total}}{m_{total}} \cdot 100 \quad \text{Eq.2.31.}$$

L'étude de l'équilibre d'adsorption donne des informations sur la capacité adsorbée à l'équilibre ou la quantité totale adsorbée par g d'adsorbant à la fin de  $t_{total}$  (qui

correspond au temps de saturation). Cette capacité adsorbée à l'équilibre peut être calculée à partir de l'équation (2.32) suivante.

$$Q_s = \frac{Q_{total}}{X} \quad \text{Eq.2.32.}$$

Où

X représente la masse des billes séchées en (g)

## 2.6.2. Modélisation d'adsorption en réacteur continu.

### 2.6.2.1. Modèle d'adsorption de Thomas

L'efficacité de la conception d'une colonne d'adsorption exige la prédiction du profil de la concentration-temps. La capacité maximale d'adsorption d'un adsorbant est également nécessaire dans la conception. Le modèle est décrit par l'équation suivante:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q} (Q_0 X - C_0 V_{eff})\right)} \quad \text{Eq.2.33.}$$

Où le  $k_{Th}$  est la constante de Thomas ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) et  $q_0$  est la capacité maximale en phase solide ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

La forme linéaire du modèle de Thomas est la suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 X}{Q} - \frac{k_{Th} C_0}{Q} V_{eff} \quad \text{Eq.2.34.}$$

Le coefficient cinétique  $k_{Th}$  et la capacité d'adsorption du lit  $q_0$  peuvent être déterminés à partir du graphe  $\ln[(C_0/C)-1] = f(t)$  à un débit donné.

Le modèle de Thomas est très largement utilisé dans la théorie de performance d'une colonne. Néanmoins, il est confronté à certains inconvénients. En effet, son calcul se base sur la solution de l'équation cinétique de second ordre alors que l'adsorption n'est généralement pas limitée par la cinétique des réactions chimiques mais elle est souvent contrôlée par le transfert de masse d'interphase.



Cet écart peut engendrer une erreur surtout lorsque cette méthode est utilisée pour le processus du modèle d'adsorption (Thomas et al. [151] ; Rao et al. [152]).

### 2.6.2.2. Modèle d'adsorption de Clark

Ce modèle utilise le concept de transfert de masse ainsi que la relation de Freundlich pour ce qui est des paramètres d'équilibre  $K_e$  et  $1/n$ , équations (2.35) et (2.21) :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{K_T}{U} (C - C_\varepsilon) \quad \text{Eq.2.35.}$$

$$\left( \frac{C_0^{n-1}}{1 + \left[ \left( \frac{C_0^{n-1}}{C_p^{n-1}} - 1 \right) \exp(-rt) \right] \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} = C \quad \text{Eq.2.36.}$$

Où

$K_T$  : représente le coefficient du transfert de masse ( $\text{min}^{-1}$ ).

Clark a pu résoudre le système d'équations 2.21 et 2.36 et a obtenu la solution suivante.

$$\frac{C}{C_0} = \left( \frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad \text{Eq.2.37.}$$

$$A = \left( \frac{C_0^{n-1}}{C_p^{n-1}} - 1 \right) \exp(rt_p) \quad \text{Eq.2.38.}$$

Avec

$$R = \frac{K_{cl}}{U_0} v \quad \text{et} \quad v = \frac{U_0}{N_0 + C_0} \quad \text{Eq.2.39.}$$

$R(n-1) = r$

Où :  $n$ ,  $C_p$ , et  $t_p$  sont respectivement la constante de Freundlich, la concentration de percée et le temps de percée. Les valeurs de  $A$  et  $r$  sont déterminées par une analyse de régression non linéaire de l'équation (2.37), en prédicant la courbe de percée  $\left( \frac{C}{C_0} = f(t) \right)$ .

### 2.6.3. Protocole expérimental

Les essais de l'adsorption dynamique en lit fixe ont été réalisés sur une colonne en verre (diamètre intérieur = 1,2 cm ; longueur = 30 cm) couverte par du papier aluminium.

La procédure suivie consiste à :

\* Introduire de l'eau distillée dans la colonne contenant une quantité de billes gélifiées à base de supports CIME-Al ou COIME-Al de manière à effectuer un lavage des billes et chasser les bulles d'air.

\* Régler les débits d'alimentation. Ces derniers doivent être maintenus constants pendant toute la durée de l'expérience à l'aide d'une pompe péristaltique à vitesses de rotation variables qui correspondent à des débits allant de 78 jusqu'à 480 ml/h.

\* Le lit d'adsorbant est alimenté par ascension (de bas en haut) par une solution synthétique de PCP de concentration connue à l'aide d'une pompe péristaltique. Des échantillons sont recueillis et collectés périodiquement à la sortie de la colonne à des intervalles de temps réguliers puis analysés par la spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ ).

La Figure (2.5) suivante montre le montage expérimental utilisé dont les différents éléments sont explicités ci-dessous :

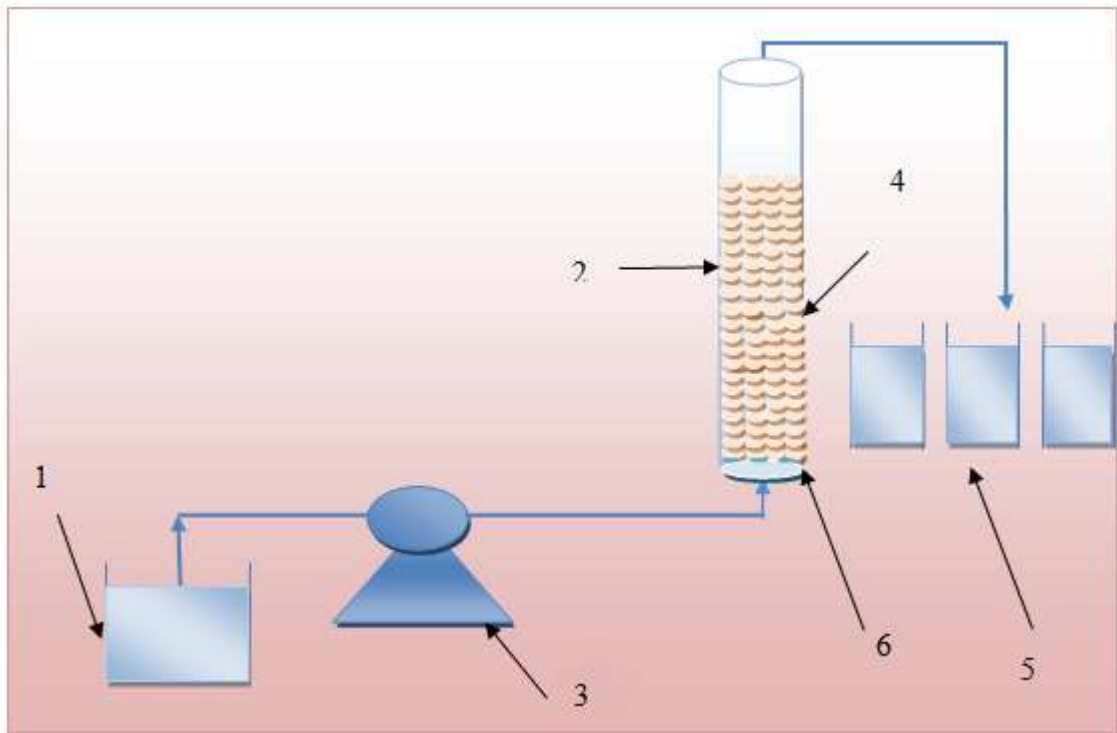


Figure 2.5 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique du PCP sur lit fixe à base de billes gélifiées.

Avec :

1. Réservoir d'alimentation.
2. Colonne en verre.
3. Pompe péristaltique.
4. Lit d'adsorbant.
5. Tubes de récupération.
6. Laine de verre

L'étude en continue a été entreprise en utilisant le PCP comme micropolluant modèle. Il s'agit dans cette partie d'étudier l'influence de paramètres opératoires notamment la hauteur du lit, la vitesse d'alimentation et la concentration initiale sur la courbe de percée et la capacité d'adsorption de PCP par les billes gélifiées d'alginate.

## 2.6.4. Influence des conditions opératoires

### 2.6.4.1. Influence de la vitesse d'alimentation

Dans cette étude dynamique en système continu, les billes gélifiées sont initialement pesées en fonction de la hauteur choisie. Pour tous nos essais d'adsorption, nous avons utilisé trois débits d'alimentation différents (1,3 ; 2,5 et 5 mL.mn<sup>-1</sup>) correspondant respectivement à des vitesses d'alimentation 0,69 ; 1,32 et 2,65 m.h<sup>-1</sup>.

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- \* Concentration initiale de PCP égale à 50 µmoles.L<sup>-1</sup>
- \* pH égal à 5
- \* Température ambiante (T = 22 °C).
- \* h = 15 cm
- \* Masse des billes gélifiées:
  - m (CIME-Al) = 7,58 g
  - m (CIOME-Al) = 7,35 g
- \* d<sub>b</sub> = 2,5 mm
- \* r (CIME-Al) = 2,83
- \* r (COIME-Al) = 1,71

### 2.6.4.2. Influence de la hauteur du lit

Dans cette partie, des expériences ont été réalisées avec le même procédé en continu mais en faisant varier uniquement la hauteur du lit de l'adsorbant à différentes hauteurs (15, 20 et 25 cm) et en maintenant constante la vitesse d'alimentation.

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- \* Concentration initiale de PCP égale à 50 µmoles.L<sup>-1</sup>
- \* pH égal à 5
- \* Température ambiante (T = 22 °C)
- \* Vitesse d'alimentation (0,69 m.h<sup>-1</sup>)
- \* Masse des billes gélifiées:

Pour h = 20 cm

m (CIME-Al) = 9,92 g

m (CIOME-Al) = 9,81 g

Pour h = 25 cm

m (CIME-Al) = 12,46 g

m (CIOME-Al) = 12,29 g

- \*  $d_b = 2,5 \text{ mm}$
- \*  $r (\text{CIME-Al}) = 2,83$
- \*  $r (\text{COIME-Al}) = 1,71$

#### 2.6.4.3. Influence de la concentration initiale

Pour cette expérience, nous avons utilisé trois concentrations initiales (10, 25 et 50  $\mu\text{moles.L}^{-1}$ ) en utilisant les conditions opératoires suivantes :

- \* Vitesse d'alimentation ( $0,69 \text{ m.h}^{-1}$ )
- \* pH égal à 5
- \* Hauteur de la colonne égale à 15 cm.
- \* Température ambiante ( $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- \*  $d_b = 2,5 \text{ mm}$
- \*  $r (\text{CIME-Al}) = 2,83$
- \*  $r (\text{COIME-Al}) = 1,71$

## **CHAPITRE 3**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

#### 3.1. Caractérisation des complexes CIMP-Al et COIMP-Al

Les complexes inorgano-montmorillonites (CIMP-Al) et organo-inorgano-montmorillonites (COIMP-Al) ont été caractérisés par plusieurs méthodes spectroscopiques et analytiques telle que la diffraction des rayons X (DRX), les mesures texturales (BET) et porosité, les mesures de la capacité d'échange cationique (CEC), la zétamétrie, les mesures des propriétés acido-basiques de surface, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'analyse thermique.

Les résultats obtenus sont comparables à ceux déjà publiés antérieurement par Khalaf et al. [104] ; Bouras et al. [98] ; Lenoble et al. [122].

Les grandeurs caractéristiques des complexes CIMP-Al et COIMP-Al utilisés au cours de ce travail sont présentées dans le Tableau 3.1 suivant.

Tableau 3.1. Caractéristiques des complexes CIM-AI et COIM-AI utilisés pour la synthèse des billes gélifiées d'alginate.

Paramètres	CIMP-AI	COIMP-AI
Distance basale $d_{(001)}$ (Å)	20	22
Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ )	230	12
Capacité d'échange cationique (CEC) ( $meq.100g^{-1}$ ).	14	n.d
Diamètre des pores (nm)	< 21	r
Acidité de surface - pH < 5 - pH > 5	Q > 0 Q < 0	n.d
Potentiel zêta ( $\pm 5 mV$ ) - pH = 3 - pH = 6,5 - pH = 9	20 6 14	42 29 n.d
Diamètres des particules (mm)	0,070	0,070

n.d. non déterminé ; r : pore rempli ; Q : charge de surface de solide

### 3.2. Résultats de la préparation des billes d'alginate gélifiées CIME-AI et COIME-AI

#### 3.2.1. Extrusion des billes

L'extrusion des billes gélifiées est effectuée à la température ambiante. Afin de fluidiser son passage à travers le tube calibré et la sortie de l'embout de la micropipette, la solution d'alginate est chauffée légèrement lorsqu'elle est visqueuse.

Plusieurs paramètres sont étudiés dans le processus de formation des billes gélifiées par extrusion.

#### \*Influence de la viscosité

La viscosité de la solution est déterminée par la concentration en alginate et ne doit pas être trop élevée afin de ne pas colmater le tube et surtout la sortie de l'embout de la micropipette. Il ne faut pas non plus, qu'elle soit trop faible car une faible viscosité ne permet pas d'obtenir des billes sphériques. La concentration de l'alginate adoptée est de  $10 g.L^{-1}$  soit 1% (masse/volume) (Blondino et. [133] ; Nicolas et al. [153]).

### \*Influence du débit

D'un autre côté, le débit doit être lui aussi optimisé car il influence non seulement la vitesse de formation des billes gélifiées mais aussi leur taille. Un faible débit entraîne la formation des gouttes plus volumineuses à la sortie de l'embout de micropipette.

Le débit de la solution optimum obtenu est de  $90 \text{ mL.h}^{-1}$ .

### \* Influence de la hauteur (micropipette-solution $\text{CaCl}_2$ )

Durant nos tests de préparation, il a été constaté que la distance entre la sortie de l'embout de micropipette et la solution du  $\text{CaCl}_2$  pourrait affecter la sphéricité des billes. En effet, une hauteur trop élevée entrainerait la formation des disques plats à cause de l'écrasement des gouttes au contact de la solution de  $\text{CaCl}_2$  alors qu'une hauteur trop faible ne permet aux gouttes de prendre des formes sphériques.

Après de nombreux essais, la distance de 6 cm a été adoptée comme étant la hauteur optimale donnant des billes gélifiées bien sphériques.

### \* Influence de l'agitation

Dans tous les essais, nous avons adopté une agitation lente (environ 40 tpm) de la solution afin d'assurer un léger brassage de la solution et éviter que les billes d'alginate ne s'agrègent les unes aux autres par contact.

La concentration de la solution  $\text{CaCl}_2$ , quant à elle, doit être suffisante pour pouvoir provoquer la gélification de la goutte de polymère. Dans la bibliographie, le choix de la concentration de  $\text{CaCl}_2$  est toujours corrélé à celui de la concentration du polymère. Cette concentration varie souvent entre 0,1 et 1M (Blondino et al. [133] ; Léonard et al. [154]). Aussi, la nature des ions susceptibles d'être présents dans la solution influence considérablement la gélification. Dans tous les essais, nous avons choisi les ions  $\text{Ca}^{2+}$  souvent présentés comme étant des gélifiants idéaux pour l'alginate.

Les billes d'alginate obtenues après l'extrusion de la solution du mélange (argile pontée/alginate) sont laissées au repos pour maturation. Les aspects de ces billes sont observés grâce à l'emploi d'une loupe reliée au microscope optique (Figure 3.2) et une photographie numérique. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.1.



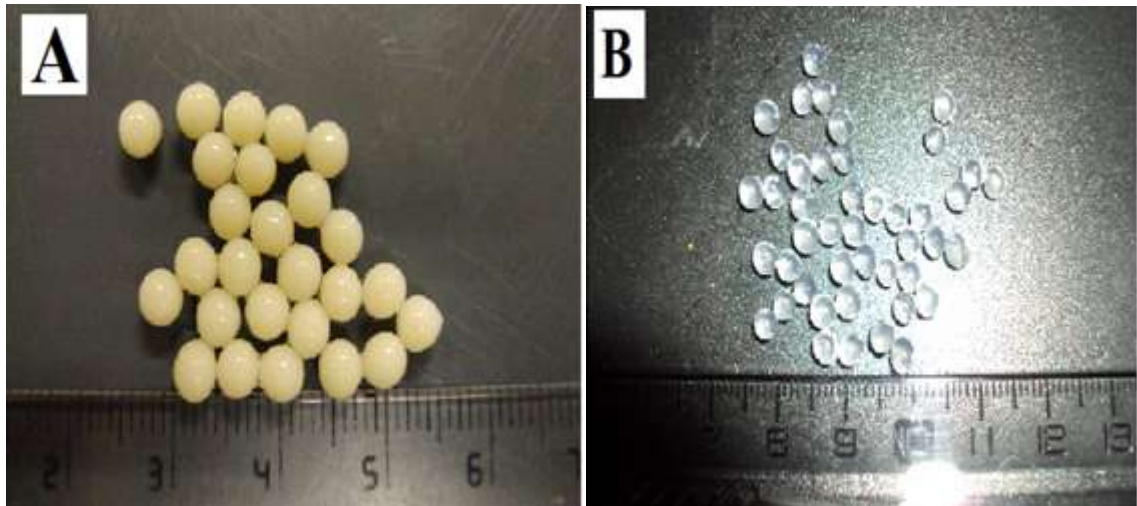


Figure 3.1 : Photographies numériques des billes gélifiées humides après optimisation de l'extrusion. (A) : CIME-Al ; (B) : alginate de calcium (AC)

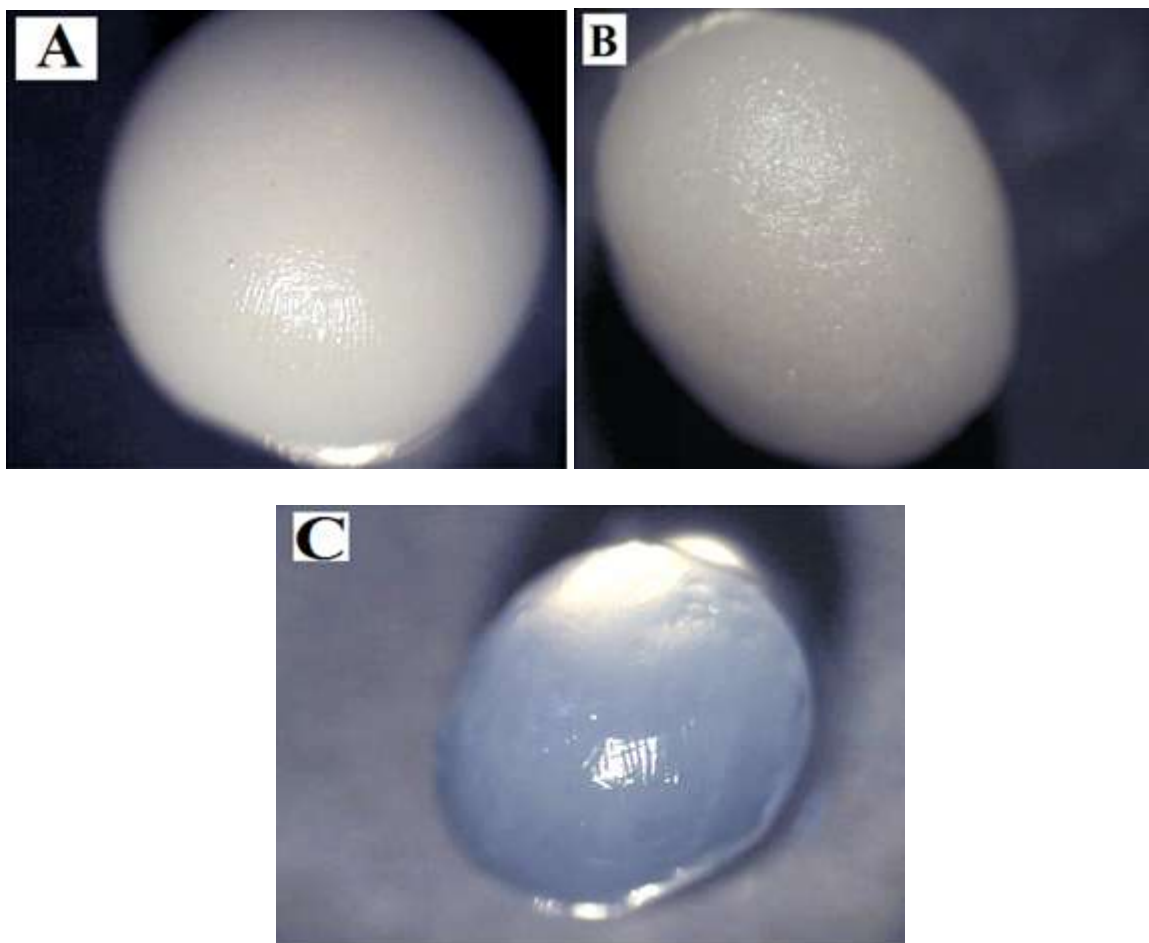


Figure 3.2 : Photographie optiques des billes gélifiées humides après optimisation de l'extrusion, (A): CIME-Al ; (B) : COIME-Al ; (C) : alginate de calcium (AC)

L'examen de ces billes gélifiées humides préparées permet de tirer les conclusions suivantes :

- elles sont toutes sphériques et de taille millimétrique,
- elles sont de couleur jaunâtre (pour CIME-Al et COIME-Al) caractéristique de l'argile pontée et transparente (pour AC)
- elles ne s'agglomèrent pas entre elles.
- Dans les conditions expérimentales utilisées, nous n'observons pas de relargage des microparticules de l'argile pontée et le bain de calcium reste toujours incolore.

De façon plus générale, les billes gélifiées d'argiles pontées à l'aluminium CIM-Al ou COIM-Al sont complètement différentes de celles préparées uniquement à base d'alginate de calcium (AC). En effet, elles révèlent des distributions uniformes et homogènes, indiquant, que l'encapsulation de ces particules d'argile pontée n'est pas localisée par endroit mais plutôt dans tout le volume de la sphère (Figure 3.2.A ; 3.2.B et 3.2.C). Ce changement d'aspect est similaire à celle reportée par plusieurs auteurs ayant encapsulé des charbons actifs (Jodra et al. [81] ; Rocher et al. [85]) ; des montmorillonites (Ely et al.[88]).

### 3.2.2. Maturation des billes d'alginate

Afin de déterminer le temps nécessaire pour une gélification complète, nous avons suivi l'évolution de la masse moyenne d'une bille gélifiée CIME-Al et/ou COIME-Al (choisie sur une population de 10 billes) en fonction du temps de séjour dans un bain de calcium (0,1M). Les résultats correspondants sont reproduits dans la Figure 3.3.

L'examen de ces résultats obtenus montre que la masse moyenne d'une bille diminue avec le temps pour se stabiliser après environ 40 et 45 minutes respectivement pour les billes COIME-Al et CIME-Al. Cette diminution de masse est attribuée à la modification dans le réseau d'alginate au cours de sa densification progressive à travers l'évacuation d'une partie de l'eau contenue dans le volume de la goutte.

Pour tous nos essais d'encapsulation, nous avons choisi comme temps de maturation dans la solution de calcium, un temps de 10 heures. Celui-ci est jugé largement suffisant pour s'assurer de la gélification complète.

Tous les résultats obtenus sont en parfait accord avec ceux déjà observés par Rocher et al. [85] ; Nicolas et al. [153] dans leurs travaux relatifs à l'étude de la cinétique de gélification des billes d'alginate.

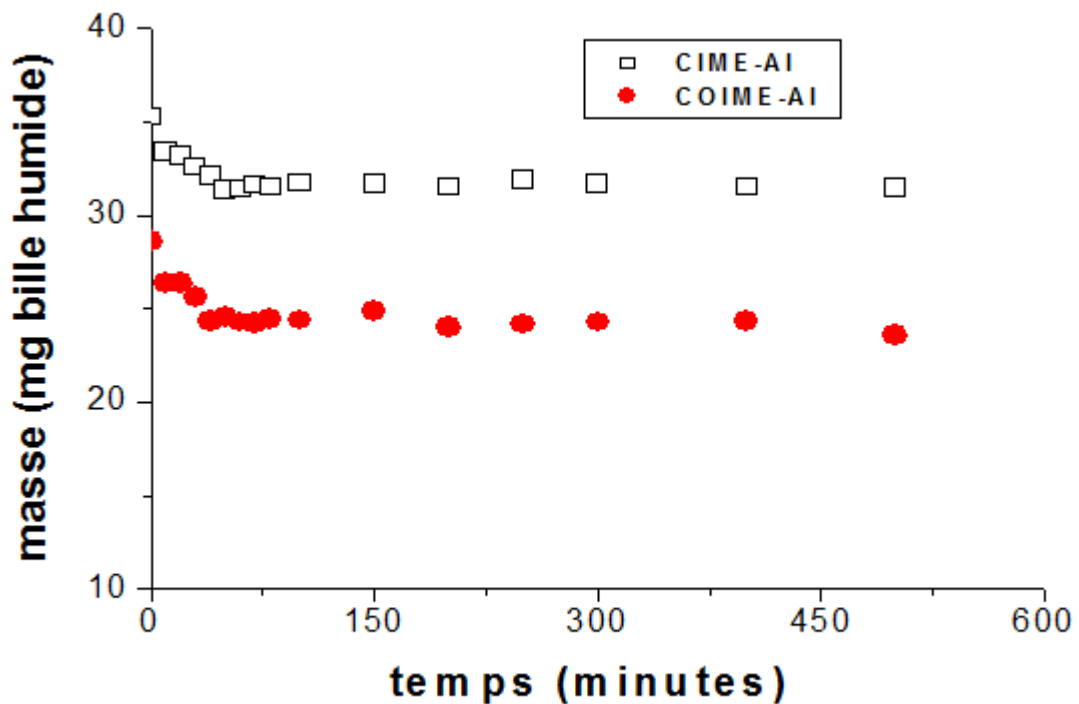


Figure 3.3 : Cinétiques de gélification des billes d'alginate.  $d_{billes} = 2,5$  mm,  $C_{CaCl_2} = 0,1M$ , alginate (1% m/v),  $V_{CaCl_2} = 200$  ml.

### 3.3. Caractérisation des billes gélifiées CIME-AI et COIME-AI

#### 3.3.1. Taille, densité, taux de gonflement des billes et rapport réel massique

Le Tableau 3.2 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de tailles, de densité, de taux de gonflement et du rapport réel massique (argile pontée/alginate de sodium).

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que les tailles des billes gélifiées à base d'argiles pontées CIMP-Al et COIMP-Al sont relativement homogènes et plus grosses que celles à base d'alginate de calcium (AC).

Les tailles des billes augmentent au fur et à mesure que les quantités d'argiles pontées encapsulées augmentent.

Cette augmentation dans la taille est dûe aussi à la viscosité élevée de la solution. A ce titre, il est bon de préciser que le diamètre des billes est principalement tributaire de la viscosité de la solution.

Ainsi donc, un mélange contenant une teneur plus élevée en argile donnerait une viscosité plus élevée. Dans de telles conditions, les gouttes séjournent beaucoup plus longtemps à la sortie de l'embout avant de se détacher et forment ainsi des billes plus grosses.

Nous signalons à ce passage que les densités de toutes les billes obtenues sont supérieures à celle de l'eau ( $0,998 \text{ g.cm}^{-3}$ ) ce qui explique leur immersion dans la solution aqueuse. De façon plus globale, les billes gélifiées à base d'argiles pontées sont plus denses que celles composées uniquement d'alginate.

De plus, il a été constaté que le taux de gonflement des billes séchées reste constant dans les billes ayant encapsulé une grande quantité d'argile pontée.

Les mêmes observations ont été soulevées par Ely et al. [88] dans leurs travaux sur l'encapsulation d'une montmorillonite mauritanienne.

Tableau 3.2. Résultats relatifs aux caractéristiques des différentes billes préparées.

<b>Billes d'alginate</b>	<b>r<sub>thé</sub></b>	<b>r<sub>exp</sub></b>	<b>G (%)</b>	<b>d<sub>b</sub> (mm)</b>	<b>d (g.cm<sup>-3</sup>)</b>
AC (1 %)	-	-	132,3	2,38 ± 0,12	1,018
CIME-AI	2	1,32	133,0	2,47 ± 0,10	1,034
	3	1,71	133,0	2,52 ± 0,11	1,046
	4	2,83	133,5	2,69 ± 0,13	1,055
	5	2,95	133,6	2,69 ± 0,13	1,063
	6	3,68	133,9	2,75 ± 0,11	1,089
COIME-AI	2	1,13	132,5	2,46 ± 0,10	1,027
	3	1,19	133,7	2,55 ± 0,12	1,036
	4	1,72	133,8	2,62 ± 0,10	1,049
	5	3,54	133,9	2,67 ± 0,12	1,058
	6	3,50	134,0	2,76 ± 0,10	1,075

Où les paramètres suivants représentent :

r<sub>thé</sub> : rapport massique théorique ; r<sub>exp</sub> : rapport massique réel ; G (%) : taux de gonflement ; d<sub>b</sub> (mm): diamètre des billes ; d(g.cm<sup>-3</sup>): densité des billes (déterminée par pycnométrie à hélium).

### 3.3.2. Morphologie

Les billes gélifiées de types (AC ; CIME-AI et COIME-AI) ont été séchées sous vide dans une étuve spécifique puis observées au microscope électronique à balayage à faible grossissement (X 50) et (X 400).

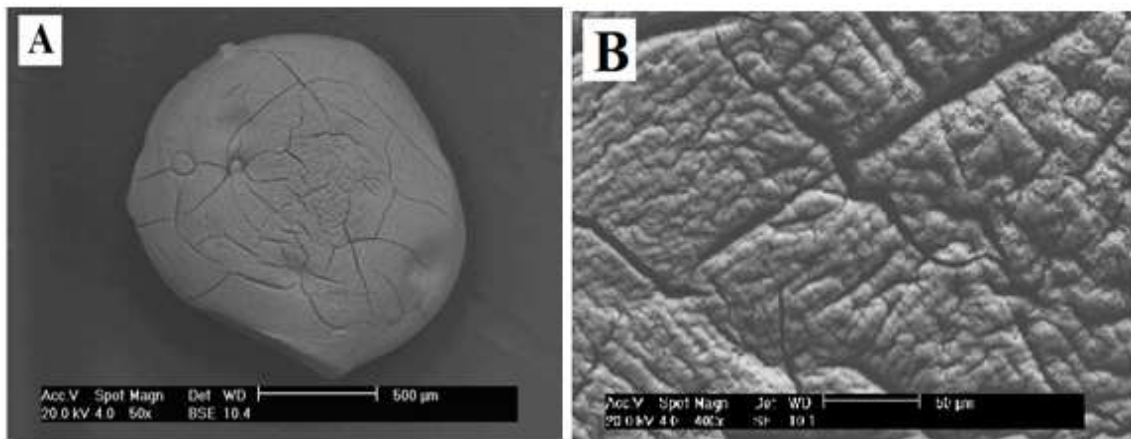
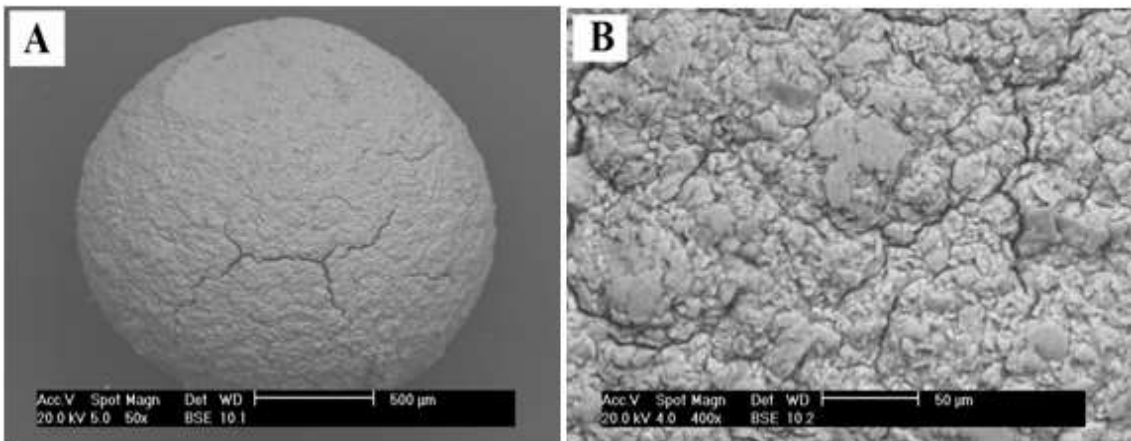
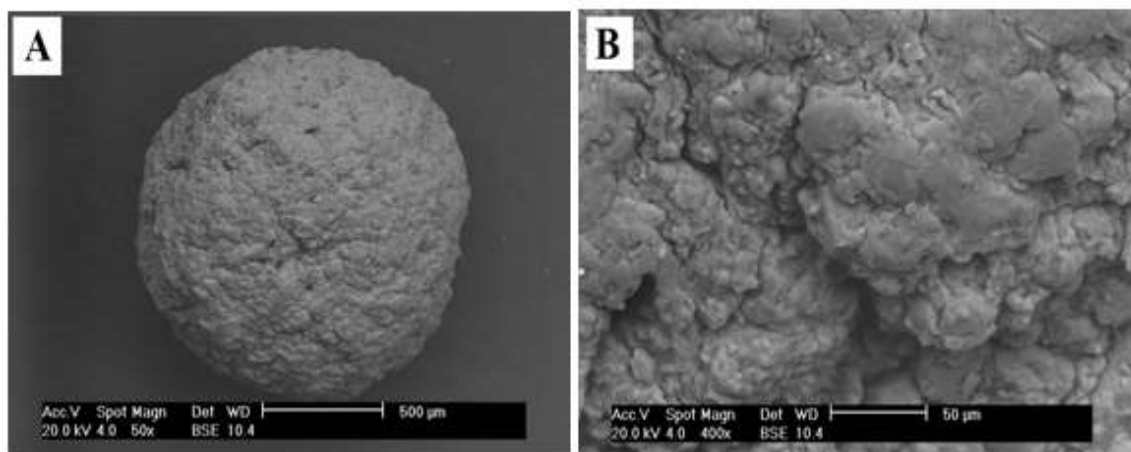
(AB)<sub>1</sub>(AB)<sub>2</sub>(AB)<sub>3</sub>

Figure 3.4 : Images de microscopie électronique à balayage :  
(A): billes; (B): surfaces des billes

(AB)<sub>1</sub> : billes d'alginate AC; (AB)<sub>2</sub> : billes CIME-Al ; (AB)<sub>3</sub> : billes

Les résultats correspondants (Figures 3.4 (AB)<sub>1</sub>, (AB)<sub>2</sub> et (AB)<sub>3</sub>) montrent les changements morphologiques au niveau des surfaces des billes dues à l'encapsulation des particules des supports CIMP-Al et COIMP-Al par le gel d'alginate.

Dans la Figure 3.4 AB<sub>1</sub>, les billes d'alginate (1%) sans argile pontée présentent des surfaces relativement lisses avec quelques stries parallèles à différents endroits en parfait concordance avec certains travaux antérieurs (Fundueanu et al. [25] ; Polona et al. [155] ; Ely et al. [88]).

L'examen de ces photographies (Figure 3.4 AB<sub>2</sub> et AB<sub>3</sub>) montre les phénomènes suivants :

- \* Fissures dues au craquement de l'argent métalliseur.
- \* Structure poreuse
- \* Surfaces avec des ondulations et des plis
- \* Multitude de cavités dues à la présence de l'argile pontée (bien visible dans les échantillons séchés).

### 3.3.3. Composition des billes gélifiées.

Les caractéristiques des billes gélifiées en termes de taux d'humidité, de quantité d'argile pontée encapsulée, d'alginate ainsi que des quantités de calcium et de sodium obtenues à l'issue de différentes synthèses sont reportées dans le Tableau 3.3 suivant :

L'examen de ces résultats montre que le taux d'humidité des billes gélifiées à base d'alginate sans argile est de l'ordre de 93,7 %. Celui-ci diminue légèrement lorsque le rapport réel augmente.

Les rapports réels (argile pontée/alginate) de sodium obtenus augmentent au maximum à 3,5 jusqu'à 4 et sont jugés acceptables en comparaison avec les rapports théoriques (r = 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6).

La quantité de sodium comparée à celle de calcium est jugée faible à cause de l'échange ionique entre ces deux ions pendant le processus de gélification. Ceci montre que la réaction de réticulation de l'alginate est totale.

Tableau 3.3 : Composition chimique des billes gélifiées.

Type de billes Adsorbantes	$r_{th}$	$m_{A,P}$	$m_{A,S}$	$r_{exp}$	H	$C_{Na}$	$C_{Ca}$
CIME-Al	2/1	0,00761	0,00577	1,32	94,85	0,104	0,001
	3/1	0,02340	0,01366	1,72	94,10	0,123	0,016
	4/1	0,02870	0,01013	2,83	93,50	0,094	0,005
	5/1	0,03161	0,01072	2,95	92,65	0,092	0,008
	6/1	0,03618	0,00981	3,69	92,18	0,086	0,015
CIOME-Al	2/1	0,01838	0,01630	1,13	94,72	0,080	0,001
	3/1	0,02045	0,01714	1,19	93,97	0,090	0,016
	4/1	0,02687	0,01562	1,72	93,70	0,113	0,005
	5/1	0,03214	0,00907	3,54	92,26	0,123	0,008
	6/1	0,03481	0,00995	3,50	92,13	0,152	0,015
AC 1%	-	-	0,0190	-	96,20	0,107	0,002

Où les paramètres suivants représentent :

$r_{th}$  : rapport théorique (argile pontée / alginate) ;  $r_{exp}$  : rapport massique réel ;  $m_{A,P}$  (g) : masse d'argile pontée ;  $m_{A,S}$  (g) : masse d'alginate de sodium ;  $C_{Na}$  (mmol .g.billes. humide<sup>-1</sup>) : quantité de sodium contenu dans les billes humides ;  $C_{Ca}$  (mmol/g billes humide) : quantité de calcium contenu dans les billes humides ; H (%) : taux d'humidité.

#### 3.3.4. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées de types (AC ; CIME-Al et COIME-Al) ainsi que les poudres des complexes CIMP-Al et COIMP-Al sont présentés sur la Figure 3.5.



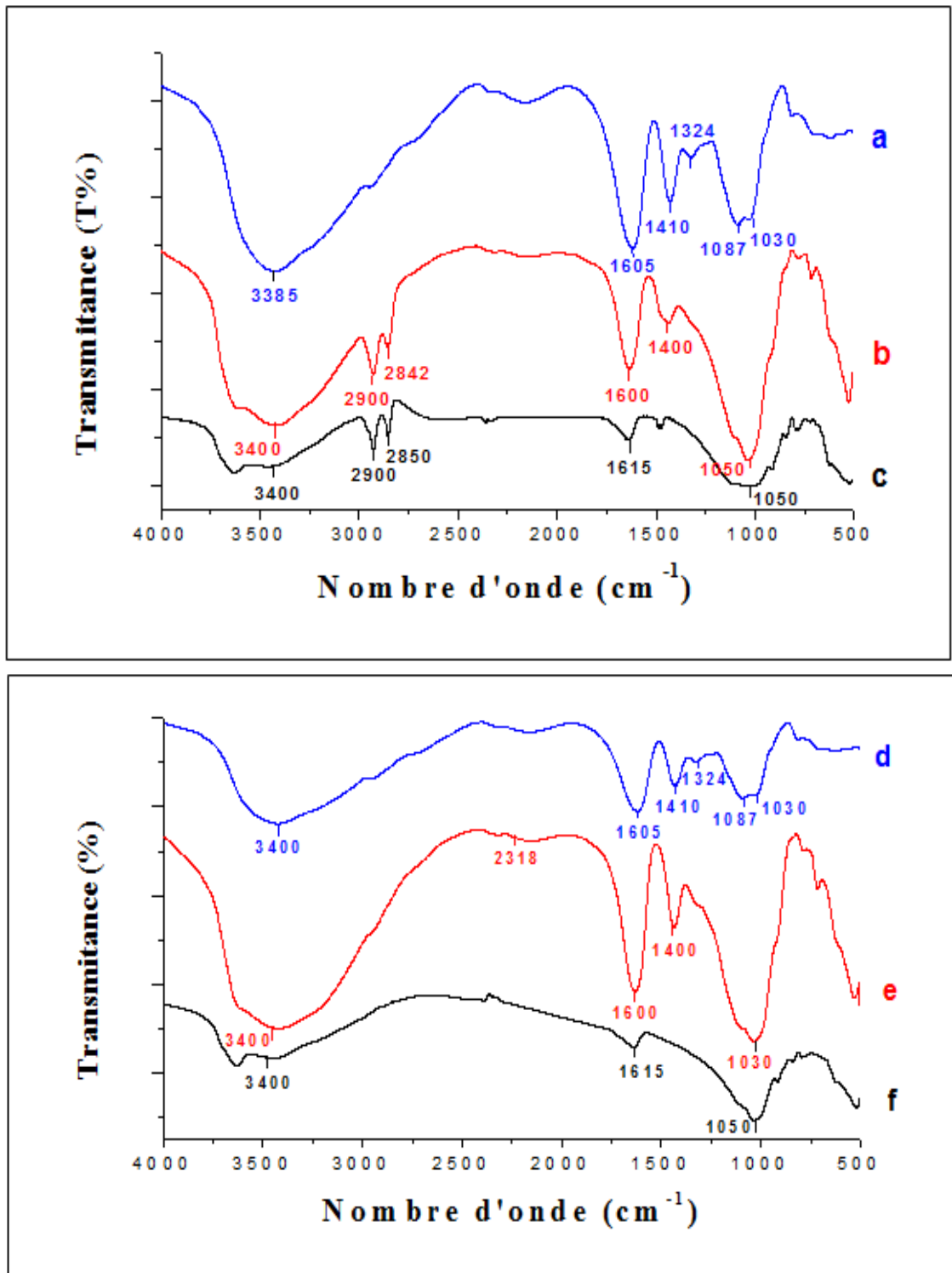


Figure 3.5 : Spectres IRTF des différentes billes gélifiées étudiées.

(a): AC ; (b): COIME-Al ; (c): CIOMP-Al (e): CIME-Al ; (f): CIMP-Al

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes:

• **Bandes d'absorption relatives aux billes d'alginate de calcium (AC)** (Figure 3.5.a).

- La bande située vers  $3385\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence des groupements OH (Pongjanyakul et al. [156]).

- La bande observée à  $1605\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux élongations de valence asymétrique de l'ion  $\text{COO}^-$  (Pongjanyakul et al. [156] ; Puttipipatkachorn et al. [157]).

- La bande située aux environ  $1410\text{ cm}^{-1}$  correspond aux élongations de valence symétrique de  $\text{COO}^-$  (Pongjanyakul et al. [156] ; Puttipipatkachorn et al. [157]).

- Le pic situé aux alentours de  $1030\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de valence de la liaison C-O dans les groupements C-OH. ([Xu et al. [158] ; Pongjanyakul et al. [156]).

• **Bandes d'absorption des matrices (CIMP-Al et COIMP-Al) non encapsulées** (Figures 3.5.f et 3.5.c) (Lenoble et al. [122] ; Bouras et al. [98]).

- Le pic intense situé aux environ  $3400\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise le groupement OH et attribué aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ .

- La bande intense localisée aux environ  $1050\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O-Si.

- La bande centrée vers  $1615\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuilletts.

Pour le complexe COIMP-Al (Figure 3.5.c), le spectre d'absorption fait apparaître clairement de nouvelles bandes d'absorption qui caractérisent les molécules du CTAB) insérées dans le volume interfoliaire de la montmorillonite intercalée à l'aluminium :

- La bande située vers  $2850\text{ cm}^{-1}$  étalée entre  $2790\text{ cm}^{-1}$ -  $3000\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence des liaisons  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ .

- La bande située vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence des groupes  $\text{CH}_3\text{-N}$ .

• ***Bandes d'absorption des billes d'alginate (AC, CIME-Al et COIME-Al).***

Les spectres IRTF correspondant aux billes d'alginate (AC, CIME-Al et COIME-Al) (Figures 3.5.b et 3.5.e) sont comparés avec celles des argiles pontées non encapsulées et à l'alginate de calcium (Figures 3.5.a ; 3.5.c et 3.5.f).

Les spectres infrarouges montrent une distribution de pics similaire après encapsulation. Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres sont restées globalement inchangées.

Les bandes d'absorption autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  sont affectées aux vibrations de valence de la liaison OH. Celles apparaissant à  $2900\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence de  $\text{CH}_3\text{-N}$  alors que celles de  $2700\text{ cm}^{-1}$  sont affectées aux vibrations de valence des liaisons de  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ . Les vibrations de valence des liaisons de O-Si-O sont localisées à  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes caractéristiques de l'alginate de calcium apparaissent à  $3400$  (vibration de valence de OH), à  $1600\text{ cm}^{-1}$  (élongations de valence asymétrique de  $\text{COO}^-$ ) et à  $1400\text{ cm}^{-1}$  (élongations de valence symétrique de  $\text{COO}^-$ ).

L'ensemble de ces résultats indique clairement que les matrices CIMP-Al et COIMP-Al ont été encapsulées avec succès dans les billes d'alginate de calcium et confirme l'absence de la réaction entre l'argile pontée et l'alginate de sodium.

### 3.3.5. Analyse thermique

Les analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétrie (ATG) ont été utilisées afin de suivre la décomposition ainsi que le processus de la cinétique de dégradation des matériaux solides qui se produisent au cours d'un procédé thermique. Le but étant d'évaluer la stabilité thermique des billes préparées. Les résultats d'analyses (ATD) et (ATG) des différentes billes gélifiées étudiées sont représentés par les différentes courbes de la Figure.3.6 suivantes :

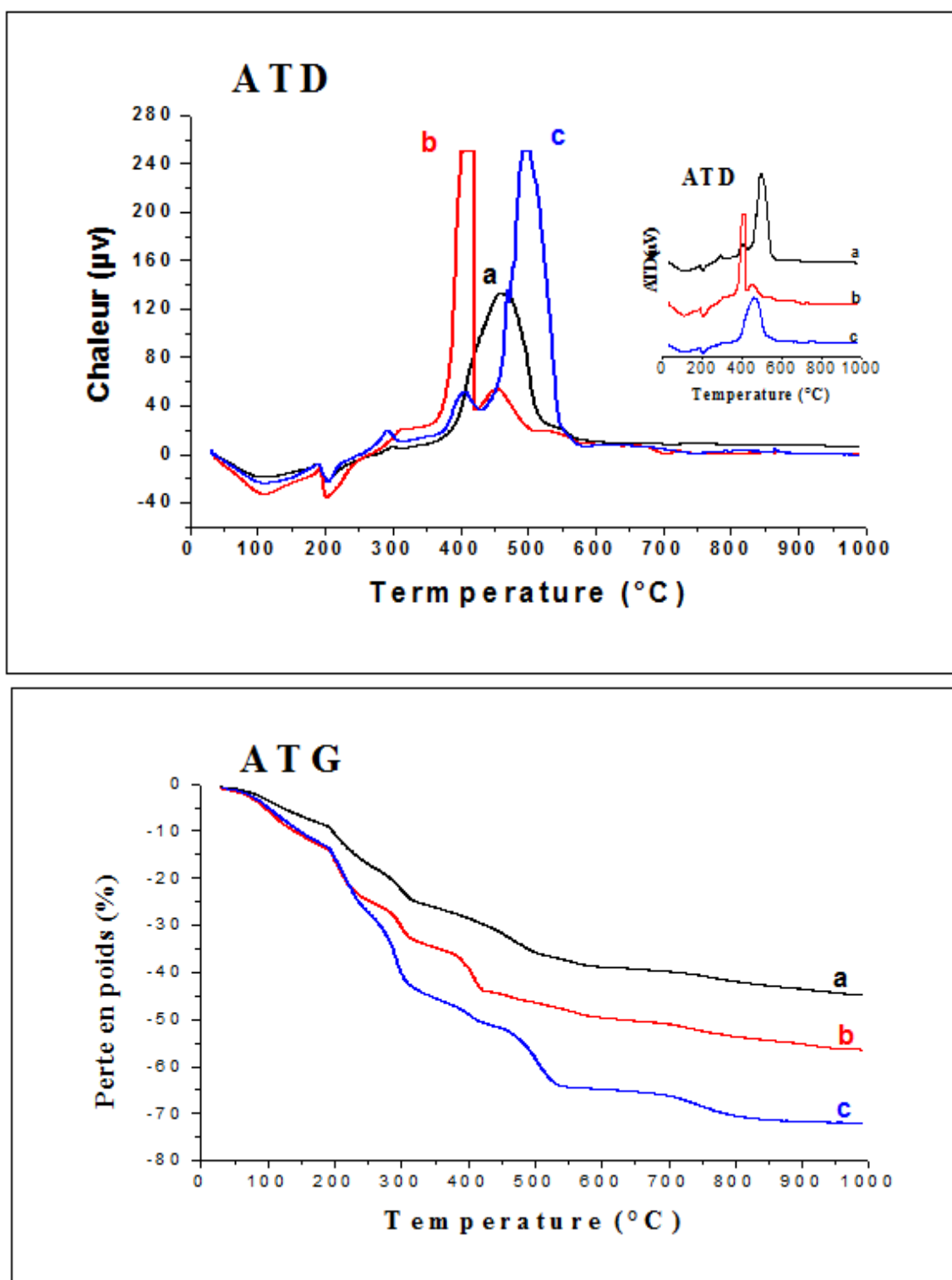


Figure 3.6: Courbes thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) des trois échantillons étudiés:

(a) : Billes CIME-Al ; (b) : Billes COIME-Al ; (c) : AC (1%).

L'examen de ces Figures thermogravimétriques (ATG/ATD) montre que les billes d'alginate de calcium sans argiles (AC) présentent un profil avec trois pertes massiques consécutives (Figure 3.6.c).

- Le premier pic situé entre 50 –200 °C est due à la perte en eau libre et en eau liée par des liaisons d'hydrogène (Vieira et al. [159]). Après séchage, ces matériaux présentent encore une forte hygroscopicité de par leur nature polysaccharidique et réadsorbent de l'eau au contact de l'air ambiant. Le pourcentage de la perte de masse due à cette élimination est de l'ordre de 9 % à 140 °C.

- La deuxième perte de masse observée dans l'intervalle 200 à 400 °C correspond, en général, à une désorption suivie d'une oxydation préliminaire de l'alginate (Wu et al. [160] ; Xu et al. [158]). Le pourcentage de la perte de masse due à cette étape est d'environ 39 % à 295 °C.

- La troisième perte de masse localisée entre 300 et 550 °C est attribuée à l'oxydation supplémentaire de l'alginate (Dongbei Wu et al. [160]) ; Xu et al. [158]) et à la formation des carbonates (Cheong et al. [161]). Le pourcentage de la perte de masse due à cette étape est environ 58 % à 500 °C.

L'introduction des particules CIMP-Al et COIMP-Al par encapsulation dans la structure de l'alginate conduit aux phénomènes suivants :

- Une perte de masse observée entre 200 à 550 °C qui correspond, à la fois, à une désorption et à une décomposition par oxydation préliminaire suivie d'une oxydation supplémentaire des molécules de CTAB (Figure 3.6.b). Le pourcentage de la perte de masse due à cette oxydation est environ de 39 à 40 % à 405 °C.

-La perte de masse située entre 400 et 550 °C qui est dûe à la déshydroxylation (-OH) des supports non encapsulés (Figure 3.6.a). Le pourcentage de cette perte de masse due à cette étape est environ de 34 % à 450 °C.

Globalement, la perte de masse, enregistrée à 800 °C par l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour les matrices CIME-Al, COIME-Al et AC sont respectivement 40, 50 et 70 % .

Ces résultats semblent concorder parfaitement avec ceux reportés par certains auteurs (Ely et al. [88]) ; Sreeram et al. [162]).

Arrivés à ce stade de notre étude, nous pouvons déjà prétendre que l'encapsulation de particules d'argiles pontées dans un gel d'alginate ralentit le processus de dégradation du gel. Toutefois, la dégradation de l'alginate reste pratiquement dans la même gamme de température (entre 400 et 550 °C) pour l'ensemble des échantillons étudiés.

#### 3.4. Effet de pH sur la stabilité chimique des billes d'alginate

Avant toute étude d'adsorption, il est important de s'assurer de la stabilité des billes d'alginate à base d'argile pontée dans des milieux à pH différents. Nous avons, de ce fait, étudié le comportement des billes dans des solutions aqueuses de pH variables. La Figure 3.7 présente les masses des différentes billes gélifiées séchées en fonction du pH du milieu.

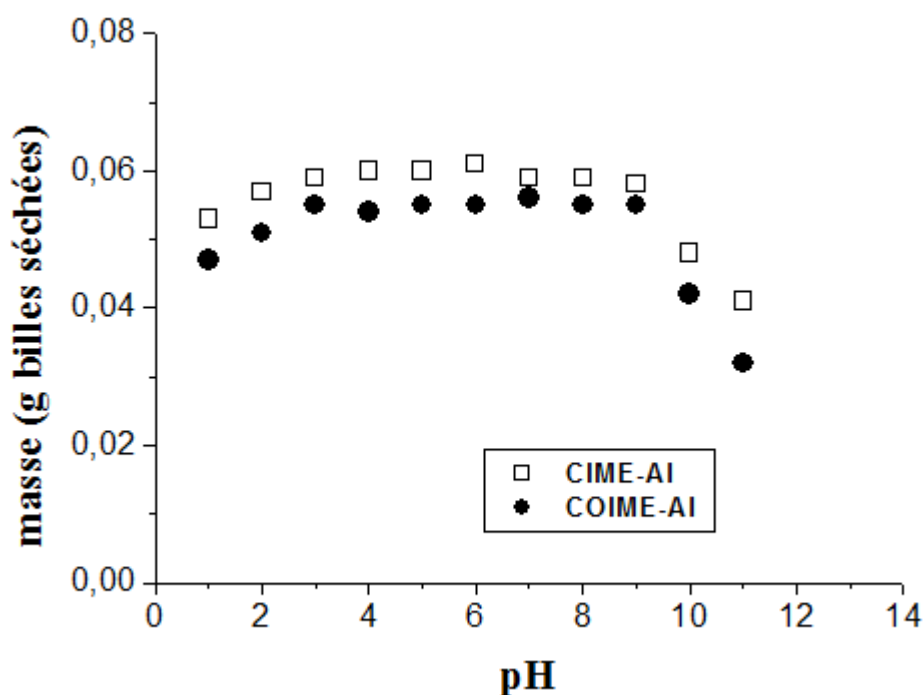


Figure 3.7 : Effet du pH sur la stabilité chimique des billes

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les billes gélifiées sont stables chimiquement dans toute la gamme de pH allant de 3 à 9.

- Pour des pH très basiques et supérieurs à 12, les billes deviennent instables chimiquement. Elles s'effondrent et deviennent friables et non utilisables non seulement pour les analyses mais aussi en tant qu'adsorbants. Ceci s'explique par le fait qu'en milieu basique, il se produit un échange ionique entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et les ions  $\text{Na}^+$  de la base NaOH. Le gel étant bien réversible, selon la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  ajoutés, les liaisons entre les chaînes qui sont assurées par le calcium sont rompues. De telles modifications dans la structure entraînerait la destruction en partie du réseau d'alginate.

En revanche pour des pH entre 9 et 11, les billes d'alginate sont stables mais perdent, néanmoins, 20 à 22 % de leur masse séchée initiale.

- En milieu très acide ( $\text{pH} < 2$ ) les billes gélifiées conservent le même aspect mais perdent 9 à 11 % de leurs poids initial à l'état sec.

Pour utiliser les billes dans des conditions optimales, nous nous sommes proposés donc d'effectuer tous nos tests d'adsorption ultérieurs dans la gamme de pH [3 à 8].

### 3.5. Résultats de l'application à l'adsorption en réacteur discontinu

#### 3.5.1. Pentachlorophenol

##### 3.5.1.1. Effet du rapport réel massique sur la cinétique d'adsorption du PCP

Nous avons préparé des billes gélifiées contenant des quantités d'argiles pontées à l'aluminium variant de 2 à 6 % (w/v) en maintenant constante la quantité d'alginate de sodium 1 % (w/v) afin d'étudier l'effet du rapport réel (argile pontée/alginate) sur la cinétique d'adsorption du PCP.

Les expériences ont été menées pour différents rapports réels allant de 1,32 à 3,69 et de 1,13 à 3,50 respectivement pour les billes CIME-Al et COIME-Al.

Les évolutions de la capacité d'adsorption du PCP sur différentes billes en fonction du temps et à différents rapports réels sont présentées sur la Figure 3.8.

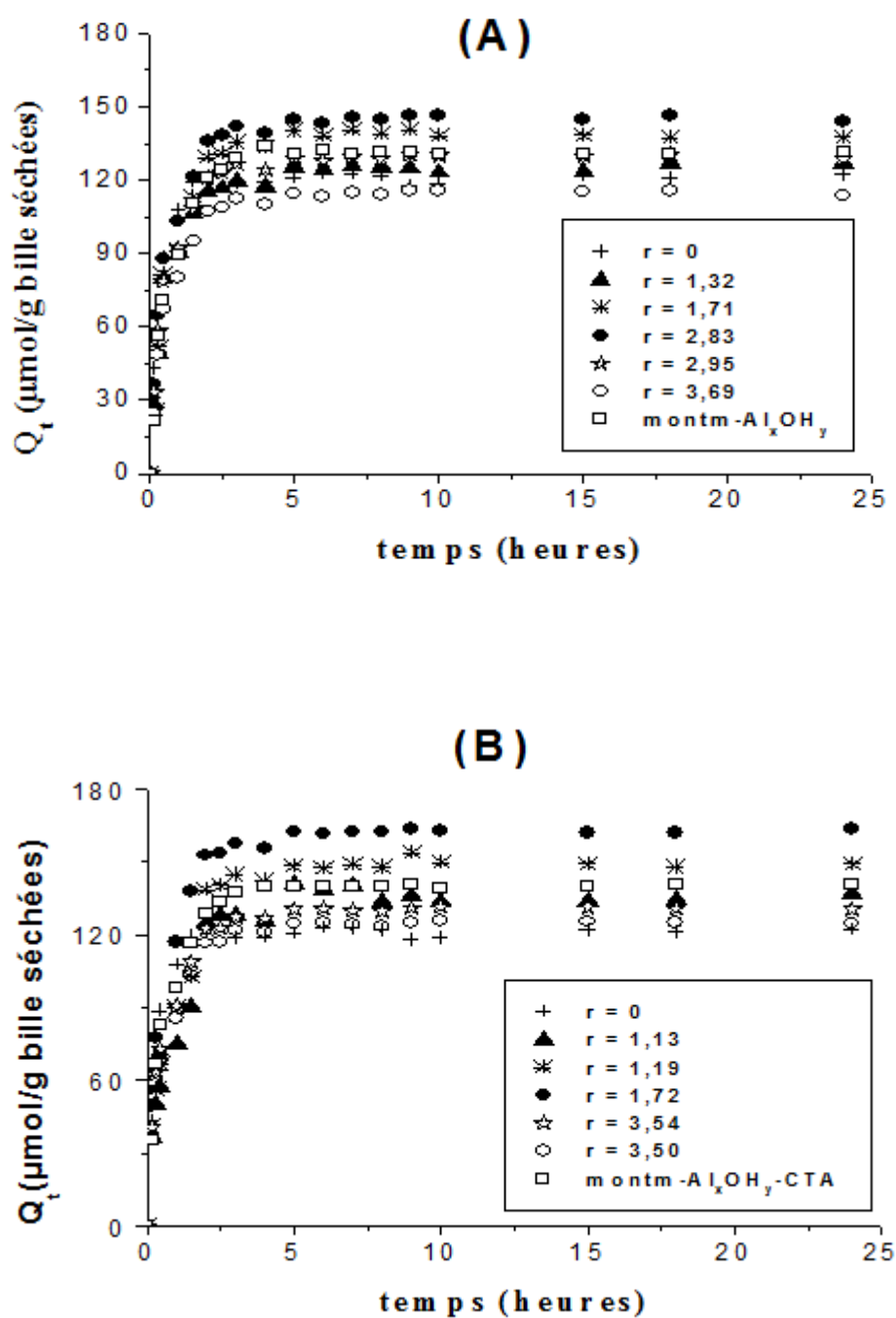


Figure 3.8 : Effet du rapport réel massique sur la cinétique d'adsorption du PCP par différentes billes gélifiées à  $\text{pH} = 5.3$ ,  $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , 200 rpm, 1 % (w/v) d'alginate et  $d_b = 2,5$  mm. (A): CIME-Al et (B) : COIME-Al



Ces résultats montrent qu'une augmentation en rapport réel massique entraînerait une amélioration de la capacité d'adsorption du PCP à l'exception des rapports réels 2,95; 3,69; 3,54 et 3,5.

La Figure 3.8 montre clairement les rapports réels optimaux ( $r = 2,83$  et  $r = 1,72$ ) obtenus pour la formulation des billes bien sphériques et stables. Les rendements d'adsorption maximaux correspondants sont de l'ordre de 75 et 82 % respectivement pour les billes gélifiées CIME-Al et COIME-Al.

Pour des rapports élevés respectifs ( $r = 3,69 > 2,83$  et  $r = 3,50 > 1,72$ ), ces billes gélifiées deviennent moins poreuses et provoquent, à la fois, une réduction de l'aire de l'encapsulation des particules d'argiles pontées ainsi qu'une faible diffusion des molécules de PCP dans les sites intérieurs d'adsorption à travers la gangue de la matrice.

Ceci se traduit donc par des diminutions dans les rendements de l'adsorption allant de 75 à 72 % et de 82 à 79 % respectivement pour les billes type CIME-Al et COIME-Al.

En étudiant l'adsorption du 2,4-dichlorophenol sur un support de type *Phanerochaete chrysosporium fungus* immobilisé dans l'alginate de calcium, Juang Wu et al. [163] ont observé des phénomènes similaires. En effet, une augmentation de la quantité de biomasse immobilisée dans les billes d'alginate entraîne une augmentation dans les capacités d'adsorption de ces billes. Dans ce travail, la formulation des billes sphériques et stables a été réalisée à une concentration optimale de 1,25 % (m/v).

Dans nos expériences ultérieures, nous nous limiterons à utiliser uniquement les billes gélifiées préparées avec des rapports réels massiques optimaux de 1,71 et 2,83 respectivement pour les supports CIME-Al et COIME-Al.

La Figure 3.8 montre également que l'allure des courbes met en évidence un processus en deux étapes :

- La première étape révèle des rétentions rapides réalisées en une heure de temps avec des taux d'adsorption de l'ordre de 52 et 60 % obtenus respectivement par les billes CIME-Al ( $r = 2,83$ ) et COIME-Al ( $r = 1,71$ ).

Les rétentions très rapides des molécules de PCP sont dues à l'accessibilité facile des sites localisés à la surface des billes comme le proposent certains auteurs (Chan et al. [164] ; Pang et al. [165]).

- Dans la deuxième étape, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à un état de pseudo-équilibre. Cette étape est plus lente à cause de la saturation des sites les plus accessibles. Dans ces conditions, la vitesse devient faible à cause de la diffusion lente des molécules de PCP au sein du réseau d'alginate pour pouvoir atteindre d'autres sites d'adsorption insaturés.

Pour tous les cas étudiés, les allures de toutes les courbes obtenues sont similaires. Des taux d'adsorption de l'ordre de 75 et 82 % ont été atteints en espace de 5 à 6 heures respectivement par les billes CIME-Al et COIME-Al contrairement à ceux obtenus par les argiles pontées non encapsulées COIMP-Al (72 %) et CIMP-Al (68 %) pour des temps de contact de 4 heures.

De façon plus globale, les temps nécessaires pour atteindre les états de pseudo-équilibres lors de l'adsorption de PCP par les billes gélifiées semblent se rapprocher de ceux reportés déjà dans la littérature scientifique relative à l'adsorption du PCP sur des complexes organo-inorgano-montmorillonites en poudre COIMP (Bouras, [92]), sur des billes de chitosane (Zheng et al. [166]).

#### 3.5.1.2. Effet de la taille des billes gélifiées sur la cinétique d'adsorption

Pour mieux définir les conditions opératoires utilisées dans nos essais d'adsorption, la molécule de PCP a été choisie comme molécule modèle dans le seul but d'évaluer l'influence de la taille des billes sur la performance de ces billes d'alginate.

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé des sphères gélifiées de différents diamètres 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3,5 mm. La Figure 3.9 présente les évolutions des capacités d'adsorption du PCP sur des billes gélifiées (CIME-Al et COIME-Al) de différentes tailles en fonction du temps.

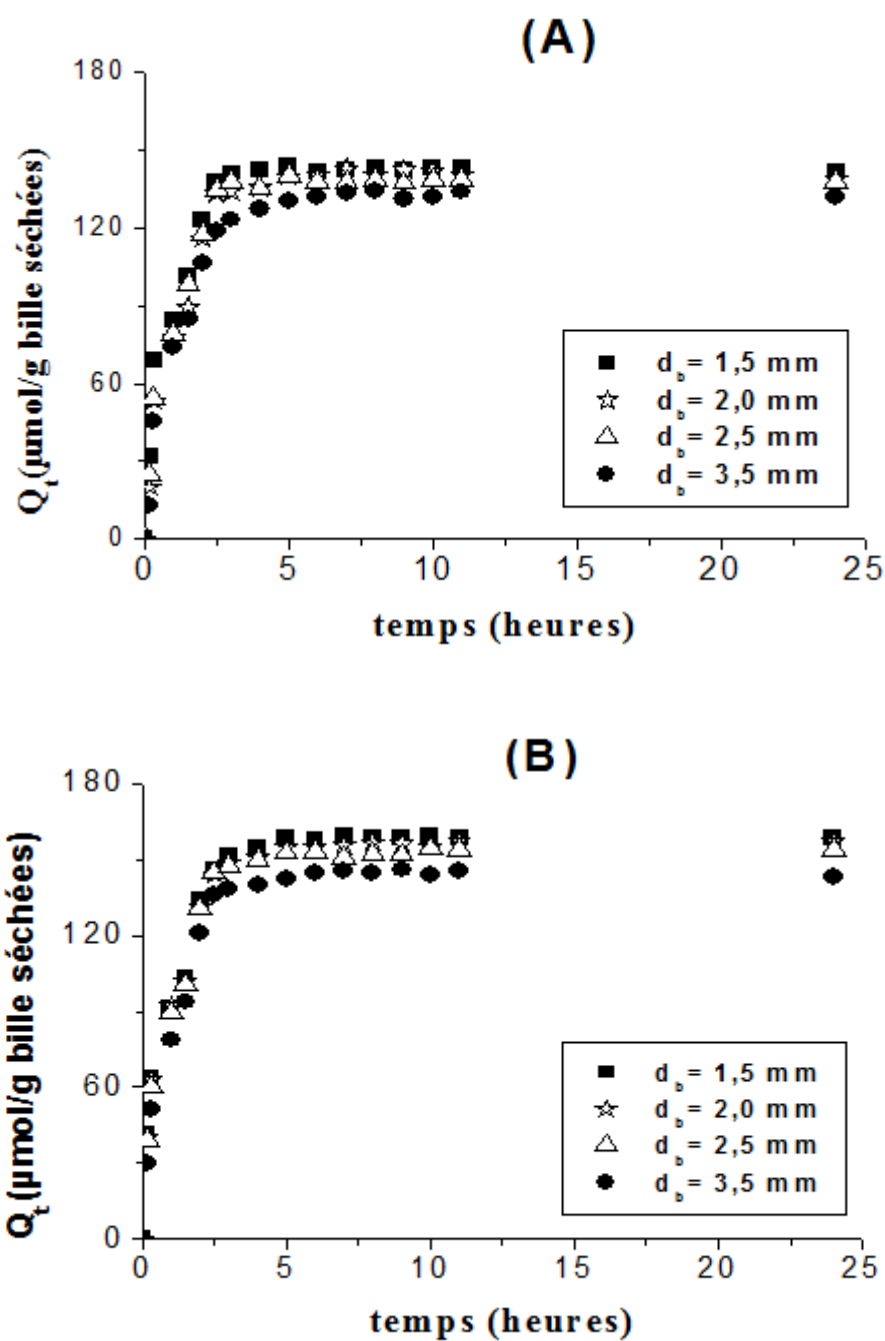


Figure 3.9 : Effet de la taille des billes sur la cinétique d'adsorption du PCP par différentes billes gélifiées à  $\text{pH} = 5.3$ ,  $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , 200 rpm, 1 % (w/v) d'alginate,  $r_{\text{opt}} = 2,83$  et 1,72. (a): CIME-Al et (b) : COIME-Al.

L'examen de ces courbes montre de façon plus nette que la taille des sphères gélifiées semble n'avoir aucun effet sur l'adsorption des molécules de PCP sur les billes notamment dans la gamme entre 1,5 et 2,5 mm. En revanche, la capacité l'adsorption de PCP diminue lorsque la taille des billes augmente à 3,5 mm. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la résistance à la diffusion au fur et à mesure que la taille de la sphère augmente. De plus, l'adsorption est beaucoup plus importante sur des billes de petites tailles, suggérant que les petites particules développeraient de plus grandes surfaces de contact externe comme le proposent Lazaridis et al. [86].

### 3.5.1.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Dans ce type de modélisation, il est important de souligner que de nombreux modèles cinétiques sont disponibles aujourd'hui, non seulement, pour étudier les mécanismes du processus d'adsorption, mais aussi, pour les adapter aux résultats expérimentaux.

Les modèles de pseudo-ordre 2 (Ho et al. [143]) et celui de diffusion (LAM) sont souvent utilisés avec succès pour décrire les cinétiques relatives à la fixation des polluants et à leur diffusion dans l'adsorbant utilisé.

#### Modèle de Pseudo- ordre 2

L'équation et sa forme linéaire sont les suivantes :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq.3.1.}$$

Linéarisation : 
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad \text{Eq.3.2.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$Q_t$  (μmoles/g.bille séchée) est la quantité de PCP adsorbé à l'instant t.

$Q_e$  (μmoles/g.bille séchée) est la quantité de PCP adsorbé à l'équilibre.

$k_2$  (g bille séchée.μmole<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) : est la constante de vitesse.

Les Figures 3.10 et 3.11, présentent les courbes  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$  pour les trois supports géliifiés (AC, CIME-Al et COIME-Al) ainsi que les argiles pontées non encapsulées (CIMP-Al et COIMP-Al).

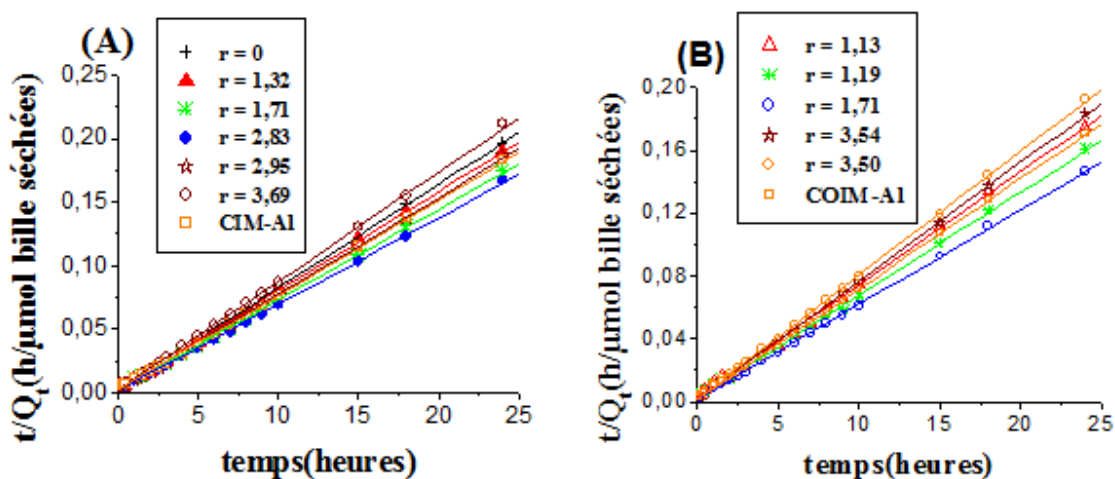


Figure 3.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de PCP à différents rapports réels par le modèle pseudo-ordre 2. (A) : CIME-Al et (B): COIME-Al.

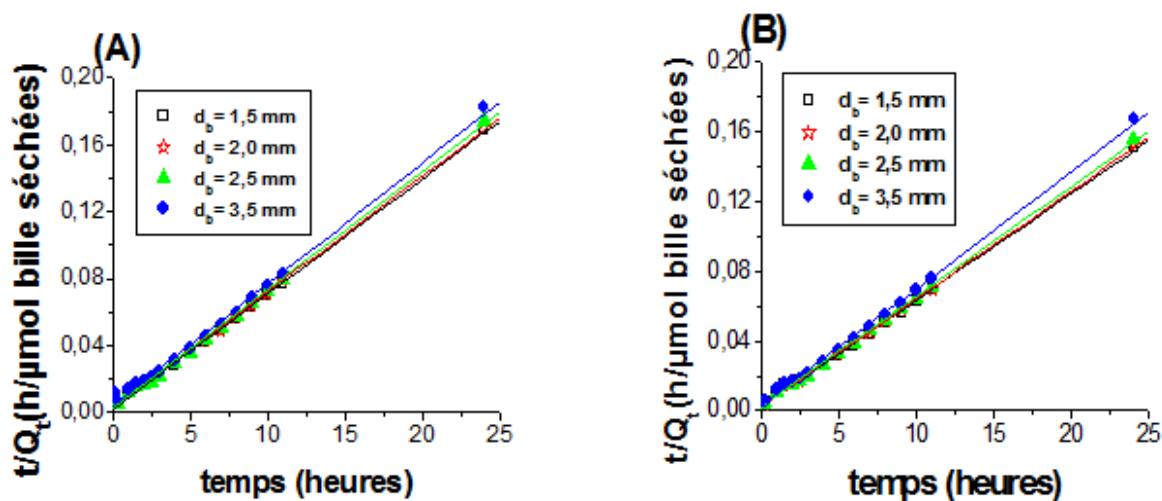


Figure 3.11 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de PCP à différent diamètres des billes par le modèle pseudo-ordre 2. (A) : CIME-Al et (B): COIME-Al.

La représentation de ces résultats donne des droites avec de très bons coefficients de corrélation ( $R^2 > 0,99$ ). Ceci indique que nos résultats expérimentaux peuvent être modélisés avec le modèle pseudo ordre 2. Les résultats des paramètres  $k_2$  ainsi que ceux relatifs aux coefficients de corrélation en fonction du rapport réel et du diamètre des billes sont regroupés dans les Tableaux 3.4 et 3.5 ci après.

Tableau 3.4 : Paramètres du modèle pseudo-ordre 2 pour différents rapports réels.

Type de Support Adsorbant	Rapport réel	$K_2$ (g bille séchées $\mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$R^2$
<b>CIM-AI</b>	-	0,0268	0,990
<b>COIM-AI</b>	-	0,0273	0,980
<b>AC</b>	-	0,0688	0,990
<b>CIME-AI</b>	1,32	0,0250	0,998
	1,72	0,0275	0,999
	2,83	0,0301	0,999
	2,95	0,0324	0,999
	3,69	0,0338	0,999
<b>COIME-AI</b>	1,13	0,0184	0,999
	1,19	0,0185	0,999
	1,72	0,0225	0,999
	3,54	0,0319	0,999
	3,50	0,0320	0,999

Tableau 3.5 : Paramètres du modèle pseudo-ordre 2 pour différents diamètres de billes.

Type de bille Adsorbante	Diamètre (mm)	$K_2$ (g bille séchées $\mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$R^2$
<b>CIME-AI</b>	1,50	0,0245	0,998
	2,00	0,0166	0,997
	2,50	0,0206	0,999
	3,50	0,0132	0,997
<b>COIME-AI</b>	1,50	0,0184	0,999
	2,00	0,0172	0,998
	2,50	0,0214	0,999
	3,50	0,0143	0,997

L'examen de ces résultats montre, une diminution de la vitesse d'adsorption quand la taille des billes augmente. Aussi, la surface spécifique ainsi que la constante cinétique d'adsorption exprimée toutes les deux par unité de masse diminuent lorsque la taille des billes augmente. Cependant, les valeurs de la constante de vitesse augmentent légèrement dans le même sens que le rapport réel.

Pour des rapports réels élevés, la diminution de la cinétique avec l'augmentation de la quantité de l'argile pontée encapsulée dans les billes s'explique par le fait que l'adsorption des molécules de PCP se fait préférentiellement sur les sites de l'argile pontée non encapsulée se caractérisent par une cinétique plus lente.

#### Modèle de diffusion (LAM)

Dans une tentative de visualiser l'influence du rapport réel massique sur la résistance au transfert de masse, les données cinétiques expérimentales ont été analysées en utilisant le modèle linéaire d'adsorption LMA décrit par l'équation (3.3).

$$\frac{m_t}{m_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1) \exp\left(\frac{-D_{\text{eff}} q_n^2 t}{R^2}\right)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2}$$

Eq.3.3.

Les coefficients effectifs de diffusion ont été calculés en utilisant Microcal (TM) du logiciel d'origine (version 7.5, Microcal(TM) Origin software).

Les Tableaux 3.6 et 3.7 regroupent les valeurs des coefficients effectifs de diffusion calculées en fonction, à la fois, du rapport réel massique et de la taille des billes gélifiées. L'examen des résultats obtenus montre que la diffusion du PCP n'est pas significativement modifiée par la quantité d'argile pontée encapsulée dans le gel. Ainsi donc, la taille des billes est sans effet sur la diffusion du PCP. Ceci peut être dû à la similitude des structures tridimensionnelles des différentes tailles des billes.

Tableau 3.6 : Coefficients effectifs de diffusion en fonction de différentes tailles de billes.

Type de bille Adsorbante	Diamètre de la bille $d_b$ (mm)	Coefficient de diffusion $D$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$R^2$
CIME-AI	1,5	$0,473 \cdot 10^{-5}$	0,98
	2	$0,421 \cdot 10^{-5}$	0,98
	2,5	$0,546 \cdot 10^{-5}$	0,98
	3,5	$0,457 \cdot 10^{-5}$	0,99
COIME-AI	1,5	$0,464 \cdot 10^{-5}$	0,99
	2	$0,475 \cdot 10^{-5}$	0,99
	2,5	$0,560 \cdot 10^{-5}$	0,98
	3,5	$0,416 \cdot 10^{-5}$	0,98

Tableau 3.7 : Coefficients effectifs de diffusion en fonction de différents rapports réels.

Type de bille Adsorbante	Rapport réel (r)	Coefficient de diffusion $D$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$R^2$
AC	-	$0,551 \cdot 10^{-5}$	0,97
CIME-AI	1,32	$0,503 \cdot 10^{-5}$	0,99
	1,72	$0,530 \cdot 10^{-5}$	0,98
	2,83	$0,546 \cdot 10^{-5}$	0,99
	2,95	$0,484 \cdot 10^{-5}$	0,99
	3,69	$0,476 \cdot 10^{-5}$	0,99
COIME-AI	1,13	$0,424 \cdot 10^{-5}$	0,99
	1,19	$0,500 \cdot 10^{-5}$	0,98
	1,72	$0,560 \cdot 10^{-5}$	0,99
	3,54	$0,517 \cdot 10^{-5}$	0,99
	3,50	$0,512 \cdot 10^{-5}$	0,99



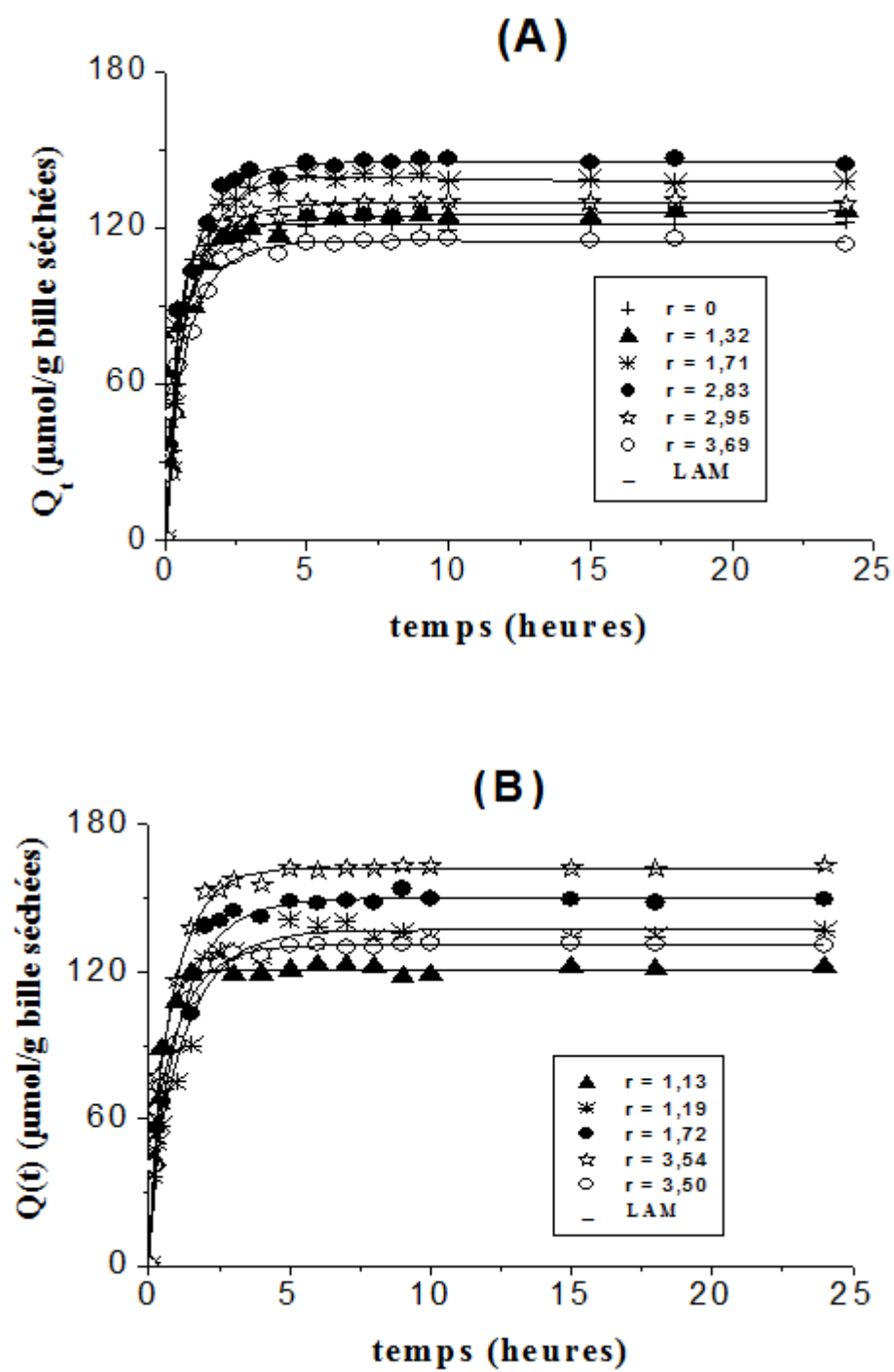


Figure 3.12 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du PCP à différents rapports réels par emploi du modèle de diffusion (LAM). (A) : CIME-A1 et (B): COIME-A

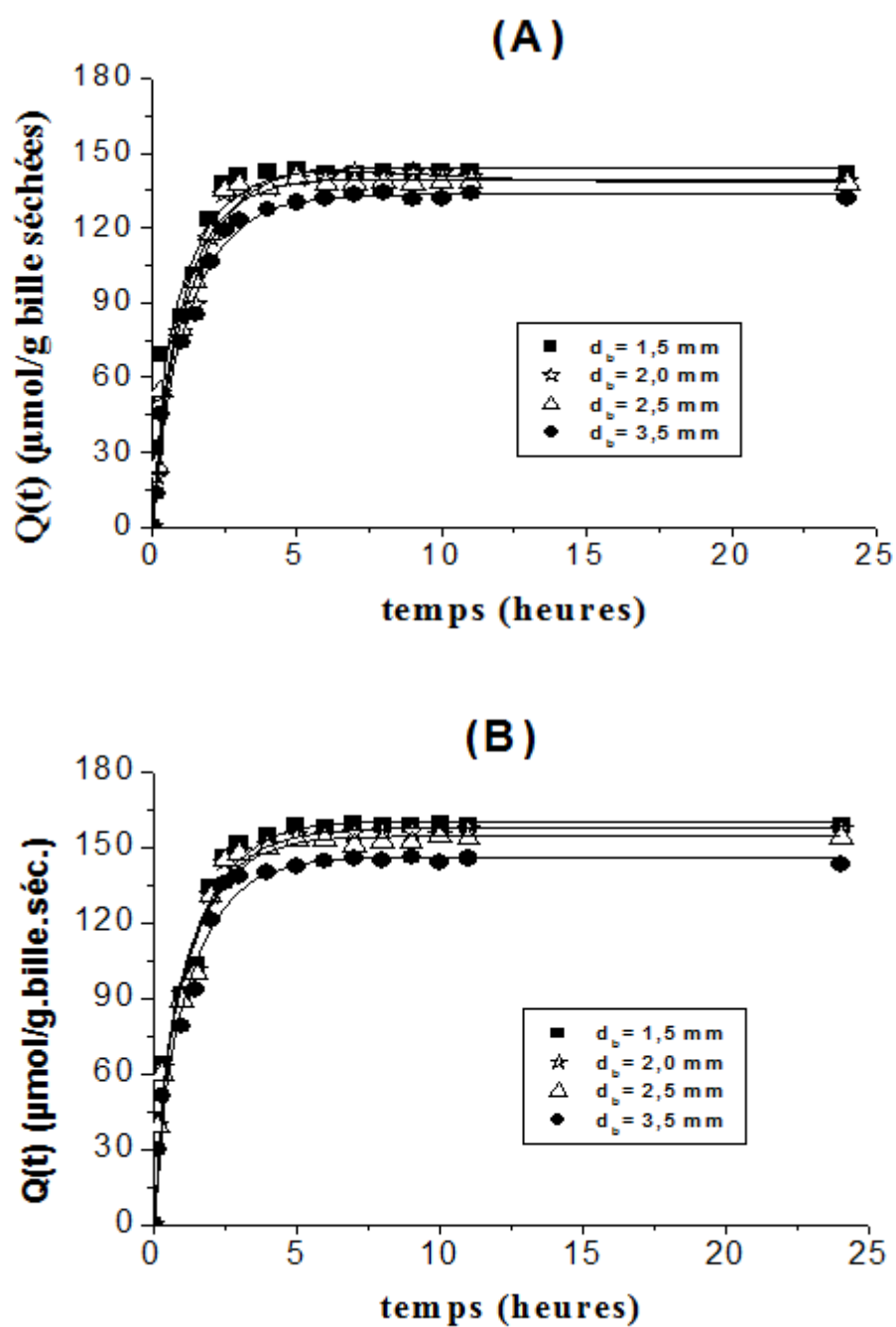


Figure 3.13 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du PCP à différentes tailles de billes par emploi du modèle de diffusion (LAM). (A) : CIME-Al et (B): COIME-Al.

Comme le montrent les Figures 3.12 et 3.13, le modèle LAM décrit, d'une manière adéquate, les données cinétiques expérimentales avec un coefficient de corrélation proche de 1. En général, les estimations des coefficients effectifs de diffusion du PCP sont légèrement plus petits que la valeur correspondante dans l'eau  $D_0=0,59. 10^{-5} - 0,61. 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  (STF, [167]). Dans de telles conditions, l'immobilisation des particules du solide adsorbant dans le gel dépendra des deux constituants du gel (alginate et argile pontée).

Ceci se traduit par une réduction du volume utile de la matrice de gel favorisant ainsi la diffusion du soluté dans la bille gélifiée comme le proposent certains auteurs (Gu et al. [168] ; Jodra et al. [81]).

Globalement, les valeurs des coefficients effectifs de diffusion obtenus dans ce travail sont du même ordre de grandeur ( $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) comparées à celles obtenues par d'autres auteurs ayant utilisé le modèle LAM. (Jodra et al. [81] ; Papageorgiou et al.[58]). Dans un autre travail effectué par Lazaridis et al. [86], les valeurs du coefficient effectif de diffusion du Cr (IV) dans les composites (goethite-alginate) restent presque constantes avec la variation du diamètre des billes.

#### 3.5.1.4. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. De façon générale, il est spécifique aux milieux aqueux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent.

La Figure 3.14 représente l'évolution du pourcentage d'élimination du PCP sur des billes gélifiées (CIME-Al et COIME-Al) en fonction du pH du milieu.

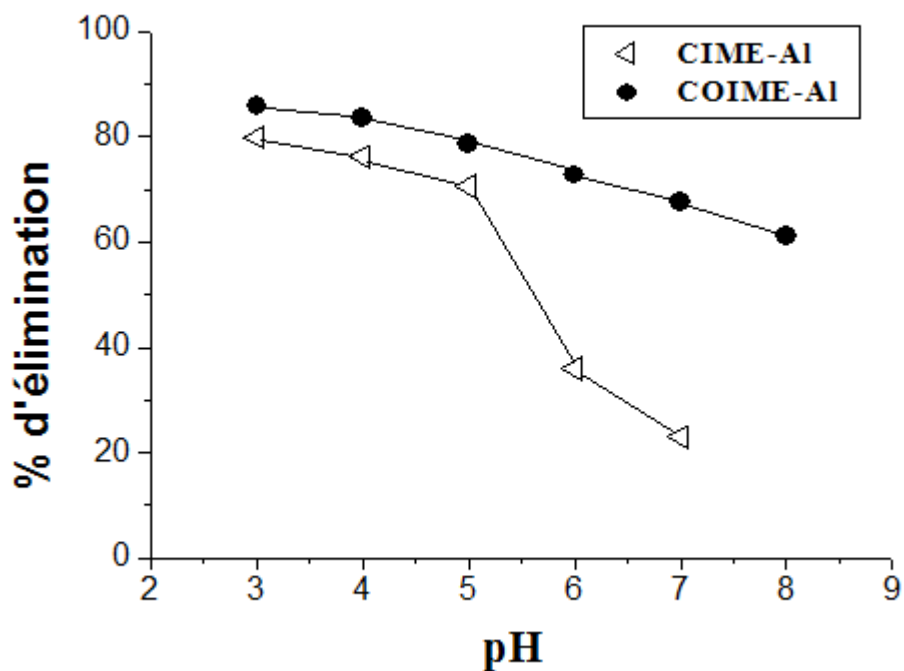


Figure 3.14 : Evolution du pourcentage d'élimination de PCP sur différentes billes gélifiées en fonction du pH.  $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_b = 2,5 \text{ mm}$ , rapports réels :  $r(\text{CIME-AI}) = 2,83$  et  $r(\text{COIME-AI}) = 1,72$ .

Ces courbes montrent que le pH influe considérablement sur la fixation du PCP. L'adsorption est toujours favorisée en milieu acide : Plus le pH est acide et plus l'adsorption est élevée. Pour des pH allant de 3 à 5, les pourcentages d'élimination de PCP diminuent de 80 à 21 % (CIME-AI) et de 86 à 61 % (COIME-AI).

A préciser tout de même que le PCP se dissocie partiellement dans l'eau et donne deux espèces: la forme non dissociée  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$  et la forme anionique pentachlorophénolate  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ . Les formes moléculaire et ionisée sont différentes dans leurs propriétés physico-chimiques et aussi dans leurs toxicités. Dans ce contexte, plusieurs auteurs (Brandt et al. [169]; Arcand et al. [170]) ont montré que la solubilité du PCP augmente considérablement avec le pH et que la forme anionique est très soluble.

- Aux pH très acides ( $\text{pH} = 3$ ), inférieurs au  $\text{pKa}$  ( $\text{pKa}$  du PCP = 4,7 [138]), la majeure partie des molécules du PCP apparaît sous la forme non ionisée (neutre) alors que la surface de l'argile pontée COIM est chargée positivement. De plus, les groupements carboxyliques de l'alginate sont protonés ( $\text{pKa} = 4,2$  Lagoa et al. [171]).

Dans de telles conditions, l'adsorption est favorisée à cause de la formation des liaisons hydrogène entre l'ion hydronium du groupement phénolique et les sites de liaison d'hydrogène de l'argile pontée et les chaînes alkyl des cations de CTA et le groupement carbonyle ( $-\text{C}=\text{O}$ ) de l'alginate par les forces hydrophobes.

- Aux  $\text{pH} > \text{pKa}$  ( $\text{pKa} = 4,7$ ), la plupart des molécules de PCP apparaît sous la forme anionique pentachlorophénolate  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$  alors que la surface de l'argile pontée est chargée négativement ( $\text{pH} > 5$ ) (Lenoble et al. [122] ; Bouras, [92] ; Cheknane et al. [132]).

La déprotonation des groupements carboxyliques de l'alginate entraîne la répulsion électrostatique entre les charges de surface négatives de l'argile pontée et les anions du PCP provoquant ainsi une plus faible adsorption.

En définitive, nous pouvons prétendre que le mécanisme majeur de l'adsorption du PCP sur les supports COIMP est attribué probablement aux interactions de types forces hydrophobes à travers des liaisons hydrogène et des forces d'attraction entre les chaînes alkyl des cations CTAB.

Plusieurs autres études antérieures relatives à l'adsorption du PCP sur divers supports adsorbants de natures différentes (Wang et al. [172] ; Mollah et al. [173] ; Viraraghavan et al. [174] ; Bouras, [92] et [98]) ont également montré des résultats similaires.

### 3.5.1.5. Etablissement des Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du PCP sur les différentes billes gélifiées ainsi que sur les argiles pontées non encapsulées (CIMP-AI et COIMP-AI) sont représentées dans la Figure 3.15 suivante :

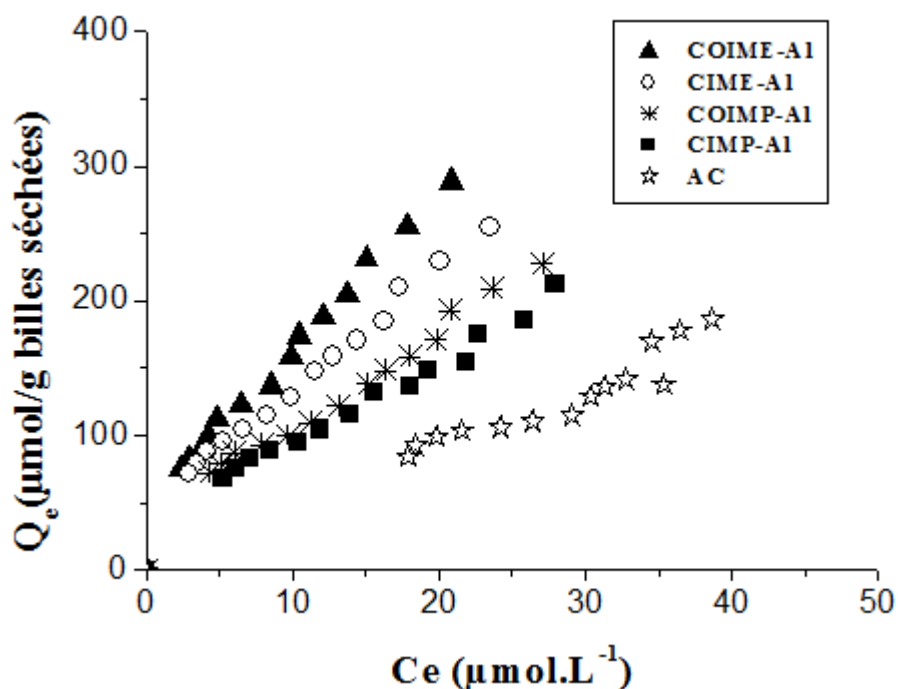


Figure 3.15 : Isothermes d'adsorption du PCP sur différentes billes gélifiées et argile pontée non encapsulée à  $\text{pH} = 5,3$  ;  $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_b = 2,5 \text{ mm}$ , rapports réel :

$$r(\text{CIME-AI}) = 2,83 \text{ et } r(\text{COIME-AI}) = 1,72.$$

L'étude de ces isothermes montre clairement qu'elles s'approchent de l'isotherme de la classe L selon la classification de Gilles [175]. Elles montrent des différences plus ou moins marquées entre les capacités d'adsorption du PCP selon la nature des billes gélifiées. Dans les cas étudiés, ces courbes montrent que les quantités adsorbées augmentent continuellement avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

A titre comparatif, ces isothermes montrent aussi et de façon plus nette la supériorité des billes gélifiées (COIME-AI) où des taux d'adsorption de l'ordre de 125  $\mu\text{moles.g}^{-1}$  bille séchée ont été obtenus aux faibles concentrations résiduelles de l'ordre de 5  $\mu\text{moles.L}^{-1}$ . D'une façon très générale, l'ordre de réactivité de PCP vis-à-vis de ces différentes billes gélifiées est le suivant :

AC < CIMP-AI < COIMP-AI < CIME-AI < CIME-AI < COIME-AI.

### 3.5.1.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les équations de Freundlich et Langmuir, présentés dans le chapitre 2, ont été utilisés pour modéliser des résultats expérimentaux concernant l'adsorption du PCP par les billes gélifiées et par l'argile pontée non encapsulée.

L'ajustement des isothermes modèles aux données expérimentales a été conduit par une régression non linéaire en utilisant Microcal (TM) Origin software (version 7.5). Les résultats de l'application du modèle de Freundlich à l'ensemble des points expérimentaux sont représentés sur les Figures 3.16A et 3.16B. Le Tableau 3.8 regroupe toutes les valeurs calculées des paramètres correspondants.

Tableau 3.8 : Paramètres caractéristiques des modèles de Freundlich et Langmuir appliqués aux isothermes d'adsorption de PCP.

Type de Support adsorbant	Freundlich			Langmuir		
	K	1/n	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	b	R <sup>2</sup>
AC	4,87	0,978	0,87	-	-	-
CIMP-AI	17,5	0,729	0,97	536	0,021	0,95
COIMP-AI	15,4	0,817	0,98	610	0,012	0,98
CIME-AI	27,6	0,698	0,98	580	0,031	0,96
COIME-AI	33,38	0,703	0,99	651	0,036	0,97

K :  $\mu\text{mol}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}(\text{g.bille.séc})^{-1}$  ; Q<sub>max</sub> :  $(\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{bille.séc.})$  ; b :  $(\text{L.}\mu\text{mol}^{-1})$ .

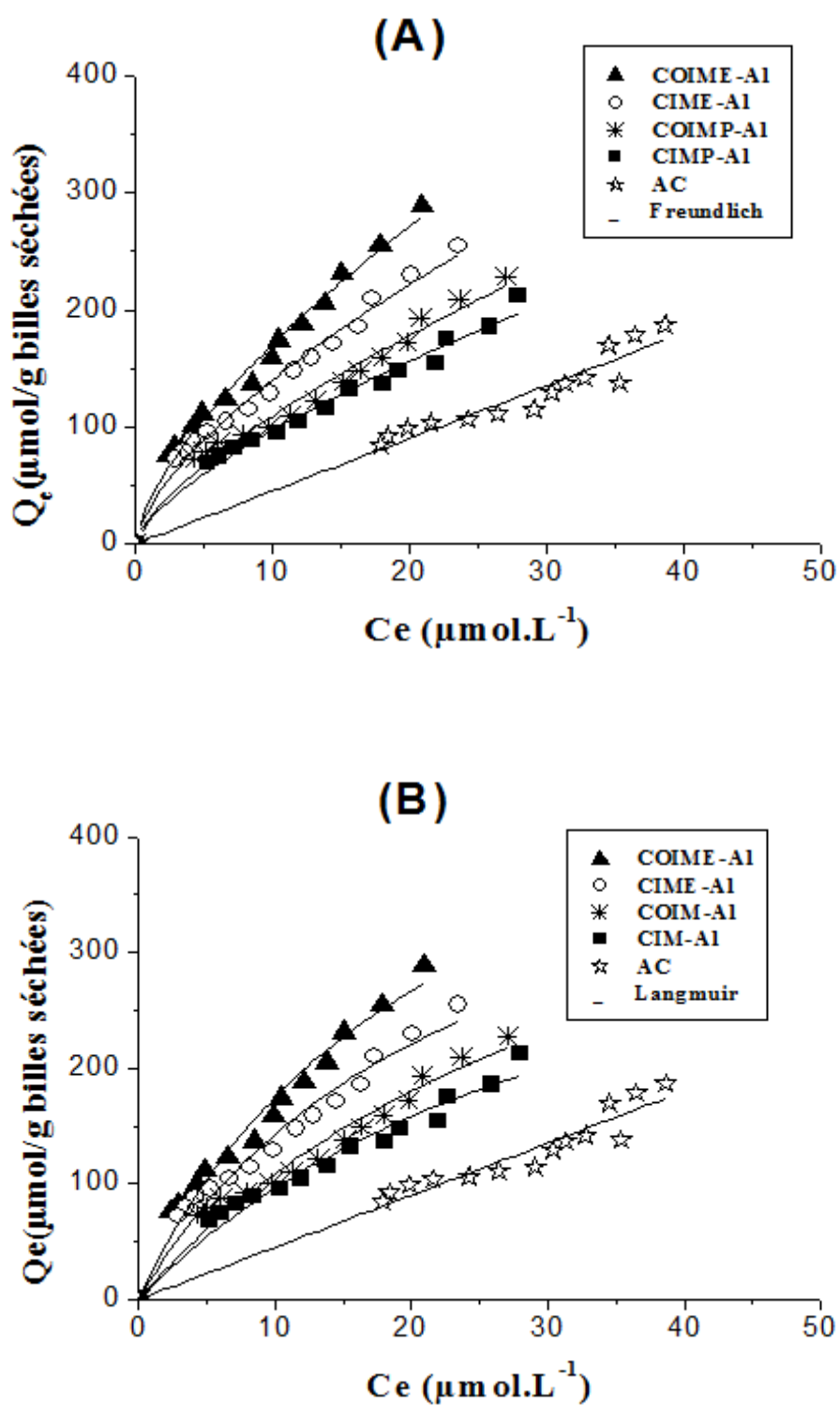


Figure.3.16 : Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption du PCP sur différentes billes gélifiées et argile pontée non encapsulée à  $\text{pH} = 5,3$   $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_b = 2,5 \text{ mm}$ , rapports réel ;  $r$  (CIME-AI) = 2,83 et  $r$  (COIME-AI) = 1,72.

(A) : modèle de Freundlich ; (B) : modèle de Langmuir



Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que les modèles de Langmuir et de Freundlich s'approchent visiblement des résultats expérimentaux. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  du modèle de Freundlich sont très élevées que celles du modèle de Langmuir et s'approchent de l'unité (1). Ces valeurs confirment, d'une part la bonne corrélation de ces résultats avec les points expérimentaux et d'autre part, l'accord avec le fondement du modèle de Freundlich qui implique une hétérogénéité de surface avec la présence de sites relatifs aux alginates et à l'argile pontée.

Les valeurs des paramètres de Freundlich ( $1/n < 1$ ) indiquent que l'adsorption de PCP est très favorable et elle est beaucoup plus importante pour des faibles concentrations sur toutes les billes gélifiées préparées.

De plus, l'ordre de grandeur de la constante de Freundlich  $K$  qui représentent la capacité d'adsorption obéit à la séquence suivante :

$AC < CIMP-AI < COIMP-AI < CIME-AI < COIME-AI$ .

D'une façon générale, on peut dire que le modèle de Freundlich décrit raisonnablement les isothermes d'adsorption du PCP. Cependant, les valeurs ( $1/n$ ) sont proches de celles obtenues avec l'argile pontée à l'aluminium non encapsulée, indiquant par là, la conservation des propriétés adsorbantes des particules d'argile immobilisées dans le gel d'alginate.

Par ailleurs, nous remarquons des différences bien marquées au niveau des capacités d'adsorption maximales  $Q_{max}$  selon l'ordre séquentiel suivant :

$Q_{max} CIMP-AI < Q_{max} COIMP-AI < Q_{max} (CIME-AI < Q_{max} (COIME-AI)$ .

En revanche, les valeurs de la constante ( $b$ ) de Langmuir obtenues pour les différentes billes gélifiées sont globalement supérieures à celles des argiles pontées en poudre non encapsulées comme montre le Tableau 3.8.

Ces résultats suggèrent que les molécules de PCP s'adsorbent rapidement et fortement sur les sites actifs de l'argile pontée non encapsulée sans être freinées par la diffusion dans le gel d'alginate.

Des travaux antérieurs relatifs à l'adsorption du PCP sur des complexes organo-inorgano-montmorillonites en poudre (Bouras, [92]), des billes gélifiées de chitosane Shaokui et al. [166] et sur des billes à base de magnétite et de chitine Pang et al. [165] ont montré globalement que seul le modèle de Freundlich décrit mieux les différents résultats expérimentaux obtenus.

### 3.6. Safranine

#### 3.6.1. Effet du rapport réel massique (argile pontée/alginate) sur la capacité d'adsorption

Dans le but d'étudier l'effet du rapport réel massique sur la capacité d'adsorption du colorant et afin d'optimiser les rapports réel optimaux, nous avons préparé des billes gélifiées contenant des quantités variables d'argile pontée en maintenant quasiment constantes les quantités d'alginate (1% (w/v)) dont les rapports réels massiques varient de 0,73 à 3,69 et de 0,67 à 3,5 respectivement pour les billes (CIME-AI et COIME-AI).

Sur la Figure 3.17, nous représentons les variations des quantités adsorbées du safranine à l'équilibre par gramme de billes séchées ainsi que le rendement d'élimination du colorant en fonction du rapport réel massique (argile pontée / alginate).

Ces résultats montrent que les quantités adsorbées du colorant diminuent lorsque le rapport réel augmente. En effet, la capacité d'adsorption des billes (CIME-AI) passe de l'ordre de 61 à 41  $\text{mg.g}^{-1}$  bille séchées lorsque le rapport réel varie de 0,73 à 3,69, alors qu'elle diminue de 64 à 42  $\text{mg.g}^{-1}$  billes séchées lorsque le rapport réel massique augmente de 0,67 à 3,54 pour les billes COIME-AI.

Toutefois, le rendement d'élimination du colorant est maximal à des rapports réels massiques plus élevés. En effet, le pourcentage d'élimination augmente de 85 à 96,5 % lorsque le rapport réel augmente de 0,73 à 3,69 et de 92,3 à 99,1 % lorsque le rapport réel augmente de 0,67 à 3,54 respectivement pour les billes (CIME-AI) et (COIME-AI).

Ce comportement résulte vraisemblablement du fait qu'une augmentation du rapport réel entraînerait la création de nouveaux autres sites actifs et favoriserait davantage une grande adsorption des molécules de la safranine.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Vijayaraghavan et al. [80] et Rathinam Aravindhan et al. [63] ayant travaillé respectivement sur l'adsorption du réactif noir 5 (RN5) par des sphères gélifiées à base du biomasse et d'alginate et l'adsorption du colorant basique noir par les billes d'alginate de calcium.

D'une façon plus globale, les résultats révèlent qu'une augmentation du rapport réel augmente le rendement d'élimination mais diminue la capacité d'adsorption du colorant. Cependant, un plus faible rapport réel donne une meilleure capacité d'adsorption et un faible rendement d'élimination de colorant (Figure 3.17A et B). De plus, le rendement d'élimination et la capacité d'adsorption sont deux paramètres très importants dans le domaine de traitement des eaux usées et dans l'étude des performances des matériaux adsorbants.

En tenant compte de toutes ces considérations les rapports réels optimaux sont 1,71 et 1,19 respectivement pour les billes CIME-AI et COIME-AI.

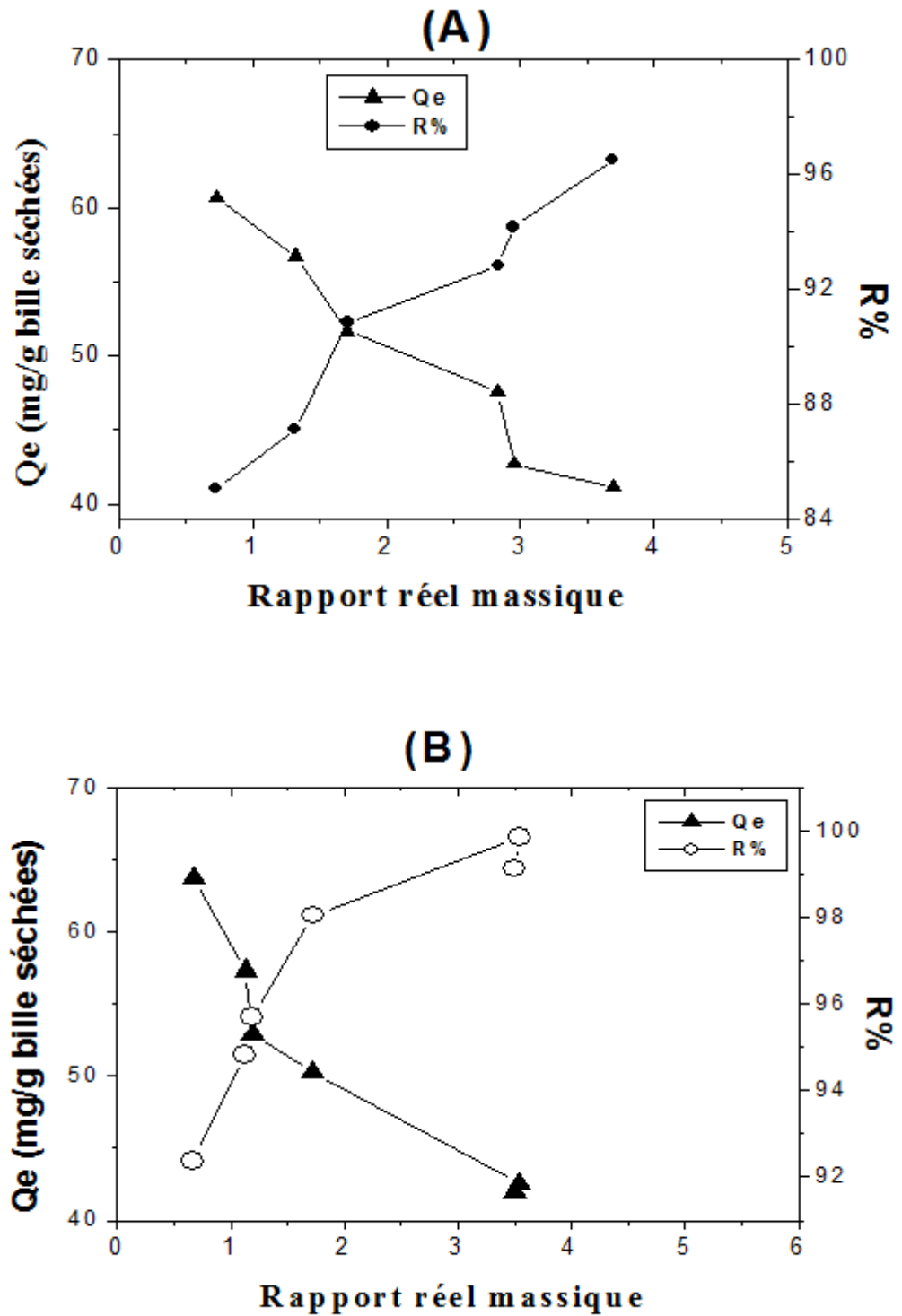


Figure 3. 17 : Effet du rapport réel massique sur la capacité d'adsorption de la safranine à  $\text{pH} = 6,87$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ , 200 rpm,  $C_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $m_{\text{billes}} = 3\text{g}$ ,  $d_b = 2,5 \text{ mm}$ .

(A): CIME-Al ; (B) : COIME-Al

### 3.6.2. Effet du pH

Les effluents contaminés à traiter peuvent se trouver à différents pH (selon la saison, le site géographique, pendant le traitement lui-même, etc...). Le pH est un paramètre qui conditionne, à la fois, l'état de la surface du solide ainsi que l'état moléculaire dans lequel se trouve le composé présent dans la solution. Il peut donc affecter la capacité d'adsorption du solide. C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé d'effectuer une étude sur l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH. L'étude a été effectuée sur une gamme de pH allant de 3 à 8.

La Figure 3.18 illustre la variation du pourcentage d'élimination de la safranine sur les billes gélifiées CIME-Al et COIME-Al en fonction du pH de la solution.

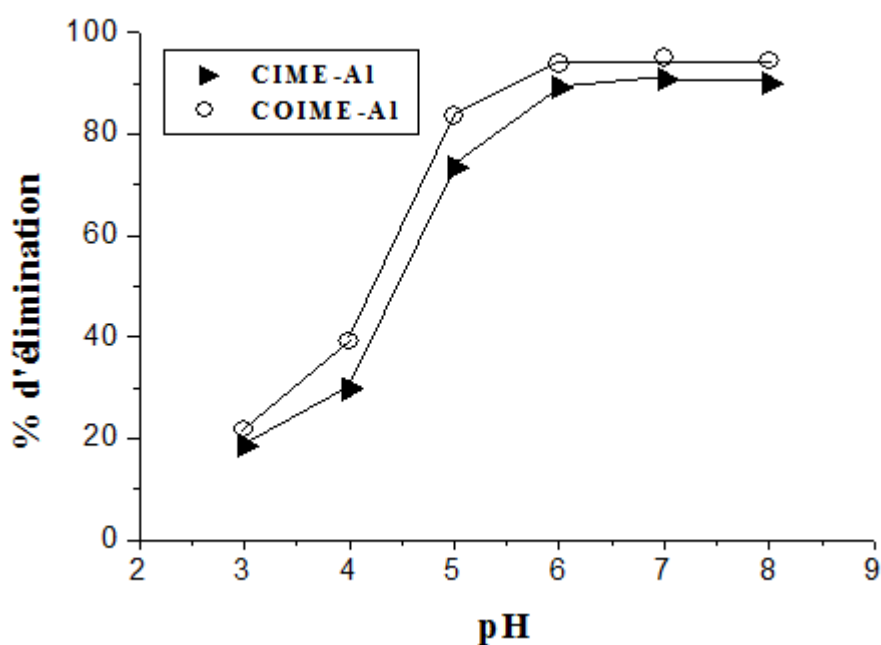


Figure 3.18 : Effet de pH sur l'adsorption de la safranine par les billes gélifiées à  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 200 rpm,  $C_0 = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $m_{\text{billes humides}} = 3\text{ g}$ ,  $d_b = 2,5\text{ mm}$ , rapports réels massiques 1,71 (CIME-Al) et 1,19 (COIME-Al).

L'analyse de ces résultats montre que le pourcentage d'élimination du colorant sur les billes augmente avec l'augmentation du pH. En milieu acide, cette élimination est faible ; le pourcentage d'élimination de la safranine est seulement de 20 % environ. Cette adsorption augmente ensuite plus fortement surtout pour des pH= 6,5 à 8, où des rendements maximaux de l'ordre de 90 et 95 % sont atteints respectivement par les billes CIME-Al et COIME-Al.

Pour des valeurs de pH supérieures à 5 (le point de charge nulle  $pH_{pzc}$  de l'argile pontée CIMP et COIMP est égal à 5 ;  $pH_{pzc} = 5$  (Lenoble et al. [122] ; Bouras, [92] ; Cheknane et al. [132]), la surface des particules de l'argile pontée est négative et devient positive lorsque le pH est inférieur à 5.

D'autre part, les groupements carboxyliques de l'alginate sont protonés pour des pH inférieurs au pKa ( $pKa(\text{alginate}) = 4,2$  Lagoa et al. [171]) et se chargent négativement pour des pH supérieur au pKa.

En se basant sur toutes ces considérations, il est clair qu'en, milieu acide, les différents sites actifs deviennent protonés et défavorisent par conséquent l'adsorption des cations de la safranine à travers des forces répulsives qui existent entre les groupements carboxyliques de l'alginate et les charges de surface positives de l'argile pontée. diminuant ainsi les quantités adsorbées.

L'augmentation des quantités adsorbées de la safranine observée pour des valeurs de pH supérieures à 5 s'explique par le fait qu'une augmentation du pH entraînerait la déprotonation des groupements carboxyliques et favoriserait plutôt les interactions électrostatiques entre les charges négatives de l'ensemble (argile pontée et groupements carboxyliques de l'alginate) et celles positives de l'adsorbat

### 3.6.3. Cinétique d'adsorption

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels.

L'étude des cinétiques de réaction d'adsorption de la safranine par les billes CIME-Al et COIME-Al en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorant de 100 à 300 mg.L<sup>-1</sup> à pH du milieu.

Les Figures 3.19A et 19B ci-après présentent l'évolution des quantités du colorant adsorbées par les billes gélifiées et argiles pontées non encapsulées en fonction du temps à différentes concentrations initiales.

L'examen de ces résultats montre qu'une concentration initiale plus élevée entraîne une augmentation dans la capacité d'adsorption du colorant. Nous expliquons ceci par le fait qu'en augmentant la concentration initiale du colorant, on fournit alors une importante force motrice nécessaire pour surmonter toutes les résistances au transfert de masse du colorant entre les deux phases aqueuse et solide. Ceci se traduit par une augmentation dans l'adsorption.

De plus, nous remarquons que la cinétique d'adsorption est relativement rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre un état de pseudo-équilibre, lui-même fonction de la concentration initiale. Ainsi donc, plus la concentration initiale du colorant est importante et plus le temps d'équilibre devient lent. Dans notre cas, un temps de 7 heures de contact a été jugé suffisant pour que l'adsorption de colorant atteigne l'état de pseudo-équilibre pour l'ensemble des adsorbants étudiés.

Du point de vue efficacité, le rendement d'élimination de la safranine diminue au fur et à mesure que la concentration du colorant initiale augmente.

Une augmentation de la concentration initiale de 100 à 300 mg.L<sup>-1</sup> entraînerait une diminution du rendement de 90 à 80 % et de 95 à 90 % respectivement pour les billes gélifiées CIME-Al et COIME-Al. Toutefois, les maximums d'adsorption de la safranine obtenus sur les billes gélifiées AC et argiles pontées en poudre non encapsulées CIMP-Al et COIMP-Al, pour  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , sont respectivement de l'ordre de 25 ; 92,7 et 97,8 %.

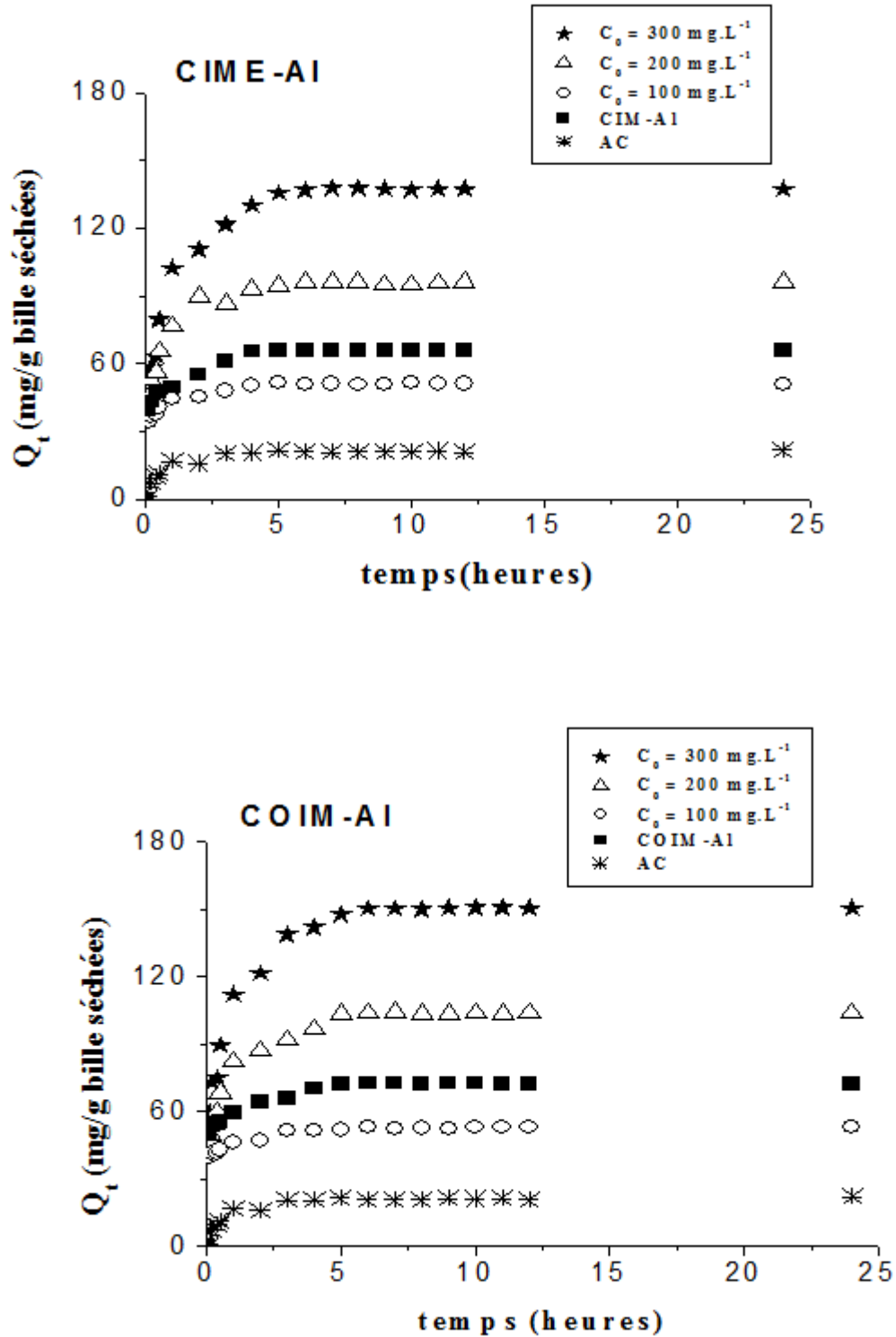


Figure 3.19: Cinétiques d'adsorption de la safranine sur les billes gélifiées et argiles pontées non encapsulées pour différentes concentrations initiales en fonction du temps

à  $\text{pH} = 6,87$ ,  $d_b = 2,5 \text{ mm}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{billes}} = 3\text{g}$ , rapport réel massique :

1,71 (CIME-AI) et 1,19 (COIME-AI).



### 3.6.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

#### Modèle pseudo-ordre 2

La Figures 3.20, présentent les courbes  $t/Q_t = f(t)$  qui illustrent les tracés de la linéarisation du modèle pseudo-ordre 2 en fonction de la concentration initiale.

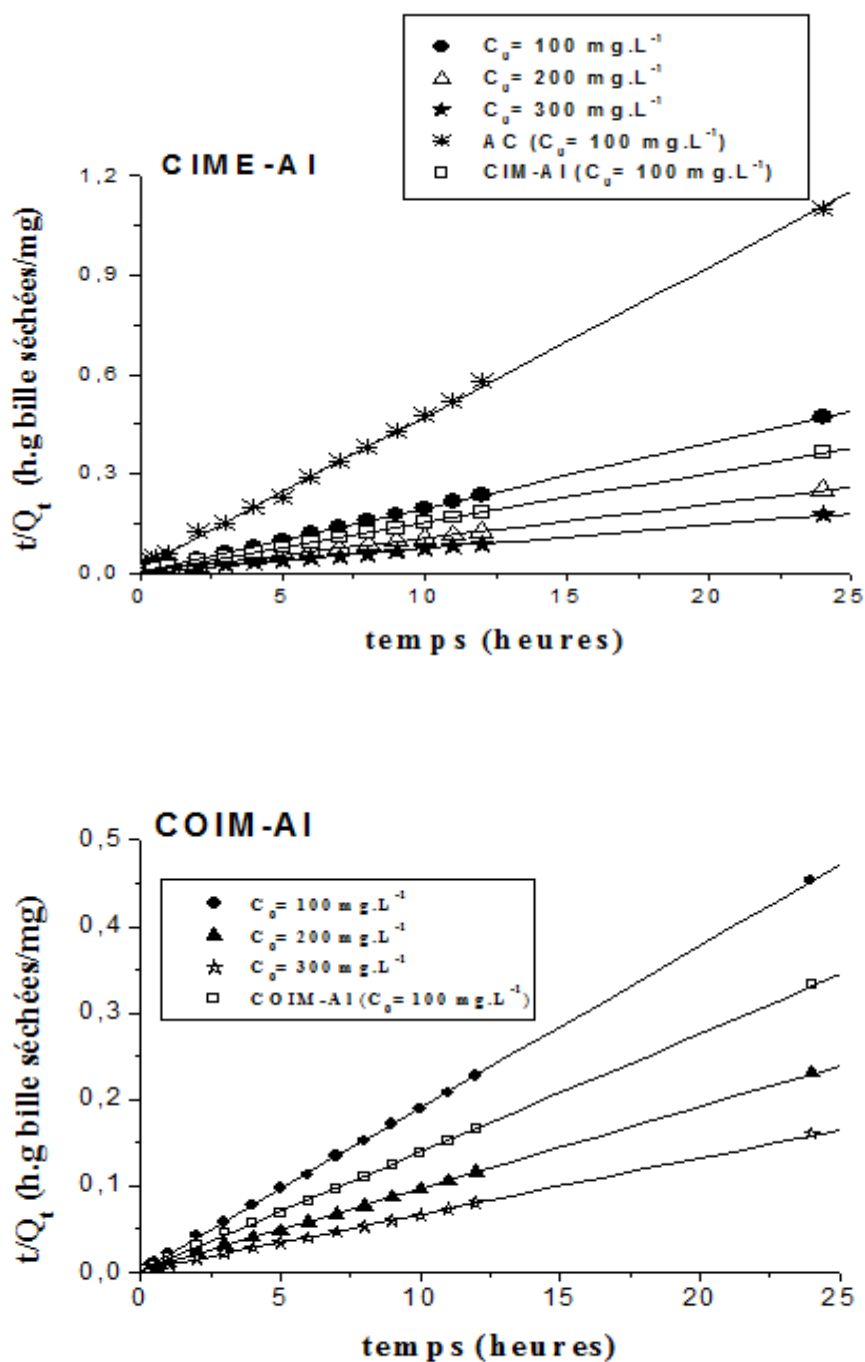


Figure 3.20 : Modélisation de la Cinétique d'adsorption de la safranine sur les billes à différentes concentrations initiales par emploi du modèle pseudo-ordre 2

D'après ces linéarisations, le modèle de type pseudo-ordre 2 se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux. Les coefficients de corrélation des droites  $t/Q_t = f(t)$  sont jugés très satisfaisant puisqu'ils sont supérieurs à 0,99. Les paramètres  $k_2$  et  $Q_e$  calculés, à différentes concentrations initiales, à partir des pentes et d'ordonnées à l'origine sont regroupés dans le Tableau 3.9 ci-après.

Ce tableau montre que les quantités adsorbées de la safranine à l'équilibre, calculées à l'aide du modèle pseudo-ordre 2, sont très proches des valeurs observées expérimentalement (Tableau 3.9). La cinétique sur l'alginate est plus rapide que celles obtenues sur les deux argiles pontées.

Il est à remarquer tout de même que la constante de vitesse diminue lorsque la concentration initiale de la safranine augmente aussi bien pour les billes CIME-Al que celles de COIME-Al.

Tableau 3.9 : Paramètres obtenus par emploi du modèle pseudo-ordre 2 pour différentes concentrations initiales.

Type de Support Adsorbant	$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g bille. séchées. mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$Q_{e,cal}$ (mg/g bille séchées)	$Q_{e,exp}$ (mg/g bille séchées)	$R^2$
CIMP-Al	100	0,0964	133,51	131,72	0,990
COIMP-Al	100	0,1072	73,04	140,67	0,990
AC	100	0,112	22,03	20,99	0,990
CIME-Al	100	0,1846	51,38	51,02	0,998
	200	0,0551	97,18	95,82	0,999
	300	0,0236	140,44	137,43	0,999
COIME-Al	100	0,1535	53,24	52,38	0,999
	200	0,0413	105,59	103,80	0,999
	300	0,0239	153,14	150,46	0,999

### Modèle de diffusion (LAM)

La diffusion du colorant dans les billes gélifiées pourrait être décrite par un paramètre diffusionnel : c'est le coefficient effectif de diffusion du colorant dans la matrice gel.

Les données cinétiques expérimentales ont été analysées en utilisant le modèle linéaire d'adsorption (LAM) décrit par l'équation (3.3). Ce modèle est détaillé précédemment dans le chapitre 2.

Les coefficients effectifs de diffusion ont été calculés en utilisant Microcal(TM) du logiciel d'origine (version 7.5, Microcal (TM) Origin software). Les valeurs de coefficients effectifs de diffusion des billes gélifiées (CIME-AI ; AC ; COIME-AI) en fonction de la concentration initiale du colorant sont reportées dans le Tableau 3.10 suivant :

Tableau 3.10 : Coefficients effectifs de diffusion du colorant en fonction de la concentration initiale du colorant.

Type de support adsorbant	$C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Coefficient de diffusion (D) ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$R^2$
CIME-AI	100	$0,668 \cdot 10^{-5}$	0,98
	200	$0,823 \cdot 10^{-5}$	0,99
	300	$0,901 \cdot 10^{-5}$	0,99
COIME-AI	100	$0,350 \cdot 10^{-5}$	0,99
	200	$0,476 \cdot 10^{-5}$	0,99
	300	$0,843 \cdot 10^{-5}$	0,99
AC	100	$0,709 \cdot 10^{-5}$	0,98

Ces résultats montrent, de façon générale, que les coefficients effectifs de diffusion de toutes les billes gélifiées augmentent avec la concentration initiale de la safranine. Les données cinétiques expérimentales ont été modélisées au moyen du modèle de diffusion (LAM) comme l'illustre la Figure 3.21. Celles-ci montrent, en effet, que le modèle LAM décrit d'une manière adéquate les données expérimentales avec des coefficients de corrélations très proches de 1.

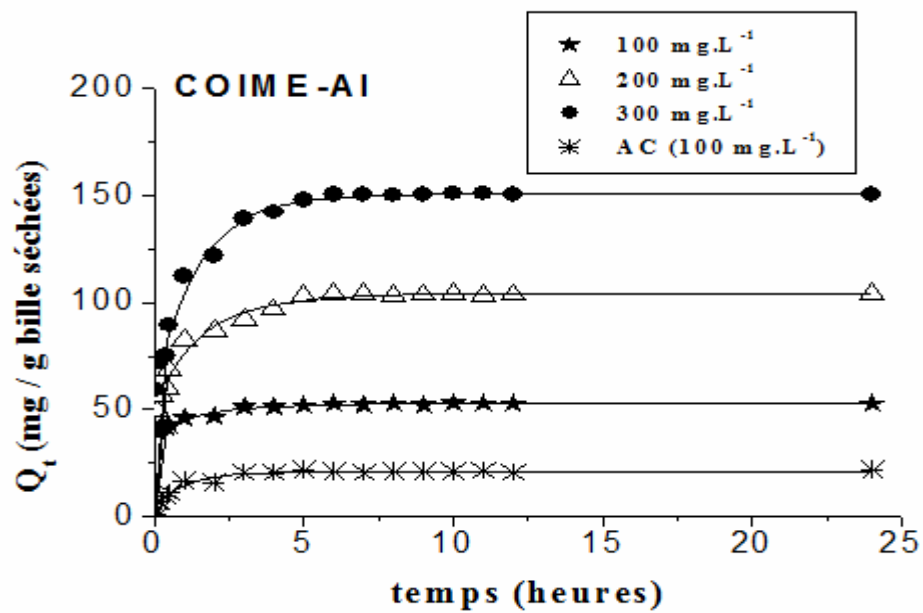
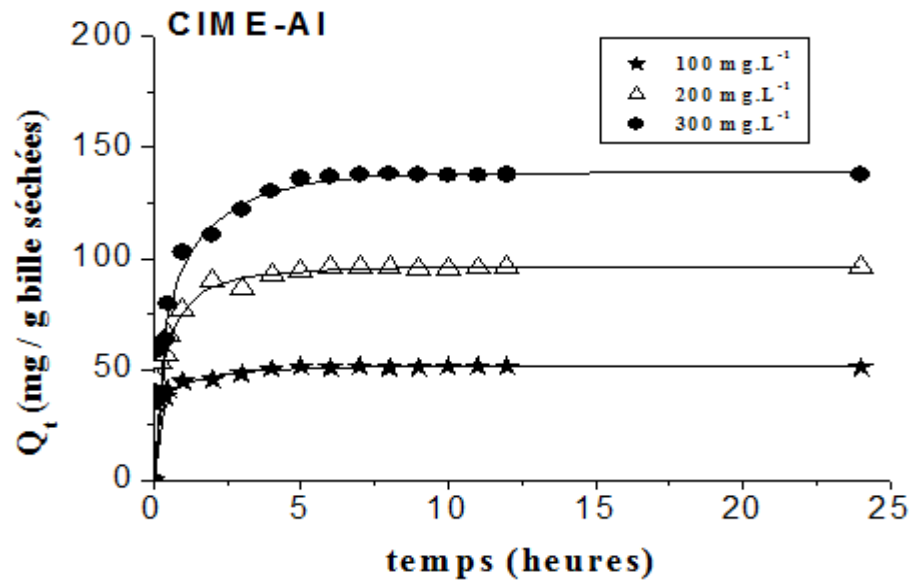


Figure 3.21: Modélisation de la cinétique d'adsorption de la safranine par les billes à différentes concentration initiale par emploi du modèle de diffusion (LAM).

### 3.6.5. Isothermes d'adsorption

Les Figures 3.22.A et B représentent les isothermes d'adsorption de la safranine par les billes gélifiées (CIME-Al et COIME-Al) et les argiles pontées non encapsulées (CIMP-Al et COIMP-Al).

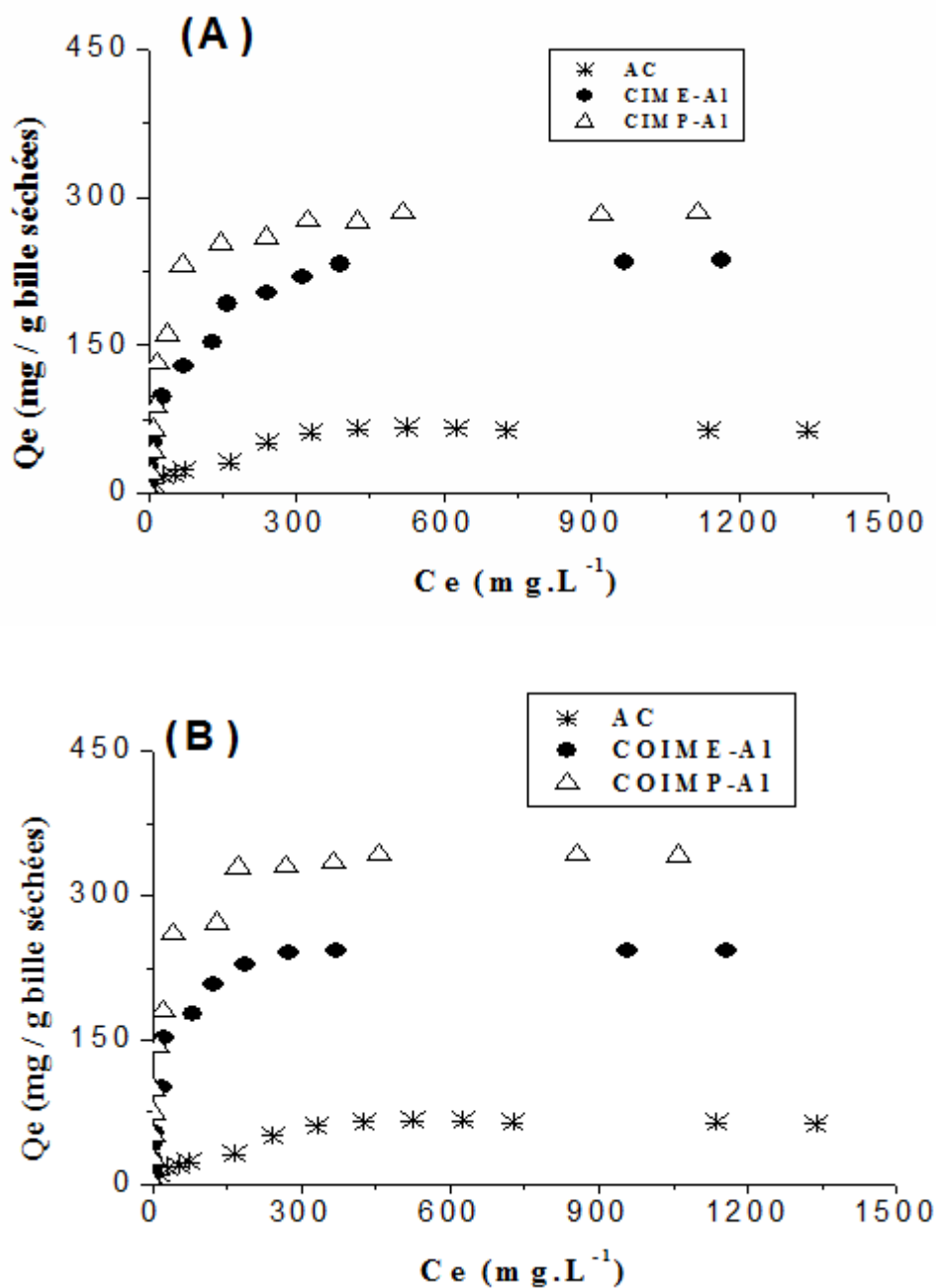


Figure 3.22 : Isothermes d'adsorption de la safranine par les billes gélifiées à pH = 6,87, T=22 °C,  $m_{billes} = 3g$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , rapports réels:  $r$  (CIME-Al) =1,71 ;  $r$  (COIME-Al) = 1,19 et  $d_b = 2,5 \text{ mm}$ . (A) : CIME-Al ; (B) : COIME-Al

L'étude de ces isothermes montre que les quantités adsorbées de la safranine par les différents supports adsorbants (billes gélifiées et poudres non encapsulées) augmentent remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à atteindre un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche. Globalement, elles sont de type H selon la classification de Giles [175].

Généralement, ce type d'isothermes d'adsorption résulte de la prédominance de fortes interactions ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbat. A titre comparatif, les isothermes montrent clairement la supériorité des argiles pontées non encapsulées (COIMP-Al et CIMP-Al).

La Figure 3.23 permet d'apprécier les états et les couleurs des billes gélifiées à base d'argiles pontées et d'alginate après adsorption de la safranine.

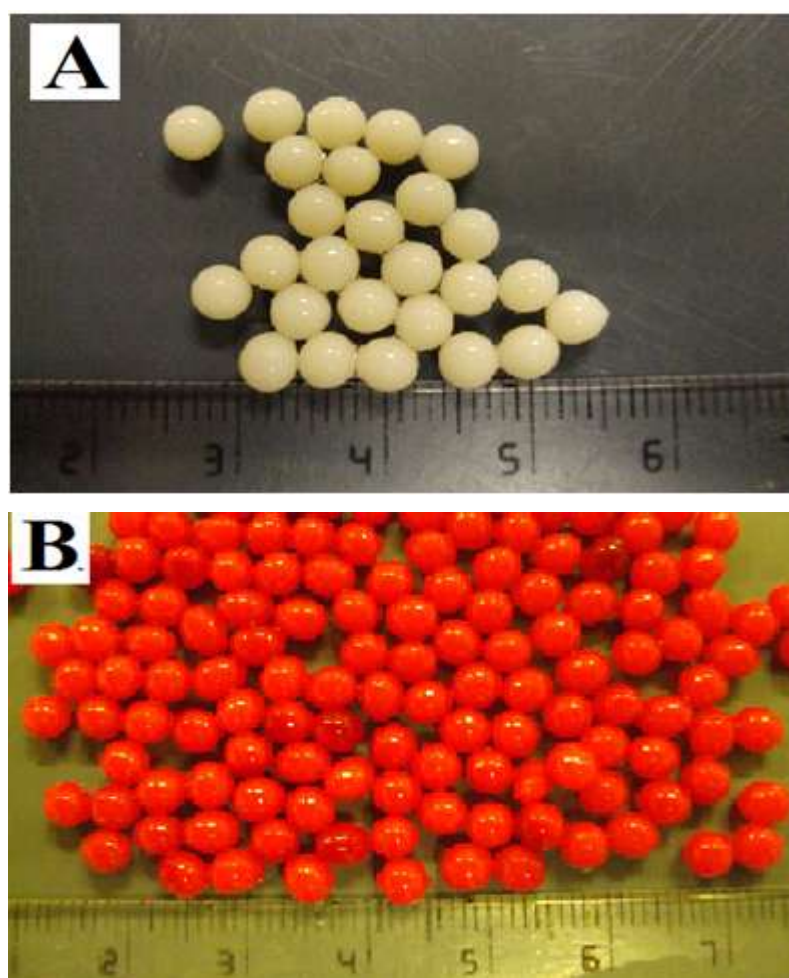


Figure 3.23: Photographies numériques des billes gélifiées.  
(A): avant adsorption de la safranine ; (B) : après adsorption de la safranine

### 3.6.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les données expérimentales des équilibres d'adsorption dans cette étude ont été ajustées par les modèles de Langmuir et Freundlich et sont représentés sur la Figure 3.24. Les ajustements ont été effectués en utilisant la méthode de régression non linéaire en utilisant Microcal (TM) du logiciel d'origine (version 7.5, Microcal (TM) Origin software). Les constantes obtenues relatives à chaque modèle sont données dans le Tableau 3.11 suivant :

Tableau 3.11 : Paramètres caractéristiques des modèles de Freundlich et Langmuir

Type de Support adsorbant	Freundlich			Langmuir		
	1/n	k	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	b	R <sup>2</sup>
<b>CIMP-AI</b>	0,24	58,37	0,87	299,16	0,032	0,99
<b>COIMP-AI</b>	0,18	108,89	0,95	337,79	0,091	0,95
<b>CIME-AI</b>	0,27	38,72	0,92	247,10	0,019	0,98
<b>COIME-AI</b>	0,21	61,86	0,90	249,43	0,051	0,98
<b>AC</b>	0,32	7,39	0,87	76,45	0,007	0,95

Q<sub>max</sub> : capacité maximale adsorbée exprimée en (mg / g bille séchées) pour les billes gélifiées et (mg.g<sup>-1</sup>) pour l'argile pontée non encapsulée.

Pour l'ensemble des supports adsorbants utilisés, ces résultats montrent clairement que le modèle de Langmuir présente un meilleur ajustement des données expérimentales d'équilibre par rapport à celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation (Tableau 3.11) du modèle de Langmuir (R<sup>2</sup> > 0,98) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich sauf pour les supports AC et COIME-AI (R<sup>2</sup> = 0,95).

En se basant sur ces résultats (Tableau 3.11), les valeurs de la capacité maximale d'adsorption (Q<sub>max</sub>) et de la constante de Langmuir (b) obéissent à l'ordre séquentiel décroissant suivant : AC < CIME-AI < COIME-AI < CIMP-AI < COIMP-AI

L'adsorption devient favorisée quand  $b$  diminue ainsi que les isothermes d'adsorption sont plus favorables avec les billes gélifiées qu'avec les poudres d'argiles pontées.

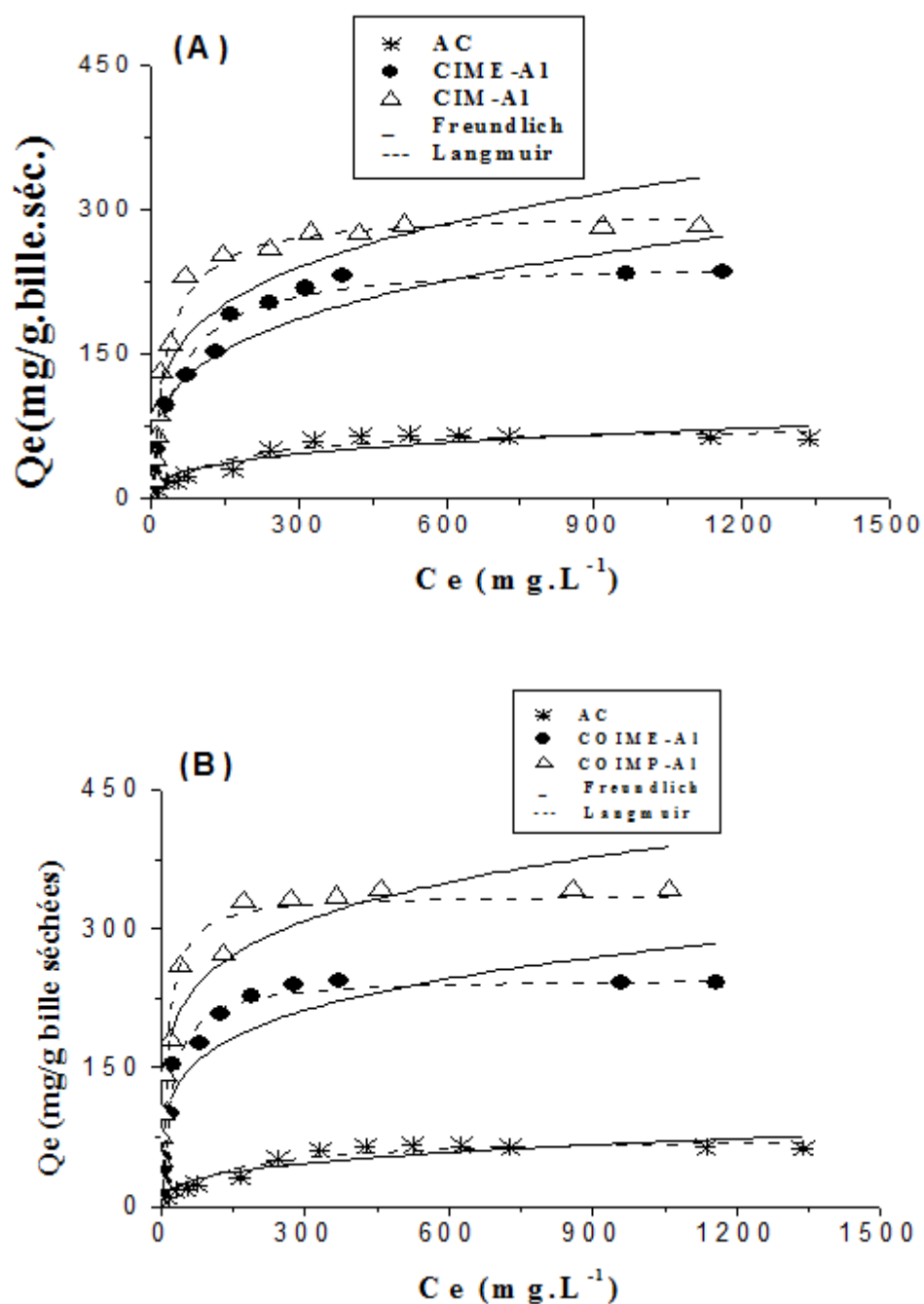


Figure 3.24 : Modélisation des isothermes d'adsorption de la safranine par les modèles de Langmuir et Freundlich. (A) : CIME-AI ; (B) : COIME-AI



### 3.6.7. Comparaison avec l'argile pontée non encapsulée

Dans le but de vérifier que l'argile pontée conserve ses capacités d'adsorption lors de l'encapsulation des billes, nous avons jugé utile de comparer les capacités d'adsorption maximales de la safranine par les billes gélifiées (CIME-AI ; AC et COIME-AI) et par les poudres d'argiles pontées non encapsulées.

Comme cette comparaison nécessite d'harmoniser les unités utilisées, nous exprimerons  $Q_e$  en milligramme de colorant adsorbé par gramme d'argile pontée, que nous notons par ( $\text{mg/g}_{AP}$ ).

Dans le cas de l'argile pontée en poudre, la masse de l'argile pesée est directement utilisée dans le calcul de  $Q_e$ . Dans le cas des billes gélifiées (COIME-AI ; CIME-AI et AC), nous utiliserons la quantité réelle  $m_{AP}$  de l'argile pontée encapsulée au sein du gel d'alginate.

Les isothermes d'adsorption du colorant obtenues avec les supports adsorbants sont présentées sur la Figure 3.25.

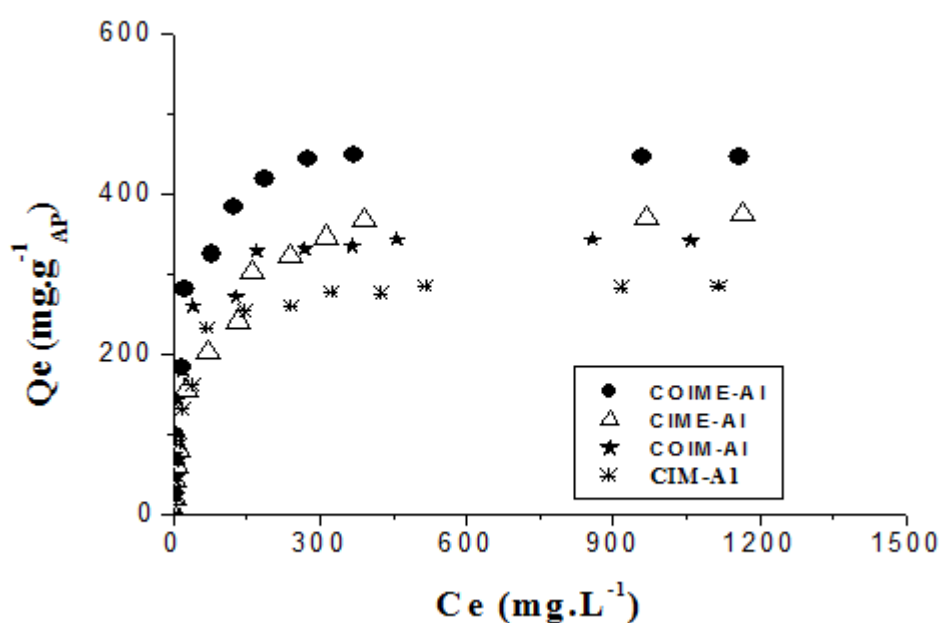


Figure 3.25: Etude comparative des isothermes d'adsorption de la safranine par les billes gélifiées et par l'argile pontée à  $\text{pH} = 6,87$ , rapports optimaux :  $r$  (CIME-AI) = 1,71 ;

$$r$$
 (COIME-AI) = 1,19 ;  $d_b = 2,5$  mm

Le Tableau 3.12 regroupe les valeurs de la capacité maximale d'adsorption des différents supports adsorbants étudiés.

Tableau 3.12 : Capacités maximales d'adsorption des différentes supports adsorbants étudiés.

Billes gélifiées		Argile pontée en poudre	
CIME-AI	COIME-AI	CIMP-AI	COIMP-AI
247,10 mg/g bille séchées	249,43 mg/g bille séchées		
391,21 mg/g <sub>AP</sub>	455,02 mg/g <sub>AP</sub>	299,16 mg/g <sub>AP</sub>	337,79 mg/g <sub>AP</sub>

Les résultats montrent que les retentions de la safranine par les billes CIME-AI et COIME-AI sont supérieures à celles réalisées avec les argiles pontées en poudre à cause de l'implication d'autres sites supplémentaires apportés par les carboxylates d'alginate.

Des études effectuées sur l'adsorption du phénol (Jodra et al. [81] et sur du bleu de méthylène Rocher et al. [85] par des billes gélifiées à base de charbon actif ont montré des phénomènes similaires.

A travers les tests d'adsorption effectués respectivement à pH6 et pH6,9 ces auteurs ont suggéré la protonation totale des molécules.

Ainsi donc, ces deux polluants peuvent, non seulement, interagir avec la surface du charbon actif par l'intermédiaire des électrons délocalisés dans leurs cycle benzéniques, mais aussi, former des liaisons hydrogène avec les sites carboxylate de l'alginate,

La faible affinité du safranine vis-à-vis des sites carboxylates de l'alginate est due probablement à la grande taille de la molécule cationique qui la rend molle et donc difficilement adsorbable.

Dans ce contexte, de nombreux travaux (Lund et al. [176] ; Jagoda-Cwiklik et al [177] ; Klein et al. [178] ; Rocher et al. [85]) montrent que des espèces cationiques molles s'associent difficilement avec des anions durs de type carboxylate.

Le fait que des cations métalliques, tels que les cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ , qui sont plus durs que safranine s'adsorbent plus facilement par des billes d'alginate magnétiques (Ngomsik et al. [179]) va dans le sens de cette hypothèse. A ce stade de notre étude, il serait donc souhaitable d'envisager des tests d'adsorption d'autres cations organiques de tailles plus petites pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

### 3.7. Cadmium

#### 3.7.1. Effet du rapport réel massique (argile pontée/alginate) sur la capacité d'adsorption

La Figure 3.26 présente les variations des quantités adsorbées de cadmium à l'équilibre sur les billes gélifiées (CIME-Al) ainsi que le rendement d'élimination en fonction du rapport réel massique (argile pontée / alginate).

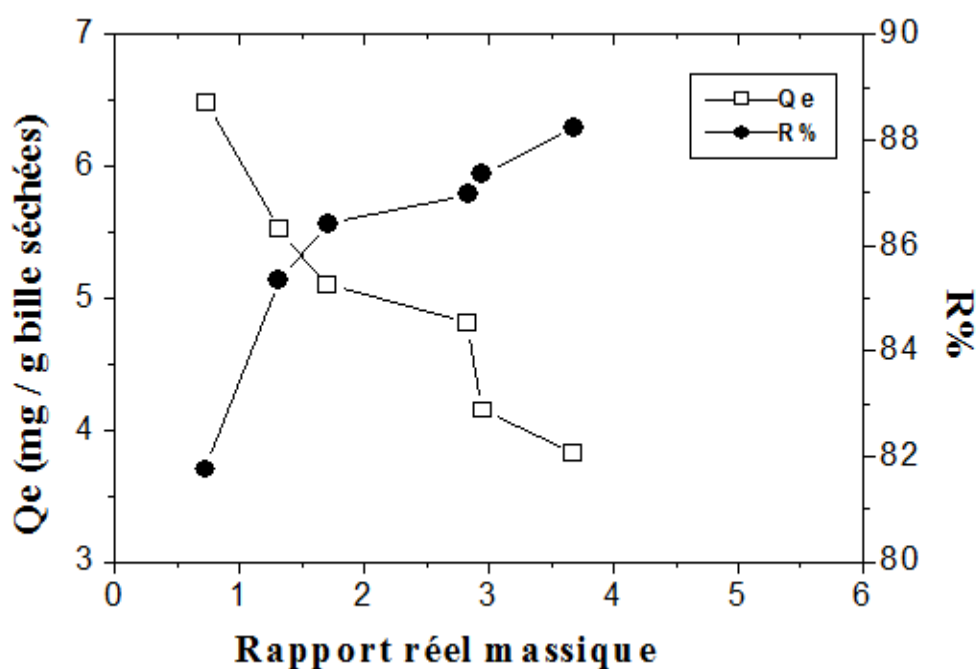


Figure 3.26 : Effet du rapport réel massique sur la capacité d'adsorption du cadmium par les billes (CIME-Al) à  $\text{pH} = 6$  ;  $T = 22^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg/l}$  ;  $m_{\text{capsules}} = 3 \text{ g}$  et  $d_b = 2,5 \text{ mm}$ .

L'étude de ces courbes montre clairement que la variation du rapport réel influe notablement sur les rendements d'élimination du cadmium ainsi que sur les quantités adsorbées. Ainsi donc, une augmentation du rapport réel entraînerait une diminution de la capacité d'adsorption (la capacité d'adsorption diminue de 6,48 à 3,82 mg.g<sup>-1</sup> billes séc lorsque le rapport réel augmente de 0,73 à 3,68) et une augmentation du rendement d'élimination (le pourcentage d'élimination augmente de 81,7 à 88,2 % lorsque le rapport réel augmente de 0,73 à 3,69).

Par ailleurs, le rendement d'élimination du cadmium est maximal à des rapports réels massiques plus élevés. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que lorsque le rapport réel augmente, il y aurait création de nouveaux sites supplémentaires ce qui favoriserait davantage l'adsorption du cadmium. Dans de telles conditions, une augmentation de la charge adsorbante ainsi que de la proportion de l'argile pontée dans le support gélifié provoquerait une diminution de la quantité adsorbée du colorant par unité de masse d'adsorbant ( $Q_e$ ).

En définitive, les résultats indiquent qu'une plus faible valeur du rapport réel donnerait une meilleure capacité d'adsorption et une faible efficacité d'élimination de cadmium (Figure 3.26).

Dans cette étude, le rapport  $r = 1,32$  est considéré comme étant le rapport réel massique optimal. Des phénomènes similaires ont été observés par plusieurs autres auteurs (Mashitah et al. [73] ; Yus Azila Yahaya et al. [180] ; Dongbei Wu et al. [160] ; Ely et al. [88]).

### 3.7.2. Effet du pH sur la capacité d'adsorption

La Figure 3.27 montre l'évolution de la capacité d'adsorption du cadmium à l'équilibre par les billes gélifiées CIME-Al et AC ainsi que sur argile pontée en poudre non encapsulée (CIM-Al) en fonction du pH.

L'étude a été effectuée dans la gamme de pH allant de 3 à 8.

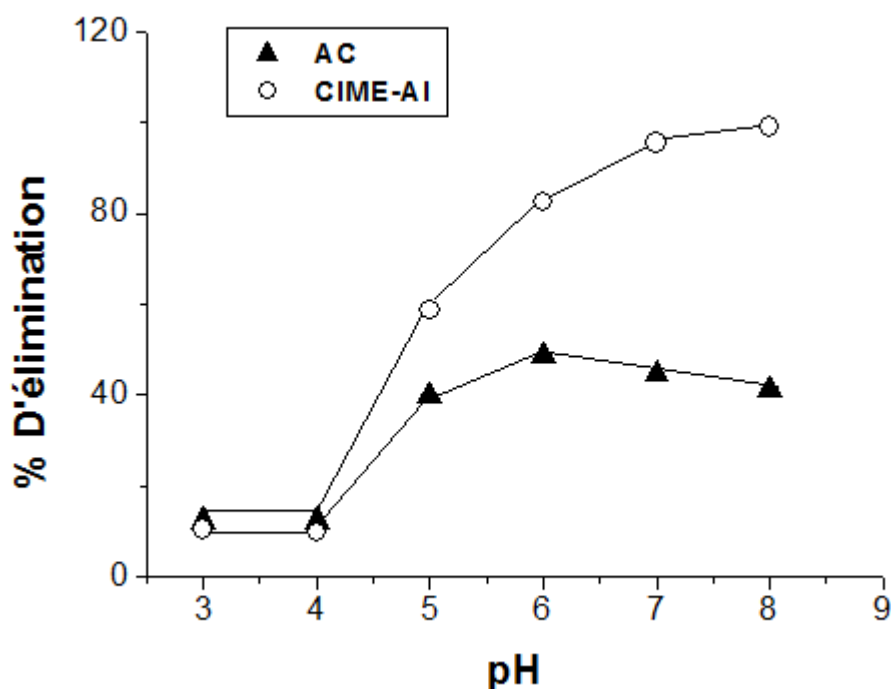


Figure 3.27: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du cadmium par les billes gélifiées (CIME-AI et AC) à  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $C_0 = 10\text{ mg.L}^{-1}$  ;  $m_{\text{billes}} = 3\text{ g}$  ;  $d_b = 2,5\text{ mm}$ , rapport réel massique : 1, 32.

L'analyse de ces résultats montre que la quantité adsorbée du cadmium sur les deux supports adsorbants gélifiés augmente avec l'augmentation du pH. En milieu acide, cette adsorption est faible et les quantités adsorbées représentent environ 11 et 25 % des quantités maximales adsorbées respectivement par les billes gélifiées CIME-AI et AC. Cette adsorption augmente par la suite, à partir de pH5, pour atteindre des quantités maximales de l'ordre de 95 et 48  $\text{mg.g}^{-1}$  billes séc respectivement par les billes gélifiées CIME-AI et AC.

Nous expliquons ceci de la manière suivante :

Pour des valeurs de pH supérieures à 5 (le point de charge nulle de l'argile pontée CIM-AI est de  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5$  (Lenoble et al. [122] ; Bouras, [92]), les charges de surface des particules de l'argile pontée sont négatives et deviennent positives lorsque le pH est inférieur à 5.

D'autre part, les groupements carboxyliques de l'alginate sont protonés aux pH inférieurs au pKa (pKa = 4,2 Lagoa et al. [171]), et se chargent négativement pour des pH supérieurs au pKa.

Une diminution du pH à travers l'ajout des cations  $H^+$  dans le milieu entraînerait, à la fois, la neutralisation des charges négatives de la surface de l'argile pontée ainsi que la protonation des groupements carboxylates ( $-COO^-$ ) de l'alginate. Dans de telles conditions, l'adsorption des ions en cadmium sera défavorisée à cause des forces répulsives.

En revanche, une augmentation du pH entraînerait une diminution des cations  $H^+$ . Comme les charges de surface de l'argile pontée sont nettement négatives et les groupements carboxylates sont déprotonés, ceci favoriserait davantage l'adsorption de cadmium à travers des interactions de types électrostatiques.

### 3.7.3. Cinétiques d'adsorption

La Figure 3.28 présente l'évolution des quantités adsorbées de cadmium par les billes gélifiées CIME-Al et AC ainsi que par l'argile pontée en poudre non encapsulée CIMP-Al en fonction du temps à différentes concentrations initiales en ions  $Cd^{2+}$ .

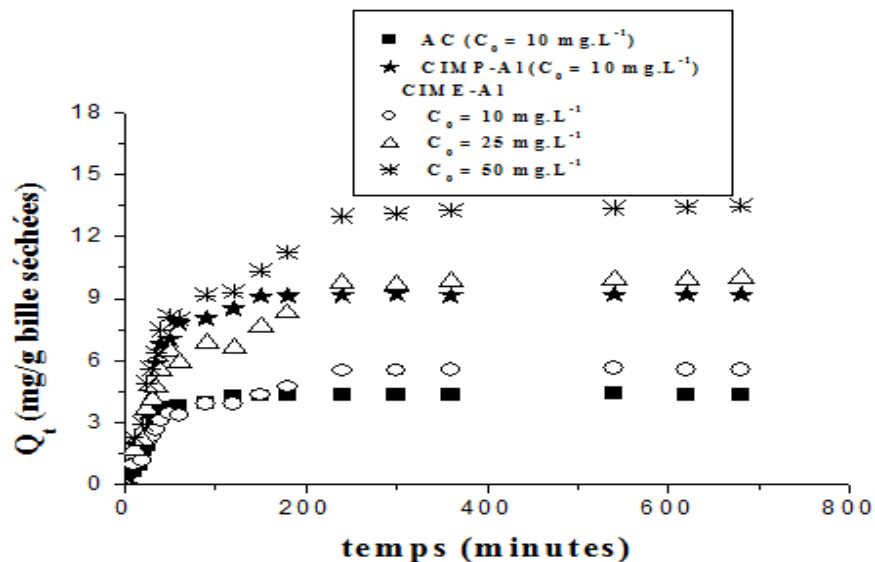


Figure 3. 28 : Cinétiques d'adsorption du cadmium sur des billes et argile pontée non encapsulée en fonction du temps à différentes concentrations initiales, à pH = 6 ; T = 22 °C

$$m_{\text{billes}} = 3\text{g} ; r = 1,32 \text{ et } d_b = 2,5 \text{ mm}$$

L'examen de ces courbes montre les phénomènes suivants :

- la quantité adsorbée augmente rapidement en début du processus pour se stabiliser par la suite à partir de 120 ; 150 et 240 min respectivement pour l'alginate de calcium AC, l'argile pontée en poudre non encapsulée CIMP-Al et les billes CIME-Al indépendamment de la concentration initiale.
- la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration initiale de l'adsorbat augmente aussi.

Ces résultats peuvent s'expliquer par l'augmentation du transfert de masse dû au gradient de concentration entre la solution et les sites d'adsorption de la surface du solide.

Dans cette étude, un temps de 280 min de contact a été jugé suffisant pour que l'adsorption de cadmium atteigne un état de pseudo-équilibre pour l'ensemble des adsorbants étudiés.

Cependant, l'efficacité d'élimination du cadmium montre une tendance à la baisse au fur et à mesure que la concentration initiale en ions  $\text{Cd}^{2+}$  augmente. Cette efficacité diminue de 83 à 43 % lorsque la concentration initiale augmente de 10 à 50  $\text{mg.L}^{-1}$  pour les billes CIME-Al.

Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'une augmentation de la concentration initiale en ions  $\text{Cd}^{2+}$  limiterait le nombre de sites actifs disponibles pour la fixation du cadmium et défavoriserait, par conséquent, l'adsorption du cadmium.

Pour une concentration initiale de 10  $\text{mg.L}^{-1}$ , les rétentions maximales obtenues sur les billes d'alginate de calcium (AC) et sur argile pontée en poudre non encapsulée (CIMP-Al) sont respectivement de l'ordre de 42 et 92 %.

Dans tous les cas étudiés, l'allure des courbes est similaire. La nature des mécanismes d'adsorption, donc le type de site mis en jeu dans la fixation des ions en  $\text{Cd}^{2+}$ , ne semble donc pas avoir un impact significatif sur la cinétique d'adsorption. Le fait que le cadmium s'adsorbe sur l'argile pontée ou sur les sites carboxylate du gel n'influe pas sur la vitesse.

Les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre lors de l'adsorption des ions en  $\text{Cd}^{2+}$  par les billes d'alginate sont proches de ceux reportés dans la littérature scientifique pour des systèmes similaires.

Des études effectuées par certains auteurs (Yan et al. [127] ; Yu et al. [128]) ont montré que l'adsorption du cadmium par plusieurs types d'argiles pontées conduit à des temps d'équilibre de l'ordre de six heures.

Dans le cas de l'adsorption du cadmium sur des billes gélifiées, Papageorgiou et al. [58] rapportent des temps d'équilibre de l'ordre de quatre à cinq heures.

#### 3.7.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les données expérimentales de la cinétique d'adsorption du cadmium sur les différents supports adsorbants utilisés ont été modélisées au moyen de l'équation de pseudo-ordre 2 comme l'illustre la Figure 3.29 suivante :

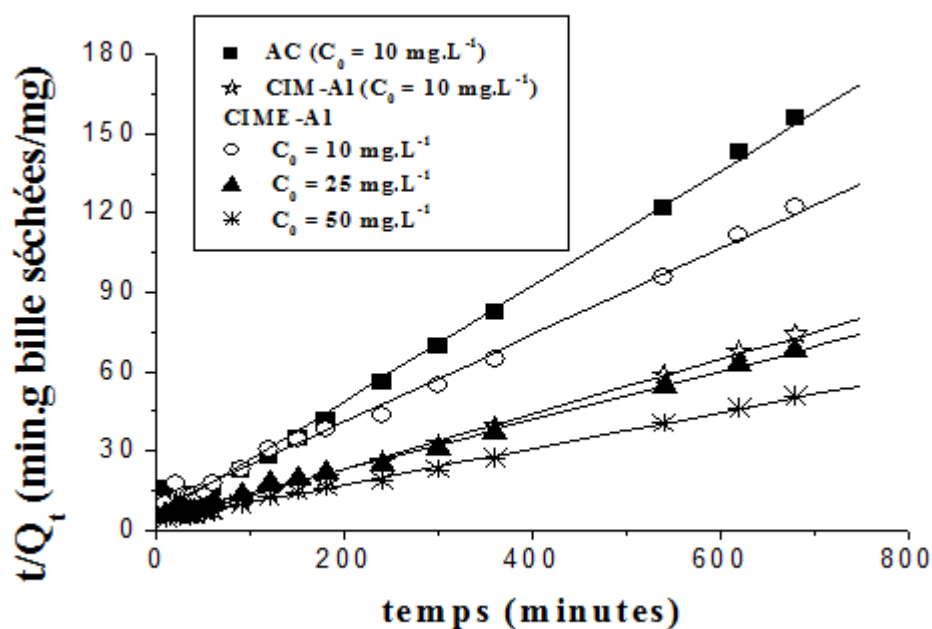


Figure 3.29 : Modélisation de la Cinétique d'adsorption du cadmium par CIME-AI et CIM-P-AI à différentes concentrations initiales par emploi du modèle pseudo-ordre 2.



Graphiquement et d'après les valeurs de différents facteurs de corrélation (Tableau 3.13), il apparaît que les données expérimentales relatives aux trois supports adsorbants (CIME-Al ; AC et CIMP-Al) se rapprochent des données empiriques du modèle cinétique du pseudo- ordre 2.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle de pseudo-ordre 2 suggère que les mécanismes de fixation des ions cadmium par les différentes supports adsorbants sont similaires, et peuvent être attribuées à la chimisorption comme le suggèrent Ho et Mckay. [143] dans leur étude sur les biosorbants

De plus, les résultats dressés dans le Tableau 3.13 mettent en évidence que les quantités adsorbées théoriques des ions  $Cd^{2+}$  à l'équilibre sont bien corrélées avec les valeurs expérimentales.

Tableau 3.13 : Paramètres du modèle pseudo-ordre 2 pour différentes concentrations initiales

Type de support adsorbant	$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$Q_{e_{cal}}$ (mg/ g bille séchées)	$Q_{e_{exp}}$ (mg/ g bille séchées)	$K_2$ (g bille séchées/mg. min)	$R^2$
CIME-Al	10	6,09	5,56	$3,300.10^{-3}$	0,99
	25	10,84	9,84	$1,807.10^{-3}$	0,99
	50	14,65	13,25	$1,328.10^{-3}$	0,99
AC	10	4,58	4,34	$9,116.10^{-3}$	0,99
CIM-Al	10	6,69	9,16	$3,884.10^{-3}$	0,99

Nous signalons à ce passage que les cinétiques d'adsorption sur les alginate sont plus rapides que celles obtenues sur l'argile pontée en poudre. Ce tableau montre également que les constantes de vitesse diminuent lorsque la concentration initiale en ions  $Cd^{2+}$  augmente pour les billes gélifiées CIME-Al.

Les données expérimentales de la cinétique d'adsorption du cadmium ont été modélisées au moyen du modèle de diffusion (LAM) comme l'illustre la Figure 3.30. Celle-ci montre que le modèle LAM décrit d'une manière adéquate les données expérimentales avec un coefficient de corrélation très proche de 1.

Cela indique que la diffusion du cadmium au sein des billes est l'étape qui détermine la vitesse globale d'adsorption des ions cadmium.

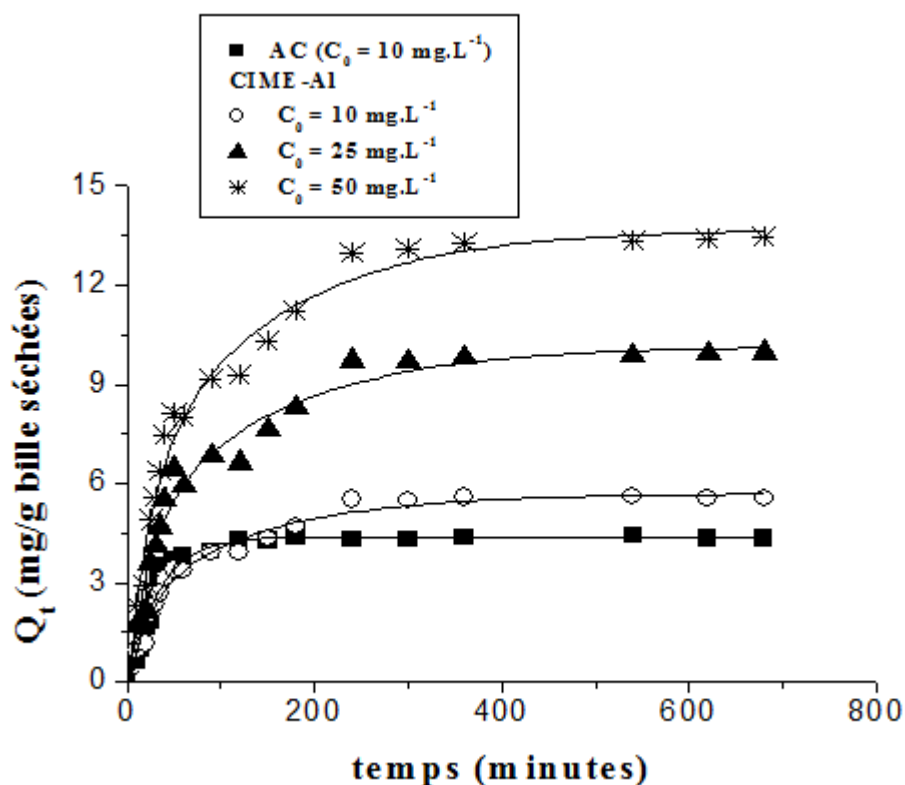


Figure 3.30 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du cadmium par les billes gélifiées à différentes concentrations initiales par emploi du modèle de diffusion (LAM).

Les coefficients effectifs de diffusion des billes CIME-Al et AC en fonction de la concentration initiale du cadmium sont reportés dans le Tableau 3.14 ci-après.

Ces résultats montrent une légère augmentation du coefficient de diffusion du cadmium dans les billes CIME-Al pour les concentrations initiales en ions  $\text{Cd}^{2+}$  élevées.

L'encapsulation de l'argile pontée dans les billes d'alginate de calcium (AC) entraîne donc des diminutions du coefficient de diffusion d'environ 37 %.

De façon plus générale, les coefficients de diffusion du cadmium dans les billes gélifiées sont proches de ceux reportés dans la littérature pour des systèmes similaires. A titre d'exemple, le coefficient de diffusion des ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans les billes d'alginate de calcium (AC) déterminé par Papageorgiou et al. [58] est de l'ordre  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Tableau 3.14 : Coefficients effectifs de diffusion du colorant en fonction des différentes concentrations initiales.

Type de support adsorbant	$C_0$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$D_{\text{eff}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$R^2$
CIME	10	$2,86 \cdot 10^{-5}$	0,98
	25	$2,94 \cdot 10^{-5}$	0,97
	50	$3,17 \cdot 10^{-5}$	0,98
AC	10	$4,58 \cdot 10^{-5}$	0,97

### 3.7.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du cadmium sur les billes gélifiées (CIME-AI et AC) ainsi que sur l'argile pontée en poudre non encapsulée (CIMP-AI) sont présentées sur la Figure 3.31.

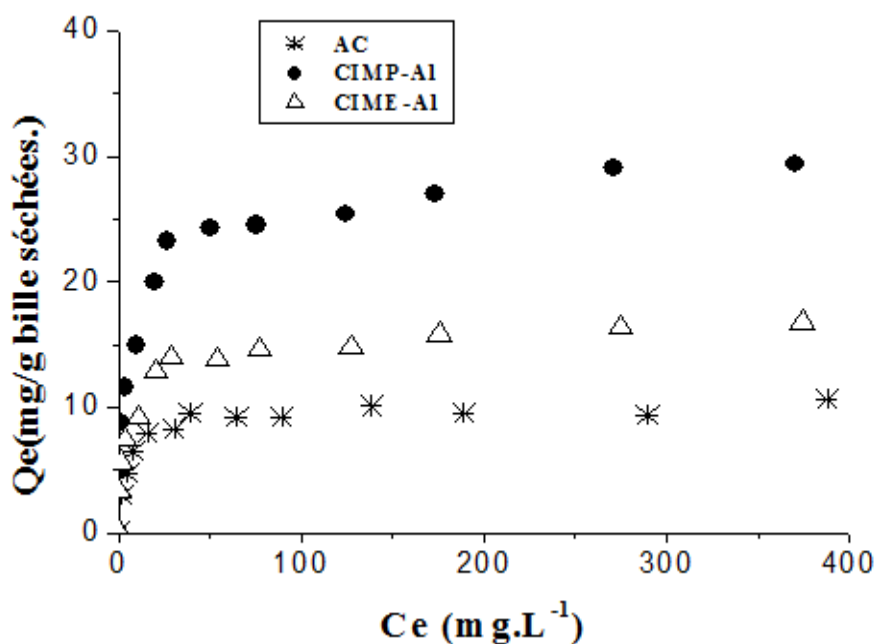


Figure 3. 31: Isothermes d'adsorption du cadmium par les billes gélifiées et argile pontée non encapsulée à pH = 6 ; T=22 °C ;  $m_{\text{billes}} = 3\text{g}$  ;  $d_b = 2,5\text{ mm}$  et  $r = 1,32$ .

L'examen de ces isothermes montre les phénomènes suivants :

- La capacité d'adsorption du cadmium sur les différents supports adsorbants augmente de façon remarquable avec l'augmentation de la concentration initiale.
- Les isothermes présentent un palier indiquant par là la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche.

Ces isothermes sont généralement de type H selon la classification de Giles [175].

- les isothermes montrent clairement la supériorité de l'argile pontée non encapsulée par rapport aux billes gélifiées confirmant ainsi la grande affinité que possède l'argile pontée envers les ions  $\text{Cd}^{2+}$ .

### 3.7.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'analyse des isothermes modèles a été effectuée par une régression non linéaire en utilisant Microcal(TM) du logiciel d'origine (version 7.5, Microcal (TM) ORIGIN software).

La Figure 3.32 montre les ajustements non linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich relatives à l'adsorption du cadmium par l'argile pontée non encapsulé CIMP-AI et les billes gélifiées CIME-AI et AC.

Les constantes obtenues relatives à chaque modèle sont regroupées dans le Tableau 3.15 ci-dessous.

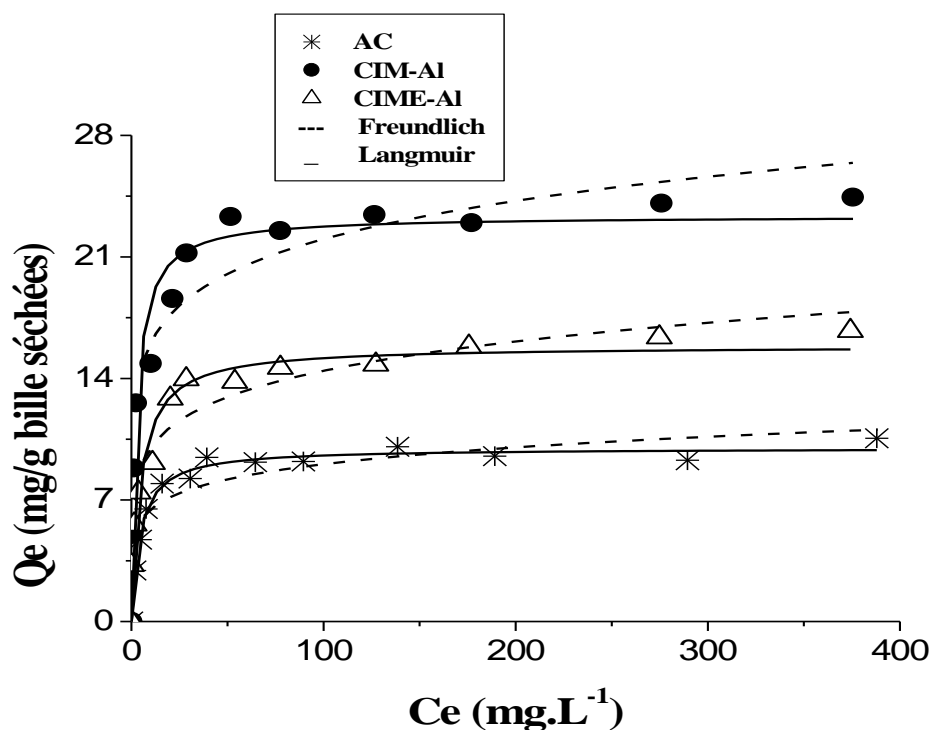


Figure 3.32 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium par les modèles de Langmuir et Freundlich

Tableau 3.15 : Paramètres caractéristiques des modèles de Freundlich et Langmuir

Type d'adsorbant	Freundlich			Langmuir		
	1/n	k	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	b	R <sup>2</sup>
CIMP-AI	0,18	10,94	0,92	23,35	0,37	0,94
CIME-AI	0,16	6,92	0,89	15,86	0,21	0,94
AC	0,14	4,61	0,79	9,98	0,23	0,98

Q<sub>max</sub> (mg/g bille séchées) ; b (L. mg<sup>-1</sup>)

Les graphes de la Figure 3.32 révèlent que les résultats relatifs à l'élimination du  $\text{Cd}^{2+}$  par l'argile pontée en poudre non encapsulée (CIMP-AI) et les billes gélifiées (CIME-AI et AC) sont en adéquation avec les deux modèles. Ces résultats corréleront beaucoup plus le modèle de Langmuir qu'avec celui de Freundlich puisque les valeurs du coefficient de corrélation (Tableau 3.15) du modèle de Langmuir sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich.

Il ressort également, du Tableau 3.13, que la capacité maximale d'élimination du cadmium par l'argile pontée est supérieure à celles des billes gélifiées. Elle croît dans l'ordre séquentiel suivant: A-C < CIME-AI < CIM-AI.

### 3.7.7. Comparaison avec l'argile pontée non encapsulée

A titre comparatif, les capacités maximales d'adsorption du cadmium obtenues par les billes gélifiées CIME-AI et AC sont comparées avec celles obtenues avec l'argile pontée en poudre non encapsulée CIMP-AI. L'objectif étant de vérifier que les particules d'argile pontée conservent leurs propriétés adsorptives même en étant encapsulées dans le gel d'alginate.

Ainsi donc, nous exprimerons  $Q_e$  (en milligramme de  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbé par gramme de l'argile pontée ; noté  $\text{mg/g}_{AP}$ ) en fonction de la concentration résiduelle ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). Dans le cas de l'argile pontée en poudre, la masse de l'argile pesée peut être directement utilisée dans le calcul de  $Q_e$ . Dans le cas des billes CIME-AI, nous utiliserons la quantité réelle  $m_{AP}$  de l'argile pontée encapsulée au sein des billes gélifiées.

La Figure 3.33, représente les isothermes d'adsorption du cadmium avec les billes CIME-AI et l'argile pontée non encapsulée CIMP-AI. Le Tableau 3.16 regroupe les valeurs de la capacité maximale d'adsorption des deux supports adsorbants étudiés.

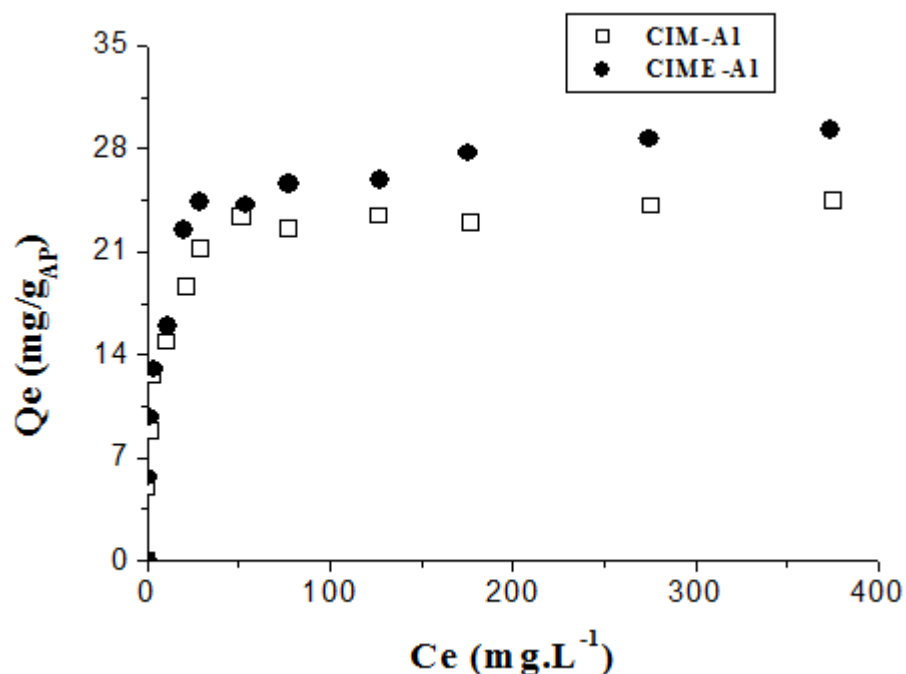


Figure 3.33 : Etude comparative des isothermes d'adsorption du cadmium par les billes gélifiées et l'argile pontée en poudre à pH = 6,87 ;  $r = 1,32$  ;  $d_b = 2,5$  mm

Tableau 3.16 : Capacités maximales d'adsorption des billes gélifiées et de l'argile pontée non encapsulée

Billes gélifiées	Argile pontée en poudre
CIME-AI	CIM-AI
15,86 mg/g bille séchées	
27,76 mg/g <sub>AP</sub>	23,35 mg/g <sub>AP</sub>

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption des billes (CIME-AI) est supérieure à celle de l'argile pontée non encapsulée confirmant ainsi l'implication des sites carboxylates apportés par l'alginate dans l'adsorption en plus des sites actifs de la surface de l'argile pontée.

### 3.8. Adsorption dynamique du PCP en réacteur continu

#### 3.8.1. Courbes de percée

L'objectif de cette partie de notre étude est d'évaluer les capacités d'adsorption de PCP, choisi comme polluant modèle, par les billes gélifiées CIME-AI et COIME-AI en réacteur continu. Les effets de plusieurs paramètres notamment la concentration initiale en polluant, la vitesse d'alimentation et la hauteur du lit ont été examinés.

La modélisation des courbes de percée obtenus est réalisée en utilisant deux modèles : le modèle Thomas et celui de Clark.

#### 3.8.2 Influence de la hauteur du lit

Les capacités d'adsorption de la colonne à lit fixe avec des hauteurs de lit variant de 15, 20 et 25 cm ont été examinées en utilisant une vitesse d'alimentation de  $0,69 \text{ m.h}^{-1}$  et une concentration initiale de PCP ( $C_0 = 50 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). Les courbes de percées ( $C/C_0$  en fonction du temps) correspondantes sont illustrées dans la Figure 3.34. Les résultats correspondants sont regroupés dans les deux Tableaux 3.17 et 3.18 ci-après.

D'une façon globale, les résultats obtenus montrent que les profils des courbes de percée tendent à se déplacer vers la droite au fur et à mesure que la hauteur du lit augmente.

Pour chaque hauteur de lit (15, 20 et 25 cm), le temps de percée, défini pour  $C/C_0 = 0,05$ , pour les billes (CIME-AI) est respectivement égal à 6,7 ; 10 et 14,8 heures alors que le temps de saturation est respectivement de l'ordre de 21,8 ; 27,7 et 33,1 heures. De plus, la capacité d'adsorption de PCP sur les billes gélifiées (CIME-AI ; COIME-AI) augmente légèrement avec l'augmentation de la hauteur de lit. Ceci peut être expliqué par le fait que de la hauteur du lit augmente on dispose de plus de sites d'adsorption, ce qui améliore le transfert soluté-adsorbant.

Ce résultat est similaire à celui obtenu par Vijayaraghavan et al. [80] qui ont travaillé sur l'adsorption du colorant (Reactive noir 5) par les billes gélifiées à base de biomasse.



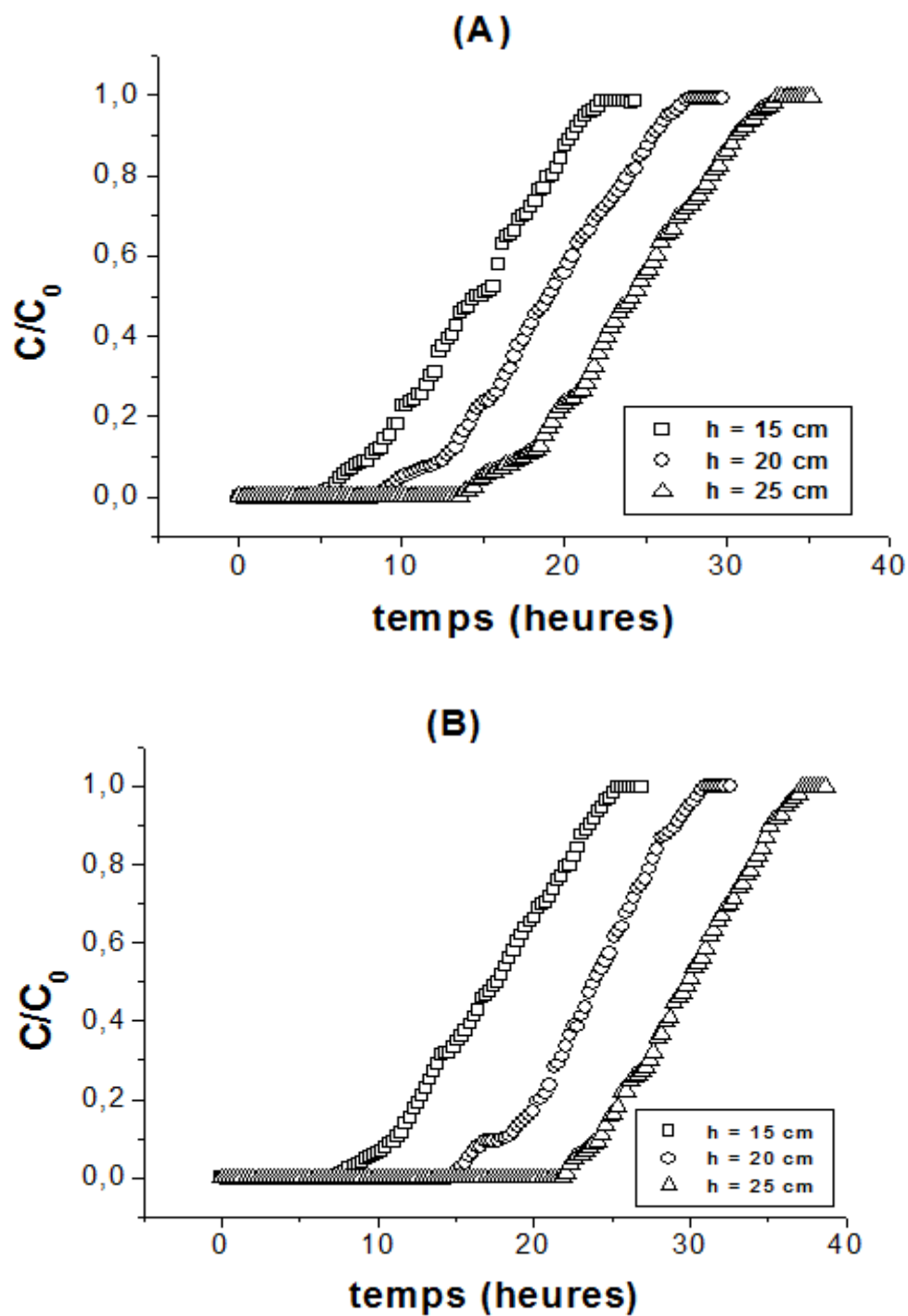


Figure 3.34 : Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percées de l'adsorption en réacteur continu du PCP sur les deux supports utilisés.  $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$  ;  $v = 0,69 \text{ m.L}^{-1}$  ;

(A) : CIME-Al ; (B) : COIME-Al.

Tableau 3.17 : Paramètres des données expérimentales d'adsorption de PCP par les billes (CIME-AI) sur lit fixe obtenus pour des différentes paramètres étudiés.

h (cm)	v (m.h <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (μmol.L <sup>-1</sup> )	t <sub>p</sub> (h)	t <sub>s</sub> (h)	Q <sub>total</sub> (μmol.g <sup>-1</sup> .bille.séc)	Q <sub>e</sub> (μmol.g <sup>-1</sup> .bille.séc)	R (%)
15	0,69	50	6,7	21,8	172,56	112,03	64,92
20	0,69	50	10	27,7	167,54	113,34	67,65
25	0,69	50	14,8	33,1	159,39	114,59	71,89
15	0,69	10	17,69	34,1	53,98	40,91	75,77
15	0,69	25	11,02	28,46	112,64	77,22	68,56
15	1,32	50	2,8	11,46	174,45	106,95	61,31
15	2,65	50	1,79	5,53	168,36	99,84	59,30

Tableau 3.18 : Paramètres des données expérimentales d'adsorption de PCP par les billes (COIME-AI) sur lit fixe obtenus pour des différents paramètres étudiés.

h (cm)	v (m.h <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (μmol.L <sup>-1</sup> )	t <sub>p</sub> (h)	t <sub>s</sub> (h)	Q <sub>total</sub> (μmol.g <sup>-1</sup> .bille.séc)	Q <sub>e</sub> (μmol.g <sup>-1</sup> .bille.séc)	R (%)
15	0,69	50	9,3	25,4	213,93	143,71	67,18
20	0,69	50	15,7	31,02	195,75	148,00	75,61
25	0,69	50	23,1	37,95	191,15	151,25	79,13
15	0,69	10	18,8	46,6	78,50	62,93	80,17
15	0,69	25	16,4	34,6	145,71	107,74	73,95
15	1,32	50	4,6	13,1	212,18	142,93	67,36
15	2,65	50	2	6,4	207,32	137,73	66,43

### 3.8.3. Influence de la concentration initiale

Les courbes de percées obtenues à différentes concentrations 10; 25 et 50 μmol.L<sup>-1</sup>, tout en maintenant constantes la vitesse d'alimentation (0,69) m.h<sup>-1</sup> et la hauteur du lit (15 cm) sont montrées dans la Figure 3.35. Celle-ci montre que les courbes de percées sont bien dispersées et que le temps requis pour la saturation des billes gélifiées est plus lent lorsque les concentrations en PCP sont plus faibles.

Pour les trois cas étudiés, la concentration de PCP augmente rapidement juste après le point de percé pour s'approcher finalement de la concentration initiale à l'entrée. A titre comparatif, les capacités d'adsorption à l'équilibre des billes gélifiées ainsi que les efficacités d'élimination totale obtenues à différentes concentrations de la solution de PCP sont présentées dans les Tableaux 3.17 et 3.18 présentés précédemment.

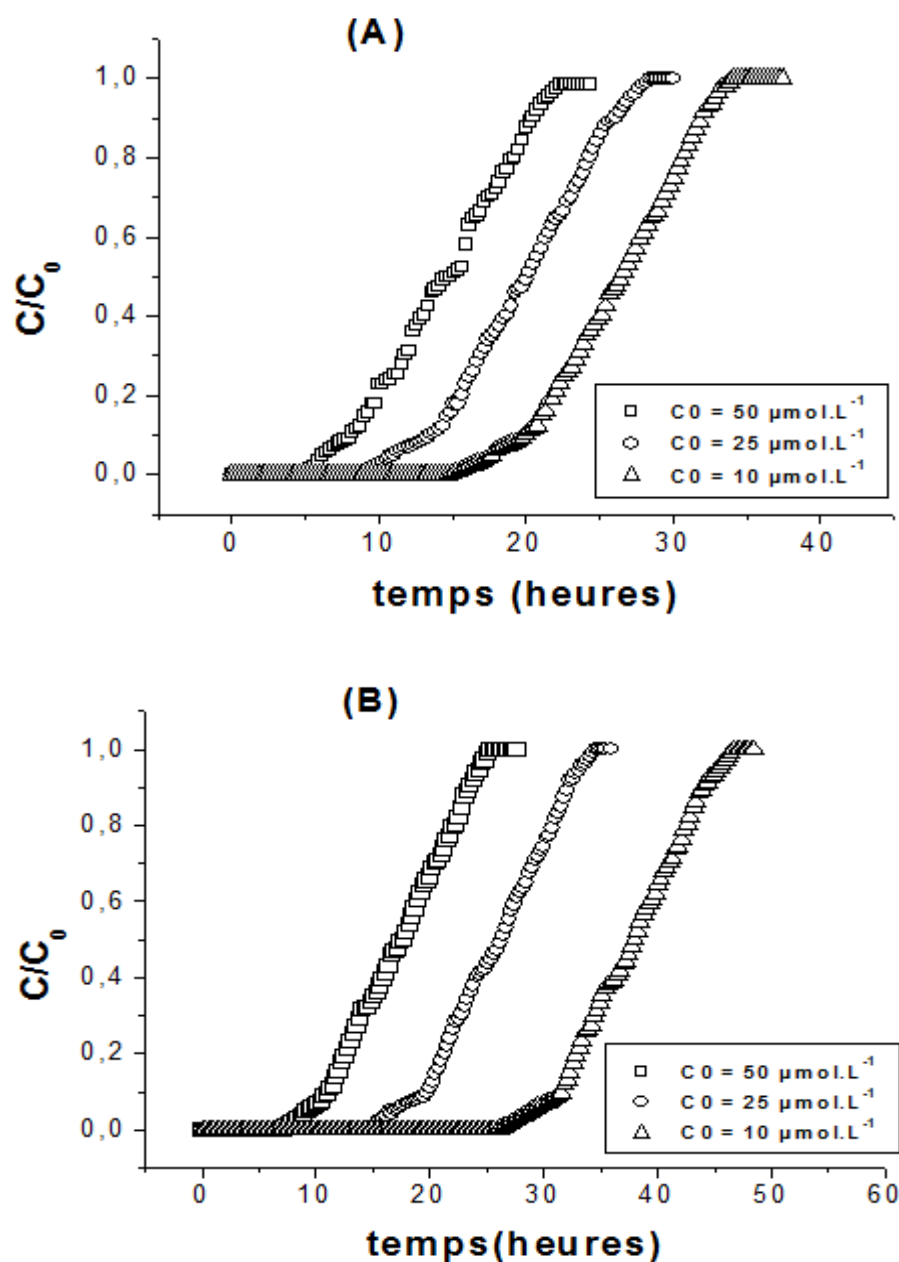


Figure 3.35 : Influence de la concentration initiale sur les courbes de percées de l'adsorption de PCP sur les deux supports utilisés.  $h = 15 \text{ cm}$  ;  $v = 0,5 \text{ cm/min}$  ;

(A) : CIME-Al ; (B) : COIME-Al.

Globalement, ces résultats montrent qu'une augmentation de la concentration initiale de PCP de 10 à 50  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  entraînerait, un temps de percée plus court et une capacité d'adsorption à l'équilibre plus grande. Celle-ci augmente, en effet, de 41 à 112 et de 63 à 144  $\mu\text{mol/g}$  bille séchées respectivement par les billes gélifiées CIME-AI et COIME-AI.

Pour cette même variation de la concentration initiale (10 à 50  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ), l'efficacité d'élimination totale montre quant à elle une tendance opposée puisqu'elle diminue de 76 à 65 % et de 80 à 67 % respectivement par les billes gélifiées CIME-AI et COIME-AI

La force motrice dans la rétention des molécules de PCP sur les billes gélifiées réside dans la différence de concentration entre les molécules de PCP adsorbées et celles restantes dans la solution. Ainsi donc, une plus grande différence dans ces concentrations apporterait une plus grande force motrice pour le processus. En d'autres termes, la rupture précoce s'explique par le fait que les sites d'adsorption du support adsorbant ont été rapidement occupés par les molécules de PCP pour une concentration initiale de la solution de PCP plus élevée.

Les résultats concordent parfaitement avec ceux de Juan Wu et al. [78] et Vijayaraghavan et al. [80] ayant travaillé respectivement sur l'adsorption du 2,4-dichlorophenol et Réactif black 5 (colorant cationique) par les billes gélifiées à base de biomasse et d'alginate.

#### 3.8.4. Influence de la vitesse d'alimentation

Dans l'adsorption dynamique sur lit fixe, le débit d'alimentation représente une caractéristique importante qui pourrait affecter la performance du lit d'adsorbant.

Dans cette partie de nos essais d'adsorption dynamique, nous avons examiné l'effet de la vitesse d'alimentation (la vitesse d'alimentation a été variée dans l'intervalle de 0,69 à 2,65 m/h) sur l'adsorption de PCP dans le lit fixe tout en maintenant constantes la hauteur du lit à 15 cm et la concentration initiale  $C_0$  à 50  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ).

Les courbes de percées d'adsorption obtenues à ces différentes valeurs de vitesse sont montrées dans la Figure 3.36 ci-dessous.

Les résultats correspondants aux temps de percées, aux capacités d'adsorption à l'équilibre et aux efficacités d'élimination obtenues à différente vitesse d'alimentation sont donnés dans les Tableaux 3.17 et 3.18 présentés précédemment.

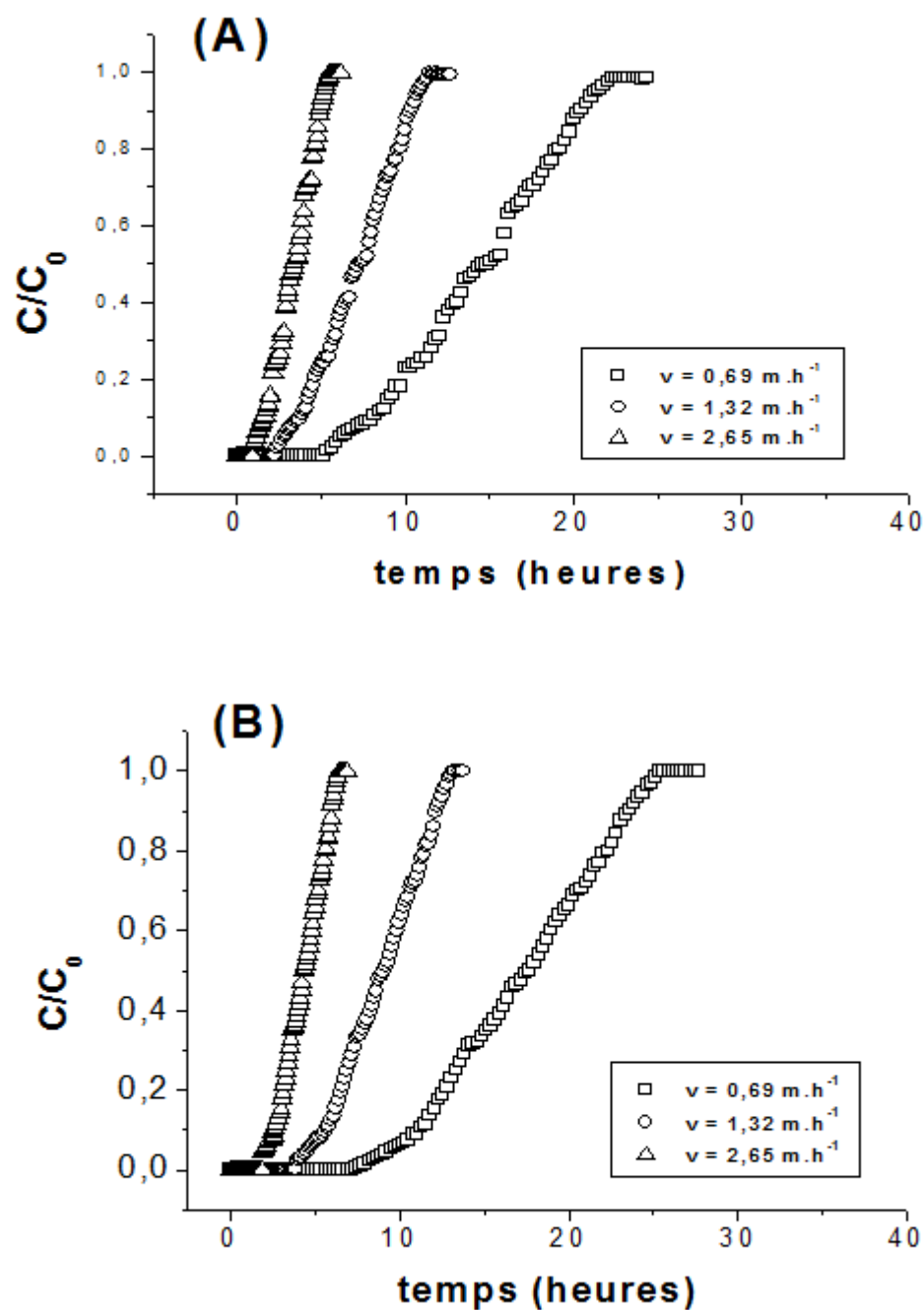


Figure 3.36: Influence de la vitesse d'alimentation sur les courbes de percées de l'adsorption de PCP sur les deux supports utilisés.  $h = 15 \text{ cm}$  ;  $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$  ;

(A) : CIME-Al ; (B) : COIME-Al.

Ces résultats montrent de façon plus claire que toutes les courbes de percées ont une forme similaire et l'adsorption de PCP sur ces différentes billes gélifiées est fortement influencée par la vitesse d'alimentation.

Une augmentation de la vitesse d'alimentation entraînerait à la fois un déplacement des courbes de percées vers l'origine et donc des temps de percée «  $t_p$  » et de saturation «  $t_s$  » plus courts et une importante pente des fronts de perçage.

Dans de telles conditions, il y'a diminution la capacité d'adsorption à l'équilibre ainsi que l'efficacité d'élimination totale de PCP, leurs valeurs maximales ont été obtenues à la plus faible vitesse d'alimentation de  $0,69 \text{ m.h}^{-1}$  (Tableau 3.17 et 3.18). Nous expliquons ceci par le fait que la rétention des molécules de PCP sur les billes gélifiées est influencée par le temps de séjour du soluté dans la colonne, jugé très court.

#### 3.8.5. Modélisation

Dans la modélisation, la conception d'un processus d'adsorption sur colonne est jugée réussie si elle requiert la prédiction des courbes de percée et les capacités d'adsorption sous différentes conditions opératoires.

Les modèles mathématiques traditionnels sont basés sur les équations de transport fondamental, du de bilan massique, du taux d'adsorption et de l'équation d'isotherme d'adsorption. Dans leurs résolutions, toutes ces équations requièrent habituellement des méthodes numériques complexes. C'est ainsi que plusieurs modèles mathématiques empiriques et semi empiriques simples ont été développés afin de modéliser les courbes de percées. En particulier, nous citons le modèle de Thomas et celui de Clark qui sont bien connus (Zümriye Aksu. [181] ; Tsai et al. [182] ; Texier et al. [148]).

En général, ces modèles semi empiriques, sont plus faciles à utiliser, sont plus efficaces contrairement aux autres modèles mécanistiques complets qui sont plus compliqués mathématiquement.

Pour tous nos résultats, nous avons utilisé uniquement les modèles de Thomas et de Clark.

### 3.8.5.1. Application du modèle Thomas

L'équation du modèle de Thomas a la forme suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{Th} Q_0 x}{Q} - K_{Th} C_0 t \quad \text{Eq.3.9.}$$

Ou bien

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th} Q_0 x}{Q} - K_{Th} C_0 t\right)}$$

Eq.3.10.

Où

$K_{Th}$  : représente la constante de Thomas ( $L \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

$Q_{e, \text{cal}} = Q_0$  : la capacité maximale d'adsorption ( $\mu\text{mol/g}$  bille séchées).

$x$  : la quantité d'adsorbant (g bille séchées).

$Q$  : le débit d'alimentation ( $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

$C_0$  : la concentration initiale de PCP ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

L'analyse de l'équation du modèle de Thomas (équation 3.10) a été effectuée par une régression non linéaire en utilisant Microcal(TM) du logiciel d'origine (version 7.5, Microcal (TM) Origin software).

Les Figures 3.37, 3.38 et 3.39 montrent les ajustements non linéaires des données expérimentales, relatives à l'adsorption du PCP par les billes (CIME-AI et COIME-AI), obtenus en utilisant le modèle de Thomas.

Les constantes caractérisant le modèle ( $K_{Th}$  ;  $Q_{e, \text{cal}}$ ) ont été déterminées pour les différentes conditions opératoires utilisées et sont consignés dans les Tableaux 3.19 et 3.20 ci-dessous.

Au vu de ces résultats, il apparaît que les valeurs de  $K_{Th}$  et  $Q_{e, \text{cal}}$  sont bien influencées, à la fois, par la vitesse d'alimentation, la hauteur de lit et la concentration initiale de PCP.

Ces tableaux permettent de dégager les conclusions suivantes :

\* Une augmentation de la vitesse d'écoulement entraîne une diminution de la capacité d'adsorption maximale de PCP ( $Q_{e,cal}$ ) des billes (CIME-AI et COIME-AI) et une augmentation de la constante de Thomas ( $K_{Th}$ ).

\* Une augmentation de la concentration initiale de PCP entraîne une augmentation de la valeur de  $Q_{e,cal}$  et une diminution de la valeur de  $K_{Th}$ .

\* Une augmentation de la hauteur de lit n'affecte pas beaucoup ces deux paramètres notamment pour les billes (CIME-AI).

De façon plus globale et aux conditions expérimentales utilisées (vitesses d'écoulement et concentration initiale de PCP), les valeurs expérimentales montrent des différences plus ou moins marquées entre les valeurs mesurées ( $Q_{e,exp}$ ) et prévues ( $Q_{e,cal}$ ). Néanmoins, ces différences deviennent presque négligeables pour les billes (CIME-AI).

Les courbes de percées prévues (courbes obtenues à différentes vitesses d'alimentation, de concentrations initiales de PCP et de hauteurs de lit) obtenues grâce à l'emploi du modèle de Thomas sont montrées dans les Figures 3.37 ; 3.38 et 3.39 ci-dessous.

Au vu de ces résultats, il apparaît de façon évident que ce modèle ajuste de façon très acceptable tous nos résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation très proche de 1 et jugés satisfaisants ( $R^2 > 0,990$ ).



Tableau 3.19 : Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du PCP sur les billes CIME-Al à différentes conditions opératoires.

h (cm)	v (m.h <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (μmol.L <sup>-1</sup> )	K <sub>Th</sub> (L.h <sup>-1</sup> . μmol <sup>-1</sup> )	Q <sub>e, cal</sub> (μmol. g <sup>-1</sup> .bille.séc)	Q <sub>e, exp</sub> (μmol. g <sup>-1</sup> .bille.séc)	R <sup>2</sup>
15	0,69	50	0,0066792	114,98	112,03	0,994
20	0,69	50	0,0064806	115,41	113,34	0,995
25	0,69	50	0,0067228	115,15	114,59	0,993
15	0,69	10	0,0344920	42,89	40,91	0,995
15	0,69	25	0,0133616	81,29	77,22	0,993
15	1,32	50	0,0125780	109,89	106,95	0,993
15	2,65	50	0,0249016	102,56	99,84	0,997

Tableau 3.20 : Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du PCP sur les billes COIME-Al à différentes conditions opératoires

h (cm)	v (m.h <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (μmol.L <sup>-1</sup> )	K <sub>Th</sub> (L.h <sup>-1</sup> . μmol <sup>-1</sup> )	Q <sub>e, cal</sub> (μmol. g <sup>-1</sup> .bille.séc)	Q <sub>e, exp</sub> (μmol. g <sup>-1</sup> .bille.séc)	R <sup>2</sup>
15	0,69	50	0,0065266	146,63	143,71	0,992
20	0,69	50	0,0080668	150,68	148,00	0,994
25	0,69	50	0,0074634	152,79	151,25	0,995
15	0,69	10	0,031415	63,57	62,93	0,996
15	0,69	25	0,0125972	109,37	107,74	0,991
15	1,32	50	0,0123398	145,31	142,93	0,993
15	2,65	50	0,0244556	141,35	137,73	0,998

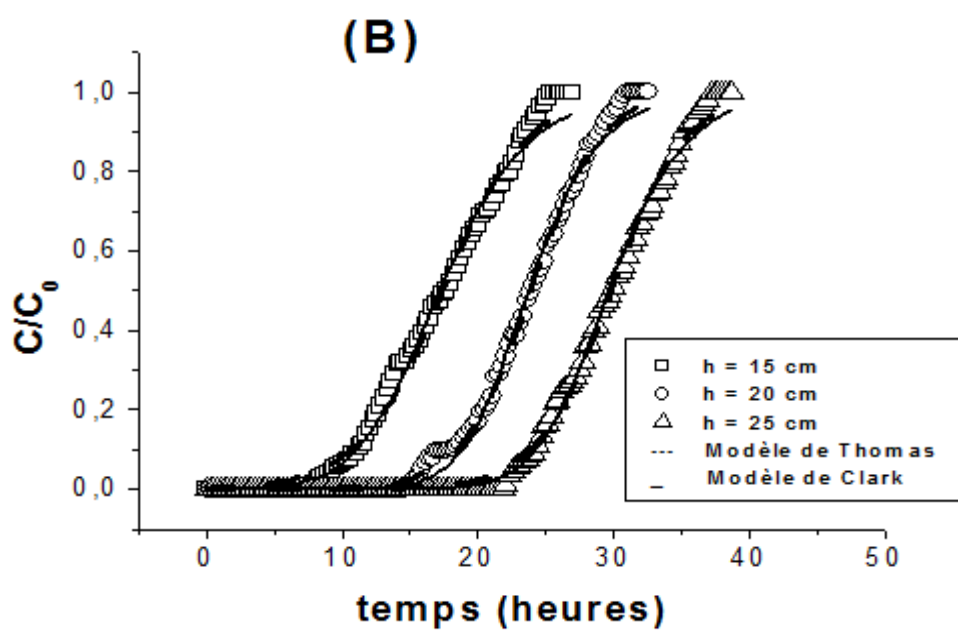
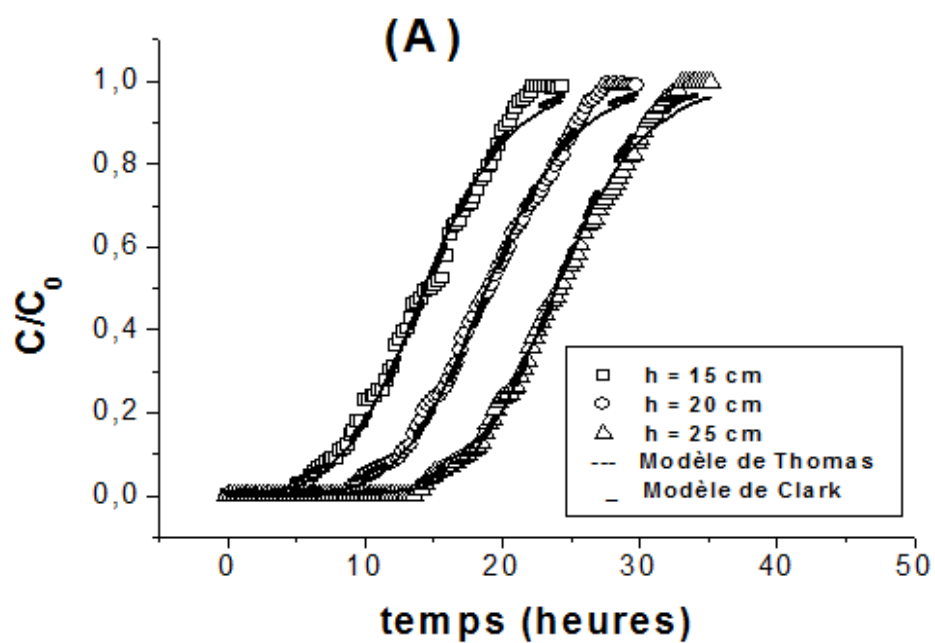


Figure 3.37: Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la hauteur de lit à l'aide des modèles de Thomas et Clark

(A) : CIME-AI ; (B) : COIME-AI.

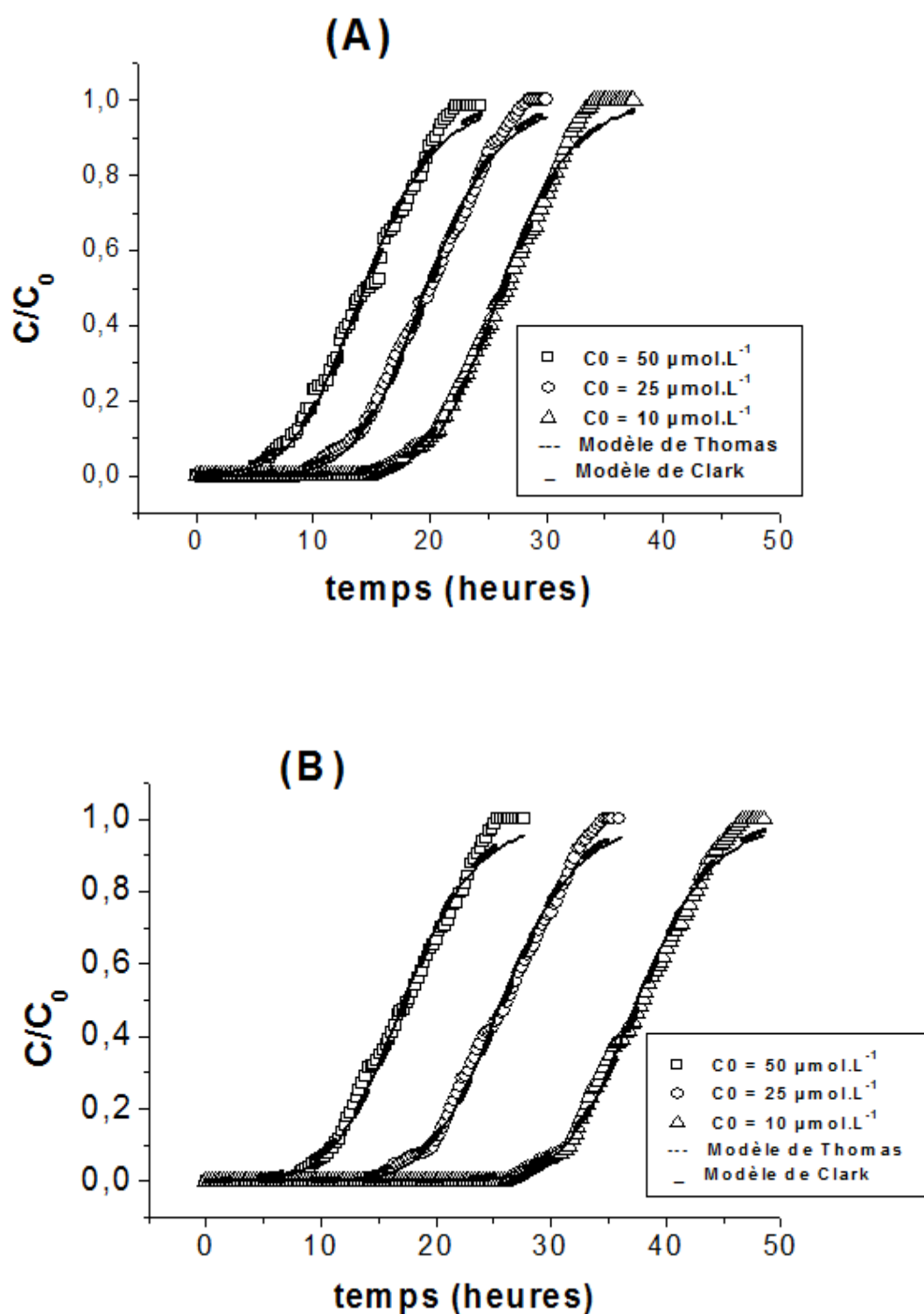


Figure 3.38: Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la concentration initiale à l'aide des modèles de Thomas et Clark

(A): CIME-Al ; (B) : COIME-Al.

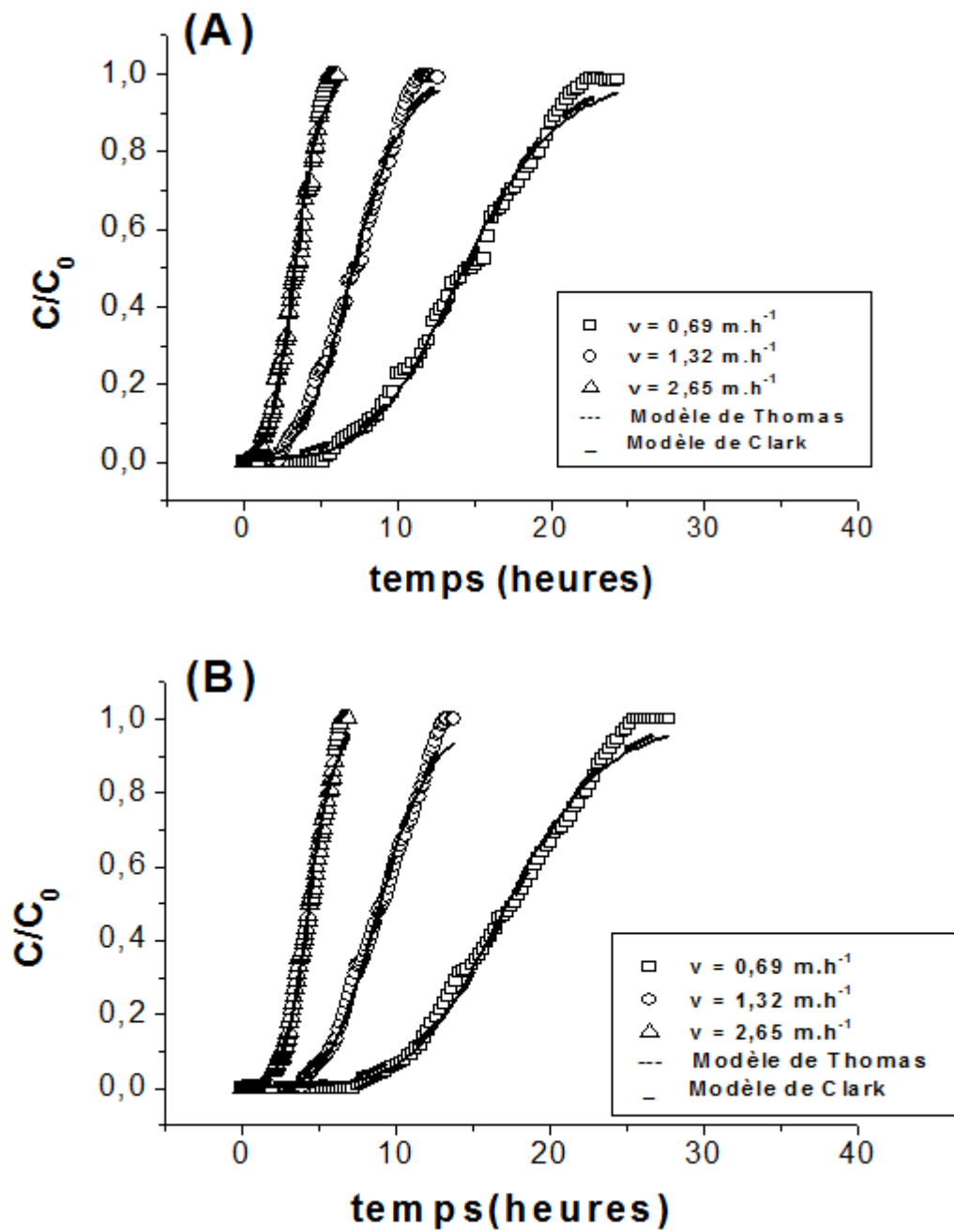


Figure 3.39: Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la vitesse d'alimentation à l'aide des modèles de Thomas et Clark

(A): CIME-Al ; (B) : COIME-Al.

### 3.8.5.2. Application du modèle de Clark

L'équation du modèle de Clark a la forme suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \left( \frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

Eq.3.13.

Où

$1/n$  : représente le paramètre de Freundlich déterminé par les mesures d'adsorption à l'équilibre de PCP en systèmes discontinus.

A et r : représentent les paramètres de l'équation du modèle de Clark

Les ajustements de l'équation du modèle de Clark aux données expérimentales sont réalisés par des régressions non linéaires en utilisant Microcal TM Origin software (version 7.5). Les résultats correspondants sont représentés sur les Figures 3.37 ; 3.38 et 3.39 et dans les Tableaux 3.21 et 3.22 ci-après.

A travers les résultats obtenus, le modèle de Freundlich s'avère le plus applicable pour décrire les résultats expérimentaux.

Toutefois, les valeurs de la constante de Freundlich ( $1/n$ ) sont calculées afin de les utiliser dans le calcul des paramètres A et r du modèle de Clark.

Les Tableaux 3.21 et 3.22 montrent que les valeurs r augmentent dans le même sens que la vitesse d'alimentation et diminuent dans les sens inverses de la hauteur du lit et de la concentration initiale de PCP.

En revanche, les valeurs de A de Clark augmentent avec la hauteur de lit et diminuent lorsque la vitesse d'alimentation et la concentration initiale de PCP augmentent.

Les courbes de percée expérimentales aux différentes conditions opératoires utilisées sont bien décrites par le modèle de Clark puisque les coefficients de réajustement  $R^2$  sont très élevés ( $R^2 > 0,990$ ).

Tableau 3.21 : Paramètres du modèle de Clark relatifs à l'adsorption du PCP sur les billes CIME-Al aux différentes conditions opératoires utilisées.

h (cm)	v (m.h <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (μmol.L <sup>-1</sup> )	A	r (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
15	0,69	50	22,05	0,27	0,992
20	0,69	50	68,14	0,27	0,996
25	0,69	50	256,13	0,26	0,995
15	0,69	10	768,71	0,28	0,993
15	0,69	25	100,25	0,27	0,994
15	1,32	50	17,06	0,52	0,991
15	2,65	50	12,86	1,03	0,990

Tableau 3.22 : Paramètres du modèle de Clark relatifs à l'adsorption du PCP sur les billes COIME-Al aux différentes conditions opératoires utilisées.

h (cm)	v (m.h <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (μmol.L <sup>-1</sup> )	A	r (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
15	0,69	50	43,60	0,27	0,992
20	0,69	50	1227,98	0,33	0,993
25	0,69	50	4700,33	0,30	0,996
15	0,69	10	7437,92	0,26	0,993
15	0,69	25	346,00	0,26	0,994
15	1,32	50	36,93	0,50	0,991
15	2,65	50	32,27	1,01	0,982

## CONCLUSION

Initialement, l'objectif de ce travail de thèse était d'abord de formuler et caractériser une nouvelle génération de supports adsorbants sous formes de billes gélifiées hydrophobes à base d'argiles pontées et d'alginate de sodium. Par la suite, il s'est étendu à leurs applications en tant qu'adsorbants vis-à-vis de certains polluants. Afin de montrer l'efficacité de ces billes gélifiées, nous avons utilisé deux composés organiques (pentachlorophénol et safranine) et un inorganique (cadmium) couramment détectés dans les effluents industriels.

Nous avons montré, qu'il était possible de préparer par le procédé de synthèse par extrusion et à partir de différents mélanges (argile pontée-gel d'alginate), plusieurs classes de billes sphériques gélifiées de tailles différentes. Celles-ci ont été utilisées directement après leurs préparations sous forme humides.

La caractérisation de ces différentes billes gélifiées par différentes méthodes nous a conduit aux conclusions suivantes :

\* Les rapports massiques réels (argile pontée/alginate de sodium) obtenus augmentent au maximum à 3,5 jusqu'à 4.

\* Ces billes gélifiées sphériques et humides se caractérisent par des diamètres et des densités qui augmentent en fonction de la quantité d'argile pontée encapsulée dans les billes.

\* Le taux d'humidité des billes diminue légèrement dans le sens inverse du rapport réel massique.

\* L'encapsulation des particules d'argiles pontées dans le gel d'alginate est confirmée par l'analyse spectroscopique IRTF. Celle-ci confirme aussi l'absence de réaction entre les deux constituants des billes (argile pontée et alginate de sodium).

\* L'analyse thermique nous a permis de tirer des conclusions quant à la dégradation des échantillons. En effet, nous pouvons prétendre que l'encapsulation des particules d'argiles pontées ralentit le processus de dégradation de la sphère gélifiée.

\* L'observation par microscopie électronique à balayage MEB montre la structure poreuse comportant des cavités et confirme la sphéricité de ces billes.

\* Nous avons montré également que les billes gélifiées d'alginate sont stables chimiquement dans l'intervalle de pH [3 – 8].

Les cinétiques d'adsorption des trois polluants choisis comme adsorbats modèles (le pentachlorophénol, la safranine et le cadmium) sur les billes gélifiées (CIME-Al et COIME-Al) et argiles pontées en poudre non encapsulées (CIMP-Al et COIMP-Al) ont été étudiées.

Dans tous les cas étudiés, les courbes cinétiques expérimentales sont globalement bien décrites par les modèles de pseudo-ordre 2 ainsi que celui de diffusion (LAM). Ces études cinétiques ont permis de tirer les conclusions suivantes :

\* Pour l'ensemble des supports adsorbants (CIME-Al, COIME-Al, AC, CIMP-Al et COIMP-Al), les temps de pseudo-équilibre d'adsorption sont de l'ordre de 5 à 6, de 7 et de 4 heures respectivement pour le PCP, la safranine et le cadmium.

\* Les constantes cinétiques d'adsorption du PCP augmentent légèrement dans le même sens que le rapport massique réel et dans le sens inverse de la taille des billes. Elles augmentent avec la diminution de la concentration initiale pour la safranine et le cadmium.

\* La variation de la taille des billes gélifiées et le rapport massique réel ne semblent pas avoir un effet sur les coefficients effectifs de diffusion de PCP. En revanche, ces coefficients effectifs de diffusion augmentent dans le même sens que la concentration initiale dans le cas de la safranine et du cadmium.

\* L'adsorption de PCP est favorisée en milieu acide puisque la rétention des molécules de PCP augmente avec la diminution du pH. Contrairement à la safranine et au cadmium où ces capacités augmentent dans le même sens que le pH dont les rétentions maximales sont obtenues pour des pH allant de 6 à 7.



\* Les capacités d'adsorption de la safranine et du cadmium augmentent dans le même sens que les concentrations initiales.

\* Les billes de taille 2,5 mm et de rapports massiques réels respectivement égaux à 2,83 et 1,72 se sont avérées les plus stables et se caractérisent par des capacités d'adsorption de PCP plus élevées. Celles-ci augmentent pour la safranine et le cadmium dans le même sens que le rapport massique réel.

Les propriétés d'adsorption à l'équilibre des billes gélifiées ont été analysées en établissant les isothermes d'adsorption des trois polluants. Nous avons montré que le modèle de Freundlich s'adapte parfaitement pour décrire l'adsorption du PCP sur les différents adsorbants (billes gélifiées et argile pontée en poudre non encapsulée).

A travers ces résultats obtenus, nous pouvons établir l'ordre séquentiel des capacités d'adsorption des supports adsorbants a été établie comme suit :

$AC < CIMP-AI < COIMP-AI < CIME-AI < COIME-AI$ .

Dans le cas de la safranine et du cadmium, les données expérimentales d'équilibres relatives à leurs fixations ont été modélisées grâce au modèle de Langmuir.

Les séquences des capacités d'adsorption ont été établies dans l'ordre suivant :

Pour la safranine :  $AC < CIME-AI < CIMP-AI < COIME-AI < COIMP-AI$ .

Pour le cadmium :  $AC < CIME-AI < CIMP-AI$ .

En adsorption dynamique de PCP sur lit fixe à base de billes gélifiées (CIME-AI et COIME-AI) et pour les différentes conditions opératoires examinées (hauteurs de lit, vitesses d'alimentation et concentrations initiales), des courbes de percée ont été établies.

L'étude de ces différentes courbes de percée a permis de tirer les conclusions suivantes :

\* La capacité d'adsorption à l'équilibre de PCP augmente avec la diminution du débit d'écoulement et l'augmentation de la concentration initiale de PCP.

\* Le temps de percée diminue dans les sens inverses du débit d'écoulement et de la concentration initiale de PCP et varie dans le même sens que la hauteur du lit.

Globalement, la modélisation mathématique par emploi de deux modèles (Modèle de Thomas et celui de Clark) ont montré globalement de parfaites concordances avec les données expérimentales.

## **PERSPECTIVES**

A travers les études effectuées, certains points restent encore à approfondir et nous pensons qu'il faudra étudier encore plus et en détail la structure interne des billes ainsi que le mécanisme d'encapsulation, voire d'agrégation des particules d'argiles pontées dans les billes gélifiées.

L'efficacité de ces billes a été testée en solution aqueuse. Les questions centrales sont les suivantes:

Comment se comportent ces billes gélifiées dans des milieux plus complexes proches des effluents réels ?

Sont-elles stables dans des milieux de salinité ou d'acidité élevées ?

Sont-elles résistantes vis-à-vis des microorganismes susceptibles d'être présents dans les eaux résiduaires et qui pourraient dégrader le gel d'alginate?

La finalité de ces différents travaux concerne donc le traitement des eaux usées par ces billes gélifiées performantes et sans incidence sur l'environnement dont la formulation sera adaptée au milieu à traiter et au polluant visé.

Pour répondre à cette contrainte liée à la nature des polluants, différentes voies pourront être ainsi envisagées dans la poursuite de ces travaux:

\* L'utilisation d'un seul type de billes permettant la rétention simultanée de tous les polluants quelque soient l'acidité et la salinité du milieu.

\* Il peut également être envisagé de travailler sur un mélange de billes de formulations différentes permettant à chacune d'extraire une classe de polluants; dont les proportions du mélange seraient adaptées au milieu à traiter.

## APPENDICE A

### LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

#### Liste des symboles

A	: Constante de Clark	-
b	: Constante d'équilibre adsorption/désorption	L.g <sup>-1</sup>
C <sub>0</sub>	: Concentration initiale	mol.L <sup>-1</sup>
C <sub>e</sub>	: Concentration résiduelle à l'équilibre	mg.L <sup>-1</sup>
D <sub>eff</sub>	: Coefficient effectif de diffusion	cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
d <sub>b</sub>	: Diamètre des billes	mm
G	: Taux de gonflement	%
H	: Taux d'humidité	%
h	: Hauteur de lit	cm
K <sub>1</sub>	: Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre	temps <sup>-1</sup>
K <sub>2</sub>	: Constante cinétique du modèle du pseudo- deuxième ordre	g .mg <sup>-1</sup> .temps <sup>-1</sup>
K <sub>Th</sub>	: Constante de Thomas	L.μmol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
K <sub>F</sub>	: Coefficient de l'isotherme de Freundlich	mg <sup>1-1/n</sup> . L <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup>
m	: Masse des billes humides	g
m	: La masse initiale des billes (CIME-Al et/ou COIME-Al) séchées	g
m <sub>g</sub>	: La masse des billes (CIME-Al et/ou COIME-Al) à l'état	g
m <sub>0</sub>	: La masse initiale des billes humides à t=0	g
m <sub>f</sub>	: La masse finale des billes séchées à t <sub>f</sub> .	g
1/n	: Coefficient de Freundlich	-
Q <sub>e</sub>	: Quantité adsorbée de polluant à l'équilibre	mg.g <sup>-1</sup>
Q <sub>t</sub>	: Quantité adsorbée de polluant à l'instant (t)	mg.g <sup>-1</sup>

$Q_{\max}$	: Capacité maximale d'adsorption	$\text{mg.g}^{-1}$
$Q_{\text{totale}}$	: Quantité adsorbée totale	$\text{mg.g}^{-1}$
$Q$	: Débit volumétrique	$\text{ml.min}^{-1}$
$Q_{\text{e,cal}}$	: Quantité de polluant calculée d'après le modèle de Thomas	$\text{mg.g}^{-1}$
$r$	: Rapport massique réel	-
$R$	: Rendement d'élimination	%
$r^*$	: Constante de Clark	$\text{h}^{-1}$
$t_{\text{total}}$	: Temps total	h
$T^{\circ}$	: Température	$^{\circ}\text{C}$
$t_p$	: Temps de percée	h
$t_s$	: Temps de saturation	h
$v$	: Vitesse d'alimentation	$\text{m.h}^{-1}$
$V_{\text{eff}}$	: Volume effectif	ml
$X$	: Quantité des billes séchées	g
$\lambda_{\max}$	: Longueur d'onde au maximum d'absorption	nm

#### Liste des abréviations

AC	: Alginate de calcium
ATD	: Analyse thermique différentielle
ATG	: Analyse thermogravimétrique
CIMP-Al	: Complexe inorgano-montmorillonite ponté à l'aluminium en poudre
COIMP-Al	: Complexe organo-inorgano-montmorillonite ponté à l'aluminium en poudre
CIME-Al	: Complexe inorgano-montmorillonite ponté à l'aluminium encapsulé par l'alginate
COIME-Al	: Complexe organo-inorgano-montmorillonite ponté à l'aluminium encapsulé par l'alginate
COAP	: Complexes organo-argileux en poudre
CIA	: Complexes inorgano-argileux en poudre
COIAP	: Complexes organo-inorgano-argileux
CTAB	: Cetyl-trimethyl ammonium de bromure
G	: Monomères guluroniques
M	: Monomères mannuroniques

## APPENDICE B

### Calcul des paramètres de la courbe de percée

Cas de l'adsorption du PCP sur les billes CIME-Al.

Pour chaque courbe de percée, nous avons déterminé les paramètres suivants  $Q_e$ ,  $Q_{total}$ , et  $R$  en utilisant l'équation suivante:

$$Q_{e,exp} = \frac{Q}{10^{+3} \cdot m \cdot (1 - X)} \int_0^{t_{total}} C_{ads} dt$$

où les paramètres suivants représentent :

$C_{ads}$  : concentration de PCP adsorbé à instant  $t$  en ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )

$t_e$  : temps saturation (h)

$Q$  : débit volumique en ( $\text{mL.h}^{-1}$ )

$m$  : masse des billes humides en (g)

$X$  : taux d'humidité (%)

$Q_{e,exp}$  : capacité d'adsorption en ( $\mu\text{mol.g}^{-1} \cdot \text{bille.séc}$ ) qui représente l'aire sous la courbe de percée par intégration de la concentration adsorbée ( $C_{ad}=C_o-C$ ) par rapport au temps,

$Q_{totale}$  : La quantité totale de PCP en ( $\mu\text{mol.g}^{-1} \cdot \text{bille.séc}$ ) envoyée dans la colonne est calculée à partir de l'équation suivante :

$$Q_{total} = \frac{C_0 Q t_s}{1000 \cdot m \cdot (1 - X)}$$

Pour  $h = 15 \text{ cm}$  ;  $Q = 1,3 \text{ ml.min}^{-1} = 1,3 * 60 \text{ ml. h}^{-1}$  ;  $C_0 = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$  ;  $m = 7,58 \text{ g}$  de billes humides (CIME-Al) ;  $X = 93,5 \%$  ;  $t_e = 21,8 \text{ h}$  et l'aire sous la courbe de percée est : 707,67.

$$Q_{total} = \frac{50 \times 1,3 \times 21,8 * 60}{1000 \times 7,58 \times 0,065} = 172,56 \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{bille.séc}$$

$$Q_{e,exp} = \frac{1,3 \times 707,67 * 60}{10^{+3} \times 7,58 \times 0,065} = 112,03 \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{bille.séc}$$

$$R = \frac{Q_e}{Q_{total}} = \frac{112,03}{172,56} = 64,92\%$$

Calcul des paramètres du modèle de Thomas ( $K_{Th}$  et  $Q_e$ , cal).

Cas de l'adsorption du PCP sur les billes CIME-Al.

A partir de l'équation du modèle de Thomas :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th} Q_e x}{Q} - K_{Th} C_0 t\right)}$$

On pose :  $P_1 = \frac{K_{Th} \cdot Q_e \cdot x}{Q}$  et  $P_2 = K_{Th} \cdot C_0 \cdot t$

Pour  $h = 15 \text{ cm}$  ;  $Q = 1,3 * 60 \text{ ml.h}^{-1}$  ;  $C_0 = 50 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$  ;  $m = 7,58 \text{ g}$  de billes humides ;  
 $X = 93,5 \%$ . L'analyse de la forme non linéaire par l'origine 7.5 de l'équation du modèle de Thomas permet de déterminer les paramètres suivants :

$$P_1 = 4,85122$$

et  $P_2 = 0,33396$

$$K_{Th} = \frac{P_2}{C_0} = \frac{0,33396}{50} = 0,0066792 \text{ L.}\mu\text{mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

$$Q_e, \text{ cal} = \frac{P_1 \cdot O}{K_{Th} \cdot x} = \frac{4,85122 * 1,3 * 60}{0,0066792 * 7,58 * 0,065 * 1000} = 114,98 \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{bille.séc.}$$

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Boh B. " Développement et application industrielle des micocapsules". Edition Tec et Doc, Lavoisier, (2007), pp 9-22.
2. Gouin S. " Microencapsulation : industriel appraisal of existing technologies and trends". Trends in Food Sci. and Technol. 15, (2007), 330- 347.
3. Poncelet D, Dreffier C, Subra-Paternault P, Vandamme T. Introduction aux techniques de microencapsulation . Eddition Tec et Doc, Lavoisier, Paris, (2007), pp 3-7.
4. Anal AK, Sing H. " Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial application and targeted delivery ". Trends in Food Sci. and Technol, 18, (2007), 240-251.
5. Blanco-Prieto MJ, Fattal E, Puisieux F, Couvreur P. " Nouvelles approches pour l'encapsulation de peptides au sein de microsphères de PLG ". An. Pharm. Françaises, 56 (6), 1998, 256-263.
6. Chandramouli V, Kailasapathy K, Peiris P, Jones M. " An improved method of microencapsulation and its evaluation to protect Lactobacillus spp. In simulated gastric conditions ". J. Microbiol. Meth., 56, (2004), 27 -35.
7. Kontopidis G, Holt C, Swyer L. Beta-lactoglobulin: binding properties, structure and function. J. Dairy. Sci., 87, 2004, 785-796.
8. Gentile FT, Doherty EJ, Rein DH, Shoichet MS, Winn SR. " Polymer science for macroencapsulation of cells for nervous system transplantation ". Reactive Polymers, 25, 207-227.
9. Stanford ECC. " A new substance obtained from some of the commoner species of marine algae ". Chem. News. 47, (1883), 267- 269.
10. Saude, N., Cheze-Lange, H., Beunard, D., Dhulster, P., Guillochon, D., Caze, A. M. Morcellet, M., and Junter, G. A. " Alginate production by Azotobacter vinelandii in a membrane bioreactor ". Proc. Biochem. 38, (2002), 273-278.
11. Ertesvag, H., and Valla, S." Biosynthesis and applications of alginates ". Polym. Degrad. Stabil. 59, (1998) 85- 91.

12. Payet, L., Pontona A., Agnely F., Colinart P. and Grossiord J. L. " Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température ". *Rhéologie*. 2, (2002), 46 -51.
13. Haug, A., and Larsen, B. "Quantitative determination of the uronic acid composition of alginates". *Acta. Chem. Scandin.* 16, (1962), 1908-1918.
14. Draget, K. I., Gaserod, O., Aune, I., Andersen, P. O., Storbakken, B., Stokke, B. T., and Smidsrod, O. " Effects of molecular weight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels ". *Food. Hydrocol.* 15, (2001), 485- 490.
15. Morch, A., Donati I., Strand B. L. and Skjåk-Bræk G. " Effect of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  on alginate microbeads ". *Biomacromolecules*. 7, (5), (2006), 1471-1480.
16. Rodrigues J. R. et R. Lagoa. " Copper Ions Binding in Cu-Alginate Gelation". *J. Carbohy. Chem.* 25, (2006), (2-3), 219-232.
17. Jang L. K., L. K. Nguyen D. et G. G. Geesey. " Selectivity of alginate gel for Cu vs Co ". *Water Res.* 29, (1995), (1), 307- 313.
18. Kroll E., F. M. Winnik et R. F. Ziolo. " In situ preparation of nanocrystalline  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  iron(II) cross-linked alginate gels ". *Chem. Mat.* 8 (1996), (8), 1594.
19. Zouboulis A. I. et I. A. Katsoyiannis. " Arsenic removal using iron oxide loaded alginate beads ". *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, (24), (2002), 6149- 6155.
20. Stokke, B. T., Smidsrød, O., Zanetti, F., Strand, W., and Skjåk-Bræk, G." Distribution of uronate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties. II: Enrichment of -D-mannuronic acid and depletion of -L-guluronic acid in sol fraction ". *Carbohy. poly.* 21, (1993), 39 - 46.
21. Braccini I., R. P. Grasso et S. Perez . " Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation". *Carbohy. Res.* 317, (1999), (1- 4), 119-130.
22. Peric L., Pereira C. S., Perez S. et P. H. Hunenberger. *Molec. Sim.* 34, (4), (2008), 421- 446.
23. Ibanez J.P., Y. Umetsu. " Potential of protonated alginate beads for heavy metals Uptake ". *Hydrometallurgy.* 64, (2), (2002), 89-99.



24. Thu B., P. Bruheim, T. Espevik, O. Smidsrod, P. Soon-Shiong et G. Skjak-Braek." Alginate polycation microcapsules : I. Interaction between alginate and polycation "Biomaterials. 17, (11), (1996), 1069-1079.
25. Fundueanu.G, C. Nastruzzi, A. Carпов, J. Desbrieres, M. Rinaudo. " Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods ". Biomaterials. 20, (1999), 1427- 1435.
26. Roger. S., D. Talbot et A. Bee. " Preparation and effect of Ca<sup>2+</sup> on water solubility, particle release and swelling properties of magnetic alginate films ". J. Magn. Magnet. Mat. 305, (1), (2006), 221-227.
27. Størker Moe G. S.-B. O. S. H. I. J. Appl. Poly.Sci. 51, (10), (1994), 1771-1775.
28. Clark, A. H., and Ross-Murphy, S. B." Structural and mechanical properties of biopolymer gels ". Food Poly. Gels and Coll. 322, (1991).
29. De Boisseson, M. R., Leonard, M., Hubert, P., Marchal, P., Stequert, A., Castel, C., Favre, E., and Dellacherie, E. " Physical alginate hydrogels based on hydrophobic or dual hydrophobic/ionic interactions: Bead formation, structure, and stability ". J. Coll. Int. Sci. 273, (2004). 131 -139.
30. Martinsen, A., Skjakbraek, G., and Smidsrod, O." Alginate as Immobilization Material.1. Correlation between Chemical and Physical-Properties of Alginate Gel Beads ". Biotechnol. Bioeng. 33, (1989), 79 -89.
31. Stabler, C., Wilks, K., Sambanis, A., and Constantinidis, I. " The effects of alginate composition on encapsulated beta TC3 cells ". Biomaterials. 22, (2001), 1301-1310.
32. Stokke BT, Draget KI, Smidsrod O, Yuguchi Y, Urakawa H, Kajiwarra K. "Small-angle X- ray scattering and rheological characterisation of alginate gels. Ca<sup>2+</sup> alginate gels. Macromolecules. 33, 1853-1863.
33. Seely, G. R., and Hart, R. L. "The binding of alkaline earth metal ions to Alginate " Macromolecules. 7, (1974), 706 -710.
34. Haug, A., and Smidsrod, O." The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions ". Acta Chemica. Scandin. 19, (1965), 341 -351.
35. Rokstad, A. M., Strand, B., Rian, K., Steinkjer, B., Kulseng, B., Skjak-Braek, G., and Espevik, T. " Evaluation of different types of alginate microcapsules as bioreactors for producing endostatin ". Cell Transplantation. 12, (2003), 351 -364.

36. Wong, M. "Alginates in Tissue Engineering ". Biopolymer Methods in Tissue Engineering. A. P. Hollander and P. V. Hatton, eds., Humana Press, Totowa, New Jersey (2004)
37. Smidsrod, O., Glover, R. M., and Whittington, S. G. " The relative extension of alginates having different chemical composition ". Carbohy. Res. 27, (1973), 107 - 18.
38. Chapman, V. J., and Chapman, D. J. "Seaweeds and their uses". Cambridge university press. (1970).
39. Smidsrod, O., Haug, A., and Whittington, S. G. " The molecular basis for some physical properties of polyuronides ". Acta Chemi. Scand\_26, (1972), 2563 -2566.
40. Smidsrod, O., and Painter, T. " Effect of periodate oxidation upon the stiffness of the alginate molecule in solution ". Carbohy. Res. 26, (1973), 125 -132.
41. Gacesa, P. " Bacterial alginate biosynthesis - recent progress and future prospects ". Carbohy. poly. 8, (1988), 161 -182.
42. Augst, A. D., Kong, H. J., and Mooney, D. J. " Alginate hydrogels as biomaterials "Macromol. Biosci. 6, (2006), 623-633.
43. Le Roux, M. A., Guilak, F., and Setton, L. A. " Compressive and shear properties of alginate gel: Effects of sodium ions and alginate concentration". J. Biomed. Mat. Res. 47, (1999), 46-53.
44. Drury, J. L., Dennis, R. G., and Mooney, D. J. " The tensile properties of alginate Hydrogels ". Biomaterials. 25, (2004), 3187-3199.
45. Sriamornsak, P., and Kennedy, R. A. " Development of polysaccharide gel-coated pellets for oral administration 2. Calcium alginate ". Euro. J. Pharm. Sci. 29, (2006), 139-147.
46. Kwok, K. K., Groves, M. J., and Burgess, D. J. " Production of 5–15  $\mu$  m Diameter Alginate-Polylysine Microcapsules by an Air-Atomization Technique ". Pharm. Res. 8, (1991), 341-344.
47. Martinsen, A., Skjakbraek, G., Smidsrod, O., Zanetti, F., and Paoletti, S." Comparison of Different Methods for Determination of Molecular-Weight and Molecular-Weight Distribution of Alginates ". Carbohy. Poly\_ 15, (1991), 171-193.
48. Haug, A., and Larsen, B. "Biosynthesis of alginate. II. Polymannuronic acid C-5-epimerase from Azotobacter vinelandii (Lipman)". Carbohy. Res. 17, (1971), 297.

49. Haug, A., Larsen, B., and Smidsrod, O. " Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid ". *Acta Chemica Scand.* 21, (1967), 691-704.
50. Gombotz, W. R., and Wee, S. F. "Protein release from alginate matrices ". *Adv. Drug Deliv. Rev.* 31, 1998), 267-285.
51. Smidsrod, O., Glover, R. M., and Whittington, S. G. " The relative extension of alginates having different chemical composition. ".*Carbohy. Res.* 27, (1973), 107-18.
52. Velings N. M. et M. M. Mestdagh. P. " Physicochemical Properties of Alginate Gel Beads ". *Poly. Gels and Netw.* 3(3), (1995), 311-330.
53. Fourest E., E. et B. Volesky. " Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass ". *Environ. Sci. Techn.* 30, (1), (1996), 277- 282.
54. Veglio. F., A. Esposito et A. P. Reverberi. " Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models ". *Hydrometall.* 65(1), (2002), 43-57.
55. Asthana R. K., S. Chatterjee et S. P. Singh. " Investigations on nickel biosorption and its remobilization ". *Proc. Biochem.* 30, (8), (1995), 729-734.
56. Araujo, M. M. and Teixeira J. A. " Trivalent chromium sorption on alginate beads ". *Int. Biodet. and Biodeg.* 40, (1), (1997), 63-74.
57. Gotoh, T., Matsushima K. and Kikuchi K. I. " Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads ". *Chemosphere.* 55, (1), (2004), 57-64.
58. Papageorgiou, S. K., Katsaros F. K., Kouvelos E. P., Nolan J. W., Le Deit H. and Kanellopoulos N. K. " Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata* ". *J. Hazard. Mat.* 137, (3), (2006), 1765-1772.
59. Papageorgiou, S. K., Kouvelos E. P. and Katsaros F. K. " Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu<sup>+2</sup> and Cd<sup>+2</sup> from dilute aqueous metal solutions ". *Desalination.* 224, (1-3), (2008), 293-306.
60. Lagoa. R., Rodrigues J.R." Evaluation of dry protonated calcium alginate beads for biosorption applications and studies of lead uptake ". *Appl. Biochem. Biotechnol.* 143, (2007), 115-128.
61. Peretz, S. and Cinteza O. «Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads ". *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 319, (1-3), (2008), 165- 172.

62. Aravindhan, R., Fathima N. N., Rao J. R. and Nair B. U. " Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate Beads ". *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 299. (1-3), (2007), 232-238.
63. Vijayaraghavan K, Min Hee Han, Sun Beom Choi, Yeoung-Sang Yun. " Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices". *Chemosphere* 68 (2007) 1838–1845
64. Annadurai G., Juang R.-S and Lee D.-J. " Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate ". *Adv. Environ. Res.* V.6, (2002), 191-198.
65. Fuming. Cao, Pengli. Bai, Haocheng Li, Yunli.Ma, Xiaopei. Deng, Changsheng. Zhao. " Preparation of polyethersulfone–organophilic montmorillonite hybrid particles for the removal of bisphenol A ". *J. Hazard. Mater.* 162, (2009), 791–798.
66. Anirudhan T.S., Suchithra P.S.. " Humic acid-immobilized polymer/bentonite composite as an adsorbent for the removal of copper(II) ions from aqueous solutions and electroplating industry wastewater ". *J. Ind. Eng. Chem.* 16, (2010), 130-139.
67. Crini, G. " Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment ". *Prog. Poly. Sci. (Oxford).* 30, (1), (2005), 38-70.
68. Moebus, K., Siepmann J. and Bodmeier R. " Alginate-ploxamer microparticles for controlled drug delivery to mucosal tissue ". *Euro. Pharm. Biopharm.* 72, (2009), (1) 42-53.
69. Serp, D., Cantana E., Heinzen C., Von Stockar U. and Marison I. W. "Characterization of an Encapsulation Device for the Production of Monodisperse Alginate Beads for Cell Immobilization ". *Biotechnol. Bioeng.* 70, (1), (2000), 41-53.
70. Wikstrom, J., Elomaa M., Syväjärvi H., Kuokkanen J., Yliperttula M. Honkakoski P. and Urtti A. " Alginate-based microencapsulation of retinal pigment epithelial cell line for cell therapy ". *Biomaterials.* 29, (7), (2008), 869-876.
71. Yasemin Kacar, Cigdem Arpa, Sema Tan, Adil Denizli, Omer Genc, M. Yakup Arica. " Biosorption of Hg (II) and Cd(II) from aqueous solutions: comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated *Phanerochaete chrysosporium* ". *Proc. Biochem.* 37, (2002), 601- 610.

72. Pan Xiangliang, Wang Jianlong, Zhang Daoyong. " Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel ". *Proc. Biochem.* 40 (2005), 2799- 2803.
73. Mashitah. M.D.Y. Yus Azila, S. Bhatia. " Biosorption of cadmium (II) ions by immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution " *Biores.Technol.* 99, (2008), 4742- 4748.
74. Ashour, I., Abu Al-Rub F. A., Sheikha D. and Volesky B. " Biosorption of naphthalene from refinery simulated waste-water on blank alginate beads and immobilized dead algal cells ". *Separ. Sci. Technol.* 43, (8), (2008), 2208- 2224.
75. Fiol, N., Poch J. and Villaescusa I. " Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: Equilibrium and kinetics studies ". *Chem. Spec. Bioavailab.* 16(1-2), (2004), 25-33.
76. Escudero, C., Fiol N. and Villaescusa I. " Chromium sorption on grape stalks encapsulated in calcium alginate beads ". *Environ. Chem. Lett.* 4,(4), (2006), 239- 242.
77. Aksu, Z., Egretli G. and Kutsal T. " A comparative study of copper (II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column ". *Proc. Biochem.* 33, (4), (1998), 393- 400.
78. Juan Wu, Han-Qing Yu, " Biosorption of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solutions by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* biomass in a fixed-bed column ". *J. Chem. Eng.* 138 (2008), 128-135.
79. Gokhale, S.V. K.K. Jyoti, S.S. Lele, " Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column " *J. Hazard. Mat.* 170, (2009), 735 - 743.
80. Vijayaraghavan. K, Yeoung-Sang Yun. " Polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: A biosorbent for Reactive black 5 from aqueous solution in an up-flow packed column ". *J. Chem. Eng.* 145, (2008), 44- 49.
81. Jodra, Y. F. Mijangos, " Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels ". *Sep. Sci. Technol.* 38, (2003), 1851–1867.
82. Pandey, A. K., Pandey S. D. and Misra V. " Removal of toxic metals from leachates from hazardous solid wastes and reduction of toxicity to Microtox by the use of calcium alginate beads containing humic acid". *Ecotoxicol. Environ. Safety.* 52, (2), (2002), 92-96.

83. Lin, Y. B., Fugetsu B., Terui N. and Tanaka S " Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon ". *J. Hazard. Mater.* 120, (1-3), (2005), 237-241.
84. Kim, T. Y., Jin H. J., Park S. S., Kim S. J. and Cho S. Y. " Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate- activated carbon bead ". *J. Ind. Eng. Chem.* 14, (6), (2008), 714-719.
85. Vincent, Rocher., Siaugue J. M., Cabuil V. and Bee A. " Removal of organic dyes by magnetic alginate beads ". *Water Res.* 42, (4-5), (2008), 1290-1298.
86. Lazaridis, N. K. and Charalambous C. " Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads ". *Water Res.* 39, (18), (2005), 4385-4396.
87. Nedal Massalha, Sobhi Basheer, and Isam Sabbah. " Effect of Adsorption and Bead Size of Immobilized Biomass on the Rate of Biodegradation of Phenol at High Concentration Levels ". *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, (2007), 6820-6824
88. Ely, A. Baudu M., Basly J. P., Kankou M.O.S.O. " Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules ". *J. Hazard. Mater.* 171, (2009), 405- 409.
89. Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M. " Structure et propriétés physico-chimiques ". INRA-Masson, Paris. *Minéralogie des argiles* 1. (1982a).
90. Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M. " Classification et Nomenclature". INRA-Masson, Paris. *Minéralogie des argiles* 2. (1982b).
91. Lambert, A. " L'argile, petites particules, grands effets ". *Cédra informe n°31*, 6-18. déc 1997-avril 1998.
92. Bouras, O., "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et Caractérisation ". Thèse de doctorat, (2003), Université de Limoges (France).
93. Duchaufour, P. " Introduction à la Science du Sol ". 6ième édition, Dunod, Paris. (2001).
94. Barrer R.M., MacLeod D.M. *Trans. Faraday Soc.* 51, (1955), 1290.
95. Mortland M. M., Shaobai S., Boyd S. A. " Clay-organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols ". *Clays and Clay Miner.* 34, (1986), 581-585.

96. Yamanaka S. and Hattori M. " Iron oxide pillared clay ". *Cataly. Today.* (2), (1988) 261 -268.
97. Rodriguez-Gonzalo, M. J. Sanchez-Martin and M. Sanchez-Camazano. "Adsorption of parathion by modified montmorillonites ". *Toxicol. Environ. Chem.* Vol. 37, (1995), 157-163.
98. Bouras Omar, Bollinger Jean-Claude, Baudu Michel and Khalaf Hussein. "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant- modified pillared clays ". *Appl .Clay Sci.* V.37, Issue3-4, (2007), 240-250.
99. Boubberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche. " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays ". *J. Hazard. Mater.* B119, (2005), 117 -124.
100. Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G., Gangas N. " Pillared clays and pillared layered solids ". *Pure Appl. Chem.* 71, (1999), 2367 -2371.
101. Plee D., Borg F., Gatineau L., Fripiat J. J. " High-resolution solid-state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance study of pillared clays ". *J. Am. Chem. Soc.* 107, (1985), 2362 -2369.
102. Brindley G. W., Semples R. E. "Preparation and properties of some hydroxyaluminum Beidellite ". *Clay. Miner.*, 12, (1977), 229-237.
103. Lahav N., Shani U., Shabtai J. Cross-linked smectites I. " Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite ". *Clays Clay Miner.* 26, (1978), 107 -115.
104. Khalaf H., Bouras O., Perrichon V. " Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite ". *Microporous Mater.* V. 8, (1997), 141 -150.
105. Brindley G. W. et Yamanaka. S. "A study of hydroxy-chromium montmorillonite and the form of the hydroxyl- chromium polymers ". *Amer. Miner.* 64, (1979), 830 - 835.
106. A. Gil, M. A. Vicente, L. M. Gandía. " Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays ". *Microp. Mesop. Mater.* 34, (2000), 115 -125.
107. Balci S., Gokcay E. Mater. " Effects of drying methods and calcination temperatures on the physical properties of iron intercalated clays ". *Chem. And Phys.* 76, (2002), 46 -51.

108. Einaga, H. " Hydrolysis of titanium (IV) in aqueous (Na, H) Cl solution ". J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1979), 1917 -1919.
109. Wolfe, T.W; Demirel, T; Baumann,E. R. " Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants ". Clays Clay Miner. V. 33, (1985), 301 -311.
110. Zielke,R. C. Pinnavaia, J. J. " Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxy-interlayered smectite ". Clays Clay Miner. V. 36, (1988), 403 -408.
111. Michot, L., J. Pinnavaia, J. J. " Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays ". Clays Clay Miner. 39, (1991), 634-641.
112. Shu H. T., Li D., Scala A. A.,Yi Y. M. " Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials ". Separ. Purif. Technol., V. 11, (1997), 27-36
113. Wu P. X., Liao Z.W, Zhang H. F.and Guo J.G. " Adsorption of phenol on inorganic- pillared montmorillonite in polluted water ". Environ. Int. V. 26, Issue 5-6, (2001), 401- 407.
114. Jiang J.Q., Cooper C., Oukir S. " Comparison of modified montmorillonite adsorbents. PartI: Preparation, characterization and phenol adsorption." Chemosphere. V.47, (2002), 711- 716.
115. M'ujde Altunlu, Saadet Yapar. " Effect of  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}/\text{clay}$  ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites ".Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 306, (2007), 88 -94.
116. Hu, B., Luo, H. " Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxylaluminum and cetyltrimethylammonium bromide ". Appl.Surf. Sci. V 257, Issue 3, (2010), 769 -775.
117. Bouras O., Houari, M. Khalaf H. "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite". Toxicol. Environ. Chem. (1999 a), 70, 221-227.
118. Bouras O., Houari, M. Khalaf H. "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream". Environ. Technol. 22, (2001), 69 -74.



119. Bouras O., Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu. " Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites ". *Appl. Clay Sci.* 50, (2010), 58–63.
120. Bouras O., Chami T., Houari M., Khalaf H., Bollinger J. C., Baudu M. " Removal of surfacidal brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant modified Ti- pillared montmorillonite ". *Environ. Technol.* 23, (2002), 405 -411.
121. Bingjie, Hu., Luo, H. " Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide ". *Appl. Surf. Sci.* V 257, Issue 3, (2010), 769 -775.
122. Lenoble Veronique, Omar Bouras, Veronique Deluchat, Bernard Serpaud and Jean-Claude Bollinger. " Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides". *J.Coll and Inter. Sc.* 255, (2002), 52 -58.
123. Manohar D. M., Noeline B. F. and Anirudhan T.S. "Removal of Vanadium(IV) from Aqueous Solutions by Adsorption Process with Aluminum-Pillared Bentonite." *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, (17), (2005), 6676 - 6684.
124. Boubberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche. " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays". *J. Hazard. Mater.* B119, (2005), 117 -124.
125. Vinod V. P. and Anirudhan T. S. " Adsorption Behaviour of Basic Dyes on the Humic Acid Immobilized Pillared Clay ". *Water, Air, Soil Poll.* 150, (1-4), (2003), 193-217.
126. Manohar D. M., Noeline B.F and Anirudhan T.S. "Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase ". *Appl. Clay Sci.* 31, (2006), 194 -206.
127. Liang-guo Yan , Xiao-quan Shan , Bei Wen, Gary Owens. " Adsorption of cadmium onto Al<sub>13</sub>- pillared acid-activated montmorillonite ". *J. Hazard. Mater.* 156, (2008), 499 -508.
128. Ranbo Yu, Shengdong Wang, Dan Wang, Jiajun Ke, Xianran Xing, Nobuhiro Kumada, Nobukazu Kinomura. " Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution with carbon modified aluminum-pillared montmorillonite ". *Catalysis Today.* 139, (2008), 135 -139.
129. Karamanis D., Assimakopoulos P.A." Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions." *Water Res.* 41, (2007), 1897 -1906.

130. PingxiaoWu, WeiminWu, Shuzhen Li, Ning Xing, Nengwu Zhu, Ping Li JinghuaWu, Chen Yang, Zhi Dang. " Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite ". J. Hazard. Mater. 169, (2009), 824 -830.
131. Zermane, F., Bouras, O. , Baudu, M. , Basly, J.-P. " Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay ". J. Coll. Int. Sci. 350, (1), (2010), 315- 319.
132. Benamar Cheknane, Omar Bouras, Michel Baudu, Jean Philippe Basly, Aicha Cherguielaine. " Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions ". Environm Techno. 22, (1), (2001), 69 -74.
133. Blandino A., M. Macias et D. Cantero. " Formation of Calcium Alginate Gel Capsules: Influence of Sodium Alginate and CaCl<sub>2</sub> Concentration on Gelation Kinetics ". J. Biosci. Bioeng. 88, (1999), (6): 686-689.
134. Keith, L.H and Telliard, W.A. Priority pollutants. I.A Perspective view. Environ. Sci. Technol. (13), (1979), 416 - 423.
135. Word Health, organization. " Evaluation of the carcionigenic Risk of Chemicals to humans- polynuclaeer Atomique compound ".Part I- Chemical, Environmental and Experimental data, Lyon: Int. A. Res. Can. Vol. (32), (1989), 477.
136. Michot L. J., Pinnavaia, J. J. " Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays ". Clays Clay Miner. 39, (1991), 634 - 641.
137. Lide, D. R. CRC Handbook of chemistry and physics, 82ème edition, Boca, Raton: CRC press, 2001-2500.
138. Schellenberg, Leuenberger, Ch., and Schwarzenback, R.P. " Sorption of chlorinate phenols by natural sediments and aquifer materials ". Environ. Sci. Technol. (18), (9), (1984), 652-657.
139. Fabre, B. " Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides. Conséquences pour la pollution des nappes souterraines ". Thèse de doctorat, Faculté des sciences fondamentales et appliquées, Poitiers. 1990.
140. Verschueren, K. Handbook of environmental data on organic chemicals 3èmedition, New York: Wiley. (1996), p 2064.

141. Crosby, D. G., Beynon, K.I., Greve, P.A., Korte, F., Still, G.G., and Vonk, J.M. " Environment Chemistry of pentachlorophenol ". *Pure and Appl. Chem.* (53), (1981),1051-1080.
142. ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services, Government Agency, USA, 1999.
143. Ho Y.S., Mackay G. " Pseudo-second order model for sorption processes ". *Proc. Biochem.* (34), (1999), 451-465.
144. Volesky. B. " Sorption and biosorption ". BV Sorbex. Inc. Montreal. St. Lambert. Que. Canada. 2003.
145. Ruthven D. " Principle of adsorption and adsorption processes ". John Wiley and Sons, NY, (1984).
146. Crank, J. " The Mathematics of Diffusion ". Oxford, University Press, London. 1975.
147. Kapoor, A. T. Viraraghavan." Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode ". *Water Res.* 32, (1998), 1968-1977.
148. Texier A.C., Andres Y., Brasquet C.F., LeCloirec P. " Fixed-bed study for lanthanide (La Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa*: experimental data and modelization ". *Chemosphere.* 47, (2002), 333-342.
149. Yan, G.T. Viraraghavan, M. Chen. " A new model for heavy metal removal in a biosorption column ". *Adsorp. Sci. Technol.* 19, (2001), 25- 43.
150. Fiol, N. Escudero C., Poch J., Villaescusa I. "Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column". *React.Funct. Poly.* 66, (2006), 795-807.
151. Thomas HC. " Heterogeneous ion exchange in a flowing system ". *J. Am. Chem. Soc.* 66, (1944), 1664 -1666.
152. Rao JR, Viraraghavan T. " Biosorption of phenol from a aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass ". *Biores. Technol.* 85, (2002), 165-171.
153. Nicolas M., Velings , Michkle M., Mestdagh. " Physico-Chemical Properties of Alginate Gel Beads ". *Poly. Gels and Netw.* (3), (1995), 31 1-330.

154. Leonard.M, M. Rastello de Boissesson, P. Hubert, E. Dellacherie. " Préparation et caractérisation de microparticules à base d'alginate associatifs. Application à l'encapsulation de protéines ". *Matériaux*, 2002.
155. Polona.S, Marija B., Anamarija S., Odon P., M. Ales. " Share optimization and characterization of polysaccharide beads prepared by ionotropic gelation ". *J. microencapsul.* 25, (2007), 90-105.
156. Pongjanyakul Thaned., Satit Puttipipatkachorn. " Xanthan–alginate composite gel Beads " Molecular interaction and in vitro characterization ". *Int. J. Pharm.*331, (2007), 61-71.
157. Puttipipatkachorn S., Pongjanyakul T., Priprem, A. " Molecular interaction in alginate beads reinforced with sodium starch glycolate or magnesium aluminum silicate, and their physical characteristics ". *Int. J. Pharm.* 293, (2005), 51- 62.
158. Xu. X.Q., H. Shen, J.R. Xu, M.Q. Xie, X.J. Li. " The colloidal stability and core-shell structure of magnetite nanoparticles coated with alginate ". *App. Surf. Sci.* 253, (2006), 2158-2164.
159. Vieira. E.F.S., A.R. Cestari C. Airoidi, W. Loh, Polysaccharide-Based Hydrogels. "Preparation, Characterization, and Drug Interaction Behaviour ". *Biomacr-molec.* 9, (2008), 1195-1199.
160. Dongbei Wu, Jing Zhao, Ling Zhang, Qingsheng Wu, Yuhui Yang. " Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads ". *Hydrometallurgy.* 101, (2010), 76-83.
161. Cheong. M, I. Zhitomirsky. " ectrodeposition of alginic acid and composite films ". *J. Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 328, (2008), 73-78.
162. Sreeram K.J, M.N Nidhin, B.U. Nair. " Synthesis of aligned hematite nanoparticles on chitosan–alginate films ". *Coll. Surf. B* 71, (2009), 260-267.
163. Juan Wu, Han-Qing Yu. " Biosorption of 2,4-dichlorophenol by immobilized white- rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions ". *Biores. Technol.* 98 (2007) 253–259.
164. Chan, S. M. " Treatment of pentachlorophenol (PCP) by integrating biosorption and photocatalytic oxidation ". *These de doctorat* (2002). Hong Kong, Chine.
165. Pang.S. K.M., Ng. W. K. Chung. P. K. Wong." Removal of pentachlorophenol by adsorption on magnetite- immobilized chitin ". *Wat. Air Soil. Poll.* 183, (2007), 355-365.

166. Shaokui Zheng, Zhifeng Yang, Do Hyun Jo, Yun Hee Park. " Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption". *Water Res.* 38, (2004), 2315-2322.
167. STF. " Pentachlorophenol, Environmental Systems and Technologies ". Soil Transport and Fate Database and Model Management System. CD.
168. Gu, Y.X.; Hu, Z.C.; Korus, R.A. " Effects of adsorption on mass transfer immobilization matrices ". *Chem. Eng. J.* 54, (1994), B1-B8.
169. Brandt, S., Zeng, A-P., Deckwer, W-D. "Adsorption and desorption of pentachlorophenol on cells of *Mycobacterium chlorophenolicum* PCP-I ". *Biotechnol. Bioeng.* (55), (1997), 480 - 489.
170. Arcand Y., Hawari J. Guiot. S. R. " Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: The pH effect ". *Water Res.*, 29, (1995), 131-136.
171. Lagoa. R., J.R. Rodrigues, " Evaluation of dry protonated calcium alginate beads for biosorption applications and studies of lead uptake ". *Appl. Biochem. Biotechnol.* 143, (2007), 115 - 128.
172. Wang, J., Qian, Y., Nigel, H., Ed, S. " Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass ". *Biores. Technol.* 75, (2000a), 157-161.
173. Mollah, A. H. Robinson, C. W. " Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon-II. Kinetics ". *Water Res.* 30, (1996), 2907- 2913.
174. Viraraghavan, T. Slough, K. "Sorption of pentachlorophenol on peat-bentonite mixtures ". *Chemosphere.* 39, (1999), 1487-1496.
175. Giles, O., H., P. D'silva et A. Easton. " A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm ". *J. Coll. Inst.* 47, (1974), p755.
176. Lund M., R. Vacha et P. Jungwirth. "Specific Anion Binding to Charged Macromolecules". *Langmuir.* 24, (7), (2008), 3387-3391.
177. Jagoda-Cwiklik B., R. Vacha, M. Lund, M. Srebro et P. Jungwirth. *J. Phys.Chem. B* 111(51), (2007), 14077-14079.
178. Klein R., D. Touraud et W. Kunz. " Choline carboxylate surfactants: biocompatible and highly soluble in water ". *Green Chem.* 10, (4), (2008), 433-435.

179. Audrey-Flore Ngomsik, Agnès Beea, Jean-Michel Siauguea, Valérie Cabuila, Gérard Coteb. "Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant". *Water. Res.* 40, (2006), 1848 – 1856.
180. Yus Azila Yahaya, Mashitah Mat Don, Subhash Bhatia. "Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnopus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies ". *J. Hazard. Mat.* (2008).
181. Zümriye Aksu, Ferda Gönen. " Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. " *Proc. Biochem.* 39, (2004), 599 -613.
182. Tsai. W.T., C.Y.Chang, C.Y. Ho, L.Y. Chen. "Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons". *J. Hazard. Mater. B* 69, (1999), 53- 66.