

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT

en Chimie Industrielle

ETUDE PHYSICO-MECANIQUE DES BILLES GELIFIEES
COMPOSITES A BASE DE MONTMORILLONITES PONTEES,
D'ALGINATE ET DE POLYVINYL ALCOOL :
APPLICATION A L'ADSORPTION DYNAMIQUE DE POLLUANTS
ORGANIQUES SUR LIT FIXE

Par

Leila CHABANE

Devant le jury composé de :

A. AOUABED	Professeur, U., Blida 1	Président
N. MOULAI-MOSTEFA	Professeur, U., Médéa	Examineur
H. LOUNICI	Professeur, U., Bouira	Examineur
S. HANINI	Professeur, U., Médéa	Examineur
O. BOURAS	Professeur, U., Blida 1	Directeur de thèse
F. ZERMANE	Maître de Conférences A, U., Blida 1	Co-Directeur de thèse

Blida, Novembre 2017

A mes très chers parents

A mes chères sœurs

A mon cher frère

A toute ma famille

A mes chères amies

ملخص

يكمّن الهدف الرئيسي من هذه الدراسة في إعداد جيل جديد من الممتزات على شكل كريات هلامية مركبة مدعمة و مسامية باستخدام طريقة البثق . إن كل من ألجينات الصوديوم ، الطين المعمد بالألومنيوم أو الحديد، بولي فينيل الكحول و كربونات الكالسيوم قد استعملت لإعداد عدة فئات من الكرات المركبة . تم تمييز مختلف الكرات المركبة المتحصل عليها بواسطة أسلوب ضغط أحادي المحور، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، المسح المجهر الإلكتروني ، حيود الأشعة السينية ، قياسات محتوى الماء، و الكثافة وحجم الكرات بالإضافة إلى الاستقرار الكيميائي . إن تطبيق الكرات المحضرة في الأنظمة المتقطعة ثم في الحركية على السرير الثابت ، بينت مدى فعاليتها في امتزاز الملكيت الأخضر . في الدراسة بواسطة الإشعاع المتقطع، حددت حركية الامتصاص و ازوتارم الامتزاز ، على التوالي، بواسطة نموذج الدرجة الأولى ونموذج فروندليتش. في الإشعاع المستمر ، تمت دراسة ونمذجة منحنيات بيرسي بواسطة استعمال نماذج توماس، كلارك ويون ونيلسون. إن استخدام تحليل المركبات الرئيسية ، سمح بإثبات وجود ترابط بين الخصائص المسامية وصلابة الكرات المدعمة المسامية و خصائصها الامتزازية.

الكلمات المفتاحية : كرات مسامية، الطين المعمد، الكبسلة، الصلابة ، الملكيت الأخضر، الامتزاز.

Abstract

The main objective of this study is to prepare, by extrusion, a new generation of adsorbent on shape of reinforced hybrid porous beads. Sodium alginate (SA), aluminium or iron pillared clay (Al-PILC, Fe-PILC), polyvinyl alcohol (PVA) and calcium carbonate (CaCO_3) were used to prepare several classes of hybrid beads. The obtained hybrid beads were characterized by uniaxial compression, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and by physicochemical measurements (water content, density, bead size and chemical stability). Application of prepared beads in batch and dynamics of fixed bed adsorption showed their good adsorption efficiency of malachite green (MG). In batch, the kinetic and adsorption isotherms of MG on the new hybrid porous beads are well described, respectively, by the pseudo first order model and the Freundlich model. In fixed bed continuous reactor, the breakthrough curves were studied and modelled with templates of Thomas, Clark and Yoon & Nelson. The use of the Principal Component Analysis (PCA) method, showed the correlation between the porosity and rigidity properties of RPB beads and their adsorption properties.

Keywords: Porous beads, Pillared clay, Rigidity, Malachite Green, Adsorption.

Résumé

L'objectif principal de cette étude consiste à préparer, par extrusion, une nouvelle génération d'adsorbants sous forme de billes gélifiées composites renforcées et poreuses. L'alginate de sodium (AS), l'argile pontée à aluminium (AP-Al) ou au fer (AP-Fe), le polyvinyl alcool (PVA) et le carbonate de calcium (CaCO_3) ont été utilisées pour préparer plusieurs classes de billes composites. Celles-ci ont été caractérisées par compression uniaxiale, spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et par des mesures physico-chimiques (teneur en eau, densité, taille des billes, stabilité chimique). Leur application dans l'adsorption en batch puis en dynamique sur lit fixe, a montré leur grande efficacité dans l'élimination du vert malachite (VM). En mode batch, les cinétiques et les isothermes d'adsorption de VM sur ces nouvelles billes composites poreuses sont bien décrites, respectivement, par le modèle du premier ordre et le modèle de Freundlich. En réacteur continu sur lit fixe, les courbes de percée ont été étudiées et modélisées par les modèles de Thomas, de Clark et de Yoon & Nelson. L'emploi de la méthode Analyse en Composantes Principales (ACP) a permis de corrélérer les propriétés de porosité et rigidité des billes BRP avec celles de l'adsorption.

Mots clés : Billes poreuses, Argile pontée, Encapsulation, Rigidité, Vert Malachite, Adsorption.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé dans le laboratoire Eau Environnement et Développement Durable du Département de Génie des procédés de la Faculté de Technologie de l'Université Saad Dahlab-Blida1 sous la direction de Monsieur Omar BOURAS.

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

Je remercie mon Directeur de thèse Monsieur Omar BOURAS, Professeur à l'Université Saad DAHLAB- Blida 1 pour son encadrement de très grande qualité, pour son entière implication tout au long de ce projet, pour ses précieux conseils et ses remarques pertinentes qui m'ont été d'une grande utilité, pour son dévouement, sa patience, sa générosité et sa disponibilité. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de ma plus profonde reconnaissance et de mon plus profond respect.

Mes premiers remerciements vont au Professeur Michel BAUDU, Directeur de Laboratoire GRESE à l'Université de Limoges, qu'il a accepté d'ouvrir les portes de son laboratoire en nous fournissant tous ce dont nous avons besoin, son aide, ses orientations et ses discussions très fructueuses.

Je remercie vivement Madame Faiza ZERMANE, Maître de Conférences à l'U.S.D. Blida-1 d'avoir co-dirigé ce travail, son aide précieuse, ses encouragements et ses suggestions qu'elle m'a faites pour l'amélioration de ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur Benamar CHEKNANE, Maître de Conférences à l'U.S.D. Blida-1, pour toutes les discussions et les informations intéressantes que nous avons eues au sujet des composites et d'adsorption.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur Ali AOUABED, Doyen de la Faculté de Technologie, à l'U.S.D. Blida-1, pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

J'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée ; Monsieur Nadji MOULAI-MOSTEFA Professeur à l'Université de Médéa, Monsieur Hakim LOUNICI Professeur à l'Université de Bouira et Monsieur Salah HANINI Professeur à l'Université de Médéa.

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

Je remercie aussi mes sœurs et mon frère pour leurs soutiens moraux surtout Nawel, Amina, Nassima et Mourad.

Je tiens à remercier Monsieur DJAZOULI pour son aide apportée sur l'application de la méthode d'analyse en composantes principales (ACP).

Je remercie tous les techniciens et toute l'équipe administrative du Département de Génie des Procédés de l'université de Saad DAHLAB- Blida-1.

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

TABLE DES MATIERES

RESUMES.....	1
REMERCIEMENTS.....	3
TABLE DES MATIERES.....	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	9
INTRODUCTION.....	15
CHAPITRE 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
1.1. Encapsulation des billes.....	20
1.1.1. Formation des billes par gélification.....	21
1.1.2. Matrices polymères utilisées dans la formation des billes.....	25
1.1.2.1. Description des alginates.....	26
1.1.2.2. Propriétés des gels d’alginate.....	31
1.1.3. Caractérisation des billes gélifiées.....	40
1.1.3.1. Rigidité.....	40
1.1.3.2. Porosité.....	43
1.1.4. Applications des billes gélifiées dans le domaine de traitement des eaux.....	46
1.1.4.1. Adsorption des éléments traces métalliques.....	46
1.1.4.2. Adsorption des molécules organiques.....	49
1.1.4.3. Adsorption des colorants.....	49
1.1.4.4. Adsorption d’autres éléments.....	50
1.1.5. Adsorbants utilisés dans la formation des billes.....	51
1.1.5.1. Généralités sur les argiles.....	51
1.1.5.2. Classification et structure.....	52
1.1.5.3. Propriétés des minéraux argileux.....	56
1.1.5.4. Argiles modifiées.....	57
1.1.5.5. Applications des argiles et argiles modifiées dans le domaine d’adsorption.....	59
CHAPITRE 2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX.....	64
2.1. Préparation des billes gélifiées.....	64
2.1.1. Matériaux utilisés.....	64

2.1.1.1. Alginate de sodium.....	64
2.1.1.2. Bentonite.....	64
2.1.1.3. Polyvinyl alcool et carbonate de calcium.....	66
2.1.2. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées.....	67
2.1.2.1. Billes gélifiées à base d'alginate de sodium seul.....	67
2.1.2.2. Billes gélifiées composites.....	67
2.2. Caractérisation des billes gélifiées.....	73
2.2.1. Mesure de la taille des billes.....	73
2.2.2. Mesure de la densité des billes (masse volumique).....	74
2.2.3. Mesure de la teneur en eau.....	74
2.2.4. Détermination de pH_{pzc}	74
2.2.5. Etude de l'effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées.....	76
2.2.6. Morphologie des billes gélifiées (Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)).....	77
2.2.7. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	77
2.2.8. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	78
2.2.9. Etude des propriétés mécaniques des billes gélifiées.....	78
2.2.9.1. Conditions de test de compression.....	78
2.2.9.2. Estimation du module de Young « E ».....	79
2.3. Processus d'adsorption en systèmes discontinus.....	81
2.3.1. Adsorption du vert malachite.....	81
2.3.2. Préparation de la courbe d'étalonnage.....	82
2.3.3. Méthode de dosage.....	82
2.3.4. Détermination du temps d'acidification des BRP-AP.....	82
2.3.5. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	83
2.3.5.1. Cinétiques d'adsorption de VM sur les billes gélifiées.....	83
2.3.5.2. Effet du pH.....	84
2.3.5.3. Effet de la concentration initiale.....	85
2.3.5.4. Effet de la taille des billes gélifiées.....	85
2.3.6. Isothermes d'adsorption.....	86
2.3.7. Calcul des quantités adsorbées.....	87
2.3.8. Modélisation de l'adsorption.....	87
2.3.8.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	87
2.3.8.2. Modélisation des équilibres d'adsorption.....	91
2.4. Processus d'adsorption dynamique en réacteur continu.....	92

2.4.1. Protocole expérimental.....	93
2.4.2. Influence des conditions opératoires.....	94
2.4.2.1. Influence de la vitesse d'alimentation.....	94
2.4.2.2. Influence de la concentration initiale.....	94
2.4.2.3. Influence de la hauteur du lit.....	95
2.4.3. Analyse des données de la colonne à lit fixe.....	95
2.4.4. Modélisation de l'adsorption en système continu.....	97
2.5. Analyse en Composantes Principales (ACP).....	99
CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	100
3.1. Préparation des billes gélifiées.....	100
3.1.1. Billes gélifiées à base d'alginate de sodium seul.....	100
3.1.2. Billes gélifiées composites.....	102
3.2. Caractérisation des billes gélifiées.....	104
3.2.1. Taille, Densité et Teneur en eau.....	104
3.2.2. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc}).....	107
3.2.3. Effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées.....	108
3.2.4. Analyses spectroscopiques et diffractométriques des billes gélifiées poreuses.....	110
3.2.5. Propriétés mécaniques des billes gélifiées.....	117
3.3. Facteurs influençant la préparation des billes composites poreuses.....	122
3.3.1. Détermination du temps d'acidification des BRP-AP.....	122
3.4. Résultats de l'étude de l'adsorption de VM en batch.....	123
3.4.1. Effet de la composition des billes sur la cinétique d'adsorption du VM....	123
3.4.2. Effet du pH.....	127
3.4.3. Effet de la concentration initiale.....	129
3.4.4. Effet de la taille.....	133
3.4.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	135
3.4.6. Isothermes d'adsorption.....	143
3.5. Adsorption dynamique du VM en réacteur continu.....	152
3.5.1. Généralités.....	152
3.5.2. Courbes de percée.....	153
3.5.3. Influence des variables opératoires.....	157
3.5.4. Modélisation des courbes de percée.....	159

3.6. Analyse en composantes principales (ACP).....	164
3.6.1. Traitement des données.....	164
CONCLUSION.....	171
APPENDICE .A	
APPENDICE .B	
APPENDICE .C	
APPENDICE .D	
APPENDICE .E	
APPENDICE .F	
APPENDICE .G	
APPENDICE .H	
REFERENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	Schéma montrant les deux types de morphologies (a) : bille ; (b) : capsule.	21
Figure 1.2.	Organigramme montrant le procédé industriel d'extraction de l'acide alginique.	28
Figure 1.3.	Structures chimiques des alginates. (a) : Monomères de la chaîne alginate ; (b) : Blocs composants l'alginate.	29
Figure 1.4.	Représentation schématique de la formation d'egg-box. (a) : Site de liaison des ions Ca^{2+} dans les monomères guluroniques (G) ; (b) : Formation des « egg-box » au niveau des monomères guluroniques (G) en présence des ions calcium (Ca^{2+})	34
Figure 1.5.	Modèles de structures proposées pour des réseaux de gels formés à partir d'alginat possédant des blocs d'acide guluronique de longueur différente : (a) : Taux de M élevé ; (b) : Taux de G élevé	35
Figure 1.6.	Représentation schématique de la courbe contrainte-déformation pour des solides viscoélastiques.	37
Figure 1.7.	Préparation de poly (vinyl alcool). (a) Polymérisation radicalaire d'acétate de vinyle ; (b) Copolymérisation d'acétate de vinyle avec de l'éthylène ; (c) Polymérisation cationique de vinyle éther ; (d) Polymérisation de l'éther de silyle.	39
Figure 1.8.	Principe d'écrasement d'une bille gélifiée humide.	42
Figure 1.9.	Déformation appliquée à la bille. (a) Cycle de déformation ; (b) Type de comportement mécanique caractérisant le matériau.	42
Figure 1.10.	Schéma de classement des pores, en fonction de leur disponibilité dans un milieu. a : Pores fermés ; b, f : Pores ouverts à une seule extrémité ; c, d, g : Pores ouverts ; e : Pores ouverts aux deux extrémités.	44
Figure 1.11.	Classification des pores selon la forme géométrique.	45
Figure 1.12.	Représentation schématique illustrant la distribution de taille de pores de quelques matériaux poreux	46
Figure 1.13.	Classification des argiles.	52
Figure 1.14.	(a) Unité tétraédrique à cœur de silicium; (b) Schéma d'une couche de tétraèdres $[\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2]^{6-}$ avec arrangement hexagonal.	53
Figure 1.15.	(a) Unité octaédrique (b) Structure en couche à base d'octaèdres de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.	53
Figure 1.16.	Structure de montmorillonite TOT.	55
Figure 2.1.	Organigramme montrant les différentes étapes de préparation des argiles pontées.	65

Figure 2.2.	Schéma montrant les différentes étapes de préparation des billes gélifiées.	73
Figure 2.3.	Séquence d'images d'une bille d'alginate sous compression entre de plaque parallèle avec un micromanipulateur.	79
Figure 2.4.	Représentation schématique d'une bille avant (ligne pointillée) et après (ligne continue) déformation.	81
Figure 2.5.	Structure de vert malachite utilisé.	81
Figure 2.6.	Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique de VM sur lit fixe à base de billes gélifiées poreuses.	94
Figure 3.1.	Schéma montrant la réticulation des chaînes polymériques PVA dans les billes gélifiées obtenues.	103
Figure 3.2.	Photographies numériques montrant quelques billes gélifiées humides. (a) : BS (AS) ; (b) : BRP-AP-Al (AS/AP-Al/PVA/CaCO ₃) ; (c) : BRP-AP-Fe (AS/AP-Fe/PVA/CaCO ₃).	103
Figure 3.3.	Effet des ajouts du PVA et/ou du CaCO ₃ sur la densité des billes gélifiées BRP. (a) : AS/AP-Al ; (b) : AS/AP-Fe.	105
Figure 3.4.	Courbes potentiométriques des billes gélifiées optimisées. (a) : AS/AP-Al ; (b) : AS/AP-Fe.	107
Figure 3.5.	Effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées optimisées. (a) : AS/AP-Al ; (b) : AS/AP-Fe.	109
Figure 3.6.	Images de microscopie électronique à balayage des billes gélifiées poreuses BRP à faibles grossissements (a) : (X 40) ; (b) : (X 20) ; (c) : (X 10) ; (d) : (5 X).	110
Figure 3.7.	Spectres IRTF des différents échantillons étudiés. (a): AS ; (b): PVA ; (c): CaCO ₃ ;(d): AP-Al ; (e): F ₄ ; (f): F ₄ (1.5) ; (g): F ₇ (0.5) ; (h): F ₈ .	112
Figure 3.8.	Spectres IRTF des différents échantillons étudiés. (a): AS ; (b): PVA ; (c): CaCO ₃ ; (i): AP-Fe ; (j): G ₁ (0.25) ; (k): G ₃ ; (l): G ₃ (0.25).	113
Figure 3.9.	Diffractogrammes des échantillons étudiés (a) : AS ; (b) : F ₇ (0.5) ; (c) : AP-Al ; (d) : G ₁ (0.25) ; (e) : G ₃ (0.25).	116
Figure 3.10.	(a) Courbes forces-déplacement; (b) Courbes force-déplacement (H ^{3/2}) avec linéarisation. (1) : BR-AP-Al (AS/AP-Al/PVA); (2) : BRP-AP-Al (AS/AP-Al/PVA/CaCO ₃); (3) : BP-AP-Al (AS/AP-Al/CaCO ₃); (4) : Billes BRP optimisées.	118
Figure 3.11.	Effet de constituants des billes gélifiées sur les modules de Young (a) : PVA % ; (b) : CaCO ₃ %; (c) : AP-Al %.	120
Figure 3.12.	Variation des quantités adsorbées du VM en fonction du temps d'acidification. (pH = 4,1 ± 0,1 ; C ₀ = 100 mg.L ⁻¹ ; T = 20 ± 2 °C ; 200 cpm ; m _{billes} = 0,10 ± 0,03 g ; d _{moy} = 3,0 ± 0,3 mm ; t = 8 h).	122

- Figure 3.13. Effet de la formulation sur la cinétique d'adsorption de VM par les différentes billes gélifiées ; (a) : BR (AS/AP-Al/PVA); (b) : BRP-AP-Al (AS/AP-Al/PVA/CaCO₃) ; (c) : BP (AS/AP-Al/CaCO₃); (d) : billes optimisées. ($pH = 4,1 \pm 0,1$; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$; $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}$). 124
- Figure 3.14. Effet de la formulation sur la cinétique d'adsorption de VM par les différentes billes gélifiées étudiées; (a) : AS/AP-Fe et/ou PVA/CaCO₃; (b) : billes optimisées. ($pH = 4,1 \pm 0,1$; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$; $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}$). 125
- Figure 3.15. Effet du pH sur l'adsorption du VM par les billes gélifiées optimisées (a) : AS/AP-Al; (b) : AS/AP-Fe. ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$; $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}$; $t = 8 \text{ h}$). 127
- Figure 3.16. Evolution de la charge de couple adsorbant/adsorbat en fonction du pH. 128
- Figure 3.17. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du VM par des billes gélifiées optimisées ; (a) : F₄ ; (b) : F₈ ; (c) : F₇(0.5) ; (d) : F₄(1.5). ($pH = 4,1 \pm 0,3$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$; $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}$). 130
- Figure 3.18. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de VM pour les billes sélectionnées ; (a) : G₃ ; (b) : G₃(0.25) ; (c) : G₁(0.25). ($pH = 4,1 \pm 0,3$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$; $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}$). 131
- Figure 3.19. Effet de la concentration initiale sur les rendements d'élimination et les quantités adsorbées du VM par les billes gélifiées optimisées. (a) : AS/AP-Al; (b) : AS/AP-Fe. ($pH = 4,1 \pm 0,3$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$; $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}$; $t = 8 \text{ h}$). 132
- Figure 3.20. Effet de la taille des billes optimisées sur l'adsorption du VM (a) : 4 h ; (b) : 8 h ; (c) : 16 h ; (d) : 24 h. ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 4,1 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$). 134
- Figure 3.21. Evolution de Qt en fonction de $t^{1/2}$: Cas de l'adsorption du VM sur des billes BR-AP-Al. 139
- Figure 3.22. Effet de l'ajout du CaCO₃ sur les coefficients effectifs de diffusion (D_p) pour les billes composites étudiées. 141
- Figure 3.23. Isothermes d'adsorption de VM sur les billes BRP-AP-Al aux conditions suivantes : $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $d_{moy} = 2,0 \pm 0,3 \text{ mm}$; $t = 24 \text{ h}$ (a) : $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 4$; (b) : $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 6$; (c) : $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 8$; (d) : $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 4$. 144
- Figure 3.24. Isothermes d'adsorption de VM sur les billes BRP-AP-Fe aux conditions suivantes : $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $d_{moy} = 2,0 \pm 0,3 \text{ mm}$; $t = 24 \text{ h}$; (a) : $pH = 4$; (b) : $pH = 6$; (c) : $pH = 8$. 145
- Figure 3.25. Isothermes d'adsorption de VM sur les différents adsorbants utilisés. (a) : AS/AP-Al; (b) : AS/AP-Fe; (c) : AS/AP-Al/PVA; (d) : AS/AP-Al/PVA/CaCO₃; (e) : BP (AS/AP-Al/CaCO₃); (f) : BR (AS/AP-Al/PVA); (g) : BRP-AP-Al (AS/AP-Al/PVA/CaCO₃); (h) : billes optimisées. ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 4,1 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $d_{moy} \text{ billes} = 2,0 \pm 0,3 \text{ mm}$; $Taille_{poudre \text{ d'AP-Al}} = 0,2 \pm 0,1 \text{ mm}$; $Taille_{PVA} = 1,5 \pm 0,5 \text{ mm}$; $t = 24 \text{ h}$). 149

Figure 3.26.	Courbes montrant l'additivité de la capacité d'adsorption de VM liée à chaque constituant des billes BRP optimisées. ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 4,1 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $d_{\text{moy}} = 2,0 \pm 0,3 \text{ mm}$; $t = 24 \text{ h}$).	150
Figure 3.27.	Influence de la vitesse d'alimentation sur les courbes de percée du VM. ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 4,8 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $H_l = 20 \text{ cm}$; $m_{\text{billes}} = 40 \pm 5 \text{ g}$; Echantillon billes = $F_7(0.5)$).	154
Figure 3.28.	Influence de la concentration initiale sur les courbes de percée du VM. ($V_{\text{alimentation}} = 1,92 \text{ m.h}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $H_l = 20 \text{ cm}$; $m_{\text{billes}} = 40 \pm 5 \text{ g}$; Echantillon billes = $F_7(0.5)$).	155
Figure 3.29.	Influence de la concentration initiale sur les courbes de percée du VM. ($V_{\text{alimentation}} = 1,92 \text{ m.h}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $H_l = 20 \text{ cm}$; $m_{\text{billes}} = 40 \pm 5 \text{ g}$; Echantillon billes = $F_7(0.5)$ et $G_3(0.25)$).	155
Figure 3.30.	Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percée du VM. ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 4,8 \pm 0,1$; $V_{\text{alimentation}} = 1,92 \text{ m.h}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $m_{\text{billes}} = 40 \pm 20 \text{ g}$; Echantillon billes = $F_7(0.5)$).	156
Figure 3.31.	Effets de Modélisation des courbes de percée expérimentales obtenues sur les billes $F_7(0.5)$ à différents paramètres. (a) : Effet de la vitesse d'alimentation ; (b) : Effet de la concentration initiale ; (c) : Effet de la hauteur de lit ; (d) : Effet de la concentration initiale $F_7(0.5)$ et $G_3(0.25)$.	160
Figure 3.32.	Répartition de l'inertie entre les axes utilisés	167
Figure 3.33.	Projection des paramètres étudiés sur le plan des individus (axe 1-2).	168
Tableau 1.1.	Principales sources de polymères naturels	25
Tableau 1.2.	Domaine d'application des billes synthétisées à base de différents polysaccharides.	26
Tableau 1.3.	Propriétés d'alginate obtenus à partir de diverses espèces d'algues marines brunes.	30
Tableau 1.4.	Classification des alginate selon leurs viscosités.	32
Tableau 1.5.	Classification des pores selon leurs diamètres moyens.	45
Tableau 1.6.	Etudes de l'adsorption des éléments traces métalliques par des billes d'alginate composites.	47
Tableau 1.7.	Etudes de l'adsorption des molécules organiques par des billes d'alginate composites.	49
Tableau 1.8.	Etudes de l'adsorption des colorants par des billes d'alginate composites.	50
Tableau 1.9.	Quelques études de l'adsorption des anions par des billes d'alginate composites.	51

Tableau 1.10.	Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.	57
Tableau 1.11.	Etudes de l'adsorption des éléments traces métalliques par des argiles et des argiles modifiées.	60
Tableau 1.12.	Etudes de l'adsorption des polluants organiques sur des argiles et argiles modifiées.	61
Tableau 1.13.	Etudes récentes de l'adsorption des colorants par des argiles et des argiles modifiées.	62
Tableau 2.1.	Variation des pourcentages massiques de constituants formant les billes gélifiées de type AP-Al.	68
Tableau 2.2.	Variation des pourcentages massiques de constituants formant les billes gélifiées de type AP-Fe.	68
Tableau 2.3.	Variation des masses initiales des constituants formant les billes gélifiées à base du support AP-Al.	70
Tableau 2.4.	Variation des masses initiales des constituants formant les billes gélifiées à base du support AP-Fe.	71
Tableau 2.5.	Variation des masses finales des constituants formant les billes gélifiées à base du support AP-Al.	71
Tableau 2.6.	Variation des masses finales des constituants formant les billes gélifiées à base du support AP-Fe.	72
Tableau 2.7.	Caractéristiques physico-chimiques de vert malachite.	82
Tableau 2.8.	Conditions opératoires utilisées dans l'optimisation du temps d'attaque acide.	83
Tableau 2.9.	Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption de VM.	84
Tableau 2.10.	Conditions opératoires utilisées dans l'étude de l'effet de la concentration initiale de VM.	85
Tableau 2.11.	Conditions opératoires utilisées dans l'étude de l'effet de la taille des billes gélifiées.	86
Tableau 2.12.	Conditions opératoires utilisées dans l'adsorption dynamique.	95
Tableau 3.1.	Variation de la sphéricité des billes gélifiées en fonction de la concentration en AS.	101
Tableau 3.2.	Caractéristiques physiques des différentes billes composites étudiées BRP-AP-Al.	104
Tableau 3.3.	Caractéristiques physiques des différentes billes composites étudiées BRP-AP-Fe.	105
Tableau 3.4.	Valeurs expérimentales des pH_{pzc} des différentes billes gélifiées sélectionnées.	108
Tableau 3.5.	Bandes caractéristiques des différents supports étudiés.	114

Tableau 3.6.	Modules de Young de différentes billes gélifiées préparées.	119
Tableau 3.7.	Effet du pH sur l'adsorption du VM.	129
Tableau 3.8.	Paramètres cinétiques de l'adsorption de VM sur les billes gélifiées à base AP-Al pour les modèles des pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.	136
Tableau 3.9.	Paramètres cinétiques de l'adsorption de VM sur les billes gélifiées à base AP-Al (F_4 , F_8 , F_4 (1.5) et F_7 (0.5)) à différentes concentrations pour les modèles des pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.	137
Tableau 3.10.	Paramètres cinétiques de l'adsorption de VM sur les billes gélifiées à base AP-Fe pour les modèles des pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.	137
Tableau 3.11.	Paramètres cinétiques de l'adsorption de VM sur les billes gélifiées à base AP-Fe (G_3 , $G_3(0.25)$, et G_1 (0.25)) à différentes concentrations pour les modèles des pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.	138
Tableau 3.12.	Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire des supports BRP-AP-Al.	140
Tableau 3.13.	Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire des supports BRP-AP-Fe.	141
Tableau 3.14.	Paramètres de Freundlich relatifs à l'adsorption de VM sur les billes optimisées BRP-AP-Al.	147
Tableau 3.15.	Paramètres de Freundlich relatifs à l'adsorption de VM sur les billes optimisées BRP-AP-Fe.	147
Tableau 3.16.	Paramètres de Freundlich liés aux différents adsorbants utilisés.	150
Tableau 3.17.	Comparaison entre Q_{th} et Q_{exp} de différentes billes utilisées.	151
Tableau 3.18.	Paramètres des données expérimentales relatifs à l'adsorption de VM sur lit fixe des billes obtenus pour les différentes conditions.	157
Tableau 3.19.	Paramètres du modèle de Clark relatifs à l'adsorption du VM sur les billes BRP.	161
Tableau 3.20.	Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du VM sur les billes BRP.	162
Tableau 3.21.	Paramètres du modèle de Yoon & Nelson relatifs à l'adsorption du VM sur les billes BRP.	163
Tableau 3.22.	Données recueillies des différentes formulations pour une application en ACP.	165
Tableau 3.23.	Matrice de corrélation entre les variables et les réponses étudiées.	166
Tableau 3.24.	Valeurs propres et pourcentages cumulés des axes principaux.	166
Tableau 3.25.	Coefficients de corrélations des données liées aux principaux axes.	167

INTRODUCTION

La demande accrue en eau, ces dernières décennies, dans la consommation domestique et dans le développement des diverses industries, a donné naissance à de grandes quantités d'eau résiduaire souvent polluées accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques peu ou non dégradables.

Cette pollution d'origine industrielle, agricole et domestique qui peut atteindre tous les milieux récepteurs (sol, eau, air) constitue, aujourd'hui une source de dégradation de l'environnement et suscite un intérêt particulier à l'échelle internationale.

C'est dans ce contexte que de nombreuses recherches se sont orientées vers l'utilisation de plusieurs techniques de traitement (procédés membranaires, précipitation chimique, floculation, échange d'ions, électrolyse et adsorption) afin de mieux protéger l'environnement contre toute forme de pollution.

L'adsorption sur des poudres ou grains à base de matériaux naturels ou synthétisés (biopolymères, argiles, sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs, zéolithes, oxydes) semble être, aujourd'hui, la technique la plus économique et la plus adaptée aux moyens de nombreux pays industrialisés.

En effet, l'enjeu majeur est de développer, à partir de gisements naturels locaux, de nouveaux matériaux parfaitement adaptés au traitement d'effluents de certaines industries (tanneries, industries du papier et du textile, traitements de surface, ..., etc.) susceptibles de rejeter dans leurs effluents aqueux des eaux polluées chargées particulièrement en matière organique.

Les travaux antérieurs menés antérieurement dans le même laboratoire ont montré que les poudres de toutes les argiles pontées organophiles préparées se sont avérées très efficaces dans l'adsorption de polluants organiques (phénols, pesticides, colorants, acides humiques, ...) en mode discontinu (systèmes monocomposés simples et/ou multicomposés). Néanmoins, elles restaient toujours confrontées aux difficultés de séparation solide-liquide. Leurs utilisations dans les systèmes dynamiques nécessiteraient donc leur mise en forme sous forme de grosses particules ou d'agrégats plus ou moins résistants et uniformes.

L'encapsulation des poudres fines solides au sein des billes sphériques gélifiées hydrophobes à base de gel d'alginate est utilisée dans plusieurs domaines notamment en pharmacie, en domaine biomédical (encapsulation de cellules), alimentaire (encapsulation d'arômes, d'huiles essentielles ou aromatiques, de vitamines et d'épices), cosmétique, parfums, chimie et en traitement des eaux.

L'alginate est un biopolymère naturel qui s'est extrait à partir des algues brunes. Il reste le plus abondant après la cellulose et présente l'avantage d'être peu onéreux, bon marché, non toxique, biodégradable et biocompatible.

De plus, ce polysaccharide offre l'avantage d'établir des liaisons ioniques entre l'alginate de charge négative et les cations divalents métalliques présents dans le même système. Sa capacité à adopter des aspects texturaux variés (biofilms, billes, capsules, gels etc.) dans des conditions bien définies demeure l'une des raisons de l'intérêt dont il est l'objet aujourd'hui.

En traitement des eaux, les billes gélifiées classiques obtenues par encapsulation de matériaux solides adsorbants dans une matrice polymère gélifiante se sont avérées efficaces et présentent l'avantage d'être séparées facilement par une simple filtration du système étudié (phase liquide contenant le polluant et la phase solide constituée par les billes sphériques gélifiées). Malgré cette grande efficacité, les billes préparées restent, tout de même, confrontées à leurs fragilités et à la faible diffusion des solutés dans le gel d'alginate.

C'est dans la perspective de gagner encore plus en rigidité de ces billes et en diffusion des solutés à travers le gel d'alginate et donc en efficacité que nous nous sommes proposées de préparer une nouvelle génération de billes gélifiées *renforcées* et *poreuses* que nous symboliserons dans la suite de cette étude par BRP.

La préparation de ces nouvelles billes BRP s'inscrit donc dans la continuité des précédents travaux de notre laboratoire. Pour mettre au point, le protocole de leur préparation par extrusion et améliorer encore plus leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques, nous avons effectué quelques expériences préliminaires. Celles-ci nous ont montré, en effet, qu'il était possible de préparer, à partir des mélanges (Argiles Pontées à l'aluminium (AP-Al) ou au fer (AP-Fe), Alginate de Sodium (AS), Polyvinyl Alcool

(PVA), Carbonate de calcium (CaCO_3)), plusieurs classes de billes BRP sphériques gélifiées de tailles différentes.

L'ajout du PVA dans les différentes formulations devrait renforcer les interactions spécifiques existantes entre le copolymère PVA avec celles de l'alginate AS et donc assurer une certaine rigidité des billes BRP. Le carbonate de calcium (CaCO_3) devrait, quant à lui après attaque des billes par acide et sa dissolution, créer un réseau poreux et favoriser la migration des solutés dans le gel vers les sites actifs du constituant actif principal AP des billes BRP.

De façon globale, la synthèse des billes BRP est réalisée selon les étapes suivantes :

- **Première étape :**

Elaboration par extrusion des billes sphériques, uniformes, hydrophobes, rigides, résistantes aux forces de chute de pression et stables dans les milieux acides. Dans toutes les formulations, le pourcentage de l'argile pontée AP est toujours supérieur à la somme des pourcentages des autres fractions AS, PVA et/ou CaCO_3 .

- **Deuxième étape :**

Etude des effets du PVA et/ou du CaCO_3 sur les propriétés mécaniques des différentes billes BRP (la formulation des billes reste l'un des points importants de ce travail puisqu'elle permet d'obtenir les billes se caractérisant par une excellente résistance mécanique et donc une éventuelle application en système continu sur lit fixe).

- **Troisième étape :**

- Détermination des propriétés physiques, chimiques et mécaniques de billes gélifiées préparées.
- Examen des performances de billes gélifiées humides à travers des essais de cinétiques et isothermes d'adsorption en mode discontinu et en mode dynamique sur lit fixe d'un polluant organique modèle : le vert malachite (VM).
- Corrélation des données liées à la porosité et aux propriétés mécaniques des billes BRP avec celles liées aux propriétés d'adsorption de VM en utilisant la méthode d'analyse en composantes principales (ACP).

Ce mémoire est donc structuré en trois grands chapitres :

- ***Premier chapitre :***

Ce chapitre est une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur l'encapsulation des billes gélifiées et à leur application dans le domaine de la dépollution des eaux.

- ***Deuxième chapitre :***

Il est consacré à la partie expérimentale qui s'articule sur les points suivants:

- Protocoles de préparation des matériaux précurseurs (préparation des argiles pontées à l'aluminium ou au fer, ainsi que les différentes catégories de billes : Billes Simples BS ; Billes Renforcées BR (avec PVA et sans CaCO_3), Billes Renforcées et Poreuses BRP (avec PVA et CaCO_3).
- Les protocoles de caractérisations physico-chimiques et physico-mécaniques de matériaux et des billes gélifiées préparées.
- Du point de vue application, ces billes gélifiées humides BRP ont été utilisées dans les tests des cinétiques et isothermes d'adsorption du vert malachite VM en systèmes discontinu puis en continu.
- Corrélation des données par la méthode statistique ACP.

- ***Troisième chapitre :***

Il est consacré à la présentation des différents résultats obtenus ainsi qu'à leurs discussions.

Une conclusion générale achève ce travail de recherche.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

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

En réalité, le principe d'encapsulation est bien plus ancien que l'être humain lui-même, car si la biochimie est un principe fondateur de la vie, rien n'aurait été possible sans l'existence des membranes qui permettent le confinement des molécules vitales au sein des cellules.

Le développement de méthodes d'encapsulation n'est donc qu'une imitation de la nature et donne naissance à des structures innovantes permettant d'isoler, de protéger et de structurer des substances.

Les bénéfices de l'encapsulation sont donc multiples. Dans l'industrie cosmétique ou agroalimentaire, on cherche souvent à isoler ou à protéger une substance (arôme par exemple) alors qu'en industrie pharmaceutique, on s'intéresse plutôt à la fabrication des microcapsules.

Dans le domaine de la dépollution des eaux, on utilise l'encapsulation pour immobiliser les particules des poudres adsorbantes dans des billes gélifiées sphériques afin de les utiliser dans l'adsorption de polluants organiques et/ou inorganiques hydrosolubles.

Dans le domaine des argiles, l'encapsulation de leurs particules solides dans des billes gélifiées sphériques et plus ou moins résistantes a connue, ces dernières années, un grand succès. En effet, de nombreux articles scientifiques et plusieurs brevets ont été publiés dans ce domaine [1-5].

Dans cette synthèse bibliographique et dans un premier temps, nous commençons par présenter les différentes techniques utilisées dans l'encapsulation de particules solides au sein des billes gélifiées de gels d'alginate.

Cette recherche bibliographique est donc focalisée sur les principaux points suivants :

- Méthodes de préparation des billes gélifiées de différentes natures,
- Etude des propriétés physicomécaniques des billes gélifiées,
- Utilisation des billes dans l'adsorption de polluants hydrosolubles de natures inorganiques et/ou organiques.

1.1. Encapsulation des billes

L'encapsulation regroupe l'ensemble des technologies qui permettent la préparation de particules individualisées d'un matériau solide enrobant et contenant une matière active.

Sur le plan industriel, l'encapsulation est mise en œuvre, non seulement, pour assurer la protection, la compatibilité et la stabilisation d'une matière active dans une formulation donnée, mais aussi, pour réaliser une mise en forme adaptée des particules fines d'une poudre solide.

Dans les domaines pharmaceutique et agroalimentaire, les matières actives utilisées dans l'encapsulation sont d'origine très variées : Il s'agit des principes actifs pharmaceutiques, d'additifs alimentaires, d'essences parfumées, de micro-organismes et de cellules.

Dans le domaine du traitement des eaux, les matières actives sont celles qui possèdent la capacité de fixer des polluants de natures minérale et/ou organique. Ces matériaux sont les charbons actifs, les zéolithes, les algues, les argiles, ..., etc.

Les matériaux enrobants sont définis généralement comme étant des polymères d'origine naturelle (alginate de sodium, caséine, chitosane, agarose, carraghénane et amidon) ou synthétique (polyoléfines, copolymères (acrylo-vinylques), ou des lipides (glycérides, corps gras solides comme les esters, alcools, acides gras, ..., etc.).

Les formes obtenues par encapsulation présentent en général deux morphologies différentes comme le montre la Figure 1.1 suivante :

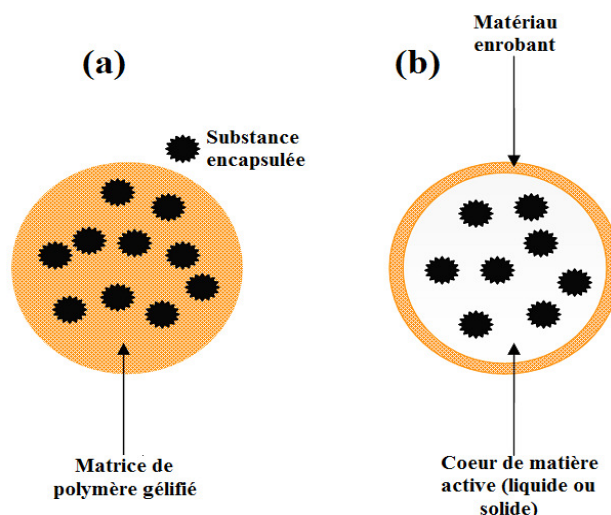


Figure 1.1 : Schéma montrant les deux types de morphologies (a) : Bille ; (b) : Capsule.

- Une morphologie sous forme d'une capsule, c'est-à-dire une particule réservoir constituée d'un cœur de matière active liquide (plus ou moins visqueux) ou solide, entouré d'une écorce solide continue du matériau enrobant ;

- Une morphologie sous forme d'une sphère (ou bille), c'est-à-dire une particule constituée d'un réseau macromoléculaire ou lipidique continu formant une matrice dans laquelle la matière active, à l'état de molécules, de fines particules solides ou encore de gouttelettes de solutions se trouve finement dispersée.

La différence entre les deux se situe à deux niveaux : le cœur de la capsule est un liquide alors que celui de la bille est un réseau poreux. Les capsules ont des tailles qui sont généralement au moins cent fois plus petites que celles des billes.

1.1.1. Formation des billes par gélification

L'encapsulation de matériaux actifs consiste à confiner ou à localiser sur un support ou au sein d'une matrice tridimensionnelle les particules de ce matériau tout en conservant ses propriétés initiales. Cette technique repose donc sur le piégeage de composés au sein des billes gélifiées à partir de polymères d'origine naturelle, semi-synthétique ou synthétique.

Parmi les polysaccharides naturels utilisés dans l'encapsulation, ce sont les alginates qui sont les plus utilisés. En effet, ils présentent l'avantage d'être non toxiques, biocompatibles, biodégradables et se caractérisent par de grandes propriétés de gélification.

De façon globale et générale, les billes gélifiées d'alginate de tailles, formes, textures (porosité et surface spécifique) et structures (réseau, rigidité) différentes sont préparées par une large variété de techniques de gélification que nous allons détailler de la manière suivante.

1.1.1.1. Techniques de préparation des billes gélifiées

a- Billes pleines

La classification des méthodes d'encapsulation est difficile et peut prêter souvent à confusion. L'une des difficultés réside sur 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 toutes la pulvérisation d'un liquide dans une chambre froide en vue de l'obtention de fines particules sèches ou encore le terme « extrusion » retrouvé dans la littérature sous l'appellation de « prilling ».

En revanche, toutes les techniques d'encapsulation reposent sur un seul procédé capable de générer des particules de taille plus ou moins contrôlée, suivi d'un processus interfacial afin de stabiliser cette particule et d'obtenir une membrane solide autour d'elle.

L'encapsulation dans des conditions appropriées permet l'obtention des billes plus résistantes du point de vue mécanique. Le gel d'alginate, quant à lui, doit être considéré comme un produit protecteur du composé qu'il renferme.

Dans le domaine de la préparation de billes d'alginate, de nombreuses méthodes ont été décrites dans la littérature. Les plus couramment utilisées sont les suivantes :

a.1- Préparation par extrusion

De façon générale, la préparation des billes gélifiées de différentes natures, par extrusion, est réalisée grâce à l'emploi de pompes péristaltiques où le débit d'alimentation est contrôlé durant cette préparation.

L'extrusion consiste à faire tomber goutte à goutte la solution polymérique (ou suspension à encapsuler) dans un bain (généralement du chlorure de calcium CaCl_2 [6]) où est réalisée la gélification des gouttes. En général les billes formées sont sphériques et de diamètres homogènes.

Dans ce même contexte, Singh et al. [7] ont élaboré plusieurs classes de billes gélifiées à base d'alginate (1 % m/v), d'amidon (12 % m/v) et d'argile (kaolin, bentonite) à différentes concentrations (1 ; 2 ; 3 et 4 % m/v) et ont confirmé que le diamètre des sphères gélifiées préparées (entre $1,07 \pm 0,12$ mm et $1,34 \pm 0,12$ mm) dépend essentiellement des teneurs de chaque constituant de ces différentes formulations.

Pour leur part, Shim et al. [8] ont immobilisé, par extrusion, les particules de *Pseudomonas putida* et de silice dans des billes gélifiées d'alginate de diamètres variant entre 2 et 3 mm.

D'autres méthodes basées sur le pressage du gel d'alginate à travers une seringue ont été utilisées aussi pour produire des billes gélifiées à travers l'orifice de l'aiguille utilisé.

Dans ce présent travail, nous avons opté pour la méthode de gélification par extrusion. Cette méthode simple et efficace permet, non seulement, d'immobiliser les particules de nos différentes poudres adsorbantes dans des gels d'alginate, mais aussi, d'obtenir plusieurs classes de billes sphériques de tailles et textures différentes.

a.2- Préparation par émulsion

La méthode de formation des billes par émulsion, bien que plus facilement transposable à l'échelle industrielle, est moins répandue. Elle permet, en effet, d'obtenir des billes de diamètres plus petits que ceux des billes obtenues par extrusion. La méthode par émulsion implique la dispersion de la phase aqueuse formée par le polymère en une émulsion d'eau dans l'huile. Les gouttes dispersées sont durcies par refroidissement ou par addition d'un agent gélifiant.

C'est dans ce contexte, que Fundueanu et al. [9] ont préparé des microbilles d'alginate qui se sont avérées de bonne sphéricité géométrique et présentent un diamètre moyen d'environ 220 μ m.

a.3- Préparation par gélification d'un aérosol

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate dans un bain contenant le réticulant à l'aide d'un électro-spray [10, 11]. Dans cette opération, l'agent réticulant favorise la formation de gouttelettes bien sphériques et de tailles micrométriques.

b- Billes poreuses

Les procédés d'encapsulation expliqués auparavant vont permettre la formation de billes pleines. Pour créer une porosité dans ces billes, de nombreuses techniques ont été étudiées et développées. Néanmoins, aucune méthode n'a permis à ce jour de bien contrôler les structures poreuses de ces billes d'alginate.

Actuellement, il est très connu que les billes poreuses d'alginate possèdent des structures hétérogènes. Cette hétérogénéité, généralement chimique, des billes gélifiées poreuses est liée principalement aux différentes fonctions de surface notamment celles des groupements oxygénés et hydroxylés, qui lui confèrent un caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution), sa charge électrique.

Les méthodes les plus courantes sont les suivantes :

- Les techniques basées initialement à l'utilisation d'une matrice ou une membrane à base de silice de micro ou méso-porosité élevée comme par exemple : les matériaux métallo-silicates et les matériaux aluminosilicates [12].

- La lyophilisation « freeze-drying » d'un gel conduisant à l'obtention d'un cryogel. Ce dernier peut être très poreux dans certains cas [13]. Cette méthode consiste à refroidir rapidement une solution polymère-solvant afin de générer des instabilités thermodynamiques provoquant la séparation de phase. Le solvant est enlevé ensuite par sublimation sous hotte laissant place à la porosité. Cette méthode de lyophilisation est applicable soit à des gels, soit à des billes.

- Le séchage en milieu CO₂ supercritique. Cette méthode consiste à mettre en contact le gaz de dioxyde de carbone avec les billes d'alginate afin d'obtenir une morphologie poreuse [14].

- La technique récente basée sur l'ajout de poudre de carbonate de calcium à la solution de gel d'alginate suivie par une attaque acide des billes obtenues par extrusion [15, 16]. En général, les billes poreuses obtenues se caractérisent par de grandes surfaces spécifiques et des pores de tailles et formes hétérogènes [16].

1.1.2. Matrices polymères utilisées dans la formation des billes

Dans l'encapsulation des matériaux solides, ce sont les polymères qui sont les plus utilisés. Ils peuvent être divisés en trois familles distinctes : les polymères naturels, les polymères synthétiques (tel que le polystyrène [17, 18] ou le polyacrylique [19]) et les copolymères provenant de mélanges entre les polymères des deux autres familles.

Les polymères naturels qui sont considérés comme étant des ressources renouvelables peuvent être de nature végétale (plante), microbienne (levure, bactérie), animale, ..., etc.

Le Tableau 1.1 suivant présente une liste non exhaustive de polymères naturels recensés à ce jour et utilisés dans le domaine de l'encapsulation.

Tableau 1.1 : Principales sources de polymères naturels [20].

Origine	Polysaccharide	Protéine	Lipide
Végétale	Amidon Cellulose et dérivés Pectine Gomme arabique Gomme caroube Gomme guar	Gluten (blé)	Huile de palme hydrogénée Huile de ricin hydrogénée Lécithine (soja) Cires
Marine	Carraghénane Alginate Agarose	–	–
Microbienne ou animale	Dextran Chitosan Gomme gellane Gomme xanthane	Caséines Protéines de lactosérum Collagène Gélatine Albumines	–

Les polysaccharides d'origine naturelle les plus utilisés dans la préparation des billes gélifiées sont très diverses. Nous les présentons dans le Tableau 1.2 suivant :

Tableau 1.2 : Domaine d'application des billes synthétisées à base de différents polysaccharides.

Billes obtenues	Domaine d'utilisation	Références
Chitosane	Dépollution des eaux (adsorption)	[21-23]
Agarose	Agroalimentaire	[24]
Cellulose	Pharmaceutique	[25]
Carraghénane/Silicate	Médical	[26]
AS/Cellules AS/Enzyme	Médical et pharmaceutique	[27-32]
AS/Cocoa	Agroalimentaire	[33]
AS/Zéolites	Chimie des surfaces (catalyse et/ou adsorption)	[34]
AS/Résines		[35, 36]
AS/CA		[37]
AS/OF		[38- 40]
AS/PM		[41, 42]
AS/CP		[43]
AS/AP		[44-46]

CA : Charbons Actifs
 OF : Oxydes de Fer
 PM : Particules Magnétiques
 CP : Calcium Phosphate
 AP : Argiles Pontées

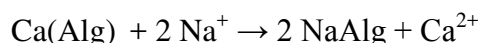
1.1.2.1. Description des alginates

L'alginate qui est le polysaccharide le plus abondant de ces organismes constitue à lui tout seul plus de 40 % du poids sec [47]. Il a été découvert par Stanford, un pharmacien Britannique en 1881 dans l'algue brune *Laminaria digitata* sous la forme d'acide alginique.

Les principales espèces à partir desquelles sont extraits les alginates sont : *Macrocystis Pyrifera*, *Laminaria Hyperborea*, *Laminaria Digitata*, *Ascophyllum Nodosum*, *Laminaria Japonica*, *Eclonia Maxima*, *Nigrescens Lessonia*, *Durvillea Antarctique*, *Sargassum* sp ... etc. [47, 48].

a- Extraction de l'acide alginique

Dans les algues brunes, les alginates existent sous formes de sels insolubles (principalement de calcium). Le principe de l'extraction consiste à convertir ces sels insolubles en sels de sodium solubles. Le processus du traitement de l'algue par une solution alcaline est un échange d'ions selon la réaction suivante [49] :



Cependant, de nombreux auteurs ont montré qu'un prétraitement avec un acide minéral pourrait améliorer encore davantage l'extraction [49] :

1. Pré-extraction : $\text{Ca(Alg)}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{HAlg} + \text{Ca}^{2+}$
2. Extraction : $\text{HAlg} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{NaAlg} + \text{H}^+$

A l'échelle industrielle, il existe deux protocoles classiques pour extraire les alginates : la méthode dite directe et la méthode dite indirecte. Ces méthodes sont basées toutes les deux sur le principe du prétraitement acide suivi d'une extraction alcaline.

Seul le mode de précipitation différencie la méthode directe de la méthode indirecte comme le montre la Figure 1.2 suivante. Le choix de l'une ou de l'autre est lié à l'espèce d'algue traitée [50].

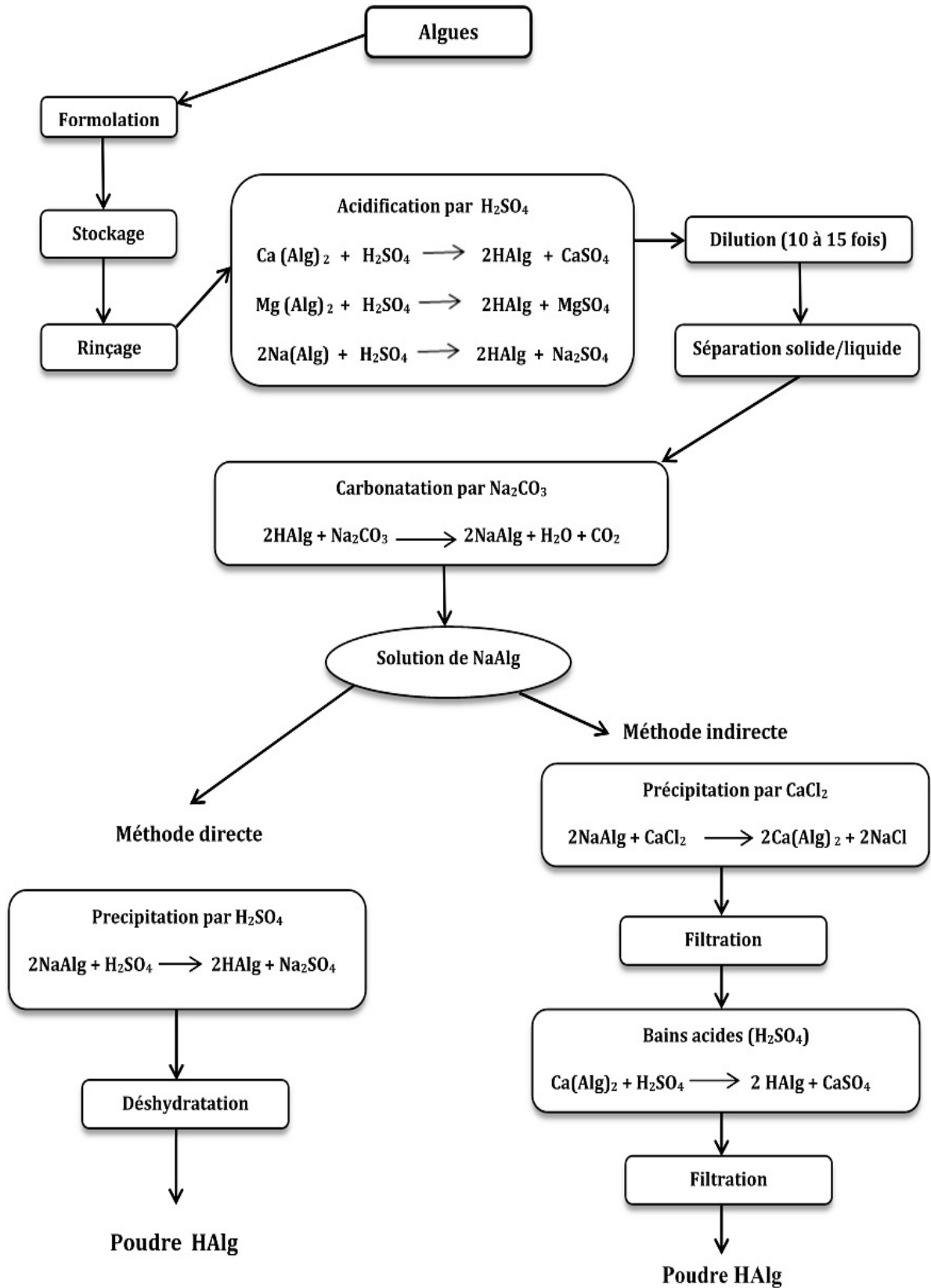


Figure 1.2 : Organigramme montrant le procédé industriel d'extraction de l'acide alginique [50].

b- Structure et composition chimique de l'acide alginique

L'acide alginique est un polysaccharide constitué de deux unités acides uroniques: l'acide D-mannuronique (noté M) et son épimère en C5 et l'acide L-gulonique (noté G) associé en 1→4, selon un enchaînement régulier de trois types de blocs suivants comme la montre la Figure 1.3.a ci-dessous :

- 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- [51,52].

En général, la présence de ces deux acides dépend, non seulement, de l'origine des algues dont l'alginate est extrait, mais aussi, de nombreux autres facteurs telles que la date de la récolte, les conditions climatiques et la localisation dans l'algue.

Comme le montre la Figure 1.3.b, il existe des différences structurales importantes entre les différents types de blocs. Les blocs -M-G- sont les plus flexibles et les plus solubles que les deux autres types de blocs pour les pH les plus faibles.

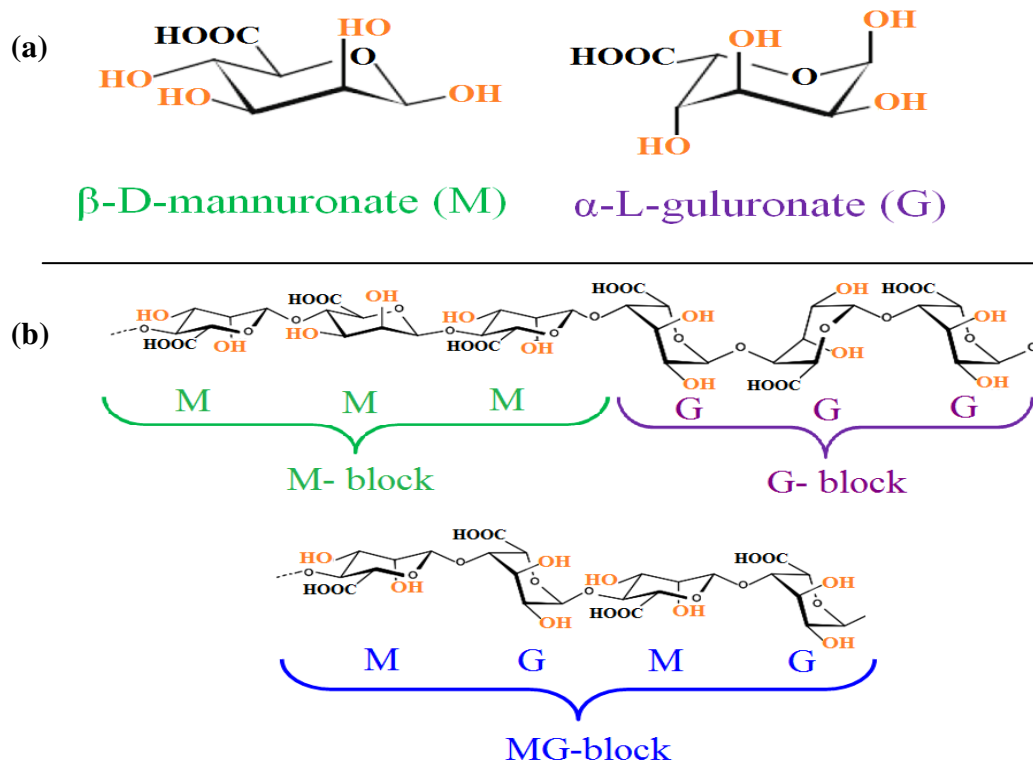


Figure 1.3 : Structures chimiques des alginates.

(a) : Monomères de la chaîne alginate ; (b) : Blocs composants l'alginate [53].

Le Tableau 1.3 donne les pourcentages des blocs homopolymères de résidus M et G présents dans les alginates extraits de différents types d'algues marines brunes disponibles dans le commerce.

Tableau 1.3 : Propriétés d'alginates obtenus à partir de diverses espèces d'algues marines brunes [48].

Type d'algue	Acide M (%)	Acide G (%)	Rapport M/G	Segments MM (%)	Segments GG (%)	Segments MG/GM (%)
<i>Ascophyllum Nodosum</i>	60	40	1,5	38	21	41
<i>Laminaria Digitata</i>	59	41	1,43	49	25	26
<i>Laminaria Japonica</i>	69	31	2,26	36	14	50
<i>Macrocystis Pyrifera</i>	61	39	1,56	41	18	42
<i>Laminaria Hyperborea, fronds</i>	56	44	1,28	43	31	26
<i>Laminaria Hyperborea, stems</i>	30	70	0,43	15	60	25

De plus, les blocs poly-G forment des chaînes rigides alors que les deux blocs poly-G de plus de 6 résidus peuvent se lier en formant une structure en réseau bien ordonné sous forme d'un gel « egg-box (boîte d'œufs) », en présence de cations divalents (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} [51, 54, 55]).

Les alginates présentent une affinité sélective, c'est-à-dire qu'ils se lient plus ou moins facilement aux cations divalents en fonction de la nature de ceux-ci. Par exemple, l'affinité augmente selon l'ordre séquentiel suivant [56] :



Cette affinité qui dépend essentiellement des forces électrostatiques varie aussi fortement en fonction de la composition de l'alginate. Elle augmente surtout en présence de la quantité de blocs G dans le polymère.

1.1.2.2. Propriétés des gels d'alginate

a- Propriétés physicochimiques

a.1- Solubilité

Les alginate sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. A cause de sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé bien qu'insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques comme les cétones.

Cette solubilité dans l'eau est fonction du pH et de la force ionique du milieu que nous présentons comme suit :

- *pH du solvant* :

Le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginate. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieur au pKa de l'acide mannuronique (pKa = 3,38) ou de l'acide guluronique (pKa = 3,65), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel [57].

La valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisine de ces valeurs mesurées pour les monomères. Entre pH 4 et 5, les ions COO^- qui repoussent le COO^- des autres chaînes deviennent COOH et la répulsion s'estompe. Il se forme alors des ponts oxygène qui entraînent une élévation de la viscosité.

Une diminution brusque du pH de 6 à 2 entraînerait la formation d'un précipité gélatineux d'acide alginique. Un milieu trop basique (pH > 11), favoriserait la dépolymérisation et donc une baisse de la viscosité [50].

La sensibilité des alginate vis-à-vis du pH de la solution dépend, non seulement, de la masse molaire, mais aussi, de la composition chimique et de la séquence des blocs. En milieu trop acide, la solubilité dépend des séquences constituant le polymère selon l'ordre séquentiel suivant :

Séquences GG < séquences MM < séquences MG.

- *Force ionique du milieu* :

Tout changement de la force ionique d'une solution d'alginate a un effet sur le comportement du polymère, plus particulièrement sur la viscosité de la solution. Pour des forces ioniques très importantes, la solubilité va également être affectée.

Lorsque la salinité du milieu augmente, la solubilisation du polyanion est compromise. L'addition de sels tels que le chlorure de potassium (en quantités 1:1) va progressivement diminuer la solubilité de l'alginate dans l'eau jusqu'à la séparation de phases. Cela implique que la présence de sels dans l'eau peut avoir une forte influence sur la cinétique de solubilisation des alginates. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des ions di-ou multivalents qui vont non seulement augmenter la force ionique totale du système, mais aussi être capables de provoquer une agrégation à grande échelle des chaînes polymères (formation d'un réseau) pouvant aboutir à une séparation de phases, voire à la formation d'un hydrogel [51, 55].

a.2- Viscosité

La viscosité d'une solution d'alginate dépend essentiellement du volume hydrodynamique des chaînes polymères. Ainsi, elle varie fortement en fonction de la longueur moyenne des chaînes (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique) [58] qui ont une influence, à la fois, sur la conformation et la flexibilité des chaînes.

Une augmentation de la masse molaire d'un alginate implique naturellement une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate.

La viscosité d'alginate se mesure, soit avec le viscosimètre de Hoppler pour les basses viscosités, soit avec celui de Brookfield synchro-électrique [50].

Du point de vue viscosité, les alginates sont pseudo-plastiques c'est-à-dire la viscosité diminue avec l'agitation et l'effet est réversible dès l'arrêt de l'agitation.

Le Tableau 1.4 présente les viscosités proposées dans le domaine commercial.

Tableau 1.4 : Classification des alginates selon leurs viscosités [50].

Type	Viscosité (centipoises)	Viscosité (mPa. S)
Hautes viscosités	2000 à 5000	400 à 1000
Moyennes viscosités	1500 à 2000	300 à 400
Basses viscosités	75 à 1500	15 à 300

Dans le même contexte, il faut bien noter que la sphéricité des billes encapsulées préparées à base d'alginate dépend de la viscosité de la suspension de la solution d'alginate qui à son tour dépend de la concentration en alginate et de sa masse moléculaire.

a.3- Stabilité

La stabilité de l'acide alginique et des alginates en général dépend de nombreux facteurs notamment de la nature du produit, du degré de polymérisation, du pH, de la température, de la nature des antibactériens employés et de la présence d'ions Ca^{2+} [50].

Les algues brunes peuvent contenir des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginate.

La réduction de ces phénols par ajout de formaldéhyde, avant extraction, permet d'obtenir des alginates insolubles et moins dégradables en solutions.

De façon plus générale, toutes les solutions d'alginates sont stables dans la gamme de pH comprise entre 5 et 11. Néanmoins, elles se dépolymérisent à haute température et se dégraderaient sous une atmosphère humide [50].

a.4- Egg-box

Un gel étant une structure loin de l'équilibre, divers processus peuvent apparaître après gélification, induisant des modifications structurelles et/ou fonctionnelles.

Plusieurs travaux ont montré que 90 % des ions sodium contenus dans une solution d'alginate de sodium peuvent être facilement déplacés par des ions calcium [55, 56].

Cette gélification est induite par un processus dans lequel sont impliqués les blocs de résidus guluroniques (poly-G). Un réseau tridimensionnel se forme, du fait des enchaînements réguliers de type « egg-box » reliés entre eux par des segments poly-M ou poly-M-G- (Figure 1.4). L'alginate se transforme alors en alginate de calcium gélifiant.

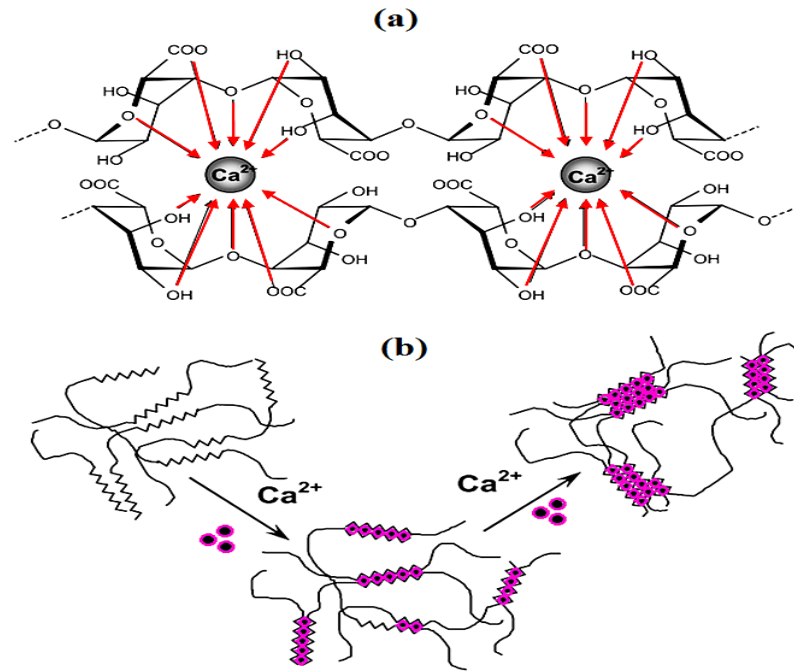


Figure 1.4 : Représentation schématique de la formation d'egg-box. (a) : Site de liaison des ions Ca^{2+} dans les monomères guloniques (G) ; (b) : Formation des « egg-box » au niveau des monomères guloniques (G) en présence des ions calcium (Ca^{2+}) [53].

Les gels d'alginate de calcium obtenus selon le modèle « egg-box » se caractérisent par les propriétés suivantes :

- Ils sont insolubles dans l'eau pure [59]. Cependant, la dissolution du gel est envisageable par déplacement des ions calcium à l'aide d'agents chélateurs comme l'EDTA (acide éthylène diamine tétra acétique), le lactate, le citrate et les phosphates ou encore par des concentrations très élevées de Na^+ ou Mg^{2+} . En effet, le départ de Ca^{2+} réduit la réticulation du gel qui devient instable.
- Ils peuvent également se dégrader et se 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 [60]. Cependant, il est possible de prévenir cette dégradation en conservant le gel de calcium dans un milieu contenant des ions Ca^{2+} libres, avec un rapport molaire $r = \text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ inférieur à 25/1, notamment dans le cas d'un taux élevé de G. A noter qu'un rapport $r = 3/1$ est jugé suffisant pour un taux faible de G [61].

b- Propriétés mécaniques

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 [62]. Le couplage d'un copolymère de renfort avec les gels d'alginate peut influencer, considérablement, leurs propriétés mécaniques.

b.1- Polydispersité des chaînes polymériques

L'augmentation de la concentration du polymère, surtout dans le cas des masses molaires élevées, induit un gel plus rigide. 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 [63].

Par ailleurs, les gels obtenus à partir d'alginate riches en résidus guluroniques présentent les propriétés rhéologiques les plus élevées et les vitesses de diffusion de solutés les plus grandes [64]. Ceci s'explique par le fait que le taux important d'acide guluronique, avec de longs blocs poly-G et de courts segments élastiques est 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 se caractérise par des enchevêtrements et une structure plus dynamique (Figure 1.5).

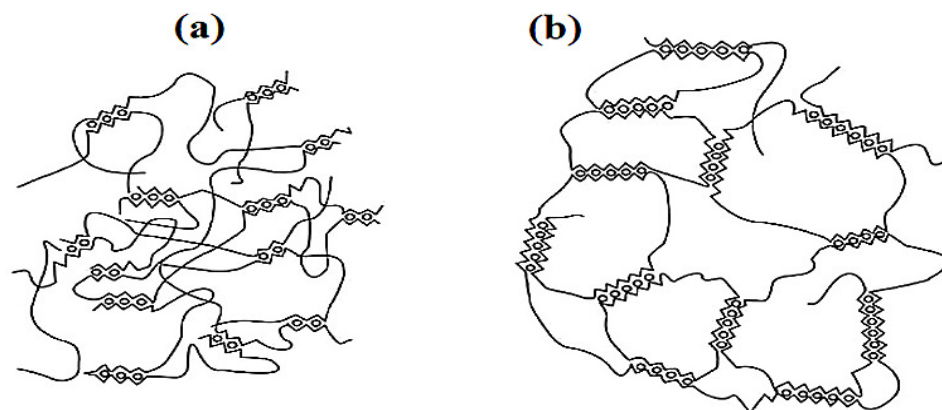


Figure 1.5 : Modèles de structures proposées pour des réseaux de gels formés à partir d'alginate possédant des blocs d'acide guluronique de longueur différente : (a) : Taux de M élevé ; (b) : Taux de G élevé [65].

b.2- Température

Les conditions de gélification telle que la température peuvent également affecter les propriétés mécaniques. En effet, une diminution de la température entraîne, à la fois, une diminution de la diffusion des ions Ca^{2+} , un ralentissement de la gélification et une structure tridimensionnelle plus ordonnée et par conséquent des propriétés mécaniques plus importantes [66].

La stabilité thermique du gel a été confirmée dans un intervalle de température allant de 0 à 100 °C, et ce malgré la diminution du module de rigidité qui accompagne l'augmentation de la température [50].

b.3- Type de cation bivalent

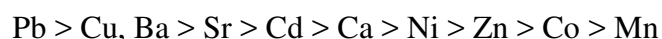
Selon la quantité et le type de cation de gélification, deux cas sont envisagés :

- *Comportement aux petites déformations* : le module élastique est fréquemment utilisé pour caractériser les propriétés mécaniques du gel d'alginate. Ainsi donc, une augmentation de la quantité de cations provoque une augmentation de la quantité de jonctions Ca-alginate et par conséquent un plus grand nombre de chaînes qui développent un comportement élastique. C'est pourquoi, les hydrogels saturés en calcium présentent des performances mécaniques du type élastique.

Le type de cation utilisé a aussi une influence notable sur les propriétés mécaniques des hydrogels d'alginate. Stokke et al. [67] ont montré que la longueur nécessaire d'unités G pour former une jonction inter-chaînes diminue lorsque l'affinité du cation envers les alginates augmente.

Les cations ayant une affinité plus forte forment donc un plus grand nombre de jonctions (et donc un plus grand nombre de chaînes élastiques actives) par unité de volume. Ces jonctions étant elles-mêmes beaucoup plus résistantes, le module de Young de l'hydrogel augmente.

De façon globale et générale, la rigidité des gels d'alginate diminue dans l'ordre séquentiel suivant :



- *Comportement aux grandes déformations* : les gels d'alginate ont un comportement similaire aux solides viscoélastiques classiques. La plupart des courbes de contrainte-déformation des gels d'alginate présentent une partie linéaire (comportement élastique) pour des déformations allant jusqu'à 12 %.

Pour les gels d'alginate saturés en cations divalents, cette partie n'est linéaire que jusqu'à 6 à 8 % de déformation (Figure 1.6). Au-delà de cette valeur, la courbe devient non linéaire et décrit un comportement « d'écrouissage » (strain-hardening) du gel (augmentation de la pente de la courbe contrainte-déformation).

Aussi, lorsque les gels d'alginate sont saturés en cations divalents, une zone de comportement plastique où la déformation augmente grandement avec une faible augmentation de la contrainte peut apparaître [68].

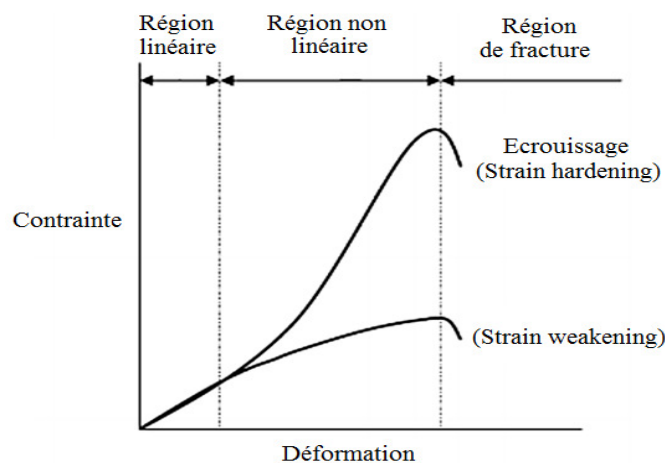


Figure 1.6 : Représentation schématique de la courbe contrainte-déformation pour des solides viscoélastiques [68].

b.4- Copolymère de renfort

Plusieurs chercheurs [69, 70] ont cherché à préparer des billes gélifiées plus rigides en mélangeant de l'alginate de sodium avec un autre polymère se caractérisant par de bonnes propriétés mécaniques (résistance et stabilité) comme par exemple le polyvinyl alcool (PVA), le poly acrylamide (PAM), le polyacide acrylique (PAA) et le poly N-vinyl pyrrolidone (PVP).

C'est le PVA qui a été sélectionné comme agent de renfort à cause de ses propriétés physiques remarquables comme l'élasticité, le haut degré d'hydrophile, la stabilité chimique et sa non toxicité.

Dans ce qui suit, nous présentons un aperçu sur la structure, les méthodes de synthèse et certaines principales propriétés de ce produit PVA.

Le polyvinyl alcool (PVA) a été obtenu pour la première fois par Hermann et Haehnel en 1924 [71] et se caractérise par une structure de type $-(\text{CH}_2\text{-CHOH})_n-$. C'est l'un des polymères synthétiques composés des unités de monomère vinylique comme le polystyrène ou le polypropylène.

Il ne se prépare pas directement à partir de l'alcool vinylique monomère parce que ce dernier est instable et est facilement tautomérisable en acétaldéhyde.

Comme ce polymère est hydrosoluble et biodégradable, on le prépare habituellement par les méthodes suivantes :

- La saponification ou hydrolyse d'un homopolymère d'acétate de vinyle (Figure 1.7. (a)).
- La copolymérisation d'acétate de vinyle avec de l'éthylène suivie d'une hydrolyse en présence d'un copolymère d'éthylène-alcool vinylique (Figure 1.7. (b)).
- La préparation de PVA sans utilisation d'acétate de vinyle est possible grâce à la polymérisation radicalaire d'esters vinyliques ($\text{CH}_2=\text{CH-OCOR}$). Les éthers de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CH-OR}$) peuvent subir une homo- polymérisation cationique à l'aide d'un catalyseur du type acide de Lewis. L'homo-polymère d'éther de vinyle peut être facilement hydrolysé dans un milieu acide pour former le PVA (Figure 1.7. (c)).
- Les aldéhydes peuvent réagir avec un éther de silyle vinylique ($\text{CH}_2=\text{CH-OSiR}_3$), pour former un composé silylé, un alcool et un aldéhyde. La répétition de la réaction d'aldolisation avec l'acétaldéhyde (réacétylation) permet d'obtenir un tautomère instable d'alcool vinylique. Donc, on peut obtenir un polymère d'alcool vinylique avec un groupement aldéhyde silylé (Figure 1.7. (d)) [71].

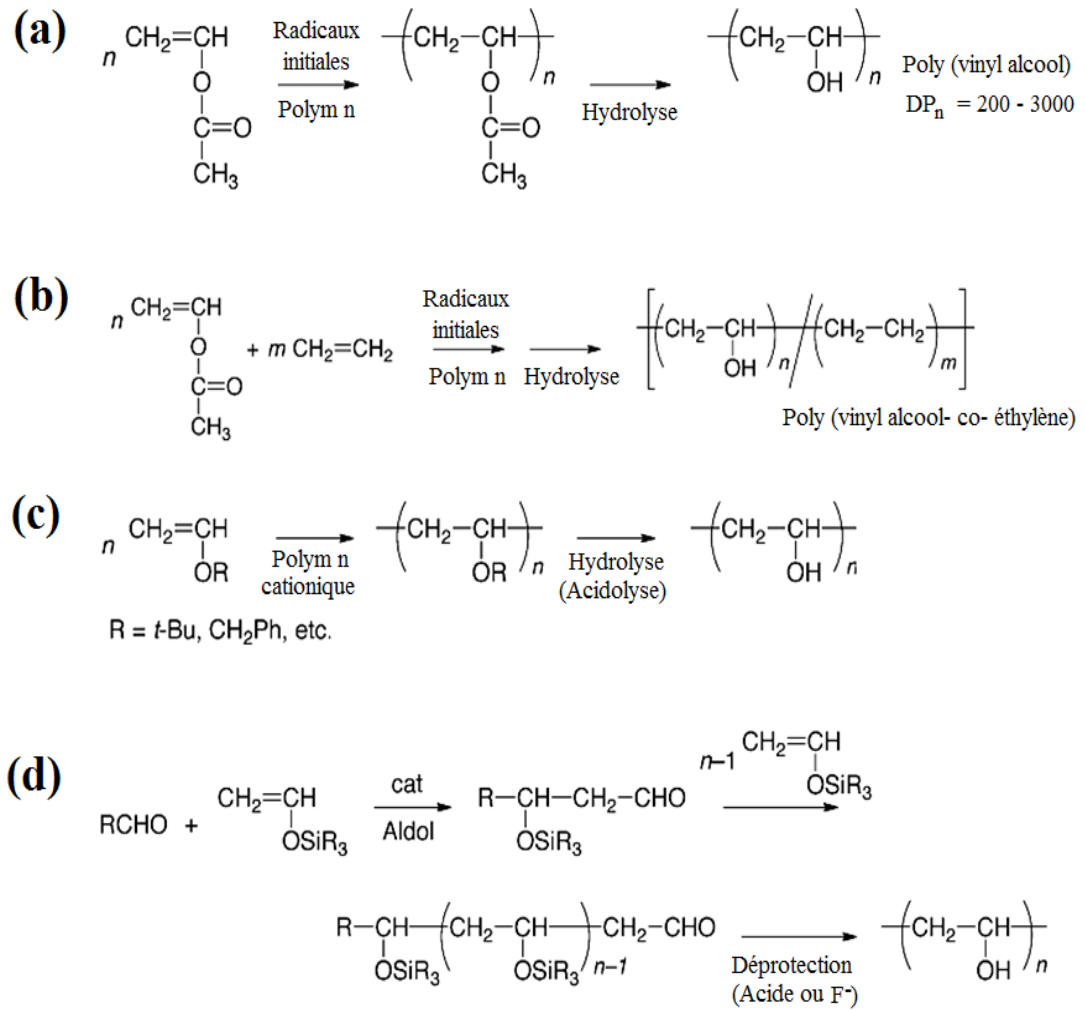


Figure 1.7 : Préparation de poly (vinyl alcool). (a) Polymérisation radicalaire d'acétate de vinyle ; (b) Copolymérisation d'acétate de vinyle avec de l'éthylène ; (c) Polymérisation cationique de vinyle éther ; (d) Polymérisation de l'éther de silyle.

Les caractéristiques physiques et les performances de PVA dépendent de la méthode d'obtention du poly(acétate de vinyle), de sa masse molaire et du degré d'hydrolyse.

Les PVA sont, généralement, classés en deux groupes: partiellement hydrolysés ou complètement hydrolysés.

En modifiant la longueur de la chaîne polymère de poly(acétate de vinyle) et le degré d'hydrolyse dans des conditions alcalines ou acides, on obtient des produits PVA de différentes masses molaires, degrés de solubilité, résistances mécaniques et adhésivité.

1.1.3. Caractérisation des billes gélifiées

De nombreuses études et recherches ont été consacrées à la caractérisation des billes d'alginate séchées et/ou humides afin de déterminer leurs propriétés.

Les différentes techniques d'analyses utilisées sont la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) [1, 72, 73], les analyses thermogravimétriques ou thermo différentielles (ATG, ATD) [1], la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) [5, 42, 72, 73], la diffraction des rayons X (DRX) [5, 42, 72], les mesures texturales (S_{BET} , porosité),... etc.

Sur le plan physicochimique, diverses méthodes sont utilisées pour caractériser la membrane ou le mélange de la matrice d'une bille comme par exemple la détermination du potentiel zêta ou la charge électrique de surface (pH_{pzc}).

De même, la taille, la densité, la stabilité chimique, le degré de gonflement, la teneur en eau,...etc., ont été également déterminés par des méthodes physicochimiques.

Étant donné que la taille moyenne des billes et/ou la distribution granulométrique est en relation directe avec la surface spécifique des billes gélifiées, ces paramètres s'avèrent liés à diverses propriétés surtout celles liées à la fixation des polluants dans le milieu environnant.

La teneur en alginate de sodium utilisé pour former des billes gélifiées peut être très élevée dans le cas des alginates possédant des viscosités faibles, de l'ordre de 2 à 8 % (masse d'alginate/ masse d'eau distillée). Au contraire, les teneurs en alginate de viscosités élevées, habituellement rencontrées dans les billes gélifiées, sont plus faibles avec des valeurs de l'ordre de 1 à 1,5 %.

1.1.3.1. Rigidité

Les conditions de formation de billes en termes de temps de maturation, de température, de quantité et de la nature de matériau gélifiant et du type de solvant influent considérablement, non seulement, sur la structure finale des billes gélifiées préparées, mais aussi, sur leurs propriétés mécaniques.

Dans le domaine de dépollution des eaux par adsorption, très peu d'études ont été menées pour caractériser les propriétés mécaniques des billes gélifiées. La connaissance de ces propriétés mécaniques (rigidité) peut donc s'avérer intéressante de manière à éviter leurs déformations ou cassures intempestives pour une éventuelle application dans l'élimination des polluants organiques et/ou inorganiques par adsorption sur lit fixe.

La détermination du comportement mécanique des billes gélifiées humides relatives aux diverses applications est aujourd'hui accessible par le biais d'une variété de techniques expérimentales. Celles-ci se divisent généralement en deux catégories : les méthodes basées sur l'étude d'un ensemble des billes et celles basées sur l'étude d'une seule bille.

- La première catégorie inclue simultanément les méthodes de mesure qui donnent des valeurs moyennes du comportement mécanique d'un lot de billes [74]. L'expérience consiste à appliquer une pression à l'aide d'un piston sur une dispersion concentrée de microcapsules ou des billes submergées dans un milieu aqueux.
- La deuxième catégorie regroupe les méthodes qui s'intéressent à étudier les propriétés mécaniques d'une seule bille. Ces méthodes fournissent généralement des informations plus détaillées sur les propriétés de déformation, mais nécessitent une mesure séquentielle de la bille étudiée.

Dans cette deuxième catégorie, la technique de micromanipulation qui est la plus largement répandue [75, 76] permet d'étudier le comportement mécanique des billes en examinant leurs aptitudes à résister aux forces d'écrasement par un essai de compression uni-axiale.

a- Test de compression uni-axiale

Le principe de ce test est de mesurer la déformation des billes sous un chargement uni-axial (Figure 1.8). Il est possible de réaliser l'expérimentation sur une seule bille (ou capsule) et non plus sur un lot de billes. La force nécessaire à la rupture d'une bille gélifiée humide permet donc d'accéder aux propriétés mécaniques de celle-ci [75].

Deux aspects pratiques requièrent une attention particulière. D'une part, la vitesse à laquelle le chargement uni-axial est réalisé et, d'autre part, le moyen de détecter la rupture à un chargement donné.

L'évolution de la force F s'exerçant sur la bille est suivie en fonction de la distance D comprise entre les plaques [75-78]. La bille est placée entre deux plaques parallèles.

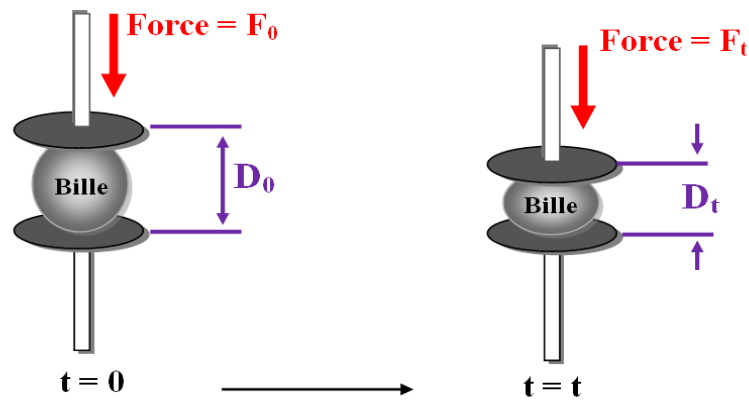


Figure 1.8 : Principe d'écrasement d'une bille gélifiée humide.

- *Caractérisation du matériau :*

Une déformation à vitesse constante (afin de ne pas prendre en compte les effets d'inertie) est appliquée à la bille selon le cycle présenté dans la Figure 1.9. (a). On mesure l'évolution de la force en fonction du déplacement du piston. L'analyse des courbes force-déplacement permet de mettre en évidence différents types de comportement mécanique caractérisant le matériau étudié. La Figure 1.9. (b). illustre les différents types de déformations obtenues [77, 79, 80].

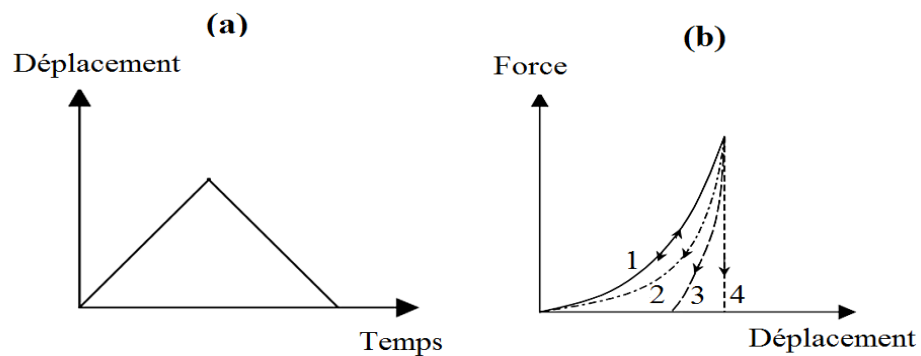


Figure 1.9 : Déformation appliquée à la bille. (a) Cycle de déformation ; (b) Type de comportement mécanique caractérisant le matériau.

- **Premier cas :** Il est représentatif de la déformation élastique : le chemin emprunté par la courbe est le même lors du chargement et du déchargement du matériau :

l'énergie accumulée lors de la compression est entièrement restituée lors du retour du piston.

- **Deuxième cas :** Il illustre une déformation viscoélastique. Les chemins “aller retour” sont différents. Cependant, les points correspondants au début du chargement et à la fin de déchargement sont confondus. La viscoélasticité est la conséquence d'une dissipation d'énergie au sein d'un matériau sans que la structure de celui-ci ne soit affectée (cette dissipation est proportionnelle à l'aire comprise entre les deux courbes).
- **Troisième cas :** Il représente une déformation élasto-plastique : Le matériau reprend partiellement sa taille d'origine : une déformation résiduelle persiste, elle se traduit, lors du retour, par un déplacement non nul pour une force nulle.
- **Quatrième cas :** Il est typique d'une déformation plastique rigide : Le matériau se déforme de façon définitive au fur et à mesure qu'il subit un écrasement. Ainsi, lorsque la force appliquée est supprimée, il reste déformé.

Par compression uni-axiale, les modules de Young ont été déterminés sur des gels d'alginate [81], des billes d'alginate de calcium [82], des microbilles gélifiées humides à base d'agarose [24], des billes d'alginate minéralisées par le phosphate de calcium [83] et des nano-composites à base d'alginate, de Laponite et d'argile minérale contenant la silice [84]. Les résultats correspondants ont montré que les modules de Young augmentent avec l'augmentation de la quantité d'argile présente dans le composite.

1.1.3.2. Porosité

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

a- Structure poreuse

La structure poreuse d'un matériau poreux est caractérisée par les paramètres issus de différentes mesures d'adsorption. Ces paramètres sont les suivants : Porosité, Diamètre, Forme et Distribution de taille des pores, Connectivité, Volume et Surface Spécifique.

La classification des pores est un sujet important. Les matériaux poreux avec la même porosité apparente possèdent, en général, des pores de taille et de géométrie différentes même s'ils sont étudiés dans les mêmes conditions.

Les pores peuvent être également classés en fonction de leur accessibilité (Figure 1.10). Les pores communiquant avec la surface extérieure sont appelés pores ouverts, comme l'indiquent la Figure 1.10 b, c, d, g et f. Ils sont accessibles pour des molécules ou des ions présentes dans le milieu environnant. Certains peuvent être ouverts seulement à une extrémité (b et f). Ils sont ensuite décrits comme étant des pores aveugles (impasse, ou saccafe). D'autres peuvent être ouverts aux deux extrémités (à travers les pores, e) ou fermés (a).

Bien que la porosité fermée n'est pas associée avec l'adsorption et la perméabilité des molécules, elle influe, néanmoins, sur les propriétés mécaniques des matériaux.

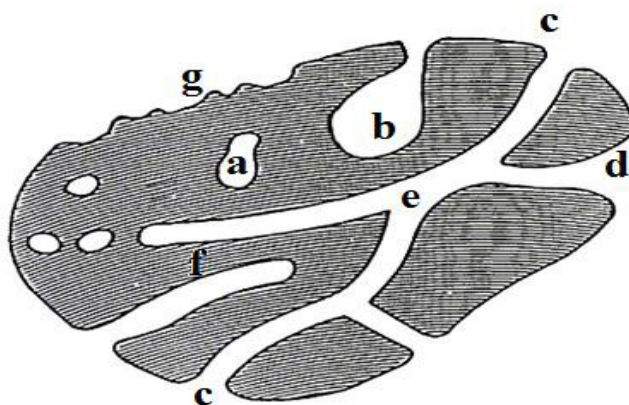


Figure 1.10 : Schéma de classement des pores, en fonction de leur disponibilité dans un matériau. a : Pores fermés ; b, f : Pores ouverts à une seule extrémité ; c, d, g : Pores ouverts ; e : Pores ouverts aux deux extrémités [85].

D'après la classification de Kaneko qui est similaire à celle proposée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont répartis sur la base des formes géométriques présentées en forme de : cylindre, fente, cône et bouteille d'encre (Figure. 1.11).

La différence entre les deux étant la *forme d'entonnoir* à la place de la géométrie *forme cône*. Les autres types de formes de pores qui sont mentionnées dans la littérature sont : *rhombiques, elliptiques et carrés*.

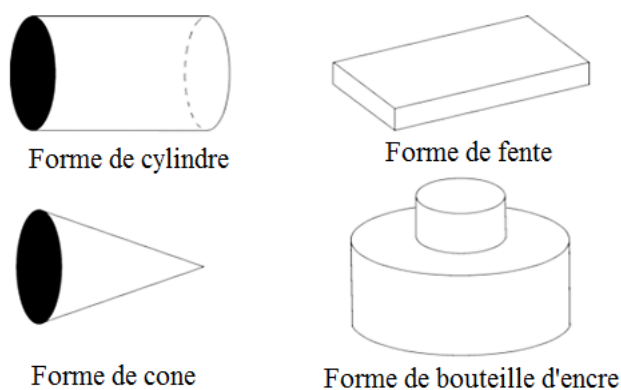


Figure 1.11 : Classification des pores selon la forme géométrique [86].

b- Taille des pores

Selon les recommandations de l'IUPAC [85], le diamètre moyen de pores définit la catégorie à laquelle le matériau poreux s'appartient (Tableau 1.5).

Tableau 1.5 : Classification des pores selon leurs diamètres moyens [85].

Diamètre moyen (nm)	Catégorie de matériaux poreux
< à 0,4	Submicroporeux
< à 0,7	Ultramicroporeux
entre 0,7 et 2	Supermicroporeux
< à 2	Microporeux
entre 2 et 50	Mésoporeux
> 50	Macroporeux

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption :

- Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne de matériau poreux,
- Les mésopores favorisent le transport de ce fluide,
- Les micropores sont les sites d'adsorption.

La Figure 1.12 montre des exemples de la distribution de taille de pores de quelques matériaux poreux.

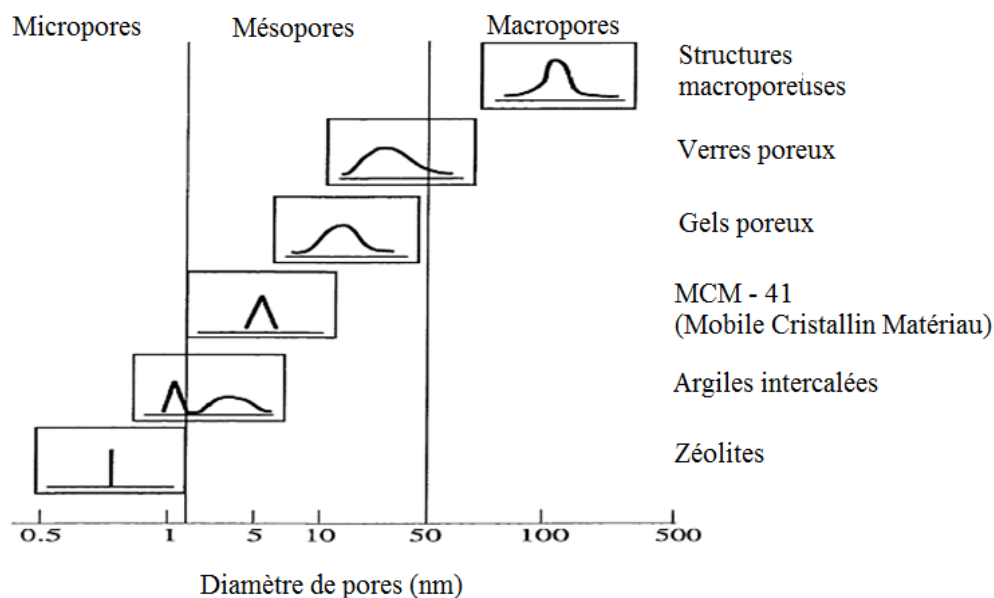


Figure 1.12 : Représentation schématique illustrant la distribution de taille de pores de quelques matériaux poreux [87].

Par conséquent, la structure d'une bille d'alginate poreuse est caractérisée par la taille et la forme de pores et par son volume poreux.

1.1.4. Applications des billes gélifiées dans le domaine de traitement des eaux

Depuis quelques années, plusieurs types de matériaux adsorbants de natures différentes ont été encapsulés afin de préparer des billes composites à base d'alginate. L'objectif principal étant de les utiliser dans la dépollution des eaux. En effet et d'un point de vue pratique, il est bien plus facile de manipuler des billes gélifiées sphériques que les poudres.

L'adsorption, simple ou compétitive en système discontinu ou continu, des éléments traces métalliques, des molécules organiques ou d'autres éléments sur des billes d'alginate simples ou composites, renforcées et/ou poreuses a été largement étudiée.

De façon générale et globale, ces études peuvent être classées en quatre parties suivantes :

1.1.4.1. Adsorption des éléments traces métalliques

La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate [88]. Le Tableau 1.6 regroupe les principaux travaux effectués dans ce domaine d'adsorption.

Tableau 1.6 : Etudes de l'adsorption des éléments traces métalliques par des billes d'alginate composites.

Eléments traces métalliques	Nature des constituants encapsulés dans les billes d'alginate (AS)	Références
Ions Cu²⁺	-AS -AS/Argile -AS/Charbon actif -AS/Particules magnétiques -AS/Biomasse algale (<i>Spirulina platensis</i> TISTR 8217) -AS/Biomasse algale (<i>Laminaria digitata</i>) -AS/Ni-Fe nanoparticules -AS/PVA/Biomasse (<i>Scenedesmus quadricauda</i>) -AS/PVA/Nano Magnetite -AS/PVA/Chitosan/CaCO ₃	[88] [5, 89] [90, 91] [92] [93] [94] [95] [96] [97] [15]
Ions Pb²⁺	-AS -AS/Charbon actif -AS/Particules magnétiques -AS/Chitosan -AS/Ecorce de mangrove -AS/Biomasse algale (<i>Laminaria digitata</i>) -AS/Biomasse algale (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>) -AS/Biomasse bactérienne (<i>Pleurotus ostreatus</i>) -AS/Nano-maghemite -AS/PVA/Gelatin -AS/PVA/Attapulгите/ CaCO ₃	[88, 98] [91] [41, 99] [100] [101] [102] [103] [104] [105] [69] [16]
Ions Cd²⁺	- AS/Charbon actif -AS/Biomasse algale (<i>Scenedesmus quadricauda</i>) -AS/Biomasse algale (<i>Spirulina platensis</i> TISTR 8217) -AS/Biomasse algale (<i>Laminaria digitata</i>) -AS/Biomasse algale (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>) -AS/Biomasse bactérienne (<i>Lentinus sajor-caju</i>) -AS/Déchets de tournesol -AS/PVA -AS/PVA/Biomasse (<i>Scenedesmus quadricauda</i>)	[106] [107] [93] [94] [103] [108] [109] [70] [96]

Tableau 1.6 suite : Etudes de l'adsorption des éléments traces métalliques par des billes d'alginate composites.

Ions Hg²⁺	-AS/Biomasse algale (<i>Sargassum muticum</i>)	[110]
	-AS/Biomasse algale (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>)	[103]
Ions (Cr²⁺ et Cr⁵⁺)	-AS	[111, 112]
	-AS/Particules magnétiques	[113]
	-AS/Déchets de raisin	[114]
	-AS/PVA/ <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	[115]
Ions Ni²⁺	-AS	[88]
	-AS/Biomasse algale (<i>Scenedesmus quadricauda</i>)	[107]
	-AS/Carbone de taille nanométrique	[116]
	-AS/Bentonite activée	[193]
Ions Zn²⁺	-AS/Charbon actif	[117]
	-AS/Biomasse algale (<i>Scenedesmus quadricauda</i>)	[107]
	-AS/Algues verts	[118]
	-AS/Cellules (<i>Candida utilis</i> et <i>Candida tropicalis</i>)	[119]
Ions Co²⁺	-AS/Particules magnétiques	[120]
	-AS/Nano particules de carbone	[121]
	-AS/Nano graphite	[122]
Ions As⁵⁺	-AS/Charbon actif	[37]
	-AS/Particules magnétiques	[92]
Ions Cs⁺	-AS/Cobalt hexacyanoferrate (C ₀ FC)	[123]
	-AS/PVA/Maghemite	[124]
Ions Sr²⁺	-AS	[125]
	-AS/Cobalt hexacyanoferrate (C ₀ FC)	[123]
Ions U⁶⁺	-AS	[126]
	-AS/Biomasse bactérienne (<i>Aspergillus fumigates</i>)	[127]
	-AS/Cellules mortes	[128]
Ions La³⁺	-AS/Oxyde de fer (Fe ₃ O ₄)	[39]
Ions B³⁺	-AS	[129]
Ions Mn²⁺	-AS/Nano graphite	[122]
Ions Ba²⁺	-AS/PVA/Nanoparticules de magnésite et titane	[130]

1.1.4.2. Adsorption des molécules organiques

L'adsorption de molécules organiques sur des billes d'alginate simples et composites a été largement étudiée. Nous regroupons dans le Tableau 1.7 les principales études correspondantes effectuées.

Tableau 1.7 : Etudes de l'adsorption des molécules organiques par des billes d'alginate composites.

Molécule Organique	Nature des constituants encapsulés dans les billes d'alginate (AS)	Références
Composés phénolés	-AS	[132]
	-AS/Argiles pontées à l'aluminium	[1, 46, 132]
	-AS/Charbon actif	[90, 133]
	-AS/Chitosan	[11]
Toluène	-AS/Zéolite/Charbon actif	[117]
Chlorobenzène	-AS/Ni-Fe nanoparticules	[95]
N,N-diméthylformamide	-AS/PVA/Cellules (<i>Ochrobactrum sp. DGVK1</i>)	[134]
Acides humiques	-AS/Chitosan	[100]

1.1.4.3. Adsorption des colorants

Dans le domaine de l'adsorption de polluants organiques, de nombreux travaux ont été effectués sur la décoloration des eaux polluées par les colorants. Ces derniers qui sont visibles dans l'eau, même à de très faibles concentrations (1 ppm), sont conçus pour être stables chimiquement et très persistants dans les milieux naturels.

Les principales études sur l'adsorption des colorants par emploi des billes sont regroupées dans le Tableau 1.8 suivant.

Tableau 1.8 : Etudes de l'adsorption des colorants par des billes d'alginate composites.

Colorant	Nature des constituants encapsulés dans les billes d'alginate (AS)	Références
Rouge basique	-AS/Charbon actif	[135]
Rouge réactive 198	-AS/Argile	[136]
	-AS/Biomasse algale (<i>Nostoc linckia HA 46</i>)	[137]
Méthyle Orange	-AS/Particules magnétiques	[138]
	-AS/Particules magnétiques/Epichlorohydrin	[139]
Noir basique	-AS	[140]
Noir réactive 5	-AS/Biomasse bactérienne (<i>Corynebacterium glutamicum</i>)	[141]
Bleu de méthylène	-AS/Charbon actif	[142]
	-AS/Bentonite/Charbon actif	[143]
	-AS/Particules magnétiques	[138]
	-AS/Particules magnétiques/Epichlorohydrin	[139]
	-AS/PVA/Kaolin	[144]
Vert malachite	-AS/Nano oxyde de fer	[145]
Rhodamine 6G	-AS/Charbon actif	[136]
Safranine	-AS/Argiles pontées à l'aluminium	[1]
Violé cristal	-AS/Bentonite activée	[146]
Colorants azoïques	-AS/Biomasse bactérienne (<i>Phanerochaete chrysosporium</i>)	[147]

1.1.4.4. Adsorption d'espèces anioniques

Dans le domaine de traitement des eaux, des tests d'élimination, par adsorption sur plusieurs billes gélifiées, de certaines substances indésirables sous formes anioniques, ont été également effectuées (Tableau 1.9).

Tableau 1.9 : Quelques études de l'adsorption des anions par des billes d'alginate composites.

Soluté anionique	Nature des constituants encapsulés dans les billes d'alginate (AS)	Références
Fluorure (F ⁻)	-AS/Oxyde ferrique hydraté (HFO)	[148]
Phosphates (PO ₄ ³⁻)	-AS/PVA	[149]
Nitrates (NO ₃ ⁻)	-AS/PVA/HDL (hydroxyde double lamellaire)	[150]

1.1.5. Constituants de base des billes composites

Comme cité précédemment, les adsorbants encapsulés dans les gels d'alginate existent généralement sous formes de poudres ou en particules et sont de nature et d'origine très diverses. Dans cette présente étude, nous nous intéresserons particulièrement à présenter les argiles que nous avons utilisé comme matériaux précurseurs et principaux dans la synthèse de cette nouvelle génération de billes composites poreuses.

1.1.5.1. Généralités sur les argiles

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles et des argiles modifiées par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile est un mélange de minéraux argileux (à base de silicates) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de compositions infiniment diverses [151]. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique.

Une argile peut être donc définie en fonction de critères minéralogiques et granulométriques :

- Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silico-alumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants

fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres cristaux tels que le quartz, les carbonates, les oxydes [152].

- Du point de vue granulométrique, il n'y a pas de limite de taille acceptée universellement pour l'argile: les sédimentologues utilisent une taille $\Phi < 4 \mu\text{m}$, les pédologues utilisent $\Phi < 2 \mu\text{m}$, et les chimistes en chimie du colloïde utilisent $\Phi < 1 \mu\text{m}$ [152]. Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de taille allant de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite).

1.1.5.2. Classification et structure

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. La Figure 1.13 donne une description schématique des principales familles de minéraux argileux.

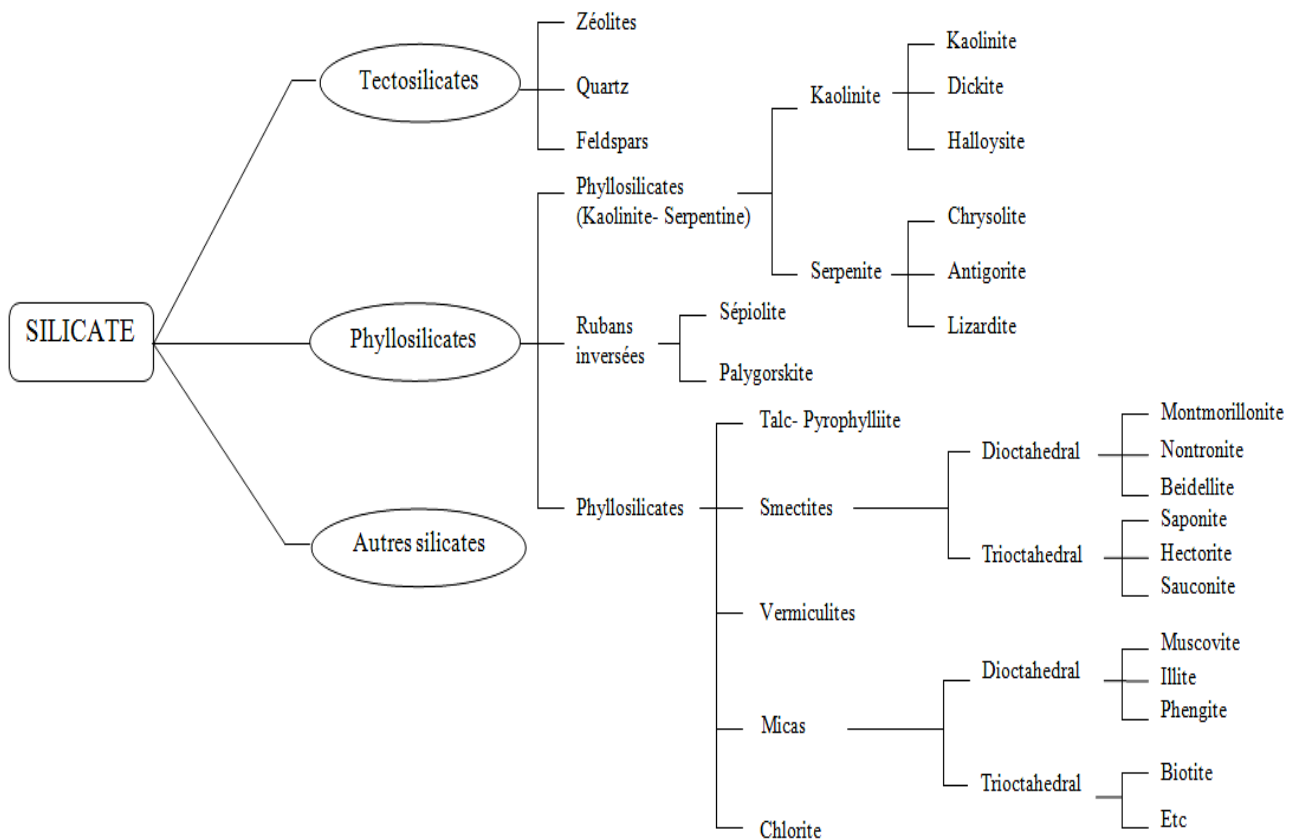


Figure 1.13 : Classification des argiles [151].

Ces minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en commun. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les

feuillet. D'après la structure du feuillet, on distingue principalement deux types de couches : tétraédriques et octaédriques.

Les éléments Si-O des argiles se disposent selon une géométrie hexagonale typique qui donne lieu à une séquence appelée tétraédrique. Dans cette séquence, chaque tétraèdre partage trois de ses sommets avec trois autres tétraèdres [153, 154] (Figure 1.14).

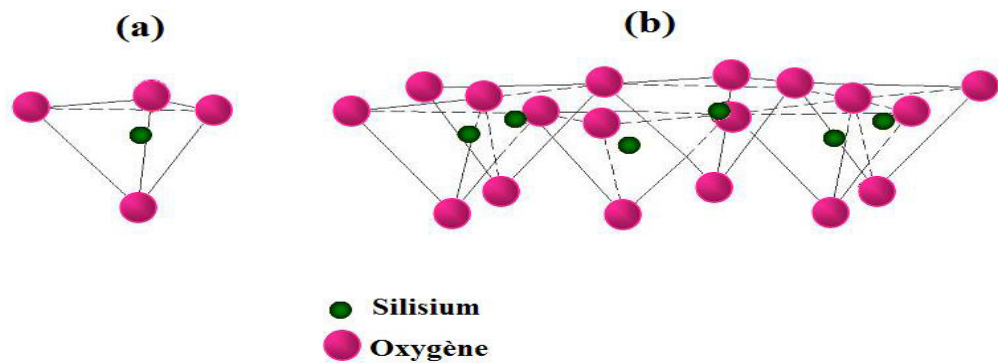


Figure 1.14 : (a) Unité tétraédrique à cœur de silicium; (b) Schéma d'une couche de tétraèdres $[\text{Si}_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{6-}$ avec arrangement hexagonal [153].

De la même manière, les éléments Al-O forment d'autres séquences qui se disposent en forme de petits feuillets octaédriques (Figure 1.15).

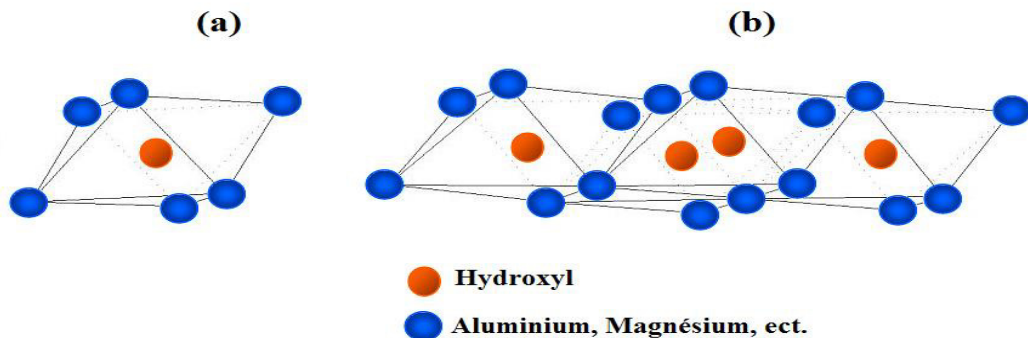


Figure 1.15 : (a) Unité octaédrique (b) Structure en couche à base d'octaèdres de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ [154].

L'union de ces deux types de feuillets par des liaisons Si-O-Al conduit à la formation de structures complexes appelées couches. Ainsi, la structure des argiles est formée généralement d'un empilement de feuillets séparés les uns des autres par des espaces interfoliaires. Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), les minéraux argileux sont classés en deux types :

- Le type de feuillets TO ou 1:1 est formé d'une couche tétraédrique T et d'une couche octaédrique O. Ces argiles, dont l'unité structurale de base est dissymétrique. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (Kaolinite, Dickite et Nacrite) et l'halloysite ;
- Le type de feuillets TOT ou 2:1 est formé d'une couche octaédrique O entourée de deux couches tétraédriques T. Ces argiles, qui présentent une unité structurale de base symétrique, comportent de nombreux groupes (Illites, Smectites, Inter-stratifiés, Chlorites, Vermiculites) dont la structure et les propriétés sont très variables [155].

Dans un minéral argileux, deux feuillets successifs sont séparés les uns des autres par un espace interfoliaire. Cet espace peut être vide (Talc, Pyrophyllite) ou être occupé par des cations secs (micas), par des cations plus ou moins hydratés (Vermiculites et Smectites) ou par une couche complémentaire (Chlorite).

L'ensemble, feuillet plus espace interfoliaire, constitue l'unité structurale dont l'épaisseur est mesurée en Angstrom. Cette distance fondamentale est comprise entre 9 et 19 Å, 9 et 14 Å pour le groupe de Smectites et de Vermiculites, respectivement [151, 156].

Les liaisons existantes entre les feuillets influencent la tendance de la structure des argiles à se dilater en présence de l'eau, qui par infiltration entre les couches, conduit au phénomène de gonflement. On distingue deux classes d'argiles en fonction de leur capacité d'adsorption :

- Les argiles gonflantes : cette classe se scinde en deux groupes, les smectites (Montmorillonite, Saponite, Hectorite et Beidillite) et la Vermiculite.
- Les non gonflantes : dans cette classe, on distingue trois types d'argiles qui sont l'Illite, Chlorite et Kaolinite.

Les argiles gonflantes présentent un grand pouvoir adsorbant et accueillent un volume d'eau beaucoup plus important lors de leur hydratation par comparaison aux argiles non gonflantes.

La composition et la structure des principaux adsorbants argileux sont présentées ci-après.

a- La montmorillonite

Une argile de type (2:1) et de structure $(M(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33}\text{OH}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10})$ avec « M = Na, K ou Ca » (Figure 1.16). Elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes. Elle est très répandue dans les sols. Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques [157].

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes [157] :

- Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et entraîne, par conséquent, une grande dispersion.
- Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement de ces argiles.
- La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis des ions OH^- .

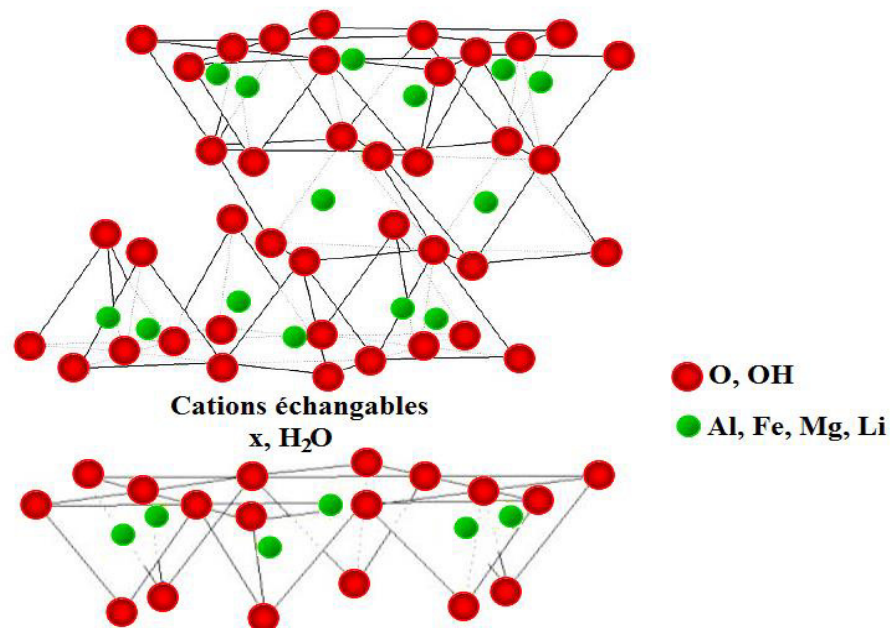


Figure 1.16 : Structure de montmorillonite TOT [157].

b- La kaolinite

Argile de type (1:1) et de structure ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique où la liaison s'effectue par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement (de l'ordre d'une centaine) de ces deux feuillets. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de 7,2 Å. Par conséquent il en résulte que :

- L'empilement est difficile à dissocier,
- Le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules [156, 157].

c- L'illite

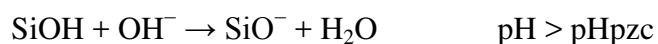
Ce phyllosilicate de type (2:1) est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et elle est considérée comme étant un précurseur des minéraux telle que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables [157].

1.1.5.3. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à leur petite taille qui génère une importante surface spécifique, à leur structure en feuillets et à la charge des particules en solution.

Les propriétés les plus importants de ces argiles qui permettent de mieux définir ces minéraux argileux sont les suivantes :

a- pH_{pzc} : l'hydrolyse des liaisons Si-OH ou Al-OH des réseaux argileux et le pH de la solution résultent une charge de surface positive ou négative. Le pH_{pzc} est le pH auquel la charge nette totale est égale à zéro (point de charge nulle). Aux pH inférieurs au pH_{pzc} , l'argile a une capacité d'échange anionique. Par contre, aux pH supérieurs à pH_{pzc} , l'argile a plutôt une capacité d'échange de cations [153].



b- Capacité d'échange cationique : les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}) susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100 g) [155].

c- Surface spécifique : les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leurs grandes surfaces spécifiques, qui comprennent la somme de deux surfaces : l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile. La surface spécifique de quelques minéraux argileux est présentée dans le Tableau 1.10.

Tableau 1.10 : Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux [157].

Argile	Surface interne ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface externe ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface totale ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Kaolinite	0	10 - 30	10 - 30
Illite	20 - 55	80 - 120	100 - 175
Smectite	600 - 700	80	700 - 800
Vermiculite	700	40 - 70	760
Chlorite	-	100 - 175	100 - 175

1.1.5.4. Argiles modifiées

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes (pour obtenir des matériaux microporeux, à structures rigides, avec de grands espacements interfoliaires).

Ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement et selon la nature de la modification, non seulement à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi, à des catalyseurs hétérogènes. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques et/ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc.

Dans ce contexte, Divers chercheurs ont utilisé les argiles modifiées dans plusieurs domaines comme la catalyse, le traitement des eaux, la nanotechnologie (élaboration des nanocomposites)...etc.

a- Argiles activées

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs. Elle commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire enfin à la substitution des ions échangeables par des protons. Ces derniers pourront se diffuser ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{3+} , Mg^{+2} , Fe^{+3} par les ions H^+). Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [158].

b- Argiles intercalées

La modification des argiles brutes par intercalation a permis de préparer des argiles intercalées de natures très diverses selon la nature des agents intercalants (composés organiques, métaux tris-chélates, complexes organométalliques, tensions actifs, ..., etc.).

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

- Complexes inorgano-argileux en poudre CIAP,
- Complexes organo-argileux en poudre COAP,
- Complexes organo-inorgano-argileux en poudre COIAP.

Les CIAP de la première catégorie sont très stables thermiquement et se caractérisent généralement par de grandes distances basales, de fortes acidités et des propriétés texturales très importantes (surfaces spécifiques et réseaux microporeux importants). De nombreuses études ont été effectuées pour synthétiser et caractériser

plusieurs types de complexes inorgano-argileux (CIAP) à base d'aluminium [159], d'aluminium et de chrome [160], de fer [161, 162].

La deuxième catégorie est celle des COAP hydrophobes et organophiles. Ces complexes ont été obtenus en intercalant les argiles par des agents modificateurs tels que les ions alkylammoniums [163], les alcools (C2 à C18) [164], 1,4-diazobicyclo (2,2,2) octane [165], le tétraméthyl ammonium et le tétraméthyl phosphonium [166], les halogénures de cétyl pyridinium [167], l'hexa decyl trimethyl ammonium de bromure (HDTMAB) [168, 169], le tétraphényl-phosphonium (TPP) [170] et le benzyle diméthyl octadécyl chlorure d'ammonium (ODBAC) [171].

Les COIAP de la troisième catégorie ont été préparés par co-insertion de molécules d'un tensioactif aux complexes inorgano-argileux (CIA) afin de conférer à ces matrices un caractère hydrophobe et organophile. L'hydrophobie des matrices COIA s'explique par les différentes orientations des ions de tensioactif ainsi que les mécanismes de leur fixation.

La majeure partie des ions de tensioactif, au pH de 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 assurant le grand espacement interlamellaire de l'argile.

Jiang et al. [172] ont intercalées des montmorillonites (type Aldrich) par des polycations d'aluminium et co-adsorbées avec les cations de l'hexadécyltriméthyl ammonium (HDTMA).

Dans ce même contexte de nombreux travaux ont été réalisés sur la synthèse et caractérisation des complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM) de natures différentes (selon la nature du pilier métallique Al(III), Fe(III) ou Ti(IV) et du tensioactif cationique (CTAB « cethyltrimethyl ammonium de bromure » ou CTAC « cethyltrimethyl ammonium de chlorure ») [173, 174].

1.1.5.5. Applications des argiles et argiles modifiées dans le domaine d'adsorption

Plusieurs études ont été publiées concernant l'emploi des argiles et des argiles modifiées dans l'adsorption des micropolluants organiques (phénols, colorants, pesticides,...) et/ou inorganiques (éléments traces métalliques) susceptibles de polluer les eaux.

Dans ce qui suit, nous nous proposons de rassembler dans des tableaux récapitulatifs les différents travaux effectués dans ce domaine.

a- Adsorption des éléments traces métalliques

Le Tableau 1.11 montre quelques études basées sur l'utilisation des argiles et des argiles modifiées dans l'adsorption des éléments traces métalliques.

Tableau 1.11 : Etudes de l'adsorption des éléments traces métalliques par des argiles et des argiles modifiées.

Eléments traces métalliques	Nature des adsorbants	Références
Ions Cu²⁺	-Bentonite/Sulfates et phosphates	[175]
	- Kaolinite/Montmorillonite/H ₂ SO ₄	[176]
	-Smectite, Illite, Calcite	[177]
Ions Pb²⁺	-Complexes Organo-Montmorillonite	[178]
	-Bentonite/MnCl ₂	[179]
	-Kaolin	[180]
	-Bentonite/HCl	[181]
	-Kaolinite/Alcool polyvinylique	[182]
Ions Cd²⁺	-Complexes Organo-Montmorillonite	[178]
	-Bentonite/Poly-hydroxy ferrique	[183]
	-Palygorskite/HCl	[184]
	-Chitosane- Bentonite/Epichlorhydrine	[185]
	-Kaolinite/MnO ₂	[186]
Ions Hg²⁺	-Vermiculite, Montmorillonite	[187, 188]
Ions (Cr²⁺ et Cr⁵⁺)	-Bentonite/Cetylpyridinium	[189]
	-Montmorillonite activée	[190]
	-Complexes Organo-Inorgano-Montmorillonites	[191]
	-Kaolin/Biofilm de <i>Bacillus sp</i>	[192]
Ions Ni²⁺	-Chitosane- Bentonite/Epichlorhydrine	[185]

Tableau 1.11 suite : Etudes de l'adsorption des éléments traces métalliques par des argiles et des argiles modifiées.

Ions Zn²⁺	-Complexes Organo-Montmorillonite	[178]
	-Bentonite/HCl	[193]
	-Bentonite/Sulfates et phosphates	[175]
	-Smectite, Illite, Calcite	[177]
Ions Co²⁺	-Montmorillonite/Chitosane	[194]
Ions As³⁺ ; As⁵⁺	-Montmorillonite/TiCl ₄	[195]
Ions Cs⁺	-Complexes Inorgano-Montmorillonite	[196]
Ions Mo²⁺	-Bentonite/Cetylpyridinium	[189]

b- Adsorption des molécules organiques

Dans le domaine de traitement des eaux par adsorption de polluants organiques indésirables et toxiques, plusieurs autres adsorbants à base d'argiles modifiées ont été préparés et largement étudiés dans la fixation de molécules organiques utilisées dans divers domaines (industries, agriculture, médecine). Nous les rassemblons dans le Tableau 1.12 ci-dessous.

Tableau 1.12 : Etudes de l'adsorption des polluants organiques sur des argiles et argiles modifiées.

Molécules Organiques	Nature des adsorbants	Références
Composés phénolés	-Complexes Organo-Inorgano-Montmorillonites	[197-200]
	-Complexes Organo-Montmorillonites	[201]
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)	-Complexes Organo-Montmorillonites	[202]
Chlorobenzène	-Montmorillonite Activée	[203]
Aniline	-Bentonite /Bis-pyridinium dibromures	[204]
Triclosan	-Complexes Organo-Montmorillonites	[205]
Pesticides (penzole, linuron, atrazine, metalaxyl)	-Complexes Organo-(Montmorillonite, Illite, Muscovite, Sépiolite, Palygorskite)	[206]

c- Adsorption des colorants

Différents travaux sur l'adsorption des colorants en utilisant des argiles ou des argiles modifiées ont été publiés. Les principales études sont résumées dans le Tableau 1.13.

Tableau 1.13 : Etudes récentes de l'adsorption des colorants par des argiles et des argiles modifiées.

Colorants	Nature des adsorbants	Références
Rouge réactive 120	-Complexes Organo-Bentonite	[207]
Rouge Congo	-Complexes Organo-Attapulgite	[208]
	-Bentonite Activée	[209]
Rouge acide 88	-Alunite Calcinée	[210]
Méthyle Orange Orange II	-Complexes Organo-Montmorillonite	[211, 212]
Supranol Jaune 4 GL	-Complexes Organo-Inorgano-Bentonite	[213]
Jaune basique 28	-Complexes Organo-Inorgano Montmorillonite granulés	[214]
Bleu de méthylène	-Bentonite Activée	[193]
	-Hectorite Activé	[215]
Bleu acide 12	-Complexes Organo-Bentonite	[216]
Blue de Coomassie	-Kaolinite Activée	[217]
Bleu Evans	-Bentonite/Surfactant naturel (rarasaponin)	[218]
Vert malachite	-Kaolin/Surfactant naturel (rarasaponin)	[219]
Vert acide 25	-Complexes Organo-Bentonite	[220]
Rhodamine B	-Complexes Inorgano-Bentonite	[221]

Conclusion

Les éléments de la littérature montrent que plusieurs matériaux adsorbants, d'origines diverses, ont été purifiés, traités puis encapsulés. Ces adsorbants peuvent être utilisés seul avec l'alginate de sodium ou mélangés entre eux ou avec d'autres matériaux en produisant des billes composites, renforcées et /ou poreuses.

Dans cette encapsulation, ce sont les constituants de mélanges initiaux (AS, PVA, adsorbant) ainsi que la technique de gélification qui représentent les principaux facteurs qui conditionnent les formulations. En effet, ils visent, à la fois, à modifier leurs propriétés physico-chimiques (forme, taille, morphologie, structure poreuse, stabilité chimique,...etc.) ainsi leurs propriétés mécaniques et d'adsorption.

La variété des matériaux adsorbants permet donc de diversifier les recherches liées aux phénomènes d'adsorption. Les argiles en poudre et/ou encapsulées ont été largement employées dans l'élimination de divers polluants en raisons de leurs propriétés particulières (rigidité, hydrophobicité,...etc.).

La nature de l'argile utilisée, le rapport entre l'argile et l'alginate, la taille des fractions argileuses, la modification chimique de l'argile par pontage ou activation et la présence de l'argile encapsulée seule ou mélangée avec d'autres adsorbants se sont avérés très efficaces dans l'élimination des différents polluants étudiés.

Globalement les différentes études effectuées ont montré que les quantités adsorbées sont toujours liées à la concentration initiale de polluant, au pH du milieu, à la température, à la nature de l'adsorbât (organique ou inorganique), à la compétitivité d'adsorption dans les systèmes multicomposés aussi bien en mode continu et en mode discontinu.

De façon générale, il a été montré que les mécanismes d'adsorption sur des billes composites restent toujours compliqués. C'est pourquoi, nous nous focaliserons à entreprendre cette étude afin de mieux comprendre le fonctionnement des billes composites (AS/AP et/ou PVA/CaCO₃) dans l'élimination du Vert Malachite (VM) en solutions aqueuses.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

L'objectif principal de cette présente étude est de préparer des billes gélifiées sphériques hydrophobes, uniformes, rigides et stables en milieu acide.

Cette nouvelle génération de matrices gélifiées adsorbantes est synthétisée à partir des formulations de plusieurs mélanges à base d'argile pontée à aluminium (AP-Al) ou au fer (AP-Fe), d'alginate de sodium (AS), du polyvinyl alcool (PVA) et de carbonate de calcium (CaCO_3).

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

La deuxième partie de ce chapitre concerne la description des méthodes de dosage des solutés ciblés ainsi que les protocoles d'adsorption (études cinétiques et isothermes à l'équilibre en mode discontinu puis en mode continu sur lit fixe). Une modélisation est aussi effectuée par emploi de quelques modèles théoriques pour décrire les résultats expérimentaux.

La fin de chapitre est consacrée à l'emploi de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) afin de corréliser les propriétés mécaniques et porosité des billes avec celles de l'adsorption du vert malachite utilisé en tant que colorant modèle.

2.1. Préparation des billes gélifiées

2.1.1. Matériaux utilisés

2.1.1.1. Alginate de sodium

L'alginate utilisé dans cette présente étude est un sel solide d'alginate de sodium de pureté : 90,8 – 106,0 % et de forte viscosité (350 - 550 mPa.S ; Higher viscosity grade of alginic acid sodium salt) produit par Panreac, Quimica SA.

2.1.1.2. Bentonite

L'argile brute utilisée est un lot de bentonite naturelle d'origine volcanique (gisement de Maghnia à l'ouest d'Algérie) fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux). En raison de la présence de certaines phases cristallines (comme le quartz, le feldspath, la calcite), cette bentonite a été purifiée puis

intercalée aux polycations d'aluminium ou de fer selon les conditions déjà optimisées antérieurement [173, 174, 196-198, 212].

L'ensemble du protocole de préparation d'argile pontée est schématisé dans l'organigramme suivant (Figure 2.1).

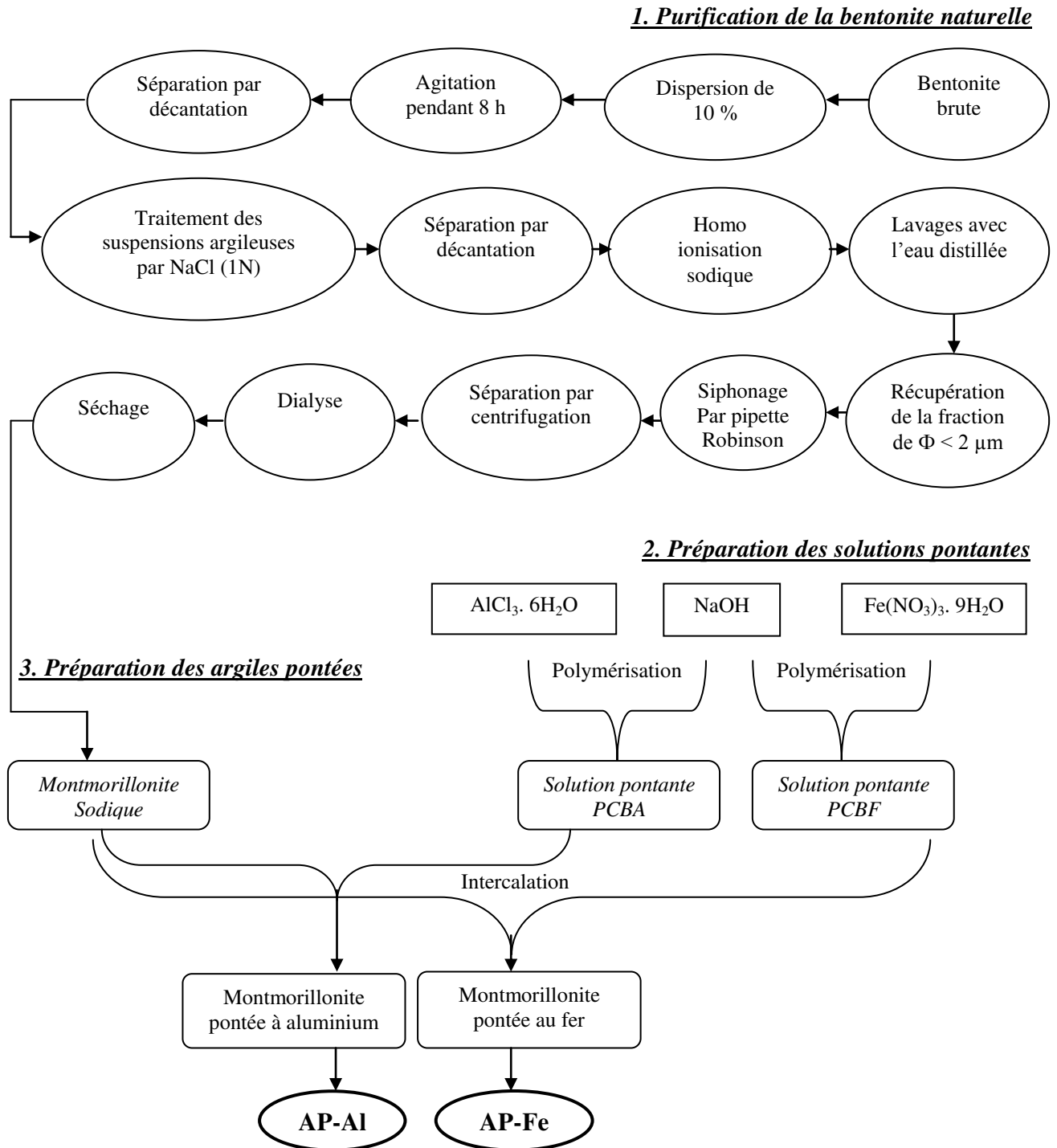


Figure 2.1 : Organigramme montrant les différentes étapes de préparation des argiles pontées.

Tout au long de cette étude, reviendront les notations « AP-Al » ou « AP-Fe » qui désigneront à chaque fois l'argile (ou montmorillonite) pontée à aluminium ou au fer.

De même, pour les billes composites, nous utiliserons les appellations suivantes :

- Billes Simples BS : AS ; (AS/AP) ; (AS/AP-Al) ; (AS/AP-Fe)
- Billes Renforcées BR : (AS/AP/PVA) ; (AS/AP-Al/PVA) ; (AS/AP-Fe/PVA)
- Billes Poreuses BP : (AS/AP/CaCO₃) ; (AS/AP-Al/CaCO₃) ; (AS/AP-Fe/CaCO₃)
- Billes Renforcées et Poreuses BRP : (AS/AP/PVA/CaCO₃) ; (AS/AP-Al/PVA/CaCO₃) ;
(AS/AP-Fe/PVA/CaCO₃)

2.1.1.3. Polyvinyl alcool et carbonate de calcium

L'utilisation des argiles pontées (AP-Al ou AP-Fe) en poudre comme adsorbants est confrontée à la séparation solide/liquide et ne peut être utilisée en mode dynamique pour une application industrielle. Afin de pallier ce problème, nous nous proposons de la transformer sous forme de billes sphériques gélifiées en l'immobilisant dans un gel d'alginate de sodium.

L'ajout du polyvinyl alcool noté PVA (degré de polymérisation : 1600 ; degré d'hydrolyse : compris entre 97,5 - 99,5 % ; marque : Fluka) dans la formulation lui octroie une certaine résistance mécanique et une bonne stabilité chimique et devrait donc renforcer considérablement ces billes.

La création des pores dans ces billes (*billes poreuses*) est assurée en soumettant les différentes billes composites préparées à une attaque par l'acide chlorhydrique (HCl (marque : Panreac Quimica, M.M. : 36,46 g. mol⁻¹, pureté = 36,5 – 38,0 %, densité = 1,19). En effet, la dissolution du carbonate de calcium CaCO₃ (M.M. : 100,09 g. mol⁻¹; pureté ≥ 99 % ; marque : Merck) ajouté initialement dans les différentes formulations par l'acide entraîne la création des pores dans ces nouvelles billes poreuses.

De façon globale et générale, la préparation de cette nouvelle génération de billes BRP (*poreuses, rigides et chimiquement stables*) est tributaire des pourcentages des constituants PVA et carbonate de calcium dans les différentes formulations. Celles-ci, très

hydrophobes et organophiles, pourraient être destinées à des éventuelles applications en adsorption dynamique de micropolluants hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux.

2.1.2. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées

2.1.2.1. Billes gélifiées à base d'alginate de sodium seul

Les billes gélifiées sphériques uniformes à base d'alginate de sodium (AS) seul ont été obtenues en effectuant les expériences préliminaires suivantes:

- La procédure consiste à homogénéiser les différents mélanges initiaux à base d'alginate de sodium (0,25 à 1,3 g) et des volumes de 100 mL d'eau distillée en utilisant des agitateurs magnétiques (800 tours/min).
- La solution de gel d'alginate est introduite goutte à goutte ($5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M ; 200 mL) à l'aide d'une pompe péristaltique (ISMATEC) sous agitation magnétique faible.
- L'excès du chlorure de calcium est éliminé grâce à plusieurs lavages successifs à l'eau distillée des billes sphériques obtenues.
- Des billes témoins ont été synthétisées à titre comparatif dans le but de mieux comprendre les interactions mises en jeu entre ces billes et les différents adsorbats utilisés.

Toutes les billes gélifiées obtenues sont appelées billes humides en raison de la grande quantité d'eau qu'elles contiennent.

2.1.2.2. Billes gélifiées composites

L'objectif de cette partie de notre étude est de déterminer les conditions favorables et les meilleures formulations donnant les billes BRP. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs formulations hétérogènes à différents pourcentages d'argile pontée AP allant de 0 à 70 % en mélanges avec les autres constituants secondaires constitués de l'alginate de sodium (AS), le polyvinyl alcool (PVA) et/ou le carbonate de calcium (CaCO_3).

Les formulations présentées dans les Tableaux 2.1 et 2.2 montrent clairement la dominance de l'argile pontée AP dans la catégorie des billes composites BRP par rapport aux autres constituants secondaires.

Tableau 2.1 : Variation des pourcentages massiques de constituants formant les billes gélifiées de type AP-Al.

Echantillon	AS (%)	AP-Al (%)	PVA (%)	CaCO₃ (%)
F₀	100	00	00	00
F₁	39	61	00	00
F₁ (0.25)	37	56	00	07
F₁ (0.5)	34	53	00	13
F₂	37	56	07	00
F₂ (0.25)	34	52	07	07
F₃	34	53	13	00
F₄	30	70	00	00
F₄ (0.25)	29	66	00	05
F₄ (0.5)	27	63	00	10
F₄ (1)	24	57	00	19
F₄ (1.5)	22	52	00	26
F₅	29	66	05	00
F₅ (0.25)	27	63	05	05
F₅ (0.5)	26	59	05	10
F₅ (1)	23	54	05	18
F₆	27	63	10	00
F₆ (0.25)	26	59	10	05
F₆ (0.5)	25	57	09	09
F₆ (1)	22	52	09	17
F₇	24	57	19	00
F₇ (0.25)	23	54	18	05
F₇ (0.5)	22	52	17	09
F₈	22	52	26	00

Tableau 2.2 : Variation des pourcentages massiques de constituants formant les billes gélifiées de type AP-Fe.

Echantillon	AS (%)	AP-Fe (%)	PVA (%)	CaCO₃ (%)
G₀	100	00	00	00
G₁	39	61	00	00
G₁ (0.125)	38	58	00	04
G₁ (0.25)	37	56	00	07
G₂	38	58	04	00
G₂(0.125)	37	56	03,5	03,5
G₂ (0.25)	35	54,5	03,5	07
G₃	37	56	07	00
G₃ (0.25)	34	53	06,5	06,5

a- Protocole expérimental :

Comme le montrent les Tableaux 2.3, 2.4, ci-après, la préparation des billes gélifiées à base des fractions AP, AS, avec ou sans PVA et avec ou sans CaCO_3 est réalisée selon la procédure suivante:

- Préparation et homogénéisation d'une solution AS par ajout progressif de 1,3 g AS (en poudre) à un volume de 50 mL d'eau distillée.
- Par la suite, des masses d'argile pontée AP et/ou de CaCO_3 en poudres sont alors ajoutées séparément et lentement dans la solution initiale AS. Les mélanges obtenus restent maintenus sous agitation rapide pendant une durée d'une heure.
- Des mélanges variés de PVA (0,25 à 1,5 g) et d'eau distillée (50 mL) sont chauffés à une température de 80 ± 2 °C, sous agitation magnétique. Après 30 min, temps jugé suffisant pour l'obtention d'une solution homogène, toutes les solutions ainsi obtenues sont refroidies à température ambiante (20 ± 2 °C) et protégées contre toutes autres perturbations extérieures.
- Aux mélanges d'alginate de sodium AS/argile pontée (AS/AP-Al/ CaCO_3 ou AS/AP-Fe/ CaCO_3), sous agitation magnétique moyenne d'environ une heure à la température ambiante (20 ± 2 °C), sont ajoutés goutte à goutte, des solutions de PVA, afin d'éviter la formation d'éventuelles mousses pouvant influencer la densité durant l'élaboration de ces billes composites.
- La formation des billes consiste à introduire ces mélanges, goutte à goutte (débit de $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M ; 100 mL) et d'acide borique (6 % m/v ; 100 mL) sous une faible agitation magnétique.
- Les billes gélifiées ainsi obtenues sont laissées au repos dans le bain constitué d'un mélange de chlorure de calcium et d'acide borique pendant un temps de maturation de 24 heures (temps jugé suffisant pour la gélification totale).
- Dans le cas des billes contenant le CaCO_3 , les solutions de chlorure de calcium et d'acide borique sont remplacées par des solutions de HCl (1 M ; 200 mL) afin de dissoudre les carbonates et de pouvoir créer une structure poreuse dans les différentes billes gélifiées obtenues.

- Les systèmes (billes gélifiées sphériques/liquides) sont soumis à des filtrations sur un Büchner et les billes ainsi obtenues sont rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de l'acide HCl.

Les Tableaux 2.3, 2.4 suivants montrent les différentes masses utilisées dans la préparation de ces différentes billes gélifiées.

Tableau 2.3 : Variation des masses initiales des constituants formant les billes gélifiées à base du support AP-Al.

Echantillon	AS (g)	AP-Al (g)	PVA (g)	CaCO₃ (g)
F₀	1,3	0	0	0
F₁	1,3	2	0	0
F₁ (0.25)	1,3	2	0	0,25
F₁ (0.5)	1,3	2	0	0,5
F₂	1,3	2	0,25	0
F₂ (0.25)	1,3	2	0,25	0,25
F₃	1,3	2	0,5	0
F₄	1,3	3	0	0
F₄ (0.25)	1,3	3	0	0,25
F₄ (0.5)	1,3	3	0	0,5
F₄ (1)	1,3	3	0	1
F₄ (1.5)	1,3	3	0	1,5
F₅	1,3	3	0,25	0
F₅ (0.25)	1,3	3	0,25	0,25
F₅ (0.5)	1,3	3	0,25	0,5
F₅ (1)	1,3	3	0,25	1
F₆	1,3	3	0,5	0
F₆ (0.25)	1,3	3	0,5	0,25
F₆ (0.5)	1,3	3	0,5	0,5
F₆ (1)	1,3	3	0,5	1
F₇	1,3	3	1	0
F₇ (0.25)	1,3	3	1	0,25
F₇ (0.5)	1,3	3	1	0,5
F₈	1,3	3	1,5	0

Tableau 2.4 : Variation des masses initiales des constituants formant les billes gélifiées à base du support AP-Fe.

Echantillon	AS (g)	AP-Fe (g)	PVA (g)	CaCO ₃ (g)
G ₀	1,3	0	0	0
G ₁	1,3	2	0	0
G ₁ (0.125)	1,3	2	0	0,125
G ₁ (0.25)	1,3	2	0	0,25
G ₂	1,3	2	0,125	0
G ₂ (0.125)	1,3	2	0,125	0,125
G ₂ (0.25)	1,3	2	0,125	0,25
G ₃	1,3	2	0,25	0
G ₃ (0.25)	1,3	2	0,25	0,25

Les masses finales des constituants des billes ont été recalculées et présentées dans les Tableaux 2.5 et 2.6.

Tableau 2.5 : Variation des masses finales des constituants formant les billes gélifiées à base du support AP-Al.

Echantillon	AS (g. g ⁻¹) ^(a)	AP-Al (g. g ⁻¹) ^(a)	PVA (g. g ⁻¹) ^(a)
F ₀	1	0	0
F ₁	0,40	0,60	0
F ₁ (0.25)	0,40	0,60	0
F ₁ (0.5)	0,40	0,60	0
F ₂	0,37	0,56	0,07
F ₂ (0.25)	0,37	0,56	0,07
F ₃	0,34	0,53	0,13
F ₄	0,30	0,70	0
F ₄ (0.25)	0,30	0,70	0
F ₄ (0.5)	0,30	0,70	0
F ₄ (1)	0,30	0,70	0
F ₄ (1.5)	0,30	0,70	0
F ₅	0,29	0,66	0,05
F ₅ (0.25)	0,29	0,66	0,05
F ₅ (0.5)	0,29	0,66	0,05
F ₅ (1)	0,29	0,66	0,05
F ₆	0,27	0,63	0,10
F ₆ (0.25)	0,27	0,63	0,10
F ₆ (0.5)	0,27	0,63	0,10
F ₆ (1)	0,27	0,63	0,10
F ₇	0,24	0,57	0,19
F ₇ (0.25)	0,24	0,57	0,19
F ₇ (0.5)	0,24	0,57	0,19
F ₈	0,22	0,52	0,26

^(a) g. g⁻¹ billes sèches

Tableau 2.6 : Variation des masses finales des constituants formant les billes gélifiées à base du support AP-Fe.

Echantillon	AS (g. g ⁻¹) ^(a)	AP-Fe (g. g ⁻¹) ^(a)	PVA (g. g ⁻¹) ^(a)
G ₀	1	0	0
G ₁	0,40	0,60	0
G ₁ (0.125)	0,40	0,60	0
G ₁ (0.25)	0,40	0,60	0
G ₂	0,38	0,58	0,04
G ₂ (0.125)	0,38	0,58	0,04
G ₂ (0.25)	0,38	0,58	0,04
G ₃	0,37	0,56	0,07
G ₃ (0.25)	0,37	0,56	0,07

^(a) g. g⁻¹ billes sèches

➤ Cas particulier : Facteurs influençant la préparation des billes composites poreuses

a- Détermination du temps d'acidification des billes BRP-AP

Dans cette étude, la détermination du temps optimal d'attaque acide a été liée à l'efficacité des billes gélifiées dans l'adsorption du Vert Malachite (VM).

- La procédure consiste à mélanger, dans une série de flacons sombres, des masses identiques (2 g) de billes composites BRP-Al dans des volumes de 50 mL d'acide chlorhydrique HCl (1 M). Ces volumes devraient, en effet, assurer l'émergence totale de toutes les billes. L'opération est effectuée pendant un temps de contact allant de 2 à 24 h. Par la suite, toutes les billes composites obtenues appelées BRP ou « *billes gélifiées poreuses* » sont lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée puis conservées dans des flacons sombres avant leurs utilisations dans les différents tests d'adsorption.

La Figure 2.2 présente le schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées par extrusion.

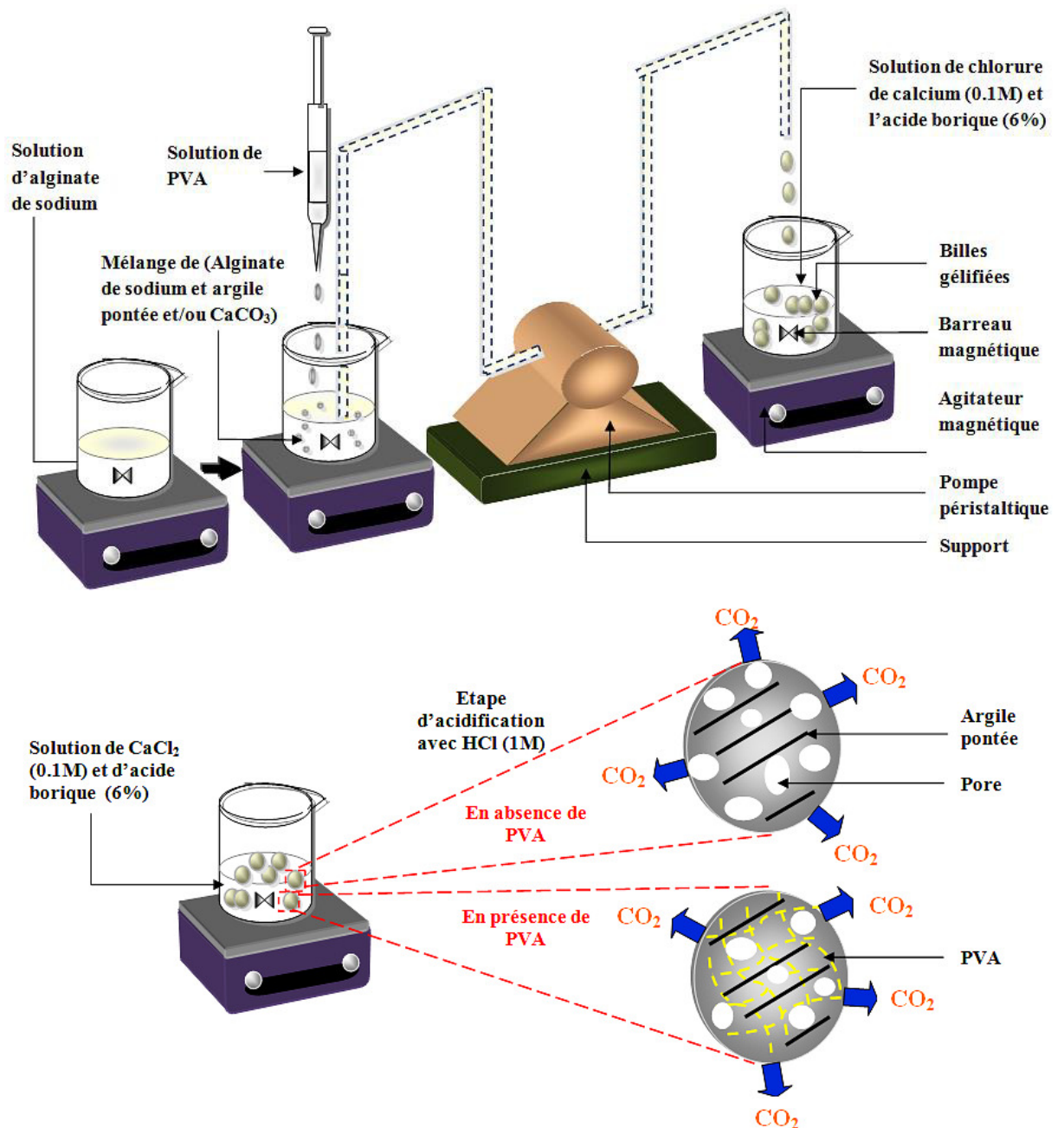


Figure 2.2 : Schéma montrant les différentes étapes de préparation des billes gélifiées.

2.2. Caractérisation des billes gélifiées

2.2.1. Mesure de la taille des billes

Les diamètres moyens des billes gélifiées humides ont été estimés à l'aide d'un instrument de pied à coulisse digital (Mitutoyo). Tous les systèmes étudiés (billes gélifiées/liquide) ont été filtrés sur un filtre Büchner. Toutes les billes humides obtenues sont séchées préalablement sur un papier absorbant afin d'éliminer l'excès d'eau distillée.

2.2.2. Mesure de la densité des billes (masse volumique)

La masse volumique moyenne des billes gélifiées ρ_{billes} a été déterminée à partir d'une moyenne de trois expériences par gravimétrie à l'aide d'une balance analytique et des fioles jaugées (APPENDICE B).

La procédure consiste à mettre 2 g de billes gélifiées dans chaque fiole jaugée de volume V (20 mL).

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

$$\rho_{billes} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} \times \rho_{liquide} \quad \text{Eq.2.1.}$$

et

$$\rho_{liquide} = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{Eq.2.2.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

M_1 : Masse de la fiole vide de 20 mL en g.

M_2 : Masse de la fiole pleine de liquide (eau distillée) jusqu'au trait de jauge en g.

M_3 : Masse de la fiole contenant l'eau distillée et les billes en g.

M_4 : Masse de la fiole contenant l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et les billes en g.

2.2.3. Mesure de la teneur en eau

Plusieurs pesées sont effectuées pour chaque type de billes gélifiées et séchées préalablement dans une étuve à température constante égale à 105 ± 1 °C. L'évolution de la teneur en eau en fonction du temps est suivie par la variation de la masse des billes à des intervalles de temps différents jusqu'à l'obtention de masses constantes.

La teneur en eau des billes est déterminée selon la formule ci-dessous :

$$\text{Teneur en eau (\%)} = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Eq.2.3.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

m_h : Masse initiale des billes humides en g.

m_s : Masse finale des billes séchées à 105 ± 1 °C en g.

2.2.4. Détermination de pH_{pzc}

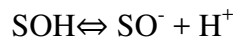
Les propriétés acido-basiques des billes gélifiées ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm [222].

Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique HNO_3 (0,01 M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M).

La solution à titrer (100 mL d'eau distillée contenant des billes gélifiées) est dosé ensuite par HNO_3 ou NaOH . Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre (Hanna HI pH-211).

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

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères [223, 224] :



Avec:

$$K_{a1} = [\text{H}^+].[\text{SOH}]/[\text{S} - \text{OH}_2^+] \quad \text{Eq.2.4.}$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+].[\text{SO}^-]/[\text{S} - \text{OH}] \quad \text{Eq.2.5.}$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{S-OH}_2^+] + [\text{S-OH}] + [\text{S-O}^-] \quad \text{Eq.2.6.}$$

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

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \quad \text{Eq.2.7.}$$

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

$$Q_s = \frac{(C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])}{m} \quad \text{Eq.2.8.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

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

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

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

m : Prise d'essai en g.

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

$$Q_s = \frac{(C_a + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad \text{Eq.2.9.}$$

$$Q_s = \frac{(-C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad \text{Eq.2.10.}$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH [225].

2.2.5. Etude de l'effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées

Dans cette partie, nous nous sommes focalisées à examiner la stabilité chimique des différentes billes composites gélifiées en fonction de l'évolution du pH. Pour cela, nous avons opté pour le mode opératoire suivant :

Des échantillons [quantité égale à 1 g de billes gélifiées sélectionnées (Echantillons F₄, F₈, F₇(0.5) ou F₄(1.5)) ; Tableau 2.1] sont immergés séparément dans des flacons contenant 50 mL de solutions d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium.

Le pH est ajusté à la valeur désirée dans la gamme 1-13 en ajoutant quelques gouttes de solutions diluées d'hydroxyde de sodium ou celles d'acide chlorhydrique. L'ensemble est laissé au repos, sans agitation, durant une semaine à la température ambiante de 20 ± 2 °C. Les billes gélifiées sont ensuite filtrées sur un Büchner et rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée.

Après plusieurs lavages à l'eau distillée et séchage dans un dessiccateur, les billes sont soumises à une succession de pesées jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

La perte de masse est calculée en utilisant la formule suivante :

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100 \quad \text{Eq.2.11.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

M₀ : Masse initiale des billes humides en g.

M_f : Masse finale des billes séchées en g.

2.2.6. Morphologie des billes gélifiées (Observation en microscopie électronique à balayage (MEB))

Les analyses de la morphologie et de la structure de la surface des billes gélifiées séchées ont été réalisées avec un Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Cet appareil est associé à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) de type Ouank 650 FEI et de marque Bruker.

Cette partie de caractérisation a été effectuée au niveau de laboratoire de physique fondamentale et appliquée (FUNDAPL) de l'université de Blida 1.

Les conditions utilisées sont les suivantes :

- Détecteur des électrons secondaires (Large Field Detector, LFD).
- Mode vide élevé (High Vacuum, HV ; pression varie entre 10^{-2} et 10^{-4} Pa).
- La distance entre le bas de la colonne et l'échantillon des billes est donnée dans les images de MEB obtenues (Working Distance, WD).
- Les billes gélifiées ont été séchées d'abord dans une étuve à 50 ± 1 °C puis observées sous un voltage d'accélération de 5 kilovolts.

2.2.7. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque JASKO (série : IRTF-4100), piloté par un microordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. La plage balayée est de 400 à 4000 cm^{-1} .

La préparation des échantillons consiste à mélanger des masses de billes gélifiées séchées initialement à 50 ± 1 °C pendant 48 heures et finement broyées avec des poudres de KBr pur séchées préalablement à 105 ± 1 °C.

Les mélanges résultants (rapport KBr/billes gélifiées séchées de 1-2 % en poids) sont broyés, transférés dans des moules à pastilles puis soumis à une pression d'environ 10 tonnes pendant quelques dizaines de secondes à température ambiante 20 ± 2 °C.

Sous l'effet de la pression, on obtient des pastilles homogènes, solides, transparentes et donc facilement analysables par l'analyse IRTF.

2.2.8. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser rapidement un composé cristallin.

Les échantillons à étudier dans le cadre de ce travail ont été examinés en utilisant un diffractomètre de type BRUKER, PHASER D2 avec un rayonnement monochromatique type raie $K\alpha$ de l'anticathode de cuivre.

Les échantillons à analyser sont traités sous une plage de 2θ allant de 0 à 55°.

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

2.2.9. Etude des propriétés mécaniques des billes gélifiées

L'étude des propriétés mécaniques des billes gélifiées préparées est réalisée afin de pouvoir optimiser les billes gélifiées les plus rigides et résistantes aux chutes de pression pour une application à l'adsorption en système discontinu et aussi en mode dynamique sur lit fixe.

2.2.9.1. Conditions de test de compression

Le test de compression consiste à caractériser le comportement mécanique d'une bille gélifiée humide. En effet, l'analyse des courbes « force-déplacement » permet de mettre en évidence les différents types de comportement mécanique caractérisant le matériau étudié.

Les études ont été menées à l'aide d'une machine de compression uni-axiale instrumentée Lloyd Instrument 6000R (Fareham) au niveau de laboratoire de Galénique de l'Ecole Doctorale Science Technologie Santé à la Faculté de Pharmacie de l'université de Limoges.

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

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

Dans cette analyse mécanique, chaque bille sphérique étudiée est soumise à une faible vitesse de compression de l'ordre de 1 mm.min^{-1} à la température de $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette vitesse permet de relever avec suffisamment de précision les informations délivrées par le capteur de force et de déplacement. L'essai effectué est répété de la même manière sur trois billes provenant du même lot de billes gélifiées composites.

La Figure 2.3 présente des images successives d'une expérience de déformation d'une bille d'alginate par une sonde cylindrique reliée à un transducteur de force.

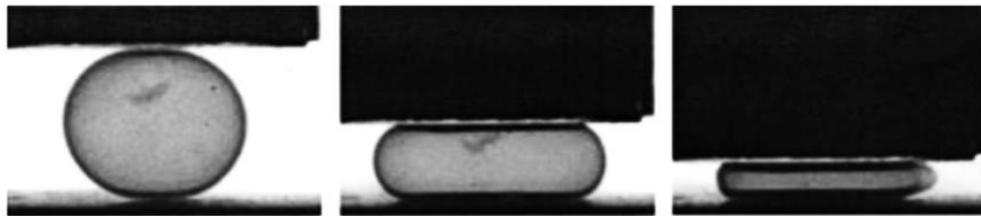


Figure 2.3: Séquence d'images d'une bille d'alginate sous compression entre de plaque parallèle avec un micromanipulateur [73].

2.2.9.2. Estimation du module de Young « E »

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

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

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

D'une manière générale, dans un solide élastique linéaire, le comportement mécanique est régi par la loi de Hooke [80] suivante :

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad \text{Eq.2.12.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

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

ε : Déformation,

E : Module élastique ou module de Young en Pa.

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

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

En se basant sur cette loi et pour les solides sphériques, les modules d'élasticité linéaire de Young peuvent être déterminés en utilisant la théorie de Hertz [81].

Dans le cas d'une petite déformation d'une bille gélatifiée sphérique de rayon R composée d'une membrane d'épaisseur H et soumise à une force de compression F (Figure 2.4), la relation entre la force F et le déplacement de la bille H est donnée par l'équation suivante :

$$F = \frac{4R^{1/2}}{3} \frac{E}{1-\nu^2} \left(\frac{H}{2} \right)^{3/2} \quad \text{Eq.2.13.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

R : Rayon de la bille en mm.

A : Rayon de contact en μm .

E : Module élastique de la bille (module de Young) en kPa.

ν : Coefficient de Poisson, égal à 1/2 si on considère le matériau incompressible [80, 226].

Le module de Young peut être déterminé en calculant la tangente de la courbe force F en fonction de déplacement $H^{3/2}$ [23, 227].

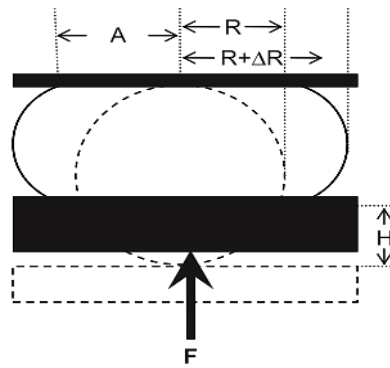


Figure 2.4 : Représentation schématique d'une bille avant (ligne pointillée) et après (ligne continue) déformation [227].

2.3. Processus d'adsorption en systèmes discontinus

2.3.1. Adsorption du vert malachite

Dans cette étude, l'efficacité des billes gélifiées humides est réalisée à travers les différents tests préliminaires d'adsorption du Vert Malachite (VM) choisi en tant que polluant modèle susceptible de polluer les eaux.

Le VM est généralement utilisé dans le traitement des parasites, des infections fongiques et des infections bactériennes dans le poisson et leurs œufs. C'est un produit chimique toxique essentiellement réputé pour ses qualités de colorant bleu-vert.

Du point de vue chimique, il est considéré comme étant un colorant cationique (ou basique) de la classe chimique triphénylméthane et ayant une formule brute $C_{23}H_{25}N_2Cl$.

Le VM utilisé (Fluka AG) est soluble dans l'eau sous forme d'oxalate. Sa formule semi-développée est la suivante :

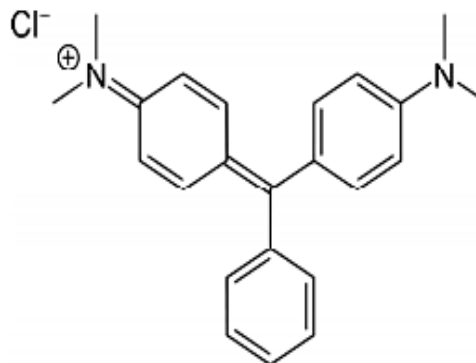


Figure 2.5: Structure de vert malachite utilisé.

Le Tableau 2.7 présente les principales caractéristiques physico-chimiques de VM.

Tableau 2.7 : Caractéristiques physico-chimiques de vert malachite.

Paramètre	Caractéristique
Masse molaire (g.mol⁻¹)	364,5
pH	3,80
pKa	10
λ_{\max} (nm)	618 ^(b)
Solubilité à 25 °C (g.L⁻¹)	40

^(b) Valeur déterminée dans cette étude

2.3.2. Préparation de la courbe d'étalonnage

Les solutions utilisées sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons teintés ou sombres.

La méthode utilisée pour établir la courbe d'étalonnage de VM consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration (1 g.L⁻¹) à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées (allant de 2 à 100 mg.L⁻¹) au même pH.

2.3.3. Méthode de dosage

Les concentrations résiduelles de VM sont déterminées par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est un appareil (6800 UV/VIS Jenway). Les cuves en quartz utilisées ont un trajet optique de 1 cm. Le VM absorbe intensément dans le domaine du visible du spectre à une longueur d'onde maximale de 618 nm.

La courbe d'étalonnage est présentée en APPENDICE C.

2.3.4. Détermination du temps d'acidification des BRP-AP

Dans ce volet, nous avons effectué quelques tests préliminaires d'adsorption de VM afin d'optimiser le temps d'acidification nécessaire à l'obtention des billes gélifiées poreuses BRP-AI.

Ce temps d'acidification est jugé ici comme étant un paramètre important dans la préparation des billes composites BRP et non pas comme l'un des facteurs influençant l'adsorption.

Le Tableau 2.8 regroupe les conditions expérimentales liées à cette partie d'étude.

Tableau 2.8 : Conditions opératoires utilisées dans l'optimisation du temps d'attaque acide.

Paramètres	Conditions
C_0 (mg.L⁻¹)	100
T (°C)	20 ± 2
pH	4,1 ± 0,1
t_{agitation}(h)	8
V (mL)	100
m_{billes} (g)	0,10 ± 0,03 (≈ 6 ± 1 bille)
d_{billes} (mm)	3,0 ± 0,3
λ_{max} (nm)	618

2.3.5. Principaux facteurs influençant l'adsorption

2.3.5.1. Cinétiques d'adsorption de VM sur les billes gélifiées

En systèmes discontinus, les cinétiques d'adsorption permettent, non seulement, d'évaluer les temps de pseudo-équilibre, mais aussi, les capacités de rétention de VM par chaque type de billes gélifiées composites synthétisées.

Cette étude cinétique est effectuée de la manière suivante :

Dans une série de flacons (capacité : 250 mL) en verre sombres fermés sont introduites des masses identiques ($m = 100$ mg) de billes gélifiées auxquelles sont ajoutés séparément des volumes identiques ($V = 100$ mL) de la solution de VM de concentration initiale (C_0).

Le pH du milieu de tous les échantillons est contrôlé durant toute la durée de l'opération.

L'ensemble (Echantillons/Table oscillante Ikalabortechnik KS 501) est soumis à des agitations de 200 cpm (coups par minute) à la température ambiante (20 ± 2 °C).

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps allant de 0 à 24 heures de contact. Les solutions de VM ainsi obtenues après séparation des mélanges (billes gélifiées/solution VM) sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau 2.9 suivant :

Tableau 2.9 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption de VM.

Paramètres	Conditions
C_0 (mg.L⁻¹)	100
T (°C)	20 ± 2
pH	4,1 ± 0,1
V (mL)	100
m_{billes} (g)	0,10 ± 0,03 (≈ 6 ± 1 bille)
d_{billes} (mm)	3,0 ± 0,3
λ_{max} (nm)	618

2.3.5.2. 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 celle de l'adsorbat.

La technique de traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, toute étude relative à l'optimisation de la capacité d'adsorption doit prendre en considération le comportement de l'adsorbat en fonction du pH.

Dans la présente étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de VM sur chaque catégorie des billes optimisées et sélectionnées BRP-AP-Al (F₄, F₈, F₇(0.5) et F₄(1.5)) et à base d'argile pontée au fer BRP-AP-Fe (G₃, G₃(0.25) et G₁(0.25)).

L'étude a été effectuée pour une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ et avec un temps de contact ou pseudo-équilibre optimisé de 8 h.

L'acidification et la basification du milieu a été réalisée en y additionnant soient quelques gouttes d'acide nitrique (0,1 M) soient quelques gouttes d'hydroxyde de sodium (0,1 M).

2.3.5.3. Effet de la concentration initiale

Dans le but de vérifier l'efficacité de cette nouvelle génération de billes composites poreuses envers les molécules VM en solutions peu ou fortement concentrées, nous nous sommes limitées à travailler uniquement avec les deux catégories de billes sélectionnées BRP-AP-Al (F_4 , F_8 , $F_7(0.5)$ et $F_4(1.5)$) et BRP-AP-Fe (G_3 , $G_3(0.25)$ et $G_1(0.25)$).

Ainsi donc, cette étude a été effectuée en examinant l'effet de la concentration allant de 25 à 200 mg.L⁻¹ et de 10 à 100 mg.L⁻¹ respectivement pour les supports BRP-AP-Al et BRP-AP-Fe.

Le Tableau 2.10 ci-dessous résume les conditions opératoires des études cinétiques d'adsorption à différentes concentrations initiales de VM.

Tableau 2.10 : Conditions opératoires utilisées dans l'étude de l'effet de la concentration initiale de VM.

Paramètres	Conditions
T (°C)	20 ± 2
pH	4,1 ± 0,3
t_{agitation}(h)	8
V (mL)	100
m_{billes} (g)	0,10 ± 0,03 (≈ 6 ± 1 bille)
d_{billes} (mm)	3,0 ± 0,3
λ_{max} (nm)	618

2.3.5.4. Effet de la taille des billes gélifiées

L'effet de la taille des billes gélifiées sur l'adsorption du VM consiste à mettre en contact, en mode batch, une solution VM ($V = 100$ mL ; $C_0 = 100$ mg.L⁻¹) et 100 mg de billes gélifiées sélectionnées BRP-AP-Al (F_4 , F_8 , $F_7(0.5)$ et $F_4(1.5)$) à différents diamètres ($d_1 = 2,0 \pm 0,3$; $d_2 = 3,0 \pm 0,3$ et $d_3 = 3,5 \pm 0,3$ mm).

Ces conditions qui sont présentées dans le Tableau 2.11 ont été choisies afin de déterminer la quantité adsorbée par gramme de support (poids sec de billes gélifiées).

Tableau 2.11 : Conditions opératoires utilisées dans l'étude de l'effet de la taille des billes gélifiées.

Paramètres	Conditions
C_0 (mg.L ⁻¹)	100
T (°C)	20 ± 2
pH	4,1 ± 0,1
t _{agitation} (h)	8
V (mL)	100
m _{billes} (g)	0,10 ± 0,03 (≈ 6 ± 1 bille)
λ _{max} (nm)	618

2.3.6. Isothermes d'adsorption

Les tests expérimentaux d'adsorption de VM ont été effectués sur les billes gélifiées optimisées.

Le protocole adopté est le suivant :

Des masses de billes gélifiées sélectionnées BRP (Echantillons F₄, F₈, F₇(0.5), F₄(1.5), G₁(0.25), G₃ et G₃(0.25)) variant de 50 à 500 mg sont mélangées avec des mêmes volumes de la solution de VM (V = 100 mL ; C₀ = 25 ou 100 mg.L⁻¹) à différents pH (4 ; 6 et 8 dans des flacons sombres et fermés à bouchons. Ceux-ci sont placés sur un agitateur à oscillations horizontales (Ikalabortechnik KS 501) fonctionnant avec une vitesse d'agitation 200 cpm pendant un temps de contact allant jusqu'à une durée de 24 heures.

A titre comparatif, des quantités de poudres solides d'AP-Al non encapsulées (1 et 1000 mg ; Φ = 0,2 ± 0,1 mm) et de PVA (1 et 1000 mg ; Φ = 1,5 ± 0,5 mm) ont été testées dans l'adsorption de VM à la même concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ et à pH 4,1 ± 0,1.

Après 24 h d'agitation, les différentes suspensions utilisées ont été soumises à des séparations (solide/liquide) par filtration sur membrane Sartorius de porosité 0,45 μm.

Les filtrats des différentes solutions utilisées sont analysés dans les mêmes conditions par spectrophotométrie UV-Visible à la même longueur d'onde λ_{max} = 618 nm.

2.3.7. Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées exprimées en mg de soluté par gramme de solide adsorbant (poids sec de billes gélifiées) sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq.2.14.}$$

De même, les rendements d'élimination de VM sont déterminés selon l'expression :

$$E_r = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq.2.15.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e : Quantité de polluant (VM) à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant en mg.g^{-1} .

C_0 : Concentration initiale de la solution en mg.L^{-1} .

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre en mg.L^{-1} .

V : Volume de l'adsorbat en L.

m : Masse de l'adsorbant (poids sec de billes gélifiées) en g.

E_r : Rendement d'élimination de VM en %.

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

$$Q_t = f(t) \quad \text{Eq.2.16}$$

Où Q_t représente la quantité de polluant (VM) à l'instant t par unité de masse d'adsorbant en mg.g^{-1} .

L'isotherme d'adsorption du VM à l'équilibre est obtenue en traçant la courbe :

$$Q_e = f(C_e) \quad \text{Eq.2.17.}$$

2.3.8. Modélisation de l'adsorption

2.3.8.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

De nombreux modèles, en fonction de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, ont été rapportés dans la littérature scientifique.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a ceux qui se basent sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption, à un instant t , est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;
- Sur la diffusion puisque la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

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

Dans ce qui suit, nous présentons quelques modèles de cinétique d'adsorption :

a- Modèles basés sur la composition des milieux

a-1 Modèle de pseudo premier ordre

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse d'adsorption, à un instant t , est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes.

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [228]. Cette équation sous sa forme non linéaire s'écrit :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{Eq.2.18.}$$

Où :

Q_e et Q_t représentent respectivement les quantités de polluant adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » par gramme d'adsorbant en mg.g^{-1} .

K_1 : représente la constante cinétique d'ordre 1 de la réaction chimique en temps^{-1} .

a-2 Modèle de pseudo second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [229].

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

L'équation de modèle peut être écrite sous la forme suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad \text{Eq.2.19.}$$

Où :

K_2 représente la constante cinétique d'ordre 2 de la réaction chimique en $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$.

b- Modèles basés sur la diffusion moléculaire

b-1 Modèle de diffusion intra-particulaire

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

Le mécanisme d'adsorption chimique implique souvent la réaction entre les groupes fonctionnels de surface des adsorbants et les adsorbats. Il se forme ainsi des complexes inorgano-métalliques, des complexes organométalliques ou des réactions d'échange de cations en raison de la grande capacité d'échange cationique que possèdent ces adsorbants.

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

- (i) Transport du soluté à la surface extérieure de l'adsorbant qui est également appelé transfert de masse du film ou de la couche limite de diffusion (diffusion du film);
- (ii) Transport de soluté dans les pores de l'adsorbant à l'exception pour une petite quantité d'adsorption qui se produit sur la surface externe (diffusion dans le pore);
- (iii) Adsorption du soluté à la surface intérieure de l'adsorbant [230].

Parmi les trois étapes, la troisième étape est supposée être très rapide et ne représente pas l'étape déterminant la vitesse dans l'adsorption des composés organiques-inorganiques. En général, cette étape est considérée comme étant une réaction d'équilibre et donc négligeable.

Le taux global d'adsorption peut être volontairement contrôlé par l'étape la plus lente qui serait soit la diffusion de film soit la diffusion dans les pores ou la combinaison de ces deux diffusions [230].

Le modèle de diffusion intra-particulaire (transfert de masse interne), proposé par Weber et Morris [231] permet d'examiner l'existence de la diffusion intra-particulaire.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_d \times t^{1/2} \quad \text{Eq.2.20.}$$

Où K_d représente la constante de la diffusion intra-particulaire en $\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1/2}$.

Afin de déterminer la nature du modèle de diffusion intra-particulaire (film ou pore), les cinétiques d'adsorption d'un soluté dans un adsorbant de géométrie sphérique (billes gélifiées dans le cas de cette étude) sont tracées puis modélisées en utilisant les expressions des coefficients de pore (D_p) ou de film (D_f) obtenues par Crank [232].

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

$$\frac{Q_t}{Q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D_p \pi^2}{a^2} \times t\right) \quad \text{Eq.2.21.}$$

$$\frac{Q_t}{Q_e} = 6 \left(\frac{D_f}{\pi a^2}\right)^{1/2} \times t^{1/2} \quad \text{Eq.2.22.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

D_p : Coefficient de diffusion de pore en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

D_f : Coefficient de diffusion de film en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Q_t : Quantité de polluant adsorbée à l'instant « t » par gramme d'adsorbant en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Q_e : Quantité de polluant adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

a : Diamètre de la particule sphérique (bille) en cm.

Dans le but d'étudier le mécanisme de diffusion d'un polluant sur un adsorbant, l'expression donnée par Boyd et al. [233] est utilisée pour tracer la courbe Bt en fonction de $\ln(1 - Q_t/Q_e)$.

L'expression est représentée par l'équation suivante :

$$Bt = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{Q_t}{Q_e}\right) \quad \text{Eq.2.23.}$$

Pour un procédé d'adsorption, la linéarisation de la courbe Bt en fonction de $\ln(1 - Q_t/Q_e)$, nous permet d'identifier le type de transport apparu durant la diffusion de polluant dans l'adsorbant (transport intra-particule ou transport extérieur) à travers des constantes d'adsorption déterminées.

De plus, l'obtention d'une courbe linéaire droite qui passe par l'origine indique que le processus d'adsorption est établi selon le mécanisme de diffusion intra-particulaire.

Par contre, si la courbe tracée n'est pas une droite linéaire ou la courbe est linéaire mais ne passe pas par l'origine, on en déduira qu'il s'agit d'un mécanisme de diffusion par film ou une réaction chimique qui contrôle la cinétique d'adsorption.

2.3.8.2. Modélisation des équilibres d'adsorption

Parmi les modèles représentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée Q_e et la concentration du soluté en solution C_e , nous pouvons citer deux modèles classiques : Ce sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

a- 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 [109]. L'équation du modèle s'écrit comme suit :

$$Q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq.2.24.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

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

$1/n$: 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.

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 $1/n > 1$: l'intensité de l'adsorption est plus faible [122].

b- 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 [70].

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

$$Q_e = \frac{K_L \times Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq.2.25.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_m : Capacité maximale d'adsorption en mg.g^{-1} .

K_L : Rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption en L.mg^{-1} .

Pour cette présente étude, nous avons réalisés la modélisation de nos résultats expérimentaux par des régressions non linéaires à l'aide de logiciel Pro ORIGIN (version 8).

2.4. Processus d'adsorption dynamique en réacteur continu

Dans le cas de l'adsorption sur lit fixe à base de billes composites BRP au travers duquel passe la solution de VM à une concentration donnée, l'écoulement peut être ascendant via une pompe ou descendant par gravitation. Le suivi de la concentration en sortie du lit fixe permet de tracer la courbe de fuite appelée aussi courbe de percée.

2.4.1. Protocole expérimental

Les essais de l'adsorption dynamique en lit fixe ont été réalisés sur une colonne en verre (diamètre intérieur = 2 cm ; longueur = 20 cm). La procédure suivie consiste à effectuer successivement les opérations suivantes comme le montre la Figure 2.6:

- Remplissage de la colonne par les billes composites BRP de type (échantillon F₇ (0.5) ou G₃ (0.25)).
- Introduction par écoulement ascendant de l'eau distillée dans la colonne contenant des billes BRP de manière à effectuer un lavage initial de ces billes et de chasser les éventuelles bulles d'air piégées dans le lit.
- Réglage des débits d'alimentation allant de 286 jusqu'à 1388 mL.h⁻¹. Ces derniers doivent être maintenus constants pendant toute la durée de l'opération d'écoulement à l'aide d'une pompe péristaltique à vitesses de rotation variables.
- Alimentation du lit par ascension d'une solution synthétique de VM de concentration initiale connue C₀ = 5 mg.L⁻¹ (Tableau 2.12) à l'aide d'une pompe péristaltique.
- Collecte des échantillons périodiquement à la sortie de la colonne à des intervalles de temps réguliers puis analyse par la spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$).

La Figure 2.6 montre le montage expérimental utilisé dont les différents éléments sont explicités ci-dessous :

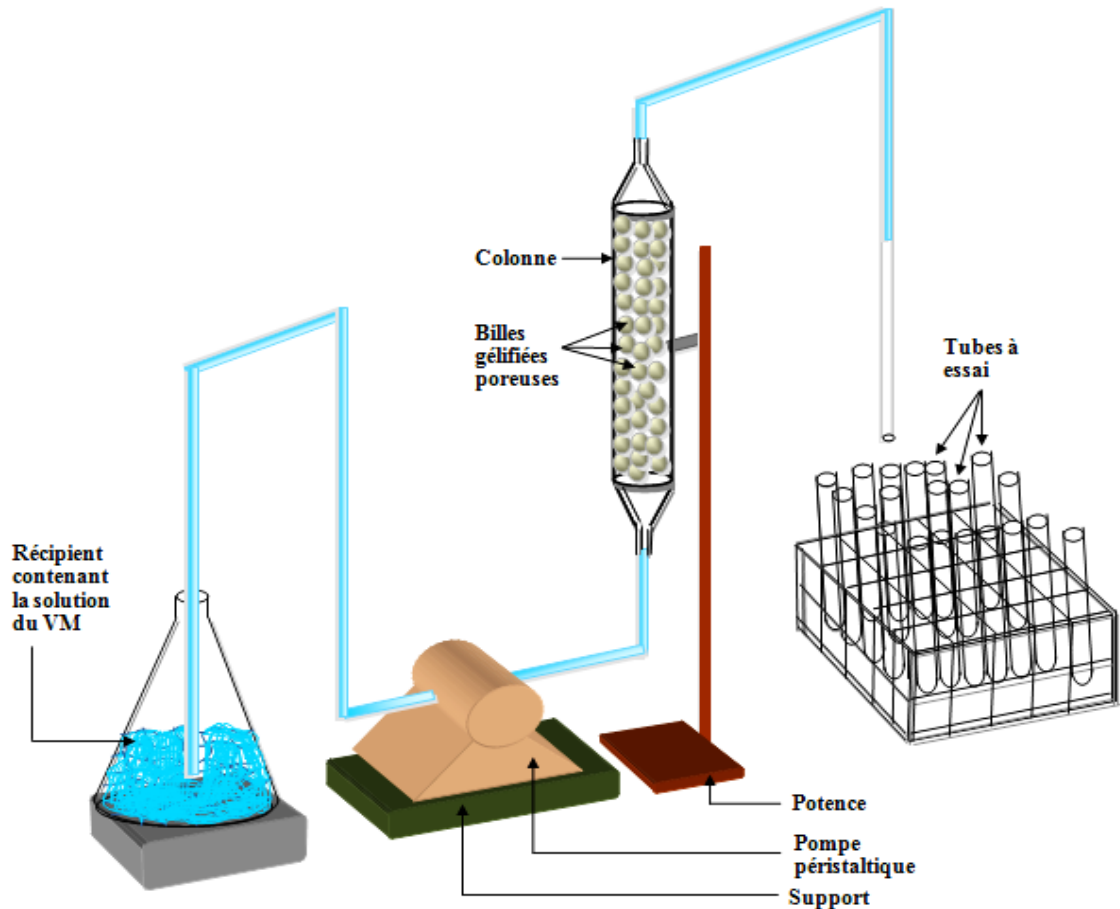


Figure 2.6 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique de VM sur lit fixe à base de billes gélifiées poreuses.

2.4.2. Influence des conditions opératoires

2.4.2.1. Influence de la vitesse d'alimentation

Dans cette étude dynamique en système continu, les billes BRP utilisées sont initialement pesées en fonction de la hauteur choisie. Pour tous nos essais d'adsorption, nous avons utilisé trois débits d'alimentation différents (4,76 ; 10 et 23,13 mL.min⁻¹) correspondant respectivement à des vitesses d'alimentation 0,91 ; 1,92 et 4,42 m.h⁻¹.

Toutes les conditions opératoires utilisées sont présentées dans le Tableau 2.12.

2.4.2.2. Influence de la concentration initiale

Pour cette expérience, nous avons utilisé différentes concentrations initiales (5 ; 10 ; 15 ; 25 et 35 mg.L⁻¹) en maintenant fixes les autres conditions opératoires résumées dans le Tableau 2.12.

2.4.2.3. Influence de la hauteur du lit

Cette expérience a été réalisée avec la même procédure décrite auparavant mais en faisant varier la hauteur du lit de billes BRP à différentes hauteurs (10, 15 ; 20 et 30 cm).

Le Tableau 2.12 regroupe les conditions opératoires des expériences réalisées.

Tableau 2.12 : Conditions opératoires utilisées dans l'adsorption dynamique.

Paramètres	Conditions		
	Influence de la vitesse d'alimentation	Influence de la concentration initiale	Influence de la hauteur du lit
C_0 (mg.L ⁻¹)	5	5 ; 10 ; 15 ; 25 ; 35	5
Vitesse d'alimentation (m.h ⁻¹)	0,91 ; 1,92 ; 4,42	1,92	1,92
H_1 (cm)	20	20	10 ; 15 ; 20 ; 30
T (°C)	20 ± 2	20 ± 2	20 ± 2
pH	4,8 ± 0,1	4,5 ± 0,1 à 4,8 ± 0,1	4,8 ± 0,1
m_{billes} (g)	40 ± 5	40 ± 5	40 ± 20
d_{billes} (mm)	2,0 ± 0,3	2,0 ± 0,3	2,0 ± 0,3

2.4.3. Analyse des données de la colonne à lit fixe

Les courbes de percée sont exprimées en termes de concentrations massiques. Elles donnent l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps où C et C_0 représentent respectivement les concentrations du soluté à la sortie et à l'entrée du lit adsorbant. Ces courbes permettront de déterminer les points de rupture et de saturation de l'adsorbant ainsi que le temps nécessaire pour une conversion entre les concentrations initiale et finale égale à « 1 ». Ces paramètres indiquent en effet que le polluant ne peut plus s'adsorber sur l'adsorbant et que celui-ci est totalement saturé par le polluant.

De façon générale, l'allure des courbes de percée est constituée de trois étapes

- La première partie caractérisant l'élimination ou la réduction maximale du soluté ;
- La deuxième partie qui caractérise l'instant où le soluté commence à apparaître dans les effluents, c'est la fuite du soluté dans la phase aqueuse. Dans ce cas, la concentration du soluté est mesurable mais reste inférieure à C_0 ;

- La troisième partie de la courbe est caractéristique de la saturation du lit adsorbant où les deux concentrations à l'entrée et à la sortie deviennent égales $C = C_0$.

La zone de transfert de masse de la courbe de percée est très utile pour avoir des informations concernant les caractéristiques de la rétention de l'adsorbat sur l'adsorbant. A partir de la courbe de percée, on peut obtenir les paramètres utiles pour décrire le processus d'adsorption :

- Le volume d'effluent traité, V_{eff} (mL), qui est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$V_{eff} = Q \cdot t_{total} \quad \text{Eq.2.26.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

t_{total} : Temps total en min.

Q : Débit volumétrique en mL.min⁻¹.

- La valeur de la quantité adsorbée totale, Q_{totale} (mg.g⁻¹), pour une concentration d'alimentation et un débit donné elle est égale à l'aire de la zone sous la courbe de rupture, entre les limites du temps initial et du temps total de la concentration du colorant adsorbé C_{ad} ($C_{ad} = C_0 - C_t$) et peut être calculé à partir de l'équation suivante [234] :

$$Q_{totale} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ads} \cdot dt \quad \text{Eq.2.27.}$$

- La quantité totale d'adsorbat passée par la colonne, m_{totale} (mg), est déterminée comme suit :

$$m_{totale} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{total}}{1000} \quad \text{Eq.2.28.}$$

- Le taux d'élimination (la performance de la colonne) peut être calculé à partir de l'équation (2.29).

$$R \% = \frac{Q_{totale}}{m_{totale}} \cdot 100 \quad \text{Eq.2.29.}$$

- La quantité adsorbée $Q_{e(\text{exp})}$ (mg.g^{-1}) peut être évaluée en utilisant l'équation (2.30) suivante :

$$Q_{e(\text{exp})} = \frac{Q_{\text{totale}}}{X} \quad \text{Eq.2.30.}$$

Où X représente la masse des billes BRP séchées en (g)

- La concentration du colorant à l'équilibre, C_e (mg.L^{-1}) :

$$C_e = \frac{m_{\text{totale}} - Q_{\text{totale}}}{V_{\text{eff}}} \cdot 1000 \quad \text{Eq.2.31.}$$

Un exemple de calcul de ces paramètres d'adsorption est présenté en APPENDICE D.

2.4.4. Modélisation de l'adsorption en système continu

Divers modèles mathématiques simples tels que ceux de Bohart–adams, Thomas, Yoon et Nelson, Clark et Dose-Response ont été développés pour prévoir d'abord le comportement dynamique de la colonne et estimer par la suite quelques coefficients cinétiques.

Dans ce qui suit, nous nous limiterons à décrire uniquement les trois modèles présentés et décrits ci-dessous.

Les ajustements de l'équation de chaque modèle aux données expérimentales sont réalisés par des *régressions non linéaires* en utilisant le logiciel Pro ORIGIN (version 8).

a- Modèle de Clark

Clark (1987) a défini une nouvelle simulation des courbes de percée. Ce modèle utilise le concept de transfert de masse ainsi que la relation de Freundlich pour ce qui est des paramètres d'équilibre Kc et $1/n$ selon l'équation suivante [235]:

$$\frac{C_e}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad \text{Eq.2.32.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$1/n$: Paramètre de Freundlich.

A et r : Paramètres de l'équation du modèle de Clark.

b- Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est le plus employé pour décrire le comportement du processus d'adsorption dans les colonnes en lit fixe. Sa limitation principale est qu'il considère que l'adsorption n'est pas limitée par la réaction chimique mais plutôt il est commandé par le transfert de masse à l'interface [235, 236]. Ce modèle peut être décrit par l'expression suivante :

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(Q_0 \times m - C_0 t)\right)} \quad \text{Eq.2.33.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_{Th} : Constante de Thomas en mL. mg⁻¹.h⁻¹.

Q_0 : Capacité maximale d'adsorption en mg.g⁻¹.

m : Quantité d'adsorbant en g billes séchées.

Q : Débit d'alimentation en mL.h⁻¹.

C_0 : Concentration initiale de VM en mg.L⁻¹.

c- Modèle de Yoon & Nelson

Yoon et Nelson ont développé un modèle relativement simple concernant l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur charbon actif. Ce modèle suppose que le taux de diminution de l'adsorption probable pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la percée de l'adsorbant.

Le modèle de Yoon et Nelson ne requiert aucune donnée concernant les caractéristiques de l'adsorbant et du lit [235, 236].

Il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})} \quad \text{Eq.2.34.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_{YN} : Constante de Yoon et Nelson en h⁻¹.

τ : Temps auquel 50 % de l'adsorbant initial entrant dans la colonne se retrouve à la sortie de la colonne en heure.

A ce stade, il est bon de signaler que l'expression du modèle de Yoon et Nelson semble mathématiquement analogue à celle représentant le modèle de Thomas.

2.5. Analyse en Composantes Principales (ACP)

Afin de corrélérer les résultats d'adsorption de VM, d'élasticité et de porosité des billes gélifiées BRP, nous avons utilisé la méthode d'analyse de composantes principales (ACP) qui est une méthode statistique essentiellement descriptive. Celle-ci est considérée comme étant l'une des techniques les plus courantes en analyse multivariée. Elle permet d'effectuer les opérations suivantes :

- Analyse et compression des données ; Détermination de leurs similitudes et leurs différences ;
- Présentation graphique maximale de l'information contenue dans un tableau de données. Ce tableau doit être constitué, en lignes, par des individus sur lesquels sont mesurées des variables quantitatives.
- Facilitation de la visualisation des individus c'est à dire réduction des dimensions des espaces. Les espaces retenus seront donc à une seule dimension (c'est-à-dire des droites) ou à deux dimensions, c'est-à-dire des plans (biplot) : Cas le plus fréquent, [237]. Les droites et plans issus d'une ACP ne seront pas réalisées avec les variables initiales : la méthode recherche d'abord l'indice pour lequel la variation des individus est maximale : cet indice est appelé première composante principale au premier axe principal. Ensuite une seconde composante est recherchée sous les deux conditions suivantes :
 - Avoir une corrélation nulle avec la première.
 - Avoir à son tour, la plus grande variance.

C'est cette deuxième composante qui fournit la plus grande information qui reste non expliquée par la première [238].

Le processus se déroule ainsi jusqu'à l'obtention de la dernière composante principale et la part de l'information expliquée par chacune d'elle devient de plus en plus faible.

A préciser aussi que le logiciel Past a été appliqué avec succès dans cette étude.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

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

- Caractérisation des différentes classes de billes gélifiées préparées.
- Etude de l'adsorption du vert malachite (VM) sur les billes composites poreuses BRP dans les systèmes suivants :
 - Mode discontinu (Cinétiques, Isothermes, Modélisation)
 - Mode continu sur lit fixe (Courbes de percée, Modélisation)
- Corrélation des données liées aux propriétés d'adsorption des billes BRP avec celles liées à *la rigidité* et à *la porosité* par emploi de l'Analyse en Composantes Principales (ACP).

3.1. Préparation des billes gélifiées

L'objectif initial de cette présente étude est de préparer quatre grandes catégories de billes composites gélifiées:

- Billes Simples BS (billes à base d'alginate de sodium seul),
- Billes Renforcées BR,
- Billes Poreuses BP,
- Billes Renforcées et Poreuses BRP.

3.1.1. Billes gélifiées à base d'alginate de sodium seul

Pour répondre à cet objectif lié principalement à la sphéricité et à l'uniformité de ces billes gélifiées simples BS, des essais préliminaires basés sur la technique de l'extrusion ont été effectués à température ambiante 20 ± 2 °C.

Ces essais nous ont permis, dans un premier temps, de déterminer la concentration optimale du gel AS permettant de préparer des billes bien *gélifiées, sphériques et uniformes*.

Cette valeur qui est de l'ordre de 1,3 g/100 mL, jugée correcte, est en parfait accord avec les propositions de certains auteurs (Lezehari et al. [1] ; Ely et al. [5] et Stewart et al. [98]).

Les résultats correspondants sont dressés dans le Tableau 3.1 suivant.

Tableau 3.1 : Variation de la sphéricité des billes gélifiées en fonction de la concentration en AS.

Concentration du gel AS		Obtention des billes	Caractéristiques de la solution et des billes
g/100 mL	g/L		
0,25	2,5	-	- Absence de billes - Très faible viscosité de la solution
0,5	5,0	-	- Absence de billes - Faible viscosité de la solution
1	10	+	- Billes non uniformes - Sphéricité faible
1,3	13	++	- Billes uniformes - Sphéricité élevée

- Peu satisfaisant ; + Satisfaisant ; ++ Très satisfaisant

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

- ❖ L'obtention de billes *gélifiées, à la fois, sphériques et uniformes* dépend essentiellement de la viscosité de AS dans les différentes formulations.
- ❖ La gélification est impossible dans les deux cas suivants :
 - Une viscosité trop élevée du gel AS. En effet, une concentration m/V supérieure à 1,3 g/100 mL défavorise la formation des billes puisqu'il se concentre dans le tuyau et entraîne donc son colmatage.
 - Une viscosité trop faible du gel AS (concentration m/V inférieure à 1 g/100 mL).

Toutes les catégories des billes gélifiées ont été synthétisées selon les étapes successives suivantes :

- ❖ Introduction goutte à goutte ($5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) de la solution initiale du gel de AS dans un bain de chlorure de calcium à 0,1 M. Cette opération permet d'assurer la gélification de chaque goutte de polymère en formant une bille selon le modèle boîte à œufs (egg-box).

- ❖ Les billes AS ainsi obtenues sont laissées au repos dans la solution de chlorure de calcium pendant un temps de maturation de 24 h. Celui-ci est jugé suffisant pour que ces billes gélifiées acquièrent assurer une certaine rigidité.

3.1.2. Billes gélifiées composites

Pour les billes BR (AS/AP/PVA), nous avons réalisé l'extrusion des billes gélifiées dans un bain contenant un mélange de chlorure de calcium (0,1 M) et d'acide borique (6 % m/V).

Les billes renforcées poreuses BRP (systèmes AS/AP/PVA/CaCO₃) ont été élaborées par la méthode suivante :

- Ajout du carbonate de calcium (0,125 à 1,5 g) aux formulations BR (AS/AP-Al/PVA ou AS/AP-Fe/PVA) selon les conditions suivantes :
 - Débit de 5 mL.min⁻¹;
 - Bain de chlorure de calcium (0,1 M ; 100 mL) et d'acide borique (6 % m/V ; 100 mL) ;
 - Temps de maturation des billes : 24 heures ;
 - Attaque acide des billes gélifiées par HCl (1 M ; 200 mL) pendant 18 heures ;
- Lavages successifs à l'eau distillée ;
- Conservation des billes poreuses humides dans des flacons sombres et fermés à bouchons.

L'emploi de l'acide borique dans le mélange est très important pour l'obtention des billes composites renforcées BR. En effet, une bonne réticulation du polymère PVA dans le système nécessite une concentration de l'ordre de 6 % m/V de cet acide.

Comme le montre la Figure 3.1 ci-après, la réticulation du polymère PVA entraîne la création d'un réseau tridimensionnel entre les groupements -OH du PVA et l'atome de bore.

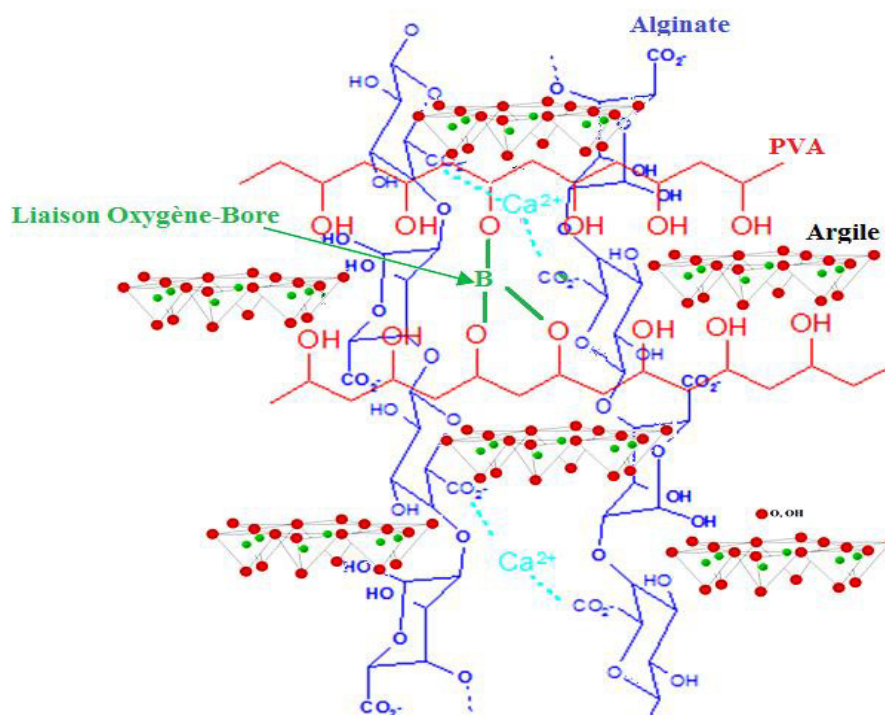


Figure 3.1 : Schéma montrant la réticulation des chaînes polymériques PVA dans les billes gélifiées obtenues.

La Figure 3.2. suivante montre des photographies numériques de quelques billes gélifiées humides (BS et BRP) représentant les différentes catégories des billes préparées.

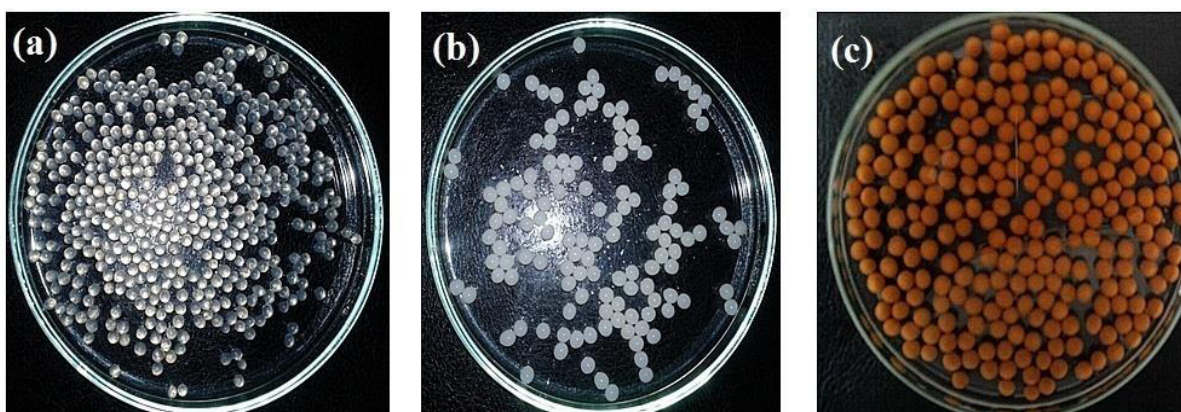


Figure 3.2 : Photographies numériques montrant quelques billes gélifiées humides. (a) : BS (AS) ; (b) : BRP-AP-AI (AS/AP-AI/PVA/CaCO₃); (c) : BRP-AP-Fe (AS/AP-Fe/PVA/CaCO₃).

L'examen de ces photographies numériques montre, de façon claire et précise, que la couleur de chaque catégorie de billes dépend de la nature de ces constituants. Nous les présentons de la manière suivante :

- Billes simples BS : Transparentes ;
- Billes composites BRP-AP-Al (AS/AP-Al/PVA/CaCO₃) : Couleur blanche-jaunâtre ;
- Billes composites BRP-AP-Fe (AS/AP-Fe/PVA/CaCO₃) : Couleur rouge brique.

3.2. Caractérisation des billes gélifiées

3.2.1. Taille, Densité et Teneur en eau

Les Tableaux 3.2 et 3.3 regroupent les résultats relatifs aux tailles, densités et teneurs en eau des différentes billes gélifiées étudiées.

Tableau 3.2 : Caractéristiques physiques des différentes billes composites étudiées BRP-AP-Al.

Echantillon	d_{moy} (mm)	Densité (g.cm⁻³)	Teneur en eau (%)
F₀	2,7 ± 0,1	1,01 ± 0,01	94
F₁	3,2 ± 0,1	1,03 ± 0,01	92
F₁ (0.25)	2,9 ± 0,1	1,02 ± 0,01	92
F₁ (0.5)	2,9 ± 0,1	1,02 ± 0,01	92
F₂	3,3 ± 0,1	1,02 ± 0,01	92
F₂ (0.25)	3,0 ± 0,1	1,03 ± 0,01	93
F₃	3,6 ± 0,1	1,03 ± 0,01	92
F₄	3,6 ± 0,1	1,06 ± 0,01	92
F₄ (0.25)	3,8 ± 0,1	1,05 ± 0,01	92
F₄ (0.5)	3,4 ± 0,1	1,05 ± 0,01	92
F₄ (1)	3,4 ± 0,1	1,05 ± 0,01	92
F₄ (1.5)	3,4 ± 0,1	1,05 ± 0,01	92
F₅	3,6 ± 0,1	1,04 ± 0,01	93
F₅ (0.25)	3,0 ± 0,1	1,03 ± 0,01	93
F₅ (0.5)	3,3 ± 0,1	1,03 ± 0,01	93
F₅ (1)	3,5 ± 0,1	1,04 ± 0,01	93
F₆	3,5 ± 0,1	1,04 ± 0,01	93
F₆ (0.25)	3,0 ± 0,1	1,03 ± 0,01	93
F₆ (0.5)	3,3 ± 0,1	1,04 ± 0,01	93
F₆ (1)	3,5 ± 0,1	1,04 ± 0,01	93
F₇	3,7 ± 0,1	1,03 ± 0,01	93
F₇ (0.25)	3,2 ± 0,1	1,03 ± 0,01	93
F₇ (0.5)	3,5 ± 0,1	1,04 ± 0,01	93
F₈	3,7 ± 0,1	1,03 ± 0,01	93

Tableau 3.3 : Caractéristiques physiques des différentes billes composites étudiées BRP-AP-Fe.

Echantillon	d_{moy} (mm)	Densité (g.cm^{-3})	Teneur en eau (%)
G_0	$2,7 \pm 0,1$	$1,01 \pm 0,01$	94
G_1	$3,2 \pm 0,1$	$1,03 \pm 0,01$	92
$G_1(0.125)$	$3,0 \pm 0,1$	$1,03 \pm 0,01$	92
$G_1(0.25)$	$3,0 \pm 0,1$	$1,03 \pm 0,01$	92
G_2	$3,3 \pm 0,1$	$1,02 \pm 0,01$	93
$G_2(0.125)$	$3,2 \pm 0,1$	$1,02 \pm 0,01$	93
$G_2(0.25)$	$3,1 \pm 0,1$	$1,02 \pm 0,01$	93
G_3	$3,5 \pm 0,1$	$1,01 \pm 0,01$	93
$G_3(0.25)$	$3,3 \pm 0,1$	$1,02 \pm 0,01$	93

La Figure 3.3, ci-dessous, présente l'effet des ajouts des constituants PVA et/ou du CaCO_3 sur la densité des billes gélifiées BRP-AP-Al et BRP-AP-Fe.

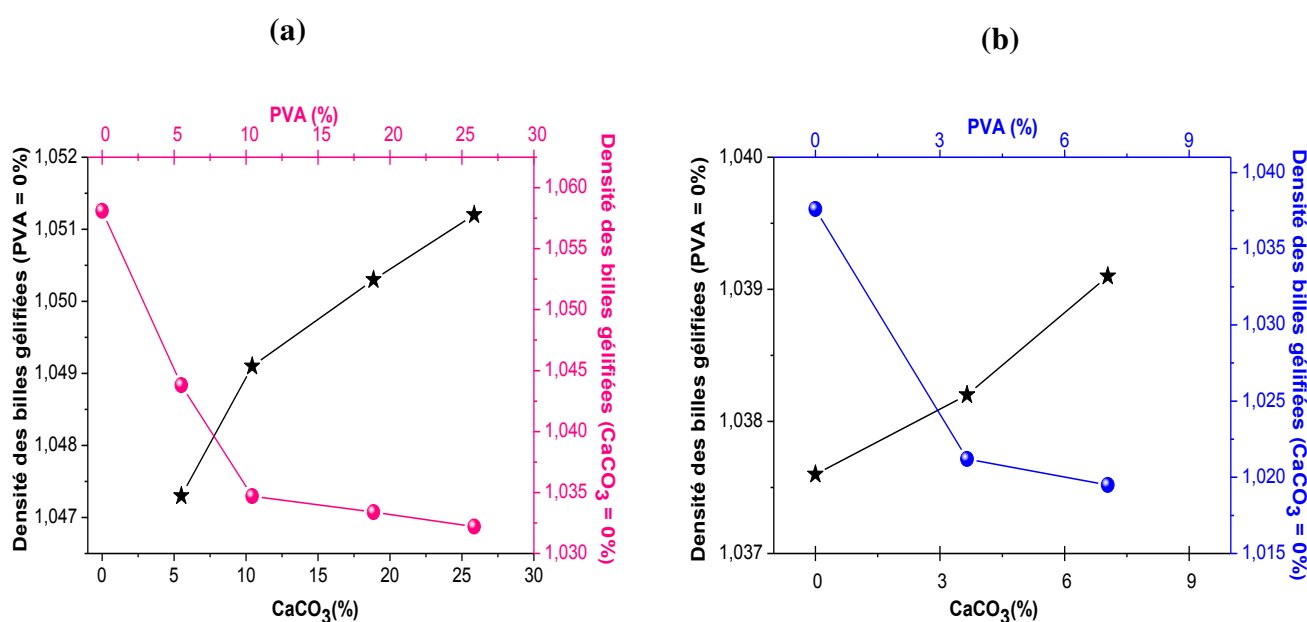


Figure 3.3: Effet des ajouts du PVA et/ou du CaCO_3 sur la densité des billes gélifiées BRP. (a) : AS/AP-Al; (b) : AS/AP-Fe.

L'exploitation des résultats rassemblés dans les deux Tableaux (3.2 et 3.3) montre, de façon globale et générale, les phénomènes suivants :

- Une bonne sphéricité de toutes les billes BR et des tailles relativement homogènes.

- Les billes de type AS (100 % alginate de sodium, $d_{moy} = 2,7 \pm 0,1$ mm) sont plus petites que celles de toutes les autres billes gélifiées composites BRP (AS/AP/PVA/CaCO₃).
- Le diamètre approximatif des billes gélifiées composites BRP varie dans la gamme suivante : $(2,9 \pm 0,1) < d_{moy} < (3,8 \pm 0,1)$ mm.

La variation au niveau de la taille des billes gélifiées composites BRP (AS/AP/PVA/CaCO₃) dites «*billes gélifiées humides poreuses*» ou «*billes renforcées poreuses*» dépend principalement des deux facteurs suivants:

- Fractions des constituants (AP ; PVA et/ou CaCO₃) utilisées dans les formulations. En effet, un mélange ayant une viscosité plus élevée donne des billes de tailles plus grosses. Cette grande viscosité est due essentiellement aux teneurs élevées des trois constituants (AP ; PVA et CaCO₃) qui permettraient aux gouttes de s'attacher plus longtemps à la sortie de tuyau et d'augmenter donc leurs tailles avant de se détacher.
- Dissolution du carbonate de calcium des billes composites par l'acide HCl. L'ajout donc du CaCO₃ dans les différentes formulations initiales suivi par l'attaque acide semble avoir un effet important dans la réduction de la taille des billes BRP.
 - Toutes les billes poreuses humides BRP se caractérisent par des tailles plus petites par rapport à celles des autres billes non poreuses BR (AS/AP/PVA).

Aussi, l'examen des courbes de la Figure 3.3 permet de tirer les conclusions suivantes :

- Les densités de toutes les billes préparées sont supérieures à celle de l'eau distillée (0,994 g.cm⁻³) et leur permet de s'immerger complètement dans les solutions aqueuses.
- Les billes BRP contenant des fractions AP, PVA et CaCO₃ ont des densités supérieures à celles des billes AS.
- Les densités des billes gélifiées BRP et BR diminuent avec l'augmentation de la teneur en PVA dans les billes.
- Les densités de toutes les billes (AS/AP/PVA/CaCO₃) avant acidification sont supérieures à celles des mêmes billes gélifiées poreuses BRP obtenues après attaque acide.

L'étude de la teneur en eau indique clairement qu'elle dépend de la nature et du pourcentage des constituants des différentes formulations. Pour l'ensemble des billes gélifiées humides (Tableaux 3.2 et 3.3), des variations de l'ordre 92 à 94 % ont été enregistrées.

3.2.2. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})

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

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

Le principe de cette méthode consiste, dans un premier temps, à tracer la courbe $Q_s = f(pH)$ puis à déterminer le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses où la quantité Q_s (mol.g^{-1}) est nulle ($Q_s = 0$).

Les courbes $Q_s = f(pH)$ de toutes les billes étudiées sont présentés dans la Figure 3.4 et les résultats correspondants aux pH_{pzc} sont rassemblés dans le Tableau 3.4.

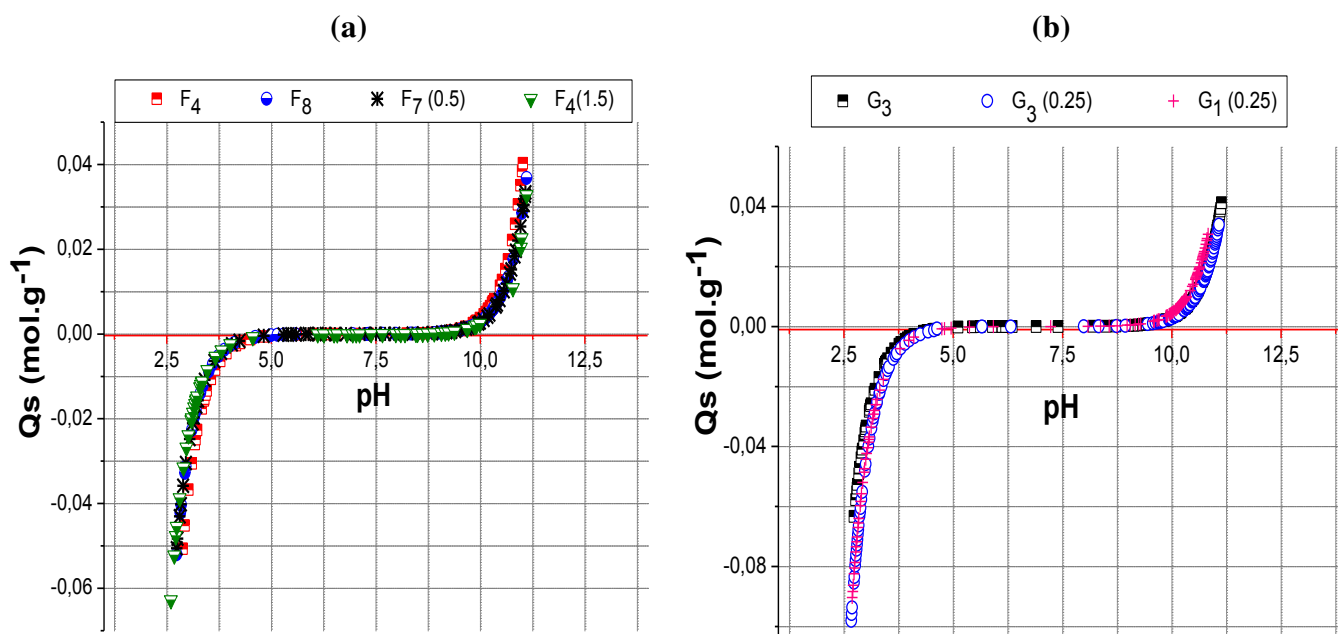


Figure 3.4 : Courbes potentiométriques des billes gélifiées optimisées
(a) : AS/AP-Al ; (b) : AS/AP-Fe.

Tableau 3.4 : Valeurs expérimentales des pH_{pzc} des différentes billes gélifiées sélectionnées.

Echantillon		$pH_{pzc} \pm \Delta pH_{pzc}$
Témoin	F ₀	7,0 ± 0,1
Billes gélifiées BR (AS/AP-AI)	F ₄	7,1 ± 0,1
	F ₈	7,1 ± 0,1
	F ₇ (0.5)	7,0 ± 0,1
	F ₄ (1.5)	6,9 ± 0,1
Billes gélifiées BR (AS/AP-Fe)	G ₁ (0.25)	6,6 ± 0,1
	G ₃	7,1 ± 0,1
	G ₃ (0.25)	7,0 ± 0,1

Pour l'ensemble des billes gélifiées étudiées, les courbes montrant l'évolution de la charge de surface en fonction du pH donnent des valeurs de pH_{pzc} pratiquement identiques et proches de la neutralité ($pH_{pzc} \sim 7$). Ainsi donc, la présence, à la fois, des constituants PVA et CaCO₃ dans les différentes formulations semble n'avoir aucun effet sur la variation du point de charge nulle.

3.2.3. Effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées

Avant d'entamer l'étude d'adsorption (en mode batch puis en dynamique sur lit fixe), il nous est apparu important d'examiner, dans les milieux considérés, la stabilité chimique de cette nouvelle génération des billes gélifiées.

Vu le nombre important des échantillons, nous nous sommes limitées à examiner la stabilité chimique uniquement des billes gélifiées humides BRP optimisés. Les essais ont été effectués en utilisant des solutions aqueuses à pH variable allant de 1 à 13.

La Figure 3.5 présente le pourcentage de la perte de masse de chaque catégorie des billes gélifiées en fonction du pH.

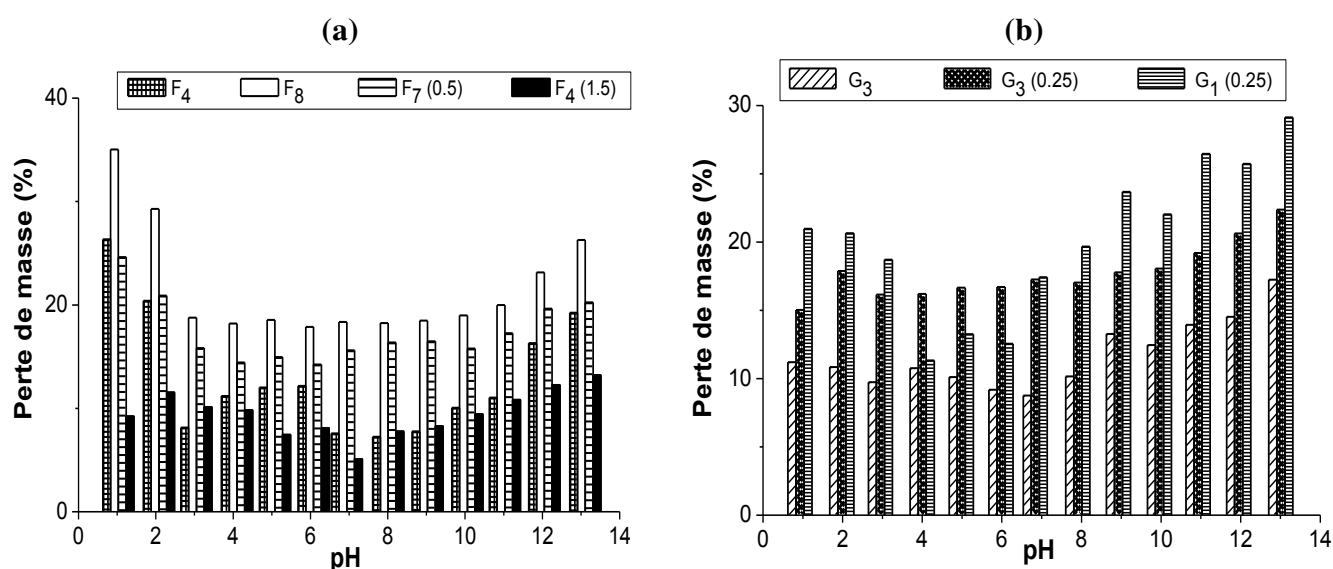


Figure 3.5 : Effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées optimisées.
(a) : AS/AP-Al ; (b) : AS/AP-Fe.

En se basant sur ces résultats, nous pouvons donc avancer les conclusions suivantes :

- Dans la gamme de pH (3 à 10) étudié, l'ajout de PVA assure une meilleure stabilité chimique des billes BR par rapport aux billes gélifiées AS/AP. Ces résultats sont en accord avec ceux observés antérieurement par Khoo et al. [239] qui ont obtenu une grande stabilité chimique des billes à base d'alginate et de PVA dans une gamme plus étendue du pH allant de 1 à 13.
- Un milieu trop basique ($\text{pH} > 11$) entraîne l'effondrement des billes qui deviennent friables et donc non utilisables pour les analyses et les tests d'adsorption. Ceci s'explique par le fait qu'en de pareils milieux basiques, il se produit un échange ionique entre des ions Ca^{2+} avec ceux monovalents Na^+ . Dans de telles conditions, les ions Ca^{2+} assurant initialement la cohésion entre les différentes chaînes polymériques se rompent et détruisent donc en partie le réseau d'alginate.
- Les histogrammes (Figure 3.5) confirment la dégradation d'une partie importante des billes pour des milieux trop basiques (pH supérieurs à 12). En effet, les billes gélifiées BRP-AP-Al (AS/AP-Al/PVA/ CaCO_3) (Figure 3.5.(a)) et BRP-AP-Fe (AS/AP-Fe/PVA/ CaCO_3) (Figure 3.5.(b)) perdent respectivement entre 11 à 26 % et 14 à 29 % de leurs poids secs initiaux.

- En milieu très acide ($\text{pH} < 2$), les billes poreuses BRP-AP-Al (F_4 , F_8 , $F_7(0.5)$ et $F_4(1.5)$) et celles à base d'argile pontée au fer BRP-AP-Fe (G_3 , $G_3(0.25)$ et $G_1(0.25)$) perdent respectivement, 9 à 35 % (Figure 3.5.(a)), et 11 à 21 % (Figure 3.5.(b)) de leurs masses initiales à l'état sec tout en gardant leurs sphéricités.

3.2.4. Analyses spectroscopiques et diffractométriques des billes gélifiées poreuses

a- Morphologie des billes gélifiées poreuses

Dans le but d'examiner la morphologie des billes gélifiées poreuses, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage à différents grossissements.

Les images correspondantes sont présentées dans la Figure 3.6 suivante.

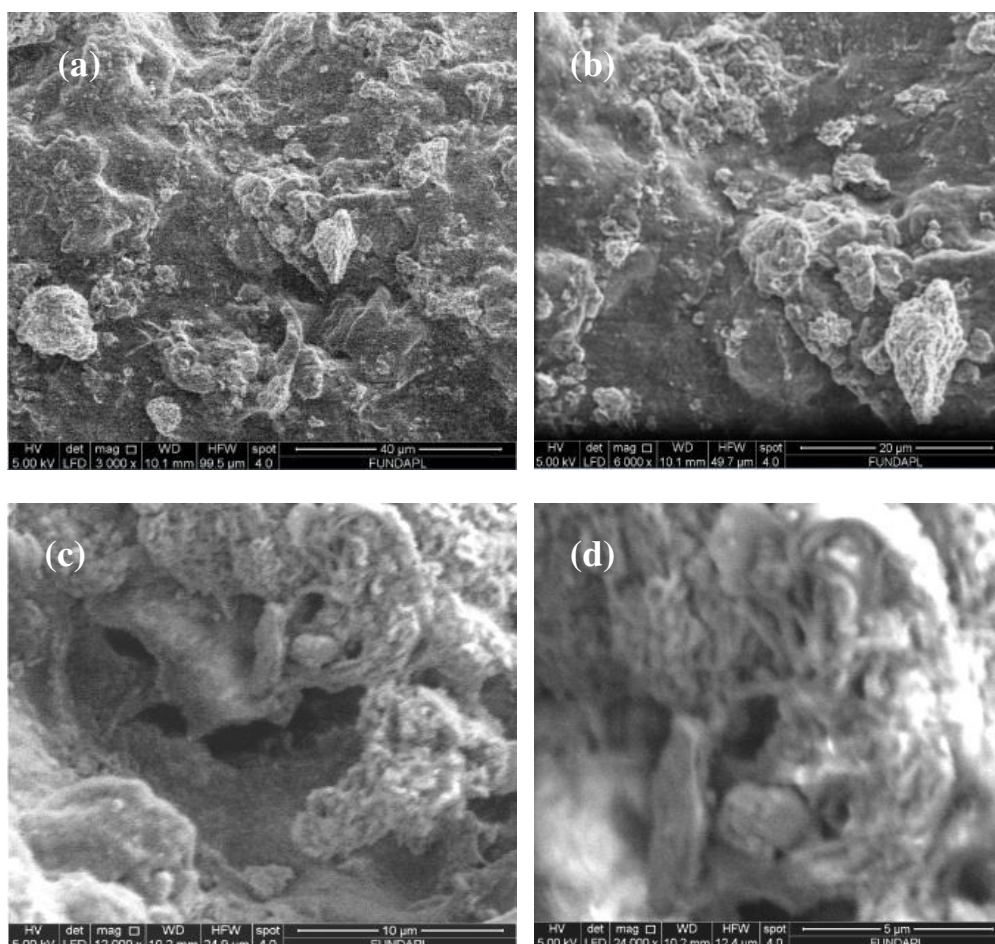


Figure 3.6 : Images de microscopie électronique à balayage des billes gélifiées poreuses BRP à faibles grossissements (a) : (X 40) ; (b) : (X 20) ; (c) : (X 10) ; (d) : (5 X).

Les micrographies de la surface des billes gélifiées BRP (AS/AP/PVA/CaCO₃) montrent les phénomènes suivants :

- Structure poreuse plus ou moins hétérogène.
- Morphologie régulière.
- Bonne encapsulation des particules (AP-Al ou AP-Fe, PVA) dans le gel AS.
- Les chaînes polymériques des constituants AS et PVA entourent parfaitement les particules d'argiles pontées AP-Al ou AP-Fe.
- Les pores se caractérisent par des tailles et des géométries différentes.

b- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres IRTF des billes gélifiées BRP ainsi que ceux des poudres AS, AP-Al, AP-Fe, PVA et CaCO₃ sont superposés et présentés sur les Figures 3.7, 3.8.

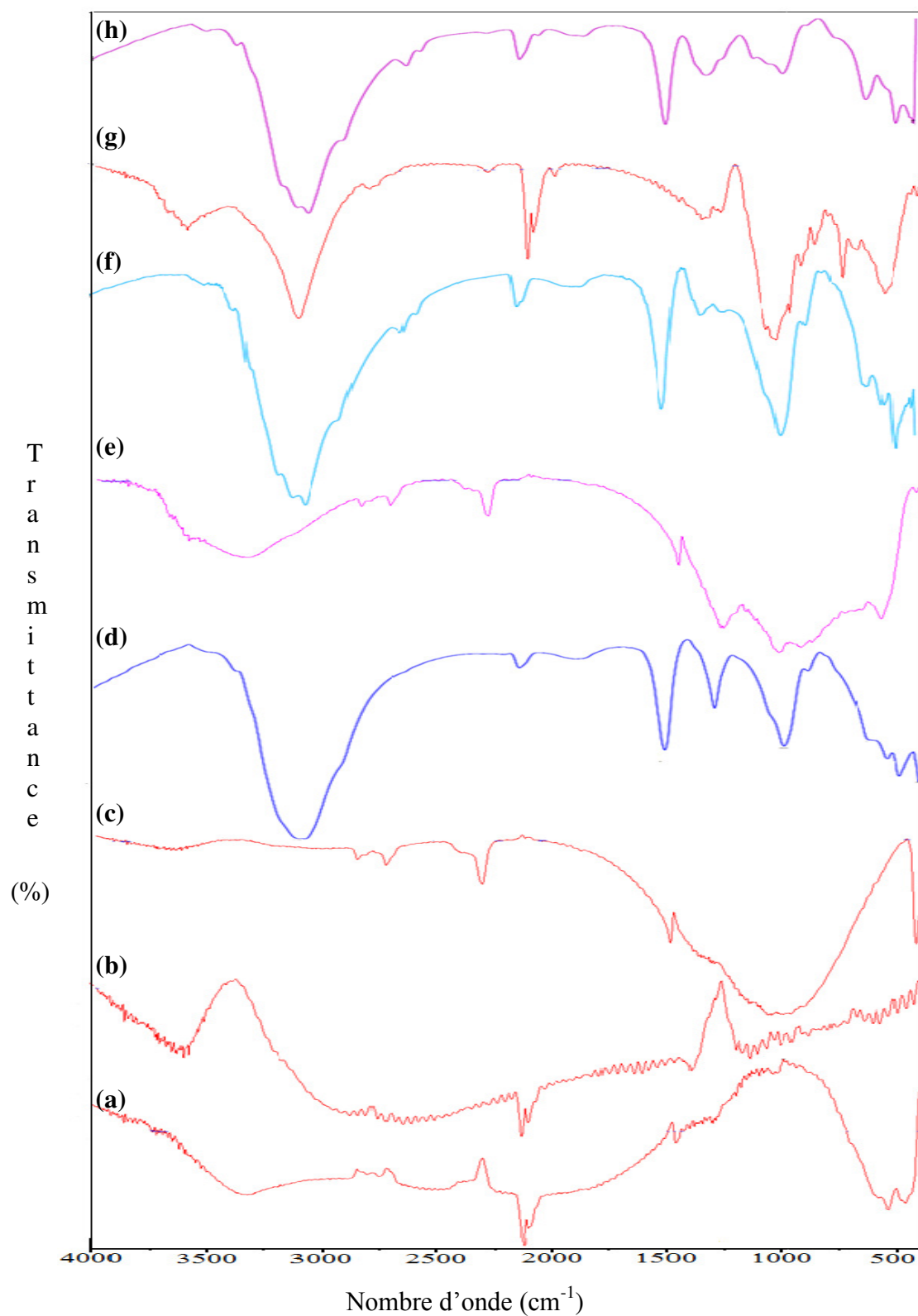


Figure 3.7 : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés. (a): AS ; (b): PVA ; (c): CaCO_3 ; (d): AP-Al ; (e): F_4 ; (f): $\text{F}_4(1.5)$; (g): $\text{F}_7(0.5)$; (h): F_8 .

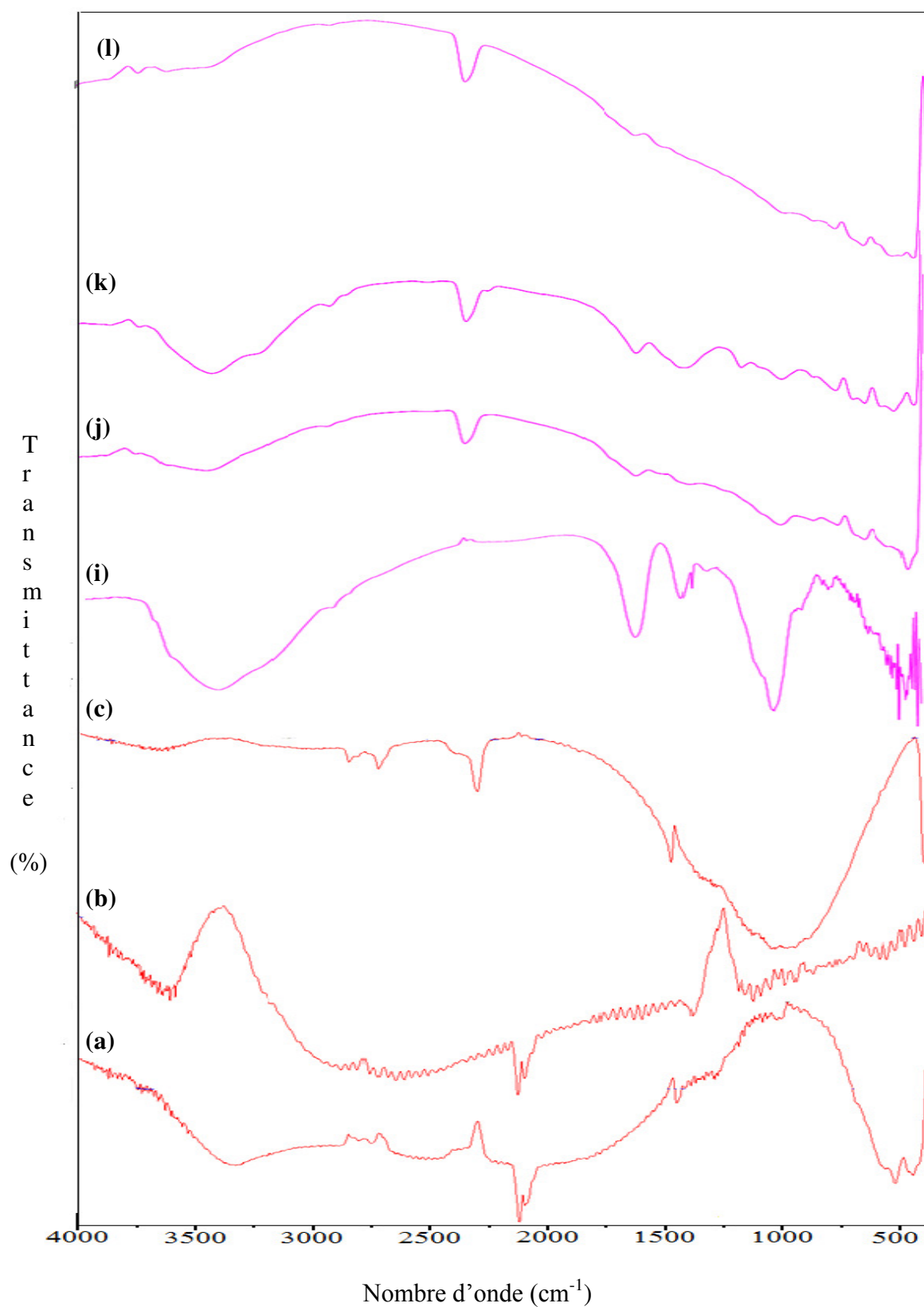


Figure 3.8 : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés. (a): AS ; (b): PVA ; (c): CaCO_3 ; (i): AP-Fe ; (j): G_1 (0.25) ; (k): G_3 ; (l): G_3 (0.25).

Les principales bandes d'absorption des différents supports étudiés sont rassemblées dans le Tableau 3.5 suivant.

Tableau 3.5 : Bandes caractéristiques des différents supports étudiés.

Bande d'absorption (cm⁻¹)	Attribution de la bande et du groupement fonctionnel correspondant	Etat de la bande dans le spectre IRTF	Référence^(a)
[3200-3650] centrée à 3600	Groupement OH [motif (-CH-CH ₂ -OH)]	Apparition dans le spectre de PVA	[240-242]
3459	Vibrations d'élongation des groupements hydroxyles -OH de la couche octaédrique	Apparition dans les spectres AP	[173, 196, 197, 243]
3425	Vibrations de déformation des molécules H ₂ O de la liaison -OH		
[3200-3700] centrée à 3420	Vibrations de valence des groupements OH	Apparition dans le spectre de AS en poudre	[13, 244-245]
3400	Groupements OH	Atténuation avec une petite déviation des positions des bandes dans les spectres BRP	
[2800-3000] centrée à 2973	Vibrations d'élongation des groupements CH ₂ ,CH ₃	Apparition avec une forte intensité dans le spectre de PVA	[240-242]
[1730-1750] centrée à 1731	Vibrations d'élongation des groupements ester C=O		
1636	Elongations de valence asymétrique de l'ion COO ⁻	Apparition dans le spectre de AS en poudre	[13, 244-245]

Tableau 3.5 suite : Bandes caractéristiques des différents supports étudiés.

1632	Vibrations de déformation de la liaison –H–OH correspondant aux molécules d’eaux adsorbées entre les feuillets.	Apparition dans les spectres AP	[173, 196, 197, 243]
1600 et 1400	Elongations de valence asymétrique et symétrique de COO^-	Apparition dans les spectres BRP	
[1350-1470] centrée à 1435	Vibrations de déformation des groupements CH_2 et CH_3	Apparition avec une intensité moyenne dans le spectre de PVA	[240-242]
[1300-1600] centrée à 1416	Anion carbonate	Apparition dans le spectre de CaCO_3 en poudre	[242]
1407	Elongations de valence symétrique de COO^-	Apparition dans le spectre de AS en poudre	[13, 244-245]
1040	Vibrations de valence des liaisons de O-Si-O	Disparition dans le spectre BRP-AP-Fe	
1030	Vibrations de valence de la liaison C-O dans les groupements C-OH.	Apparition dans le spectre de AS en poudre	[13, 244-245]
1038	Vibrations de valence de la liaison –Si–O		
520	Vibrations de valence de la liaison – Al^{VI} –OH et de déformation de la liaison –Si–O– Al^{VI}	Apparition dans les spectres AP	[173, 196, 197, 243]
464	Vibrations de déformation de la liaison –Si–O– Mg^{VI}		

^(a) Travaux en accord avec les résultats de cette étude

L'étude comparative des spectres IRTF superposés indique clairement l'immobilisation des particules des poudres AP-Al (ou AP-Fe), PVA et CaCO_3 dans les billes d'alginate AS, confirmant par là, le caractère hétérogène de ces nouvelles billes composites BRP.

c- Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des billes gélifiées poreuses séchées ainsi que ceux des poudres AS ; AP-Al sont présentés sur la Figure 3.9.

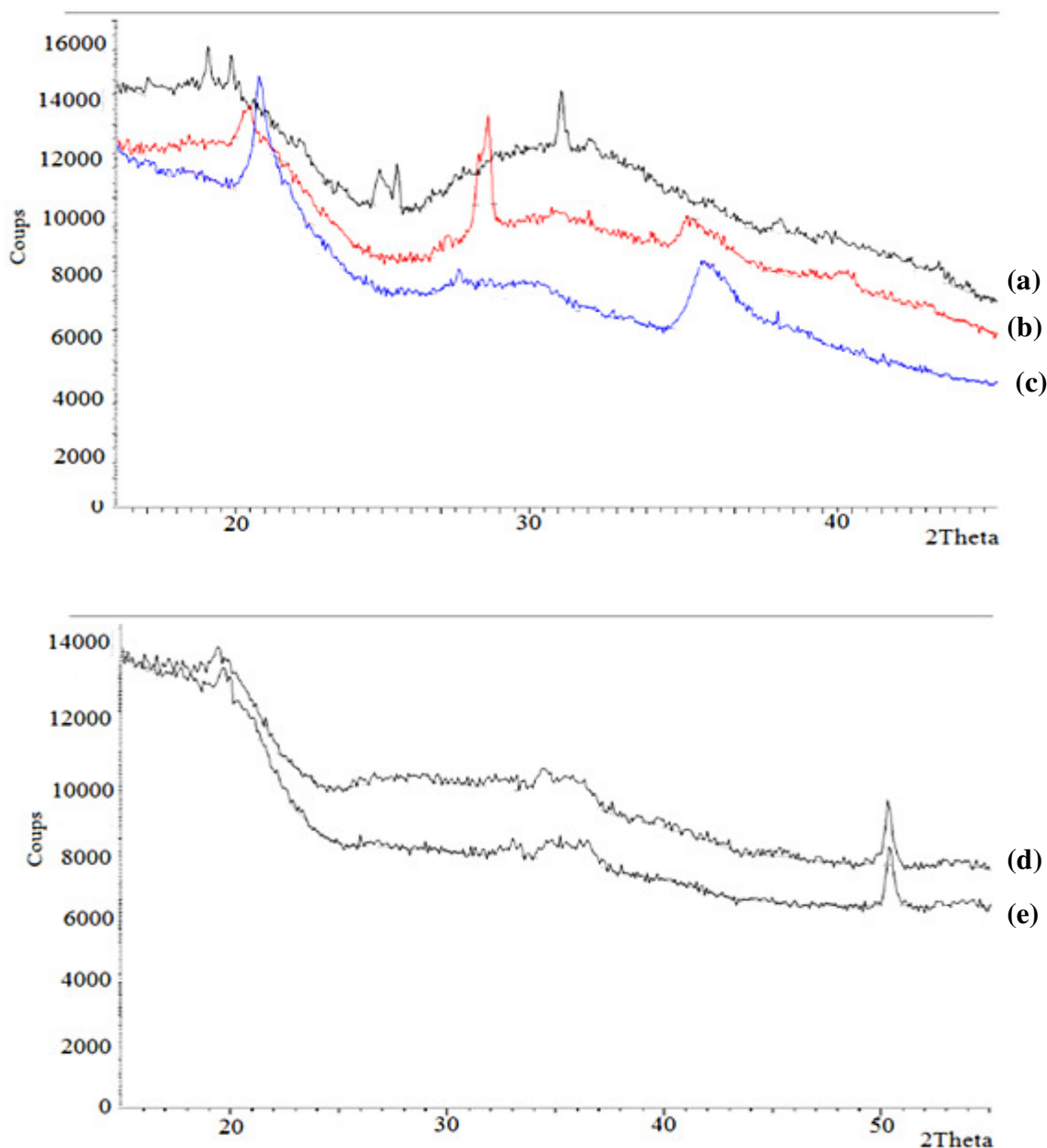


Figure 3.9 : Diffractogrammes des échantillons étudiés (a) : AS ; (b) : F_7 (0.5) ; (c) : AP-Al; (d) : G_1 (0.25) ; (e) : G_3 (0.25).

L'exploitation de ces spectres DRX révèle les phénomènes suivants :

- Disparition des raies dans le diffractogramme des composites BRP-AP-Al initialement présentes dans le spectre d'AS en poudre (Figure 3.9 (a), (b)).
- Intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 21$ et 35° (Figure 3.9 (b), (c)) relatives à la montmorillonite.
- Présence de la montmorillonite intercalée AP-Al (ou AP-Fe) dans le spectre des billes composites BRP.

Ainsi donc, l'examen de ces diffractogrammes montre réellement la présence des interactions entre les polymères du constituant AS avec les groupements hydroxyles des argiles pontées AP-Al et/ou AP-Fe et confirment les résultats obtenus par les méthodes MEB et IRTF.

Ces interactions de types hydrogènes, électrostatiques et/ou intermoléculaires favorisent la création de nombreux points de contact et ponts entre les chaînes silicatées avec celles des polymères utilisés. Ces indications ont été déjà proposées antérieurement par Iliescu et al. [246].

3.2.5. Propriétés mécaniques des billes gélifiées

Des essais de compression uniaxiale sur des billes gélifiées humides BRP-AP-Al sont effectués, à température ambiante 20 ± 2 °C, entre deux plaques planes parallèles. Les courbes résultantes relatives à l'évolution de la force F (en Newton) en fonction du déplacement du piston (en mètres) sont présentées sur la Figure 3.10.(a).

Afin d'évaluer les modules de Hertz ou encore des modules de Young des différentes billes gélifiées étudiées, nous avons effectué une analyse par regression linéaire de ces courbes.

La Figure 3.10.(b) illustre bien les courbes force-déplacement ($H^{3/2}$).

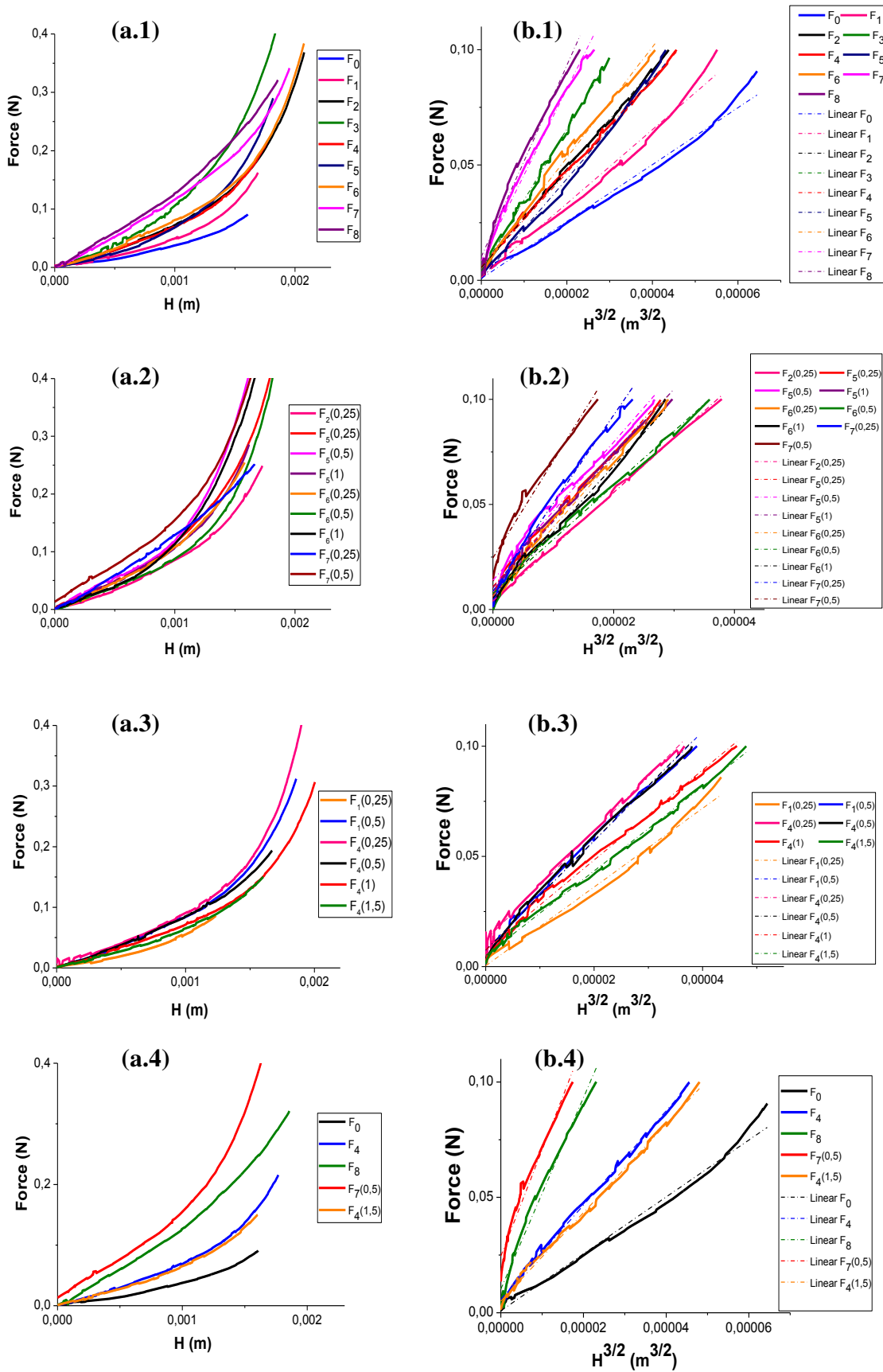


Figure 3.10 : (a) Courbes forces-déplacement; (b) Courbes force-déplacement ($H^{3/2}$) avec linéarisation. (1) : BR-AP-AI (AS/AP-AI/PVA); (2) : BRP-AP-AI (AS/AP-AI/PVA/ $CaCO_3$); (3) : BP-AP-AI (AS/AP-AI/ $CaCO_3$); (4) : Billes BRP optimisées.

Afin d'exploiter encore plus nos résultats, nous regroupons les modules de Young de tous les échantillons étudiés dans le Tableau 3.6 suivant.

Tableau 3.6 : Modules de Young de différentes billes gélifiées préparées.

Echantillon	Module de Young (E) (kPa)	R^2
F₀	36 ± 0,1	0,98
F₁	45 ± 0,1	0,98
F₁ (0.25)	52 ± 0,4	0,98
F₁ (0.5)	65 ± 0,2	0,99
F₂	59 ± 0,2	0,99
F₂ (0.25)	68 ± 0,1	0,99
F₃	81 ± 0,4	0,99
F₄	56 ± 0,1	0,99
F₄ (0.25)	73 ± 0,2	0,99
F₄ (0.5)	68 ± 0,1	0,99
F₄ (1)	57 ± 0,1	0,99
F₄ (1.5)	52 ± 0,5	0,99
F₅	57 ± 0,1	0,99
F₅ (0.25)	92 ± 0,1	0,99
F₅ (0.5)	89 ± 0,1	0,99
F₅ (1)	84 ± 0,3	0,98
F₆	65 ± 0,1	0,99
F₆ (0.25)	95 ± 0,4	0,99
F₆ (0.5)	91 ± 0,1	0,99
F₆ (1)	86 ± 0,1	0,99
F₇	103 ± 0,1	0,99
F₇ (0.25)	122 ± 0,1	0,98
F₇ (0.5)	125 ± 0,1	0,97
F₈	108 ± 0,1	0,98

a- Effet des constituants des billes sur leurs propriétés mécaniques

Les différents histogrammes de la Figure 3.11 présentent l'effet de la variation de chaque constituant (PVA, CaCO₃ et/ou AP-Al), à la fois, sur les modules de Young et sur la rigidité des billes préparées.

A noter, dans ce passage, que toutes les billes composites testées dans cette étude contiennent la même quantité d'alginate de sodium (1,3 g) et ont été préparées sous les mêmes conditions opératoires.

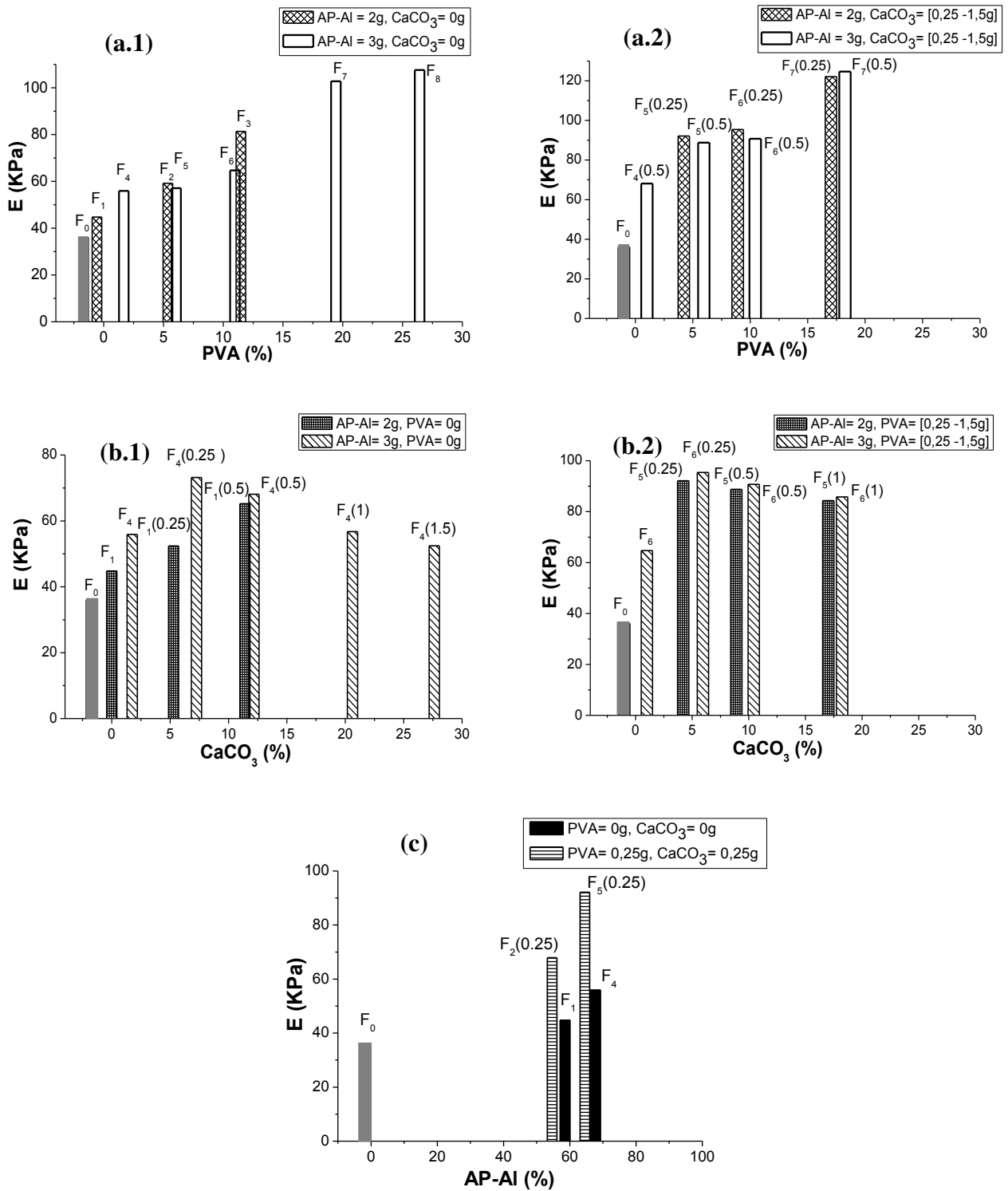


Figure 3.11 : Effet de constituants des billes gélifiées sur les modules de Young
 (a) : PVA % ; (b) : CaCO₃ %; (c) : AP-AI %.

D'après les courbes de la Figure 3.10.(a), les billes gélifiées semblent être viscoélastiques. Ces courbes qui ressemblent à celles obtenues par Chan et al. [82] et Nguyen et al. [248] se subdivisent en deux domaines distincts :

- Domaine élastique ($H < 0,001$ m),
- Domaine plastique ($H > 0,001$ m).

A partir de la Figure 3.10.(b.4), nous pouvons constater que les billes gélifiées BRP (échantillon F₇ (0.5)) se caractérisent par une plus grande résistance à la déformation que toutes les autres billes gélifiées.

Pour tous les cas étudiés, les valeurs des coefficients de corrélation des droites obtenues sont jugés très satisfaisants et dépassent 0,97 (Figure 3.10.(b)). Ces coefficients confirment donc la bonne linéarité entre la force et le déplacement ($H^{3/2}$) et la validité de la théorie de Hertz.

Les résultats du Tableau 3.6 font apparaître aussi des variations du module de Young allant de 36 à $125 \pm 0,5$ kPa. Ces fluctuations sont liées essentiellement aux pourcentages des constituants principaux AP-Al, PVA et CaCO₃ utilisés dans les différentes formulations.

Les résultats de la Figure 3.11.(c)) montrent clairement que les modules de Young des billes BRP à base d'AP-Al sont supérieurs à ceux à base de AS uniquement indiquant, par là, que la fraction de l'argile pontée (AP-Al) renforce encore plus les formulations et donne des billes composites BRP plus rigides.

En définitive, les modules de Young de toutes les billes BRP de type (AS/AP-Al/PVA/CaCO₃) tels que les échantillons F₇ (0.25), F₇ (0.5) s'avèrent respectivement 2 et 3 fois plus élevés que ceux des échantillons F₄, F₄ (1.5) et F₀.

A la lumière de tous ces résultats, nous pouvons donc avancer les conclusions suivantes :

- Les modules de Young augmentent avec l'augmentation de la teneur du PVA et la diminution de la teneur du CaCO₃ dans les billes BRP.
- Les billes renforcées BR sont plus viscoélastiques que celles préparées sans PVA (BS et BP).
- La rigidité des billes dépend de la taille et de la forme des billes ainsi que de la nature et du rapport AS/PVA du biopolymère utilisé.

3.3. Facteurs influençant la préparation des billes composites poreuses

3.3.1. Détermination du temps d'acidification des BRP-AP

Dans cette partie d'étude particulière, les billes composites BRP préparées ont été testées dans l'adsorption du colorant VM à $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ avec des intervalles de temps d'acidification variant entre 2 et 24 h.

Les histogrammes de la Figure 3.12 présentent l'évolution de l'adsorption (en mg.g^{-1}) en fonction du temps d'acidification (en heure) des billes gélifiées sélectionnées.

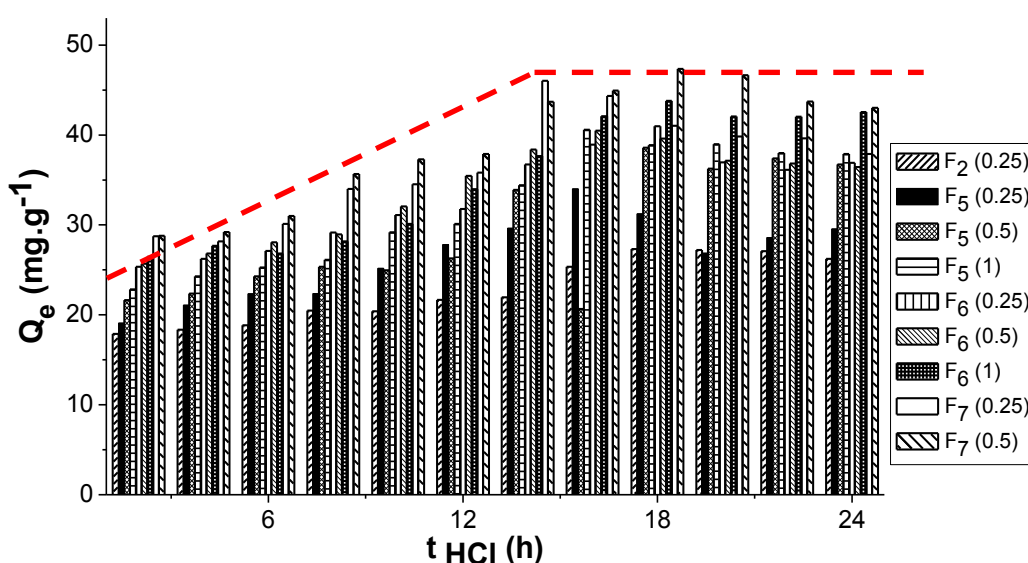


Figure 3.12 : Variation des quantités adsorbées du VM en fonction du temps d'acidification.

($pH = 4,1 \pm 0,1$; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$;
 $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}$; $t = 8 \text{ h}$).

Pour toutes les billes gélifiées utilisées, les quantités adsorbées augmentent en fonction du temps d'acidification jusqu'à environ 14 à 15 heures. A partir de ce temps, les capacités d'adsorption enregistrées deviennent plus ou moins stables pour certaines billes composites poreuses de type BP-AP (AS/AP/CaCO_3) et/ou BRP-AP (AS/AP/PVA/CaCO_3).

L'étude de ce facteur nous a permis d'opter pour un temps d'attaque acide de 18 h avec la solution d'acide chlorhydrique HCl (1 M).

Ce temps optimisé de 18 heures montre que les billes poreuses affichent une réelle stabilité dans l'adsorption des molécules VM.

3.4. Etude de l'adsorption de VM en batch

Dans un premier temps, une série de tests d'adsorption du vert malachite (VM), en mode discontinu, sur chaque catégorie de billes gélifiées humides, a été effectuée afin de sélectionner les billes les plus efficaces.

Dans l'étude cinétique, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- Concentration initiale : 100 mg.L^{-1} ;
- pH du milieu : $4,1 \pm 0,1$;
- Température : $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Vitesse d'oscillation : 200 cpm ;
- Billes ($m_{\text{billes}} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$; $d_{\text{moy}} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}$) ;
- Temps de contact : 0 à 24 h.

Comme l'adsorption du VM dépend de plusieurs facteurs, nous avons donc commencé notre étude par examiner les effets des paramètres suivants :

- Effet du pH sur la rétention de VM : Les expériences ont été réalisées en utilisant une solution de VM ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) tamponnée au pH 3 à 9.
- Effet de la concentration initiale C_0 du VM : Cette concentration semble avoir une influence assez importante sur les capacités de rétention. Pour les billes gélifiées BRP-AP-Al ou BRP-AP-Fe, les concentrations initiales examinées sont respectivement (25, 50, 100, 150 et 200) mg.L^{-1} et (10, 25, 50 et 100) mg.L^{-1} .
- Effet de la taille des billes optimisées BRP-AP-Al sur la capacité de rétention de VM : Les diamètres des billes examinés sont : $d_1 = 2,0 \pm 0,3$; $d_2 = 3,0 \pm 0,3$ et $d_3 = 3,5 \pm 0,3 \text{ mm}$.

Dans nos expériences relatives à l'étude des effets de certains paramètres spécifiques (pH, C_0 et taille des billes) sur l'adsorption du VM, nous maintenons un temps de contact de 8 h qui est jugé largement suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.

3.4.1. Effet de la composition des billes sur la cinétique d'adsorption du VM

Les résultats des cinétiques d'adsorption des différents systèmes BS (AS/AP-Al) ; BR (AS/AP-Al/PVA) ; BRP-AP-Al (AS/AP-Al/PVA/ CaCO_3) et BS (AS/AP-Fe) ; BR (AS/AP-Fe/PVA) ; BRP (AS/AP-Fe/PVA/ CaCO_3) sont présentés respectivement dans les Figures 3.13 et 3.14.

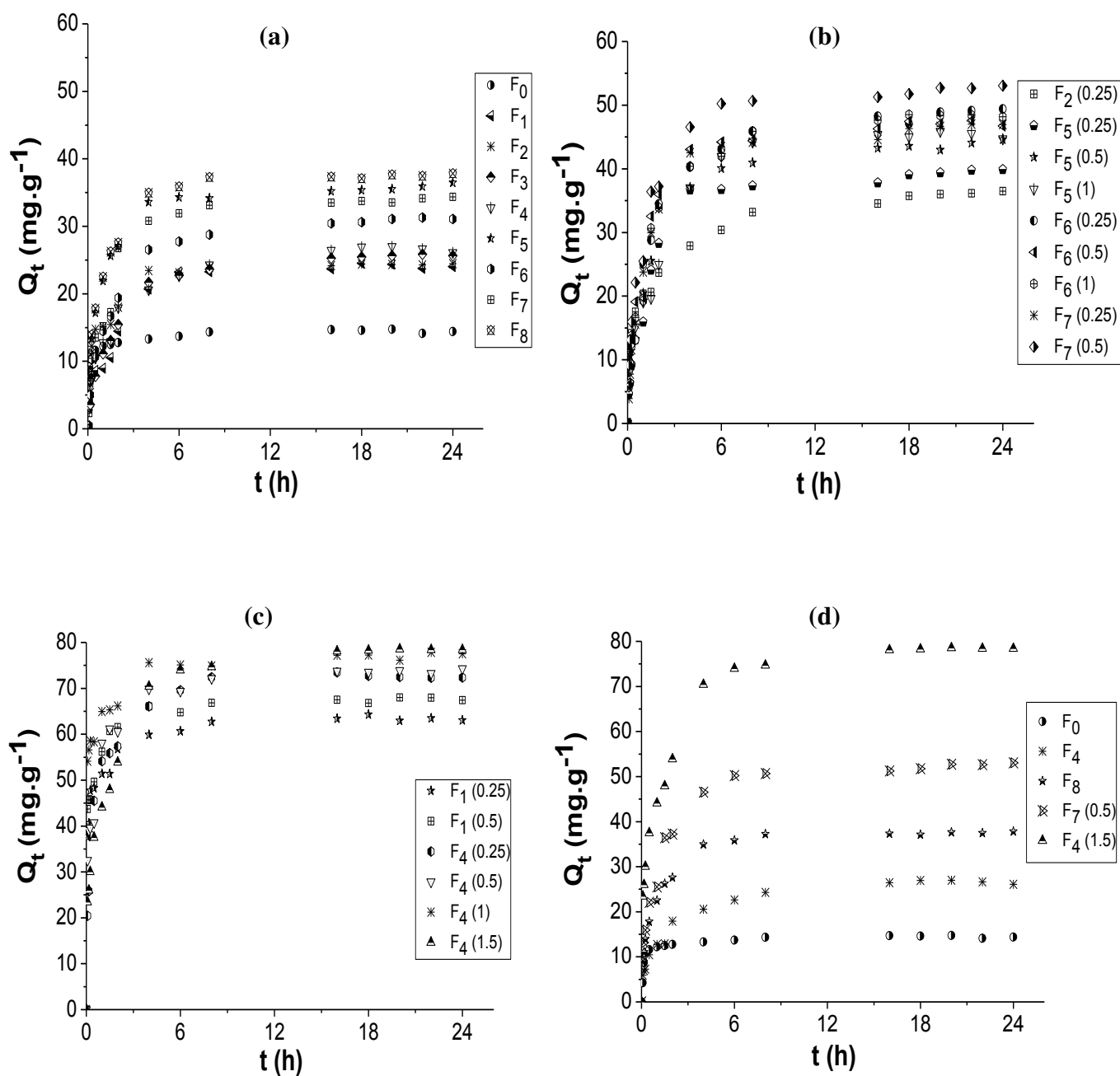


Figure 3.13: Effet de la formulation sur la cinétique d'adsorption de VM par les différentes billes gélifiées ; (a) : BR (AS/AP-AI/PVA); (b) : BRP-AP-AI (AS/AP-AI/PVA/ CaCO_3) ; (c) : BP (AS/AP-AI/ CaCO_3); (d) : billes optimisées

($pH = 4,1 \pm 0,1$; $C_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{\text{billes}} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$; $d_{\text{moy}} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}$).

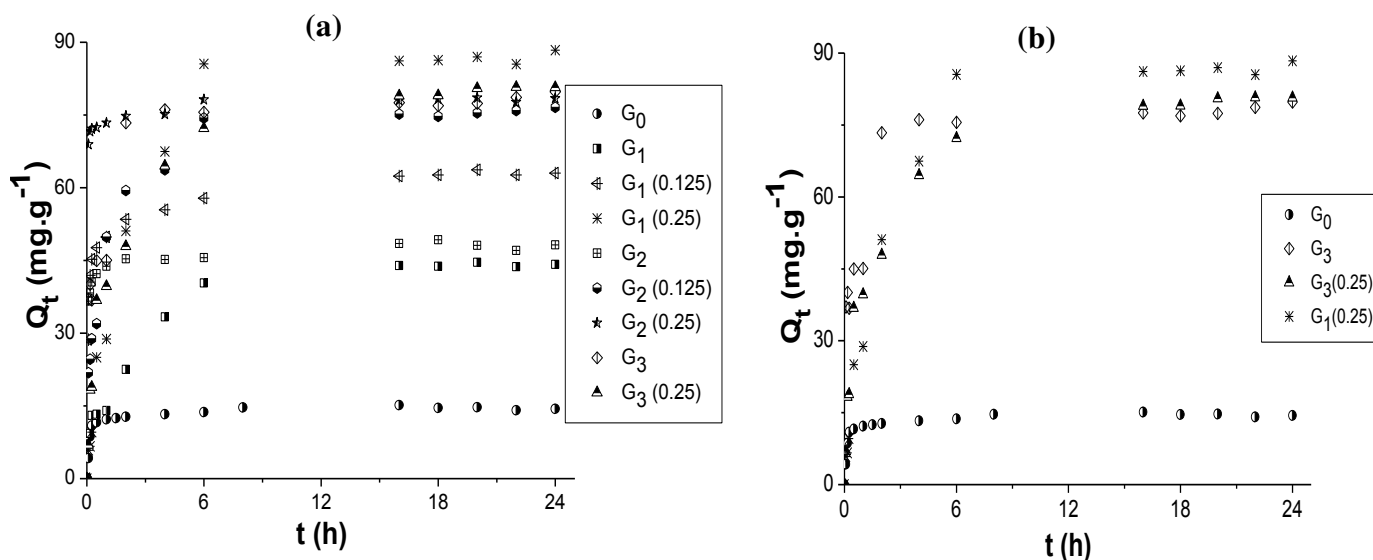


Figure 3.14 : Effet de la formulation sur la cinétique d'adsorption de VM par les différentes billes gélifiées étudiées; (a) : AS/AP-Fe et/ou PVA/CaCO₃; (b) : billes optimisées.

($pH = 4,1 \pm 0,1$; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$; $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}$).

Pour la première classe des billes gélifiées BRP-AP-Al, les courbes de la Figure 3.13. (a) montrent une variation de la quantité adsorbée de VM en fonction du temps par gramme de billes séchées.

L'exploitation des courbes (Figure 3.13) permet de tirer les informations suivantes :

- Présence d'une grande affinité adsorbant BRP-AP-Al/VM
- Plus la fraction de AP-Al est élevée dans les billes composites BRP et plus la quantité adsorbée est importante,
- Les billes gélifiées (F₄) s'avèrent plus efficaces que celles (F₁) avec des rétention de l'ordre respectivement à 26 et 24 mg.g⁻¹.

Pour l'ensemble des billes composites gélifiées, les allures des courbes $Q_t = f(t)$ permettent de mettre en évidence deux zones bien distinctes.

- La première phase, correspondante de chaque catégorie de billes, est rapide allant de :
 - 0 à 3 h pour les billes BS (AS), Figure 3.13.a ;
 - 0 à 8 h pour les billes BR-AP-Al (AS/AP-Al/PVA) ; Figure 3.13.a ;

- 0 à 6 h pour les billes poreuses BRP-AP-Al (AS/AP-Al/PVA/CaCO₃ et BP-AP-Al (AS/AP-Al/CaCO₃); Figure 3.13. b, c ;
 - 0 à 5 h pour les billes poreuses BRP-AP-Fe (AS/AP-Fe/PVA/CaCO₃ et BP (AS/AP-Fe/CaCO₃); Figure 3.14.
- La deuxième phase est plus ou moins lente allant de :
 - 3 à 24 h pour les billes BS (AS), Figure 3.13.a ;
 - 8 à 24 h pour les billes BR-AP-Al (AS/AP-Al/PVA) ; Figure 3.13.a ;
 - Environ de 5 et 6 à 24 h pour les billes BRP-AP-Al (AS/AP-Al/PVA/CaCO₃ et BP (AS/AP-Al/CaCO₃); Figure 3.13. b, c ;
 - 5 à 24 h pour les billes BRP-AP-Fe (AS/AP-Fe/PVA/CaCO₃ et BP (AS/AP-Fe/CaCO₃); Figure 3.14.

Les quantités adsorbées de VM de l'ordre de 88 et 80 mg.g⁻¹ sont obtenues respectivement avec les échantillons G₁(0.25) et G₃ (Figure 3.14.(b)). Ceci confirme bien la grande efficacité de ces billes composites poreuses notamment celles à base d'argile pontée au Fer BRP-AP-Fe.

En effet, dès la mise en contact BRP-VM, il se forme les phénomènes suivants :

- Les sites actifs des pores et des espaces interfoliaires des argiles pontées AP, initialement innocupés et vacants, deviennent facilement accessibles aux molécules du colorant (VM).
- La rétention des molécules VM est très intense et rapide avec des taux d'adsorption très élevés qui augmentent au fur et à mesure que le temps de contact augmente. Il se forme alors progressivement un gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide.
- Cette première période est suivie par une deuxième où la vitesse d'adsorption diminue considérablement à cause de saturation des sites et de la faible diffusion des molécules VM dans le gel qui ralentit la migration de ces espèces dissoutes vers les sites actifs des billes composites BRP.

Afin d'exploiter encore plus nos résultats, nous avons effectué une étude comparative des courbes situées dans les Figures 3.13. (a), (b), (c) et 3.14. (a), (b) qui nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les molécules de VM semblent être mieux fixées sur les billes poreuses non renforcées (BP-AP-Al) et (BP-AP-Fe) sans PVA que sur les autres billes avec des adsorptions respectivement de l'ordre de 78 et 88 mg.g^{-1} . En effet, l'absence des molécules du PVA dans les billes composites non renforcées BP semble faciliter la migration des molécules de l'adsorbat vers les sites les plus profonds en comparaison avec les phénomènes de diffusion trop long dans le gel des billes composites BRP.
- Les billes composites BRP hydrophobes qui s'avèrent, elles aussi, très efficaces seront sélectionnées dans la suite de nos travaux.

Ainsi donc, quatre types des billes gélifiées à base d'argile pontée AP-Al et trois types des billes gélifiées à base du constituant AP-Fe ont été choisis dans les différents essais d'adsorption de VM en mode discontinu. Les résultats correspondants sont exploités sous forme de courbes $Q_t = f(t)$ dans les Figures 3.13. (d) et 3.14. (b).

En mode dynamique sur lit fixe, nous nous limiterons à utiliser uniquement les billes gélifiées BRP-AP-Al et BRP-AP-Fe.

3.4.2. Effet du pH

Les résultats liés au comportement de VM dans les différents milieux (acide, neutre et basique) sont exploités et présentés sous forme de courbes $Q_e = f(pH)$ dans la Figure 3.15 suivante.

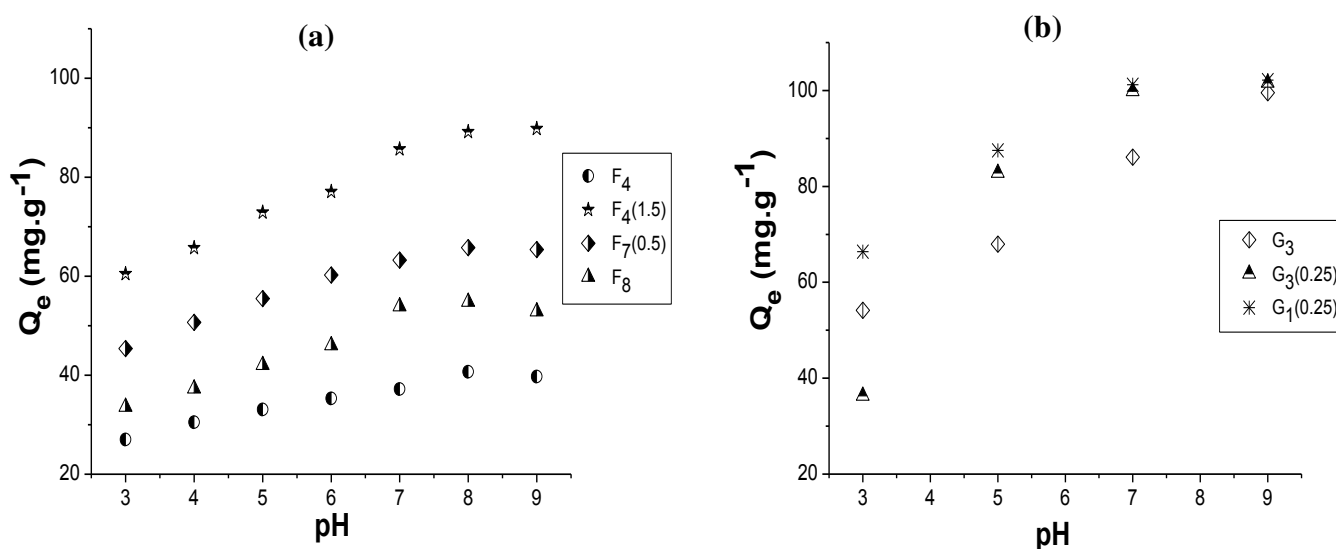


Figure 3.15 : Effet du pH sur l'adsorption du VM par les billes gélifiées optimisées
(a) : AS/AP-Al; (b) : AS/AP-Fe.

$$(C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}; T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}; 200 \text{ cpm}; m_{\text{billes}} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}; \\ d_{\text{moy}} = 3,0 \pm 0,3 \text{ mm}; t = 8 \text{ h}).$$

Pour toute la gamme de pH étudié, il apparait clairement que la rétention des molécules de VM augmente avec l'augmentation du pH.

Comme le montrent les courbes de la Figure 3.15.(a), des adsorptions de VM sur les billes BRP-AP-Al augmentent de 30 à 41, de 34 à 55, de 45 à 66 et de 60 à 89 mg.g^{-1} respectivement avec les matrices F₄, F₈, F₇(0.5) et F₄(1.5) lorsque le pH augmente de 3 à 8.

Pour les billes BRP-AP-Fe de type G₃, G₃(0.25) et G₁(0.25) (Figure 3.15.(b)), les quantités adsorbées enregistrées de l'ordre de 53, 36 et 66 mg.g^{-1} à pH 3 augmentent respectivement, elles aussi à pH 7, jusqu'aux 99, 101 et 102 mg.g^{-1} .

Les résultats de la Figure 3.16 et ceux du Tableau 3.7 indiquent que l'augmentation dans la capacité d'adsorption, à pH basique, dépend à la fois, des propriétés de surface des billes gélifiées ($\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 7$) ainsi que de celles du colorant VM ($\text{pK}_a \sim 10$, structure et forme cationique).

En effet, en milieu légèrement basique ($\text{pH } 8 \text{ et } 9 < \text{pK}_a 10$), ce sont les formes cationiques qui prédominent à cause des phénomènes de déprotonation des molécules de VM. Ces indications sont en parfaite concordance avec celles proposées antérieurement par certains auteurs [249, 250].

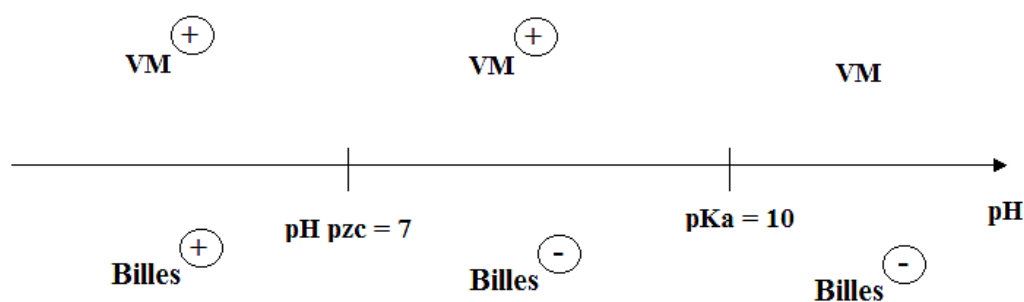


Figure 3.16 : Evolution de la charge de couple adsorbant/adsorbat en fonction du pH.

Tableau 3.7 : Effet du pH sur l'adsorption du VM.

pH de milieu	pH_{pzc}	Adsorbant	Adsorbat	Nature des Interactions	Adsorption
5	7	-Charge positive des sites de surface des billes	-Forme cationique dominante de VM	-Interactions électrostatiques répulsives	33 ^(b) pour F ₄ 42 ^(b) pour F ₈ 55 ^(b) pour F ₇ (0.5) 73 ^(b) pour F ₄ (1.5)
		-Sites de surface des billes hydrophobes	-Cycles aromatiques des molécules de VM très hydrophobes	-Interactions hydrophobes	68 ^(b) pour G ₃ 83 ^(b) pour G ₃ (0.25) 87 ^(b) pour G ₁ (0.25)
8	7	-Charge négative des sites de surface des billes	-Forme cationique de VM qui devient plus en plus déprotoné	-Fortes interactions électrostatiques	-Adsorption très favorisée
9	7	-Charge négative des sites de surface des billes	-Prédominance de l'état moléculaire du VM	-Faibles interactions à cause de la déformation des billes qui commencent à se dégrader dans ce milieu en formant une solution colloïdale	-Adsorption défavorisée

^(b) Quantité adsorbée (mg.g⁻¹)

3.4.3. Effet de la concentration initiale

Des concentrations initiales variables allant de 25 à 200 mg.L⁻¹ et de 10 à 100 mg.L⁻¹ ont été utilisées dans les tests d'adsorption de VM respectivement sur les billes composites BRP-AP-Al et BRP-AP-Fe.

Les résultats correspondants obtenus sont exploités sous forme de courbes $Q_t = f(t)$ dans les Figures 3.17 et 3.18 suivantes.

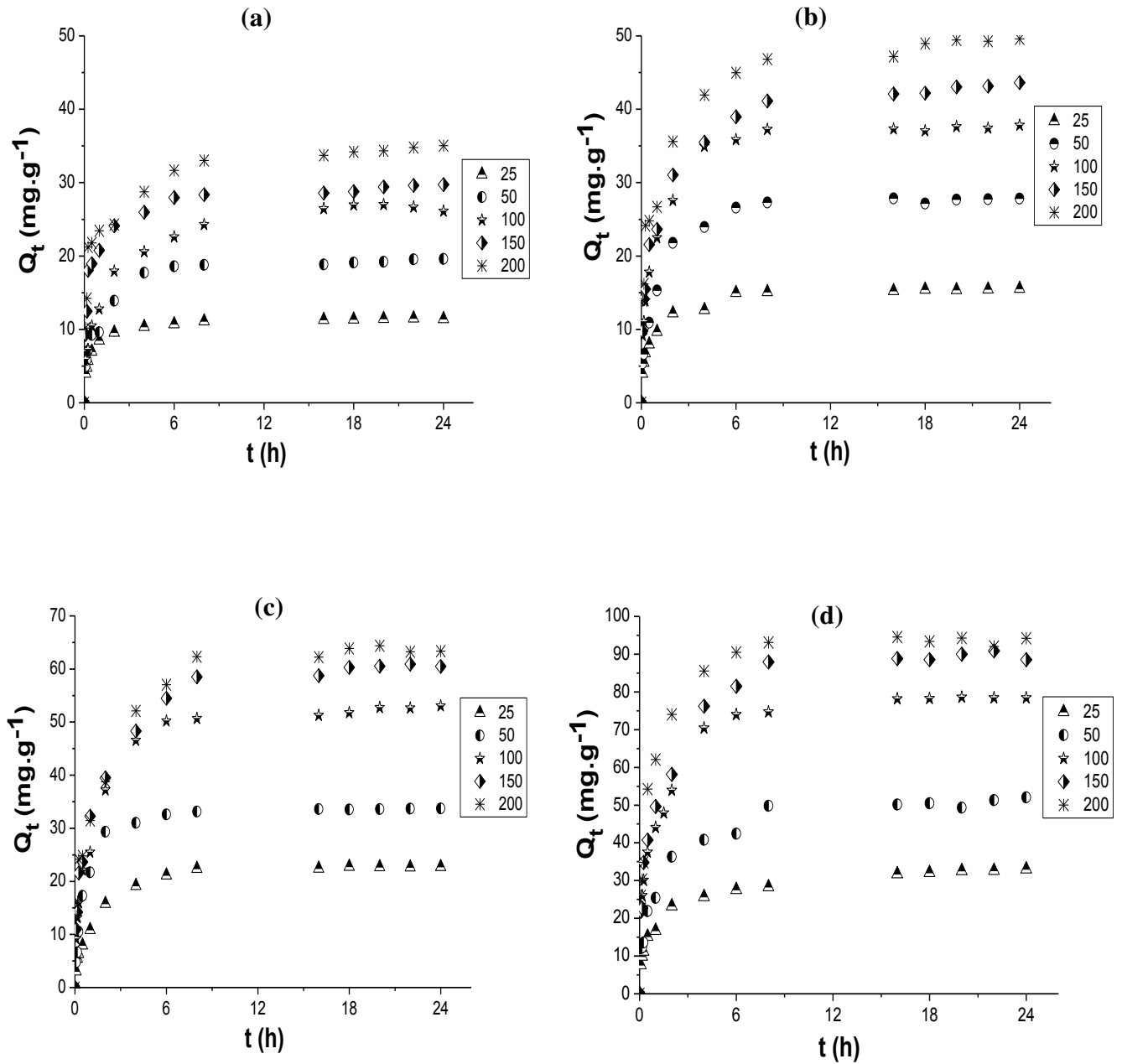


Figure 3.17 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du VM par des billes gélifiées optimisées ; (a) : F_4 ; (b) : F_8 ; (c) : $F_{7(0.5)}$; (d) : $F_{4(1.5)}$

($pH = 4,1 \pm 0,3$; $T = 20 \pm 2$ °C ; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03$ g ; $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3$ mm).

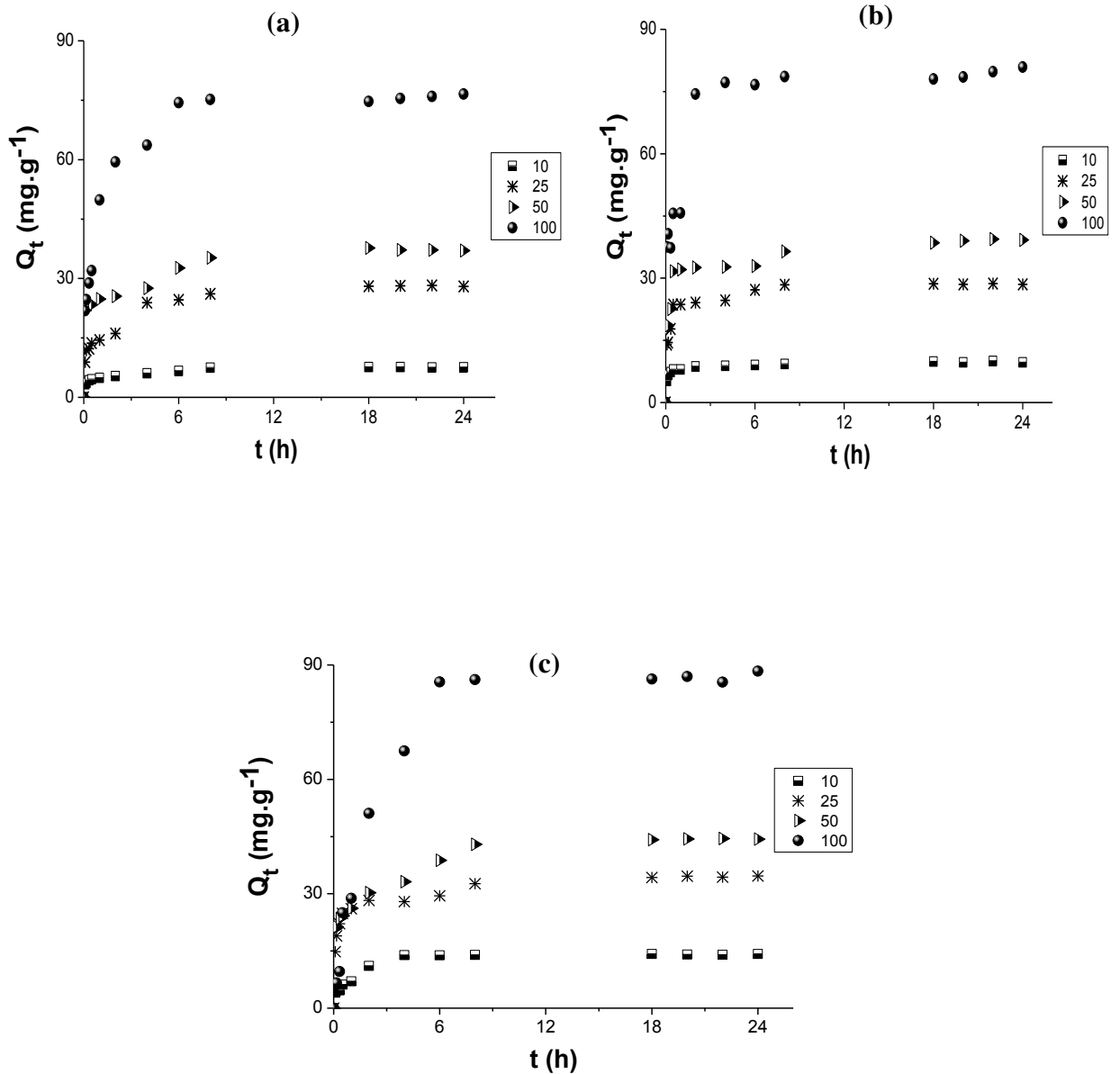


Figure 3.18 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de VM pour les billes sélectionnées ; (a) : G_3 ; (b) : $G_3(0.25)$; (c) : $G_1(0.25)$

($pH = 4,1 \pm 0,3$; $T = 20 \pm 2$ °C ; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03$ g ; $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3$ mm).

Afin de mieux exploiter ces résultats, nous avons tracé, dans la Figure 3.19, les courbes montrant l'évolution, à la fois, des rendements d'élimination (en %) ainsi que les quantités adsorbées (en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction de la concentration initiale ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pour l'ensemble des billes composites étudiées.

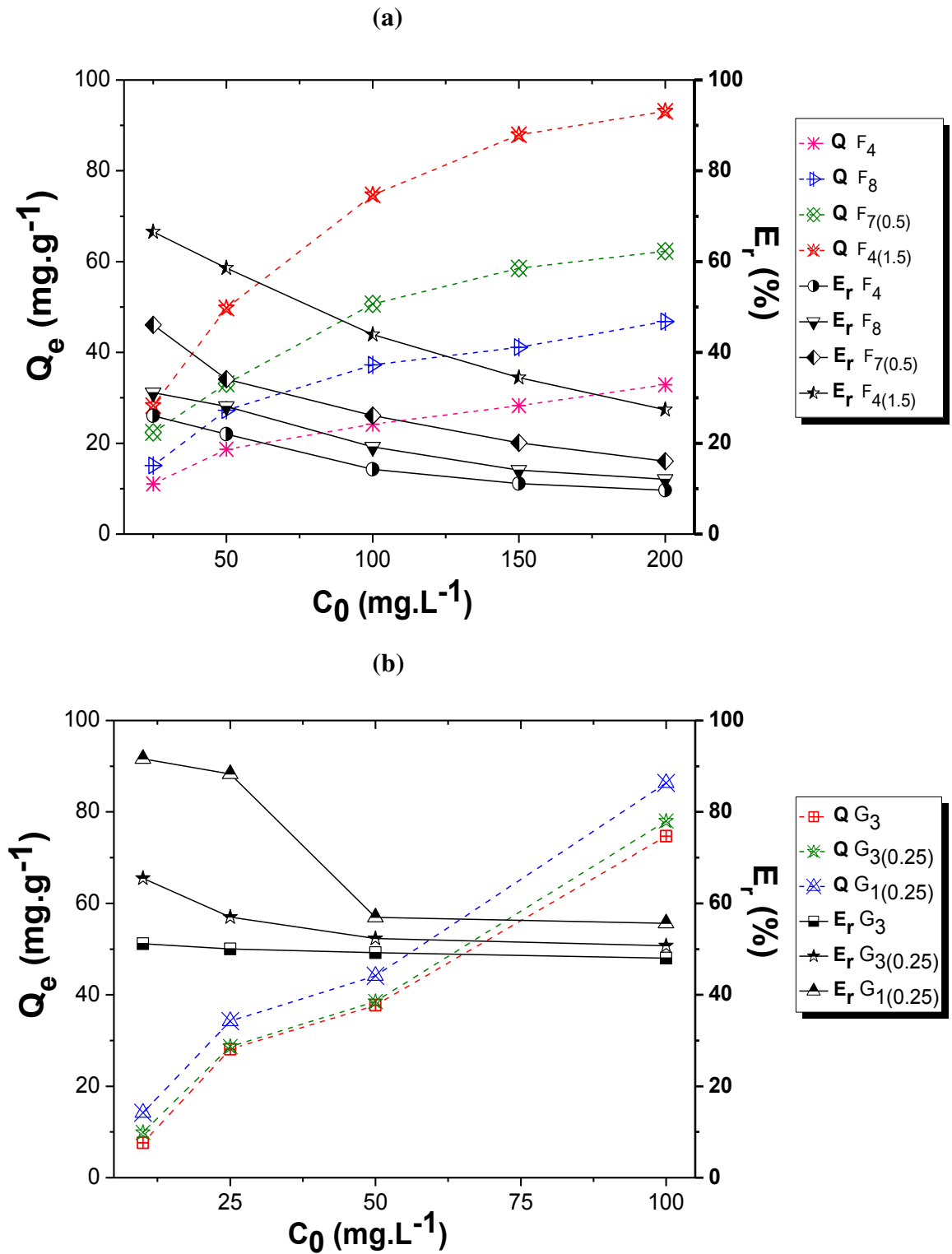


Figure 3.19 : Effet de la concentration initiale sur les rendements d'élimination et les quantités adsorbées du VM par les billes gélifiées optimisées.

(a) : AS/AP-Al; (b) : AS/AP-Fe.

($pH = 4,1 \pm 0,3$; $T = 20 \pm 2$ °C ; 200 cpm ; $m_{billes} = 0,10 \pm 0,03$ g ; $d_{moy} = 3,0 \pm 0,3$ mm ; $t = 8$ h).

Comme le montrent les courbes de la Figure 3.17, la rétention des molécules VM par les billes BRP est bien influencée par la variation de la concentration initiale de ce soluté.

En effet, une augmentation de la concentration initiale en adsorbat de 25 à 200 mg.L⁻¹ dans le système entraîne une présence appréciable des molécules et donc une diffusion plus facile vers les sites de surface des billes composites BRP. Elle se traduit par une augmentation dans les capacités d'adsorption de 11 à 35, de 15 à 50, de 23 à 63 et de 33 à 94 mg.g⁻¹ respectivement pour les supports F₄, F₈, F₇(0.5) et F₄(1.5).

Les allures des cinétiques d'adsorption de VM sur la catégorie des billes BRP-AP-Fe, à des concentrations initiales variant entre 10 à 100 mg.L⁻¹, sont similaires à celles obtenues avec des billes BRP-AP-Al. Pour une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹, ces cinétiques (Figure 3.18) montrent de fortes rétentions du colorant VM de l'ordre de 76, 80 et 88 mg.g⁻¹ respectivement obtenues avec les billes G₃, G₃(0.25) et G₁(0.25).

La Figure 3.19.a relative aux billes BRP-AP-Al montre, quant à elle, l'évolution des rendements d'élimination de VM (%) en fonction de la concentration initiale en colorant (25 à 200 mg.L⁻¹) après 8 h de temps de contact.

En effet, des diminutions allant de 26 à 9 ; de 31 à 12 ; de 46 à 16 et de 66 à 27 % sont obtenues respectivement avec les adsorbants F₄, F₈, F₇(0.5) et F₄(1.5).

Les courbes relatives aux billes BRP-AP-Fe (Figure 3.19.b) montrent clairement que les rendements d'élimination de VM diminuent lorsque la concentration en soluté augmente.

Ainsi donc, plus les molécules de VM sont abondantes en solution et plus leurs mobilités et donc leurs diffusions vers les sites de surface des billes deviennent plus lentes à ceux probablement des éventuels d'encombrement entre les molécules.

3.4.4. Effet de la taille

Les résultats de l'influence de la taille des systèmes BRP-AP-Al sont présentés dans les histogrammes de la Figure 3.20.

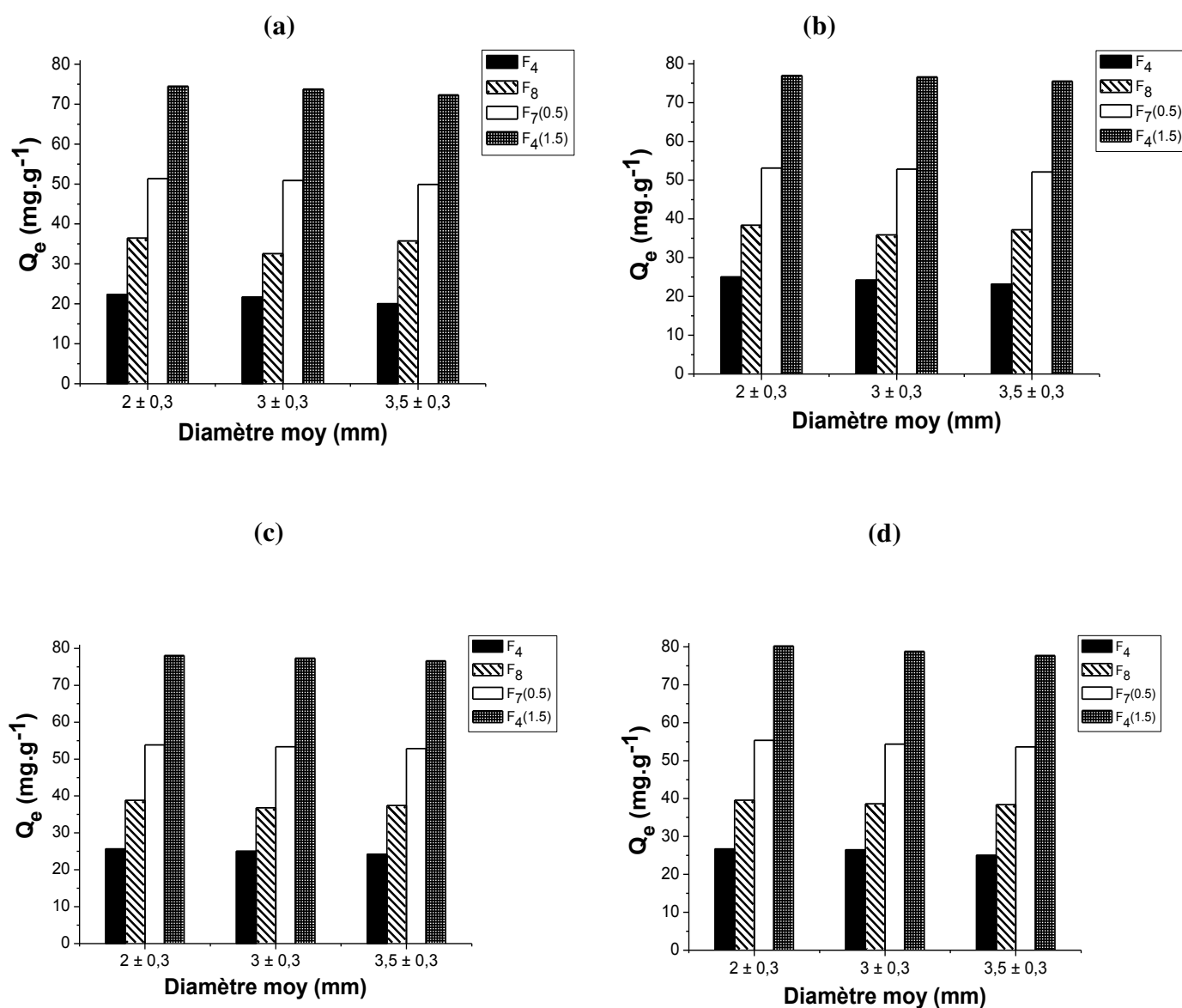


Figure 3.20 : Effet de la taille des billes optimisées sur l'adsorption du VM

(a) : 4 h ; (b) : 8 h ; (c) : 16 h ; (d) : 24 h

($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 4,1 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $m_{\text{billes}} = 0,10 \pm 0,03 \text{ g}$).

Au vu de ces résultats et pour toute la gamme étudiée (diamètre allant de $2,0$ à $3,5 \pm 0,3$ mm), la taille des billes gélifiées semble ne pas avoir un effet considérable sur la rétention des molécules de VM. Néanmoins, il a été montré, dans plusieurs autres études antérieures (Lezehari et al. [1] ; Lazaridis et al. [250]) que les billes gélifiées de tailles plus petites développent de plus grandes surfaces de contact externe et manifestent donc de plus fortes affinités de sorption.

En se basant sur toutes ces constatations, nous nous limiterons à effectuer, pour la suite de notre étude, les tests d'adsorption ultérieurs uniquement sur les billes gélifiées BRP de taille moyenne de $2,0 \pm 0,3$ mm.

3.4.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant donné dans une opération fondée sur les phénomènes d'adsorption.

Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps, la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques dont la majorité est basée traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier- ou de second-ordre par rapport à la quantité de soluté fixée.

De façon générale, ces modèles s'avèrent particulièrement très utiles à cause de leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

Pour toutes ces raisons, nous avons adopté les modèles des cinétiques d'adsorption suivants :

- Modèle de pseudo-premier-ordre.
- Modèle de pseudo-second-ordre.
- Modèle de diffusion intraparticulaire.

Les cinétiques d'adsorption de VM sur les billes gélifiées ont été modélisées par ces équations classiques en utilisant le logiciel Pro ORIGIN 8.

a) Modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre

Vu la similitude observée entre les différents résultats, nous nous limitons à présenter, dans les Tableaux 3.8 à 3.11, uniquement les paramètres cinétiques en termes de constantes de vitesse, de quantités adsorbées (théoriques et expérimentales) et de coefficients de corrélation R^2 . Les figures correspondantes sont portées dans la partie APPENDICE E.

Tableau 3.8 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de VM sur les billes gélifiées à base AP-AI pour les modèles des pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Echantillon	Q_{exp} ($mg \cdot g^{-1}$)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
		Q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2_1	Q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) 10^4	R^2_2
F₀	14,32	13,71	0,09	0,95	14,29	91,55	0,93
F₁	24,03	23,88	0,01	0,92	25,77	05,22	0,92
F₁ (0.25)	63,00	58,95	0,14	0,88	61,08	36,16	0,83
F₁ (0.5)	67,41	63,34	0,14	0,86	65,58	35,28	0,80
F₂	24,47	23,32	0,02	0,91	24,65	14,47	0,94
F₂ (0.25)	36,48	33,16	0,02	0,84	35,01	08,62	0,89
F₃	25,66	24,98	0,01	0,97	27,27	04,73	0,98
F₄	26,10	25,43	0,01	0,92	27,39	06,01	0,94
F₄ (0.25)	72,37	68,25	0,04	0,92	72,34	08,03	0,97
F₄ (0.5)	74,29	68,86	0,06	0,86	72,18	12,16	0,88
F₄ (1)	77,53	71,47	0,21	0,87	73,84	46,51	0,80
F₄ (1.5)	78,44	75,16	0,02	0,88	78,86	03,79	0,92
F₅	36,44	34,47	0,02	0,94	36,37	08,90	0,98
F₅ (0.25)	39,89	38,71	0,01	0,99	41,96	03,70	0,98
F₅ (0.5)	44,59	42,45	0,01	0,96	45,72	03,91	0,97
F₅ (1)	44,70	44,82	0,09	0,93	48,70	02,49	0,93
F₆	31,07	30,08	0,01	0,97	32,64	04,51	0,98
F₆ (0.25)	49,40	47,07	0,01	0,97	51,06	03,13	0,99
F₆ (0.5)	46,73	45,92	0,01	0,96	49,03	04,29	0,97
F₆ (1)	48,16	46,93	0,01	0,98	51,20	02,84	0,99
F₇	34,37	33,45	0,01	0,97	36,08	04,58	0,97
F₇ (0.25)	46,95	45,48	0,01	0,99	49,08	03,62	0,99
F₇ (0.5)	53,05	51,04	0,01	0,96	54,39	04,05	0,98
F₈	37,80	36,35	0,02	0,94	38,33	08,02	0,97

Tableau 3.9 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de VM sur les billes gélifiées à base AP-Al (F_4 , F_8 , F_4 (1.5) et F_7 (0.5)) à différentes concentrations pour les modèles des pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Echantillon	C_0 (mg.L^{-1})	Q_{exp} (mg.g^{-1})	Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
			K_1 (min^{-1})	Q_e (mg.g^{-1})	R^2_1	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) 10^4	Q_e (mg.g^{-1})	R^2_2
F_4	25	11,43	0,05	10,82	0,93	60,04	11,31	0,97
	50	19,61	0,02	18,69	0,92	14,64	19,71	0,95
	100	26,10	0,01	25,18	0,93	07,22	27,09	0,96
	150	29,73	0,05	27,43	0,91	27,21	28,74	0,95
	200	35,03	0,05	31,46	0,87	21,96	33,18	0,90
F_4 (1.5)	25	33,00	0,02	30,08	0,90	08,79	32,05	0,95
	50	52,04	0,01	48,26	0,94	04,21	51,76	0,96
	100	78,44	0,02	75,16	0,88	03,79	78,86	0,92
	150	88,57	0,02	85,36	0,92	03,02	90,55	0,95
	200	94,20	0,03	90,17	0,95	04,42	94,94	0,98
F_7 (0.5)	25	22,75	0,01	22,15	0,97	07,69	23,81	0,98
	50	33,73	0,02	32,96	0,99	08,65	34,97	0,99
	100	53,04	0,01	51,03	0,96	04,04	54,40	0,98
	150	60,50	0,01	57,65	0,94	03,56	61,65	0,97
	200	63,36	0,01	61,03	0,92	03,28	64,98	0,94
F_8	25	15,55	0,03	14,64	0,92	27,27	15,43	0,96
	50	27,81	0,02	26,89	0,96	09,13	28,56	0,98
	100	37,82	0,02	36,33	0,94	08,36	38,34	0,97
	150	43,62	0,02	40,49	0,92	07,46	42,90	0,96
	200	49,58	0,03	45,92	0,87	08,42	48,35	0,92

Tableau 3.10 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de VM sur les billes gélifiées à base AP-Fe pour les modèles des pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Echantillon	Q_{exp} (mg.g^{-1})	Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
		Q_e (mg.g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2_1	Q_e (mg.g^{-1})	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) 10^4	R^2_2
G_0	14,38	13,71	0,09	0,95	14,29	91,55	0,93
G_1	44,18	43,64	0,01	0,94	47,38	02,28	0,94
G_1 (0.125)	63,02	58,15	0,11	0,92	60,42	29,94	0,90
G_1 (0.25)	88,36	86,83	0,01	0,99	95,69	01,02	0,98
G_2	48,21	45,77	0,26	0,95	46,88	115,8	0,82
G_2 (0.125)	76,58	72,50	0,02	0,93	76,45	04,61	0,95
G_2 (0.25)	78,49	75,85	0,46	0,98	76,85	185,5	0,70
G_3	79,77	74,43	0,04	0,80	77,27	09,66	0,78
G_3 (0.25)	80,68	77,15	0,01	0,95	82,65	02,18	0,98

Tableau 3.11 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de VM sur les billes gélifiées à base AP-Fe (G_3 , $G_3(0.25)$, et $G_1(0.25)$) à différentes concentrations pour les modèles des pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Echantillon	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Q_{exp} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
			Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2_1	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) 10^4	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2_2
G_3	10	07,60	06,77	0,05	0,78	112,6	07,13	0,78
	25	27,99	25,75	0,02	0,79	12,89	27,23	0,82
	50	37,04	31,38	0,15	0,70	55,70	33,26	0,57
	100	76,58	72,77	0,02	0,94	04,16	77,23	0,95
$G_3(0.25)$	10	09,66	09,06	0,13	0,92	228,6	09,41	0,91
	25	28,51	26,78	0,08	0,91	46,33	27,80	0,89
	50	39,20	35,76	0,07	0,90	31,59	37,14	0,87
	100	80,91	76,27	0,04	0,80	08,48	78,86	0,78
$G_1(0.25)$	10	14,20	13,92	0,02	0,93	17,76	14,75	0,93
	25	34,66	31,06	0,08	0,88	38,27	32,44	0,87
	50	44,30	38,99	0,05	0,71	17,73	41,15	0,70
	100	88,36	87,28	0,01	0,99	00,98	97,12	0,98

L'emploi de ces deux modèles cinétiques dans l'ajustement des points expérimentaux nous a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- **Modèle pseudo premier ordre**

$0,84 < R^2_1 < 0,99$ pour les billes BRP-AP-Al

$0,80 < R^2_1 < 0,99$ pour les billes BRP-AP-Fe

- **Modèle pseudo second ordre**

$0,80 < R^2_2 < 0,99$ pour les billes BRP-AP-Al

$0,70 < R^2_2 < 0,98$ pour les billes BRP-AP-Fe

- Les quantités adsorbées calculées de VM à l'équilibre restent très proches des valeurs expérimentales ;
- Les constantes de vitesse du modèle pseudo second ordre sont élevées pour les faibles concentrations initiales de VM.

b) Modèle de diffusion

Le modèle de la diffusion intraparticulaire est basé sur des théories qui ont été développées par Weber et Morris [231] en traçant la quantité adsorbée Q_t en fonction de $t^{1/2}$. Cette courbe peut, non seulement, présenter une multi-linéarité, mais aussi, indiquer l'existence de deux ou plusieurs étapes se déroulant en même temps.

Ce processus comprend généralement les trois étapes suivantes :

- *Première étape :*

Cette première partie plus nette est due à la diffusion externe sur la surface (transfert de masse externe).

- *Deuxième étape :*

Cette étape d'adsorption progressive à la surface est attribuée à la diffusion intraparticulaire.

- *Troisième étape :*

Dans cette étape finale de l'équilibre, la diffusion intra-particulaire se ralentit en raison des faibles concentrations de la solution.

Vu la similitude entre les différents résultats obtenus, nous nous limiterons à présenter, dans la Figure 3.21 ci-dessous, uniquement les tracés de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ relatifs à l'adsorption du VM sur des billes BR-AP-Al.

Toutes les autres courbes restantes sont présentées dans la partie APPENDICE F.

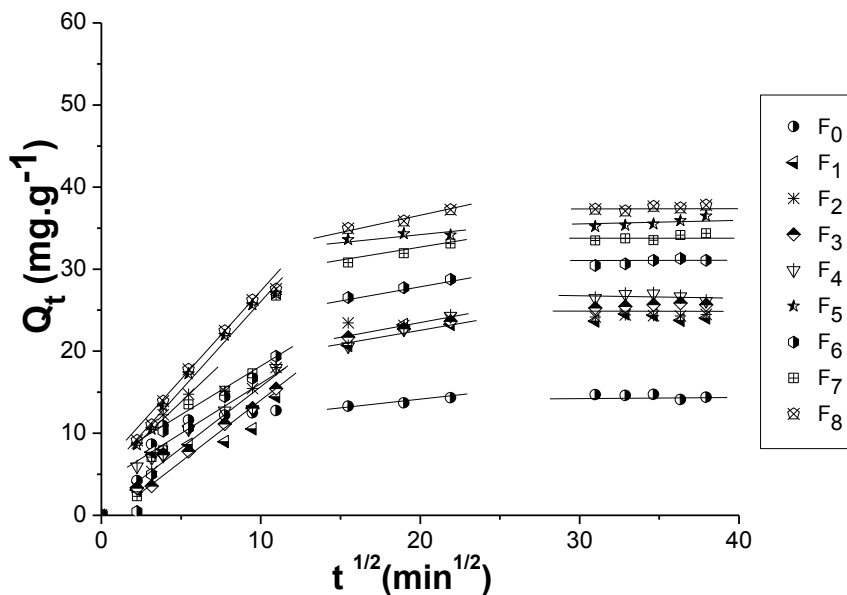


Figure 3.21 : Evolution de Q_t en fonction de $t^{1/2}$: Cas de l'adsorption du VM sur des billes BR-AP-Al.

Afin d'exploiter encore plus nos résultats, la diffusion des molécules de VM dans les billes a été réétudiée en utilisant la théorie de Crank [232].

Les Tableaux 3.12 et 3.13 regroupent les valeurs des coefficients effectifs de diffusion ainsi que ceux de film.

Tableau 3.12 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire des supports BRP-AP-AI.

Echantillon	K_d ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$)	R_d^2	D_f ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). 10^6	D_p ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). 10^7
F ₀	0,25	0,95	4,52	41,68
F ₁	1,28	0,97	4,58	06,95
F ₁ (0.25)	3,30	0,99	5,03	52,99
F ₁ (0.5)	2,38	0,98	4,91	49,61
F ₂	1,98	0,99	4,73	11,80
F ₂ (0.25)	3,27	0,95	3,52	05,33
F ₃	1,38	0,99	4,70	07,22
F ₄	1,40	0,93	4,21	06,06
F ₄ (0.25)	8,07	0,90	4,26	14,58
F ₄ (0.5)	7,49	0,99	4,23	17,66
F ₄ (1)	1,90	0,98	5,06	82,91
F ₄ (1.5)	3,46	0,98	3,86	75,07
F ₅	2,42	0,97	4,99	12,40
F ₅ (0.25)	2,56	0,98	3,69	06,58
F ₅ (0.5)	2,80	0,97	3,61	06,10
F ₅ (1)	2,16	0,95	3,53	04,88
F ₆	1,80	0,99	3,94	05,78
F ₆ (0.25)	3,10	0,99	3,67	05,79
F ₆ (0.5)	3,45	0,98	3,65	07,17
F ₆ (1)	3,33	0,97	4,04	06,31
F ₇	2,05	0,95	4,76	08,71
F ₇ (0.25)	3,25	0,99	3,93	07,32
F ₇ (0.5)	3,56	0,96	4,20	08,17
F ₈	2,45	0,96	4,92	11,46

Tableau 3.13 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire des supports BRP-AP-Fe.

Echantillon	K_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$)	R^2_d	D_f ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$). 10^7	D_p ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$). 10^5
G_0	0,25	0,95	45,20	0,01
G_1	0,05	0,95	3,78	44,70
$G_1(0.125)$	0,21	0,99	4,63	119,90
$G_1(0.25)$	0,06	0,98	3,44	41,02
G_2	0,05	0,95	5,60	327,68
$G_2(0.125)$	0,06	0,93	4,13	61,87
$G_2(0.25)$	0,50	0,98	5,16	513,43
G_3	0,17	0,92	4,74	88,13
$G_3(0.25)$	0,11	0,98	3,58	45,24

Pour examiner l'effet du CaCO_3 sur la porosité des billes gélifiées poreuses BRP, nous avons jugé utile de suivre l'évolution des coefficients effectifs de diffusion (D_p) en fonction du pourcentage du CaCO_3 dans les différentes formulations étudiées.

Les résultats correspondants obtenus sont présentés sous forme de courbes $D_p = f(\% \text{CaCO}_3)$ dans la Figure 3.22 suivante :

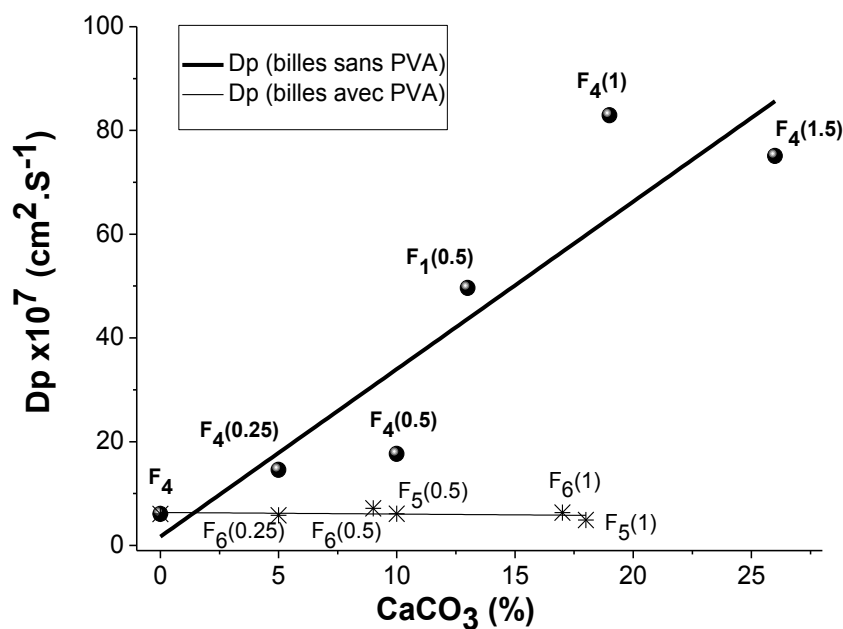


Figure 3.22 : Effet de l'ajout du CaCO_3 sur les coefficients effectifs de diffusion (D_p) pour les billes composites étudiées.

Globalement, ces courbes sont constituées de trois parties :

- Une partie initiale linéaire correspondant au *transfert de masse externe* dans un intervalle de temps allant de 0 à 180 min.
- Une seconde partie relative à la *diffusion intra-particulaire* pour un temps allant de 180 à 360 min.
- La troisième partie linéaire indiquant un *état d'équilibre adsorption/désorption* et s'étalant sur une période de temps allant de 360 à 1440 min.

Comme toutes ces différentes droites ne passent pas par l'origine, nous pouvons donc conclure que la diffusion impliquée dans le processus cinétique ne constitue pas, à elle seule, l'étape limitante. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus antérieurement par Cheknane et al. [251] dans leurs travaux sur l'adsorption de certains colorants sur des argiles pontées granulées.

La rétention des molécules VM sur toutes les classes de billes composites semble être liée principalement à la porosité des billes et le processus d'adsorption est multi-étapes.

L'ajout du CaCO_3 dans l'élaboration des billes gélifiées composites BRP rend les billes, déjà initialement renforcées par le PVA, encore plus poreuses et favorise donc la diffusion externe des molécules de VM.

Par ailleurs, l'exploitation des résultats regroupés dans les Tableaux 3.12 et 3.13 permet de tirer d'autres conclusions que nous présentons de la manière suivante :

- Les vitesses d'adsorption sont plus faibles pour les billes BRP-AP-Fe que BRP-AP-Al.
- La majorité des billes composites poreuses BRP présentent des constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire élevées.
- $D_p \sim D_f$ pour les billes BRP-AP-Al
- $D_f \ll D_p$ pour les billes BRP-AP-Fe

Les valeurs de Bt calculées selon l'équation de Boyd et al. [233] ont été tracées en fonction de $\ln(1 - Q_t/Q_e)$. Les droites correspondantes sont présentées dans la partie APPENDICE G.

La rétention des molécules de VM sur les sites actifs des billes devient très complexe puisque toutes les droites ne passent pas par l'origine. Elle se fait avec les deux mécanismes suivants:

- Diffusion par film,
- Diffusion intraparticulaire.

Aussi comme le montre la Figure 3.22, les valeurs du coefficient effectif de diffusion D_p augmentent dans le même sens que l'augmentation de la fraction CaCO_3 dans les formulations des billes composites BRP.

En effet, les valeurs de ce coefficient D_p augmentent de 6.10^{-7} pour échantillon F_4 jusqu'à $17.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour l'échantillon $F_4 (0.5)$ lorsque la quantité du CaCO_3 dans les formulations augmente de 0 à 10 %.

Au-delà de ce pourcentage, les valeurs de D_p s'intensifient encore plus rapidement en atteignant la valeur de $83 .10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ dans l'échantillon $F_4 (1)$ lorsque le pourcentage de CaCO_3 est de 19 %.

Les billes renforcées avec PVA de type BR se caractérisent, quant à elles, par des valeurs de D_p plus ou moins constantes de l'ordre de $6.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

3.4.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont couramment utilisées pour décrire une relation entre la concentration en solution aqueuse et la quantité fixée sur l'adsorbant lorsque les deux phases sont en équilibre.

Les Figures 3.23 et 3.24 présentent les tracés des isothermes d'équilibre d'adsorption de VM sur les différents types de billes composites sélectionnées.

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption de VM sur ces billes gélifiées a été réalisée en utilisant des solutions de VM tamponnées aux pH 4 ; 6 et 8.

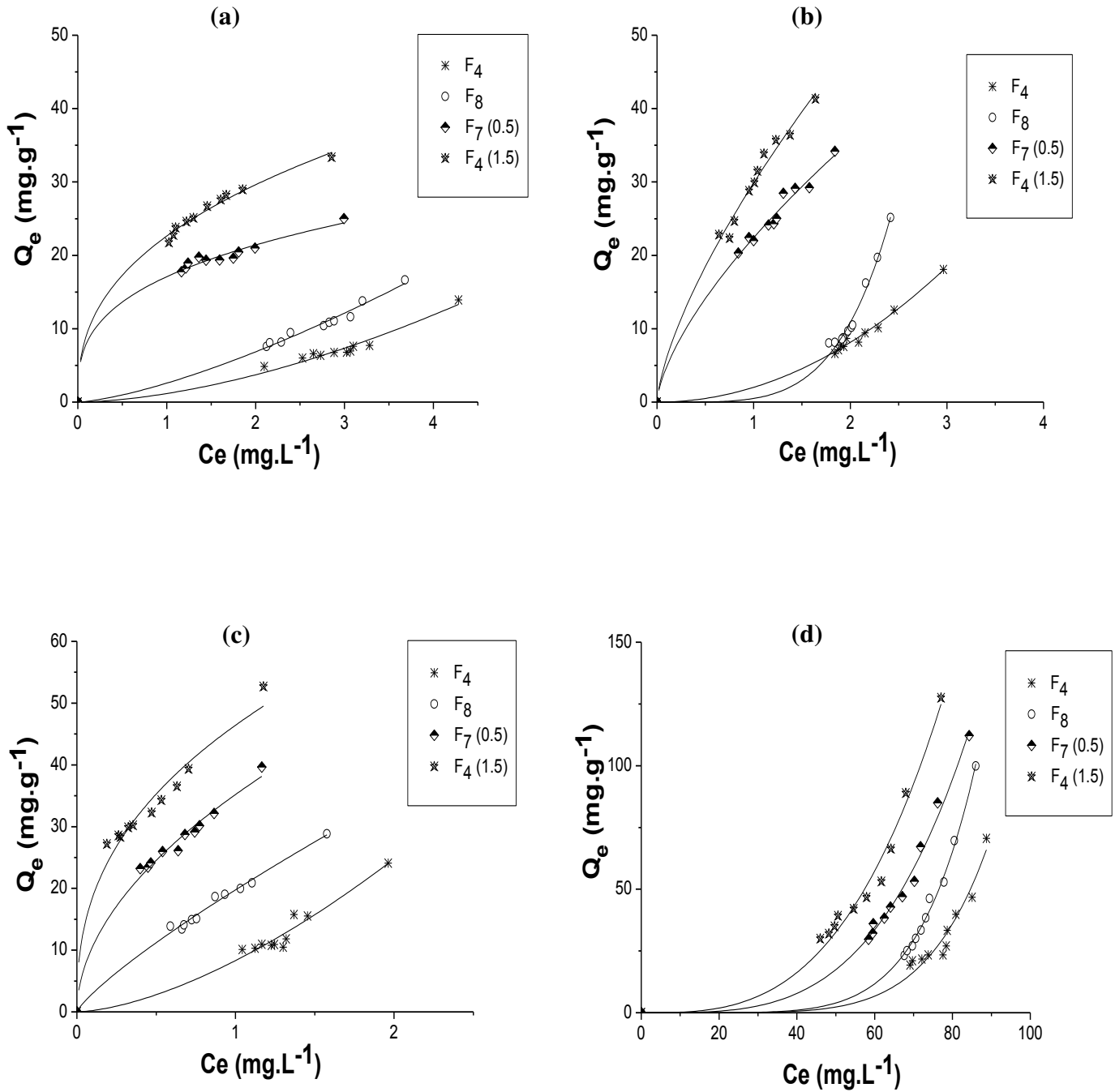


Figure 3.23 : Isothermes d'adsorption de VM sur les billes BRP-AP-Al aux conditions suivantes : $T = 20 \pm 2$ °C ; 200 cpm ; $d_{moy} = 2,0 \pm 0,3$ mm ; $t = 24$ h

(a) : $C_0 = 25$ mg.L⁻¹ ; pH = 4 ;

(b) : $C_0 = 25$ mg.L⁻¹ ; pH = 6 ;

(c) : $C_0 = 25$ mg.L⁻¹ ; pH = 8 ;

(d) : $C_0 = 100$ mg.L⁻¹ ; pH = 4.

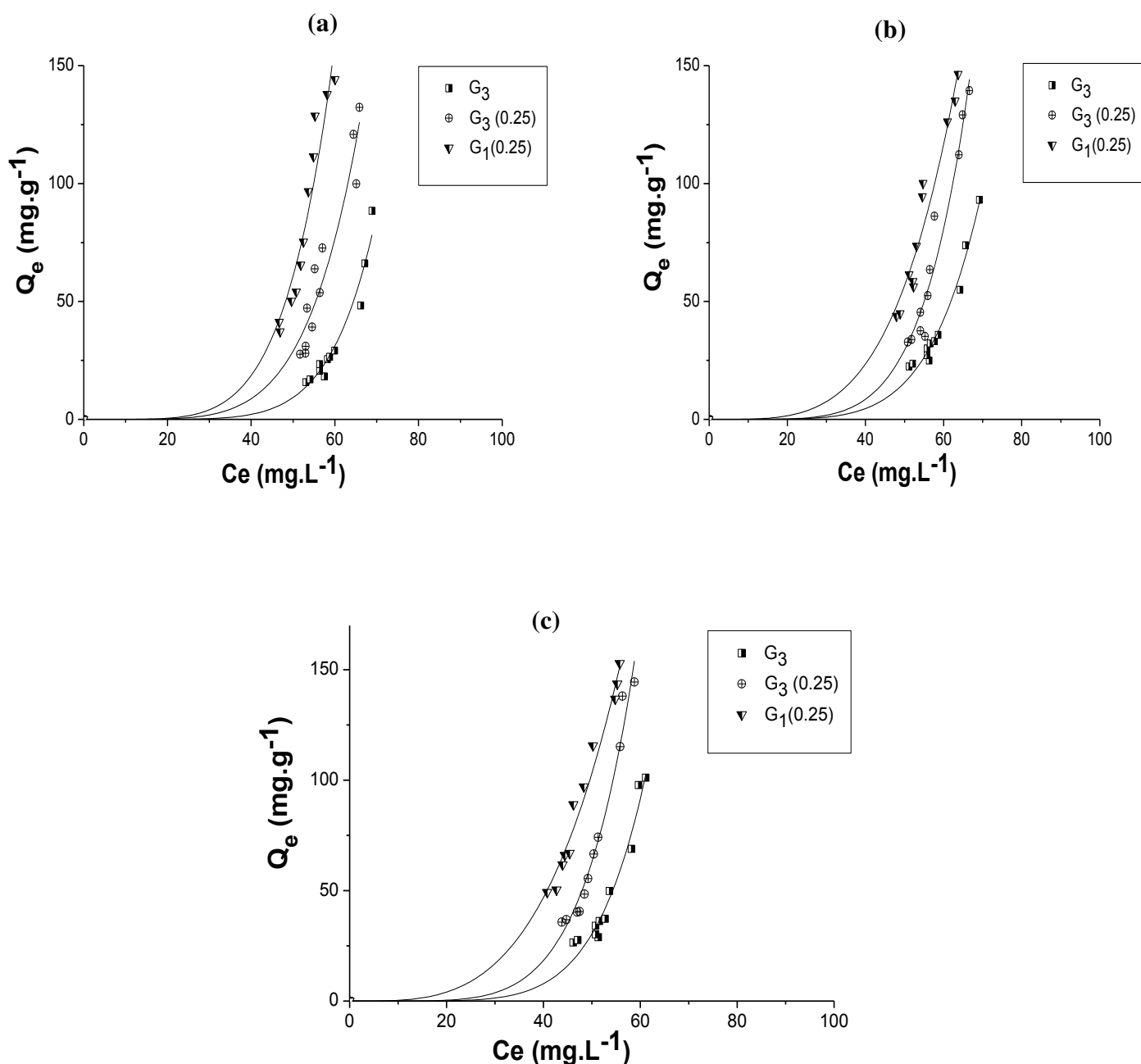


Figure 3.24 : Isothermes d'adsorption de VM sur les billes BRP-AP-Fe aux conditions suivantes : $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $d_{\text{moy}} = 2,0 \pm 0,3 \text{ mm}$; $t = 24 \text{ h}$
 (a) : pH = 4 ; (b) : pH = 6 ; (c) : pH = 8.

L'évolution de la capacité d'adsorption Q_e en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre, à différents pH, montre clairement que le maximum de l'adsorption de VM est réalisé par les billes gélifiées poreuses de type BP-AP.

L'étude de l'effet du pH, tamponné aux pH 4 ; 6 et 8, montre que la rétention des molécules de VM est plutôt favorisée dans les milieux basiques que dans les milieux acides.

En milieu légèrement basique (pH 8 ; $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$), des adsorptions de l'ordre de 10, 15, 25 et 33 mg.g^{-1} ont été obtenues respectivement avec les supports BRP-AP-Al « F₄, F₈, F₇(0.5) et F₄(1.5) ».

En milieu acide et pour ces mêmes supports, elles sont seulement de 6 ; 9 ; 18 et 25 mg.g^{-1} .

Pour les supports BRP-AP-Fe (« G₃, G₃(0.25) et G₁(0.25) » ; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$), les quantités adsorbées en VM augmentent respectivement de 28 ; 60 et 75 mg.g^{-1} (pH 4) à environ 40 ; 73 et 89 mg.g^{-1} (pH 8).

Ces variations peuvent s'expliquer de la manière suivante :

En milieux acides (pH 4), l'adsorbat VM ($pK_a = 10$) existe majoritairement sous sa forme cationique alors que les sites de surface de l'adsorbant sont chargés positivement ($pH_{PZC} = 7$). Dans ces conditions, il ne pourrait y avoir d'interactions par effets électrostatiques dans de tels systèmes monosolutés simples adsorbant/adsorbat.

En milieu légèrement basique (pH 8), l'adsorbat VM reste encore majoritairement sous sa forme cationique alors que les sites actifs de surface des billes composites deviennent chargés négativement ($pH_{PZC} = 7 < 8$). Ceci se traduit par une intensification dans l'adsorption des molécules VM où les formes cationiques du VM interagissent par effet électrostatique avec les charges négatives des groupes carboxyles de AS et/ou des groupements OH des argiles pontées (AP-Al ou AP-Fe) et de ceux du PVA.

a- Modélisation des isothermes d'adsorption

Tous les résultats des isothermes d'adsorption de VM sur les différentes billes gélifiées composites ont été soumis à une modélisation mathématique. Celle-ci a montré que seul le modèle de Freundlich semble s'appliquer à ces points expérimentaux avec des coefficients de corrélation jugés très satisfaisants et proches de l'unité ($R^2 \sim 1$).

Les constantes correspondantes relatives à ce modèle sont résumées dans les Tableaux 3.14 et 3.15.

Tableau 3.14 : Paramètres de Freundlich relatifs à l'adsorption de VM sur les billes optimisées BRP-AP-Al.

Echantillon			F ₄	F ₈	F _{7 (0.5)}	F _{4(1.5)}
25 mg.L ⁻¹	pH4	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1,17	2,58	17,08	22,62
		1/n	1,67	1,41	0,33	0,39
		R ²	0,93	0,96	0,91	0,97
	pH6	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	2,01	0,49	22,41	29,86
		1/n	2,02	4,46	0,67	0,69
		R ²	0,98	0,98	0,94	0,96
	pH8	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	8,30	19,76	35,20	46,42
		1/n	1,58	1,82	0,52	0,39
		R ²	0,91	0,98	0,95	0,92
100 mg.L ⁻¹	pH4	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	2,59.10 ⁻¹⁰	2,75.10 ⁻¹⁰	1,34.10 ⁻⁵	1,71.10 ⁻⁴
		1/n	5,85	5,98	3,60	3,11
		R ²	0,92	0,99	0,98	0,97

Tableau 3.15 : Paramètres de Freundlich relatifs à l'adsorption de VM sur les billes optimisées BRP-AP-Fe.

Echantillon			G ₃	G _{3(0.25)}	G _{1(0.25)}
100 mg.L ⁻¹	pH4	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	4,64.10 ⁻¹¹	2,47.10 ⁻⁸	6,24.10 ⁻⁸
		1/n	6,65	5,34	5,29
		R ²	0,94	0,90	0,90
	pH6	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	7,72.10 ⁻⁹	1,12.10 ⁻⁸	1,08.10 ⁻⁵
		1/n	5,48	5,54	3,95
		R ²	0,97	0,94	0,93
	pH8	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1,54.10 ⁻⁹	2,62.10 ⁻⁸	1,03.10 ⁻⁴
		1/n	6,06	5,52	3,53
		R ²	0,95	0,97	0,97

L'exploitation des résultats de modélisation permet de dégager les conclusions suivantes :

- La forme de l'isotherme de Freundlich « forme S » ne permet de modéliser que la partie initiale de l'isotherme avant la saturation puisqu'on assiste à une possibilité d'une adsorption infinie.

- Une existence des multicouches avec éventuelles interactions entre les molécules de VM elles-mêmes.
- Une hétérogénéité de surface des billes composites poreuses due, probablement, à la présence de sites actifs relatifs aux constituants AS, PVA et AP.

Pour une concentration initiale de 25 mg.L^{-1} , les valeurs du coefficient $1/n$ (Tableau 3.13) obtenues avec les billes poreuses BP-AP-Al (échantillons F₇ (0.5) et F₄ (1.5)) indiquent que l'adsorption de VM est favorisée aux faibles concentrations puisque leurs valeurs restent toujours inférieures à l'unité ($1/n < 1$).

Les valeurs estimées de K_F (à $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$) sont toujours supérieures 1 et confirment que l'adsorption est plus importante dans les conditions utilisées.

Pour toutes les autres billes étudiées, ces coefficients dépassent l'unité ($1/n > 1$) et confirment, par là, le caractère physique des interactions dans les systèmes monocomposés simples adsorbant-adsorbat mis en jeu.

Pour une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} , les constantes de Freundlich K_F qui représentent la capacité d'adsorption de VM deviennent très faibles alors que les valeurs de $1/n$ restent toujours supérieures à l'unité. En milieu acide (pH 4), ces capacités suivent l'ordre séquentiel suivant :

AS/AP-Al/CaCO₃ [F₄(1.5) et F₇(0.5)] > AS/AP-Fe/CaCO₃ [G₁(0.25) et G₃(0.25)] > F₈ > F₄ > G₃.

b- Additivité de la capacité d'adsorption

Dans ce volet de notre travail, nous nous sommes intéressées à examiner la contribution de chaque fraction (AS, AP ou PVA) contenue dans les billes composites BRP durant le processus d'adsorption.

Pour celà, nous avons choisi d'utiliser le modèle d'adsorption additif donné par la formule suivante :

$$Q_{th} = \%_{AS} \times \left(K_{AS} \times C_e^{(1/n_{AS})} \right) + \%_{AP-AI} \times \left(K_{AP-AI} \times C_e^{(1/n_{AP-AI})} \right) + \%_{PVA} \times \left(K_{PVA} \times C_e^{(1/n_{PVA})} \right)$$

Eq.3.1.

Les résultats des isothermes d'adsorption expérimentales comparés à ceux calculés à partir des courbes théoriques sont présentés dans la Figure 3.25.

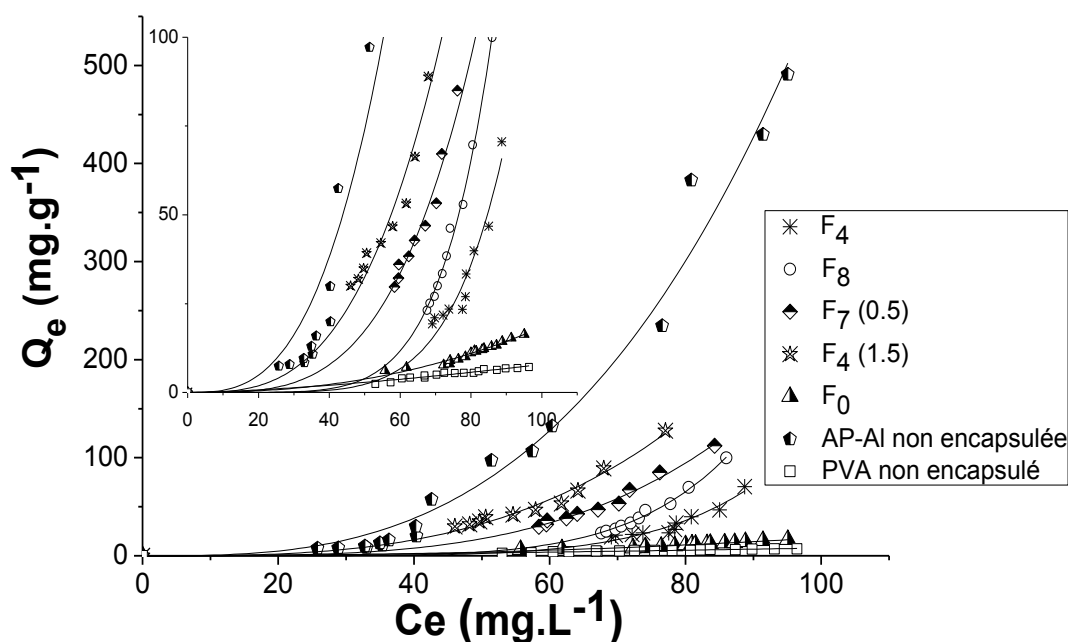


Figure 3.25 : Isothermes d'adsorption de VM sur les différents adsorbants utilisés.

$(C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1} ; pH = 4,1 \pm 0,1 ; T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C} ; 200 \text{ cpm} ; d_{\text{moy billes}} = 2,0 \pm 0,3 \text{ mm} ;$
 $\text{Taille}_{\text{poudre d'AP-AI}} = 0,2 \pm 0,1 \text{ mm} ; \text{Taille}_{\text{PVA}} = 1,5 \pm 0,5 \text{ mm} ; t = 24 \text{ h}).$

Afin de mieux exploiter ces données, nous regroupons dans le Tableau 3.16 les paramètres de Freundlich obtenus aussi bien, avec les poudres adsorbantes (AP-AI) qu'avec les grains PVA ou billes gélifiées (BS et BRP).

Tableau 3.16 : Paramètres de Freundlich liés aux différents adsorbants utilisés.

Echantillon	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2
$F_0^{(c)}$	$5,01 \cdot 10^{-4}$	2,28	0,95
AP-Al poudre non encapsulée^(d)	$6,52 \cdot 10^{-4}$	2,97	0,98
PVA grains non encapsulés^(d)	$8,70 \cdot 10^{-3}$	1,47	0,92
$F_4^{(c)}$	$2,59 \cdot 10^{-10}$	5,85	0,92
$F_8^{(c)}$	$2,75 \cdot 10^{-10}$	5,97	0,99
$F_7(0.5)^{(c)}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	3,59	0,98
$F_4(1.5)^{(c)}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	3,10	0,97

^(c) $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; m : 50 à 500 mg ; temps de contact = 24 h ; 200 cpm

^(d) $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; m : 1 à 1000 mg ; temps de contact = 24 h ; 200 cpm

Les courbes d'additivités montrant la contribution de chaque constituant des billes composites BRP optimisées dans l'adsorption de VM sont présentées dans la Figure 3.26 ci-après.

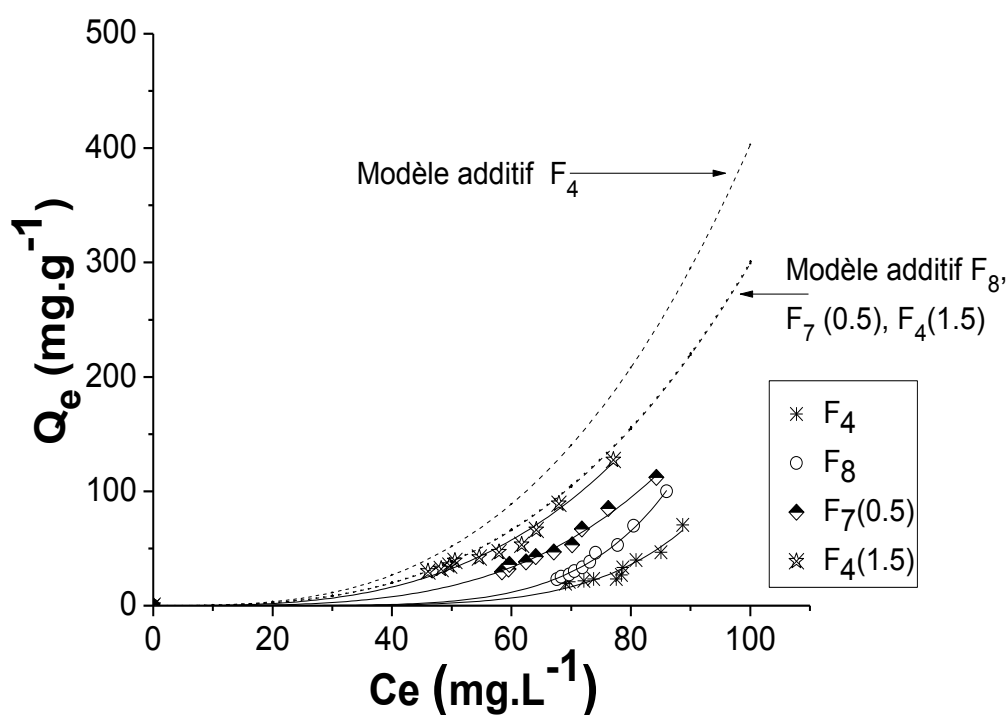


Figure 3.26 : Courbes montrant l'additivité de la capacité d'adsorption de VM liée à chaque constituant des billes BRP optimisées.

($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 4,1 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 cpm ; $d_{moy} = 2,0 \pm 0,3 \text{ mm}$; $t = 24 \text{ h}$).

Les quantités adsorbées théoriques calculées de l'adsorbat VM ainsi que celles obtenues expérimentalement à l'équilibre sont rassemblées dans le même Tableau 3.17.

Tableau 3.17 : Comparaison entre Q_{th} et Q_{exp} de différentes billes utilisées.

Echantillon	C_e ($mg.L^{-1}$)	Q_{exp} ($mg.g^{-1}$) ^(e)	Q_{th} ($mg.g^{-1}$) ^(e)
F ₀	91,40	14,32	14,80
F ₁	86,00	24,03	199,86
F ₁ (0.25)	63,00	62,99	81,66
F ₁ (0.5)	65,00	67,41	86,04
F ₂	85,60	24,47	205,53
F ₂ (0.25)	81,20	36,48	163,44
F ₃	85,00	25,47	190,11
F ₄	85,00	26,09	246,48
F ₄ (0.25)	60,00	72,31	83,85
F ₄ (0.5)	60,00	73,27	80,00
F ₄ (1)	65,00	77,53	91,68
F ₄ (1.5)	65,00	78,13	83,64
F ₅	81,20	36,44	205,77
F ₅ (0.25)	79,50	39,89	183,90
F ₅ (0.5)	77,00	44,59	157,26
F ₅ (1)	77,00	44,70	143,55
F ₆	84,00	31,07	217,04
F ₆ (0.25)	74,60	49,40	143,07
F ₆ (0.5)	76,00	46,73	145,81
F ₆ (1)	75,20	48,16	129,24
F ₇	82,30	34,37	185,37
F ₇ (0.25)	76,00	46,95	137,95
F ₇ (0.5)	73,00	53,05	117,24
F ₈	80,50	37,80	159,15

^(e) mg/gramme billes séchées

De façon globale et générale, l'exploitation de toutes ces courbes (Figures 3.25 - 3.26) et Tableaux (3.16 - 3.17) permet de tirer les informations et conclusions suivantes :

- Les capacités d'adsorption (en $mg.g^{-1}$) sur les différents adsorbants étudiés obéissent à la séquence préférentielle suivante :

Poudre AP-Al > billes F₄ (1.5) > billes F₇ (0.5) > billes F₈ > billes F₄ > billes F₀ > grains PVA

- La poudre d'argile pontée (AP-Al) adsorbe mieux le colorant VM que les billes gélifiées poreuses BRP-AP-Al.

- Ces résultats suggèrent aussi que les molécules de VM s'adsorbent rapidement et fortement sur les sites actifs de l'argile pontée AP-AI non encapsulée sans être freinées par une éventuelle diffusion dans le gel d'alginate.
- La présence des molécules PVA dans les formulations des billes gélifiées renforcées BR limite l'accès des molécules VM vers les sites actifs de l'argile pontée AP.
- Pour toutes les billes BRP gélifiées étudiées, les quantités théoriques calculées sont toujours supérieures à celles obtenues expérimentalement ($Q_{th} > Q_{exp}$) indiquant, par là, que l'encapsulation limite l'accès des molécules de l'adsorbat à une grande partie de la fraction d'argile pontée AP.
- Pour les billes gélifiées sélectionnées F_4 , F_8 et $F_7(0.5)$, les quantités expérimentales s'éloignent de celles obtenues théoriquement. En revanche, ces mêmes règles d'additivité semblent s'appliquer pour la catégorie des billes poreuses préparées sans PVA puisque les isothermes correspondantes s'approchent de celles tracées selon le modèle additif.
- La rétention des molécules de VM se fait essentiellement sur les sites de surface de l'argile pontée AP considérée comme étant la fraction majeure des billes composites (ici $\% AP-AI > \sum (\% AS + \% PVA + \% CaCO_3)$). Ces résultats concordent parfaitement avec ceux proposés antérieurement par plusieurs auteurs (Lezehari et al. [1]; Ely et al. [5] et Cheknane et al. [251]).

3.5. Adsorption dynamique du VM en réacteur continu

3.5.1. Généralités

Bien que des études d'adsorption en mode discontinu fournissent des informations très utiles, l'application de cette technologie à un processus industriel de purification des eaux usées nécessite, néanmoins, l'utilisation de grandes colonnes avec un écoulement continu.

Dans de tels systèmes, la concentration d'un agent polluant dans les deux phases liquide et solide varie dans le temps, de sorte que la conception et l'optimisation des colonnes à lit fixe reste particulièrement difficile si on ne dispose pas d'un modèle à approximation quantitative.

Le comportement de l'adsorption dynamique sur lit fixe à base de cette nouvelle catégorie de billes composites BRP est décrit, dans cette présente étude, en termes de profils «Concentration VM = f (Temps d'écoulement) » connu sous l'appellation courbes de percée ou de rupture. Celles-ci sont obtenues en traçant les courbes C_t (mg.L^{-1}) ou C_t/C_0 en fonction de V_{eff} (mL) ou t (min).

Dans de telles courbes de percée, la zone de transfert de masse est très utile pour avoir des informations concernant les caractéristiques de la rétention de l'adsorbat sur l'adsorbant.

3.5.2. Courbes de percée

Dans toutes nos opérations d'écoulement par ascension, les temps de rupture (ou de percée) t_p et ceux de saturation t_s correspondants à des concentrations de sortie égales respectivement à $0,02 C_0$ et $0,9 C_0$ ont été utilisés pour évaluer la performance d'adsorption du lit d'adsorbant à base de BRP sous les diverses conditions présentées dans le Tableau 3.18.

Les effets de certains paramètres pouvant affecter les pourcentages d'élimination (ou d'abattement) des concentrations initiales du soluté utilisé ont été examinés. Ces paramètres sont :

- La vitesse d'alimentation (V),
- La concentration initiale du VM (C_0),
- La hauteur du lit (H_l).

a- Influence de la vitesse d'alimentation

L'étude de l'effet de la variation du débit d'alimentation sur l'adsorption du soluté VM reste un paramètre très important dans la mesure où il peut affecter la performance du lit à base de billes composites BRP.

Les courbes de percée obtenues à différentes vitesses (0,91 ; 1,92 et $4,42 \text{ m.h}^{-1}$) et à une concentration initiale de VM de 5 mg.L^{-1} sont montrées dans la Figure 3.27 ci-dessous.

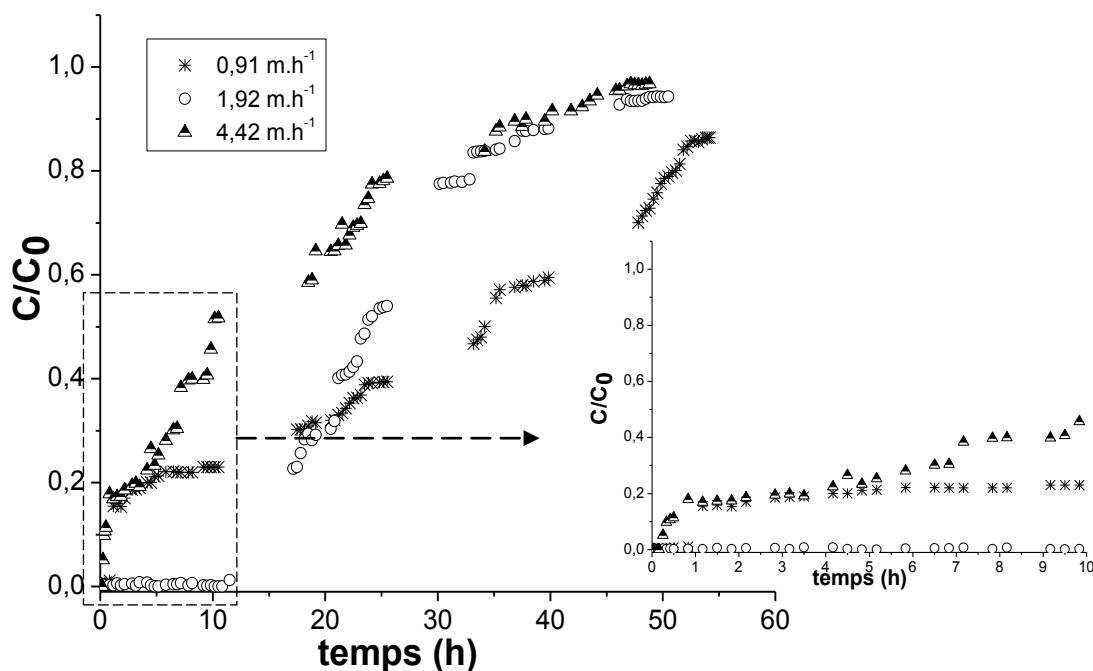


Figure 3.27 : Influence de la vitesse d'alimentation sur les courbes de percée du VM.

($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 4,8 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $H_l = 20 \text{ cm}$; $m_{billes} = 40 \pm 5 \text{ g}$;
Echantillon billes = F₇(0.5)).

Ces courbes font apparaître quelques phénomènes qui seront discutés ensemble ultérieurement dans la partie « Influence des variables opératoires ».

b- Influence de la concentration initiale

Dans ce volet, nous avons effectué des tests d'adsorption du colorant VM uniquement sur F₇(0.5) et G₃(0.25)) représentant respectivement les deux catégories BRP-Al et BRP-Fe .

L'étude a été réalisée en variant la concentration initiale de 5 à 35 mg.L⁻¹ pour F₇(0.5) et de 5 à 10 mg.L⁻¹ pour G₃(0.25).

Les courbes de percée correspondantes obtenues sont présentées sur les Figures 3.28 et 3.29 suivantes.

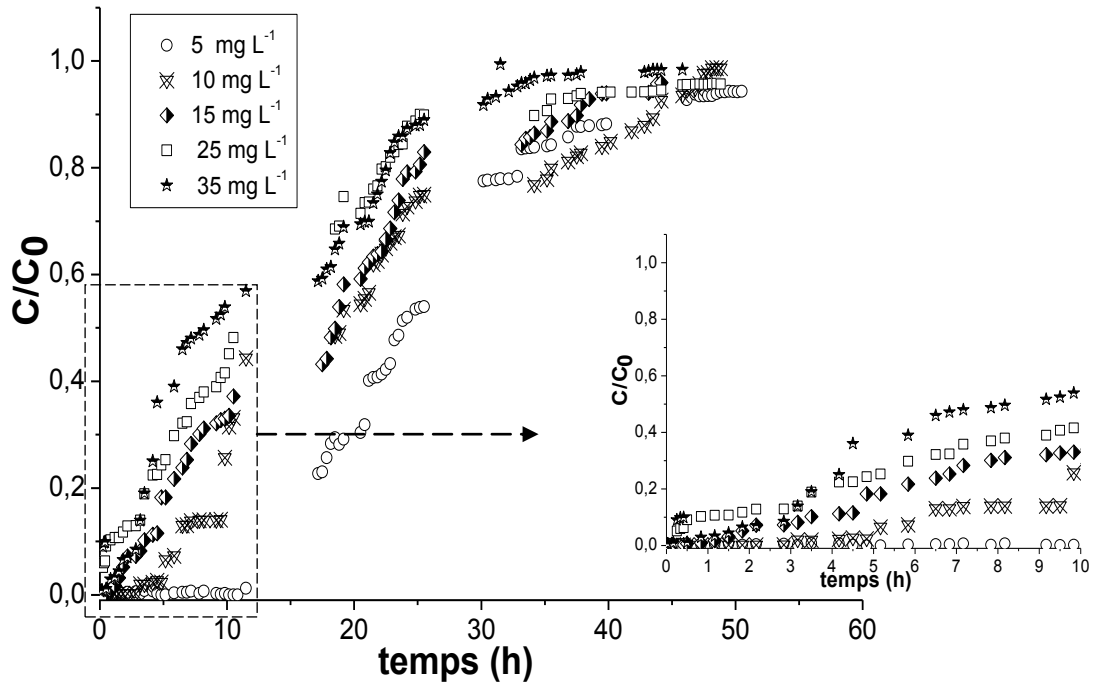


Figure 3.28 : Influence de la concentration initiale sur les courbes de percée du VM.

($V_{alimentation} = 1,92 \text{ m.h}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $H_l = 20 \text{ cm}$; $m_{billes} = 40 \pm 5 \text{ g}$;
Echantillon billes = $F_7(0.5)$).

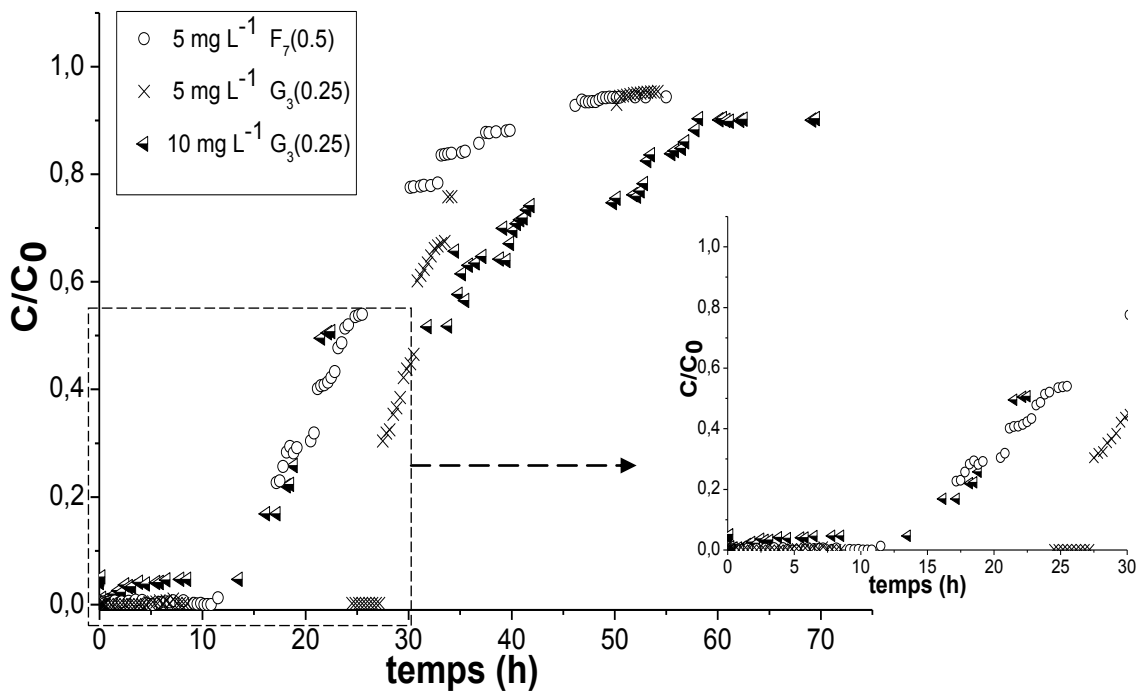


Figure 3.29 : Influence de la concentration initiale sur les courbes de percée du VM.

($V_{alimentation} = 1,92 \text{ m.h}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $H_l = 20 \text{ cm}$; $m_{billes} = 40 \pm 5 \text{ g}$;
Echantillon billes = $F_7(0.5)$ et $G_3(0.25)$).

De même, l'exploitation de ces courbes sera abordé et discuté ultérieurement dans la partie « Influence des variables opératoires ».

c- Influence de la hauteur du lit

Les capacités d'adsorption en fonction de la hauteur du lit (10 ; 15 ; 20 et 30 cm) ont été examinées en maintenant constantes la vitesse d'alimentation ($1,92 \text{ m.h}^{-1}$) ainsi que la concentration initiale de VM ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$).

Les courbes de percées (C/C_0 en fonction du temps) correspondantes sont illustrées dans la Figure 3.30.

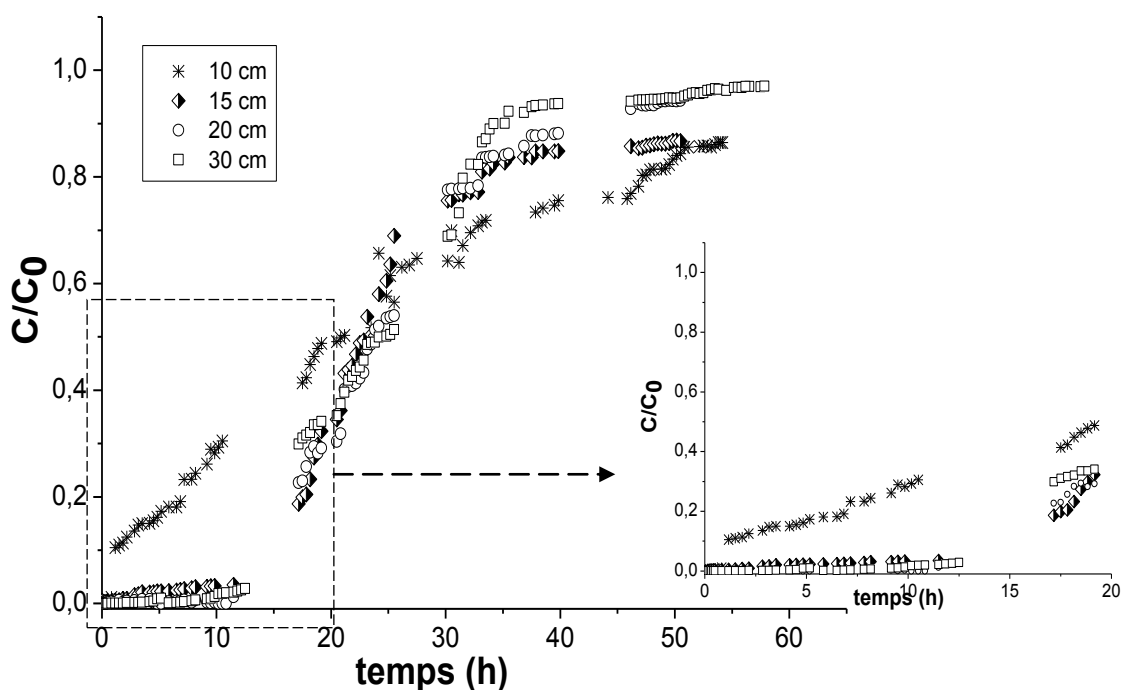


Figure 3.30 : Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percée du VM.

$$(C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1} ; \text{pH} = 4,8 \pm 0,1 ; V_{\text{alimentation}} = 1,92 \text{ m.h}^{-1} ; T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C} ; \\ m_{\text{billes}} = 40 \pm 20 \text{ g} ; \text{Echantillon}_{\text{billes}} = F_7(0.5)).$$

Les discussions de toutes ces courbes seront présentées ultérieurement dans la partie « Influence des variables opératoires ».

3.5.3. Influence des variables opératoires

Les résultats correspondants aux temps de percées, aux capacités d'adsorption à l'équilibre, aux efficacités d'élimination et aux concentrations du VM à l'équilibre obtenues à différentes conditions sont regroupés dans le Tableau 3.18.

Tableau 3.18 : Paramètres des données expérimentales relatifs à l'adsorption de VM sur lit fixe des billes obtenus pour les différentes conditions.

Echantillon _{billes}	V (m.h ⁻¹)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	H _l (cm)	t _p (h)	t _s (h)	Q _{totale} ^(f) (mg.g ⁻¹)	Q _{e(exp)} ^(f) (mg.g ⁻¹)	R (%)	V _{eff} (mL)	m _{totale} (mg)	C _e (mg.L ⁻¹)
F7(0.5)	0,91	5	20	1	52	26,52	12,16	46	14851	74	3,21
	1,92	5	20	12	46	49,28	29,51	60	27600	138	3,21
	4,42	5	20	0,3	45	111,52	53,88	48	62451	312	3,21
	1,92	10	20	5	47	100,71	54,04	54	28200	282	6,43
	1,92	15	20	15	44	141,43	70,2	50	26400	396	9,64
	1,92	25	20	0,3	45	241,07	116,48	48	27000	675	16,1
	1,92	35	20	1	38	285	141,86	50	22800	798	22,5
	1,92	5	10	1	52	111,43	51,07	46	31200	156	1,43
	1,92	5	15	12	44	62,86	36	57	26400	132	2,62
	1,92	5	30	13	52	44,57	27,02	61	31200	156	3,57
G3(0.25)	1,92	5	20	25	50	53,57	38,17	71	30000	150	3,21
	1,92	10	20	0	57	122,14	54,96	45	34200	342	6,43

^(f) mg.g⁻¹.bille.séc

L'étude de la variation de la vitesse d'écoulement allant de 0,91 à 4,42 m.h⁻¹ (C₀ = 5 mg.L⁻¹ ; H_l = 20 cm) montre que plus cette vitesse est élevée (4,42 m.h⁻¹) et plus le temps de rupture est plutôt atteint.

Comme le montre clairement la Figure 3.27, l'adsorption est favorisée à faible vitesse d'écoulement (1,92 m.h⁻¹) avec des quantités d'adsorption de l'ordre de 29 mg.g⁻¹ (R = 60 %) en comparaison avec celles obtenues à vitesse élevées (54 mg.g⁻¹ pour 4,42 m.h⁻¹ ; R =

48 %). Ceci est dû essentiellement à la grande diffusion des molécules VM qui semblent avoir un temps de contact suffisant pour pouvoir se diffuser lentement dans les billes (phénomène de diffusion intra-particulaire).

L'exploitation de toutes les courbes présentées dans les Figures 3.28 - 3.29 indique clairement qu'une augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat de 5 à 35 mg.L⁻¹ pour F₇(0.5) et de 5 à 10 mg.L⁻¹ pour G₃(0.25) entraînerait un accroissement dans la capacité d'adsorption à l'équilibre. Des rétentions de l'ordre de 30 et 38 mg.g⁻¹, obtenues initialement par les billes gélifiées BRP-AP-Al « F₇(0.5) » et par BRP-AP-Fe « G₃(0.25) », se trouvent augmentées respectivement à 142 et à 55 mg.g⁻¹ confirmant, une fois de plus, la grande efficacité de ces nouvelles billes composites BRP.

Le Tableau 3.18 illustre des taux d'élimination de VM qui varient en fonction de la concentration initiale de la solution de VM. En effet, des abattements de l'ordre de 60 à 50 % et de 71 à 45 %, sont réalisés respectivement par les billes gélifiées BRP-AP-Al « F₇(0.5) » et BRP-AP-Fe « G₃(0.25) ». Ils sont plus importants pour les faibles concentrations.

Ceci peut être expliqué par le fait que la force motrice dans la rétention des molécules réside essentiellement dans la différence de concentration entre les molécules de VM adsorbées sur les billes BRP et celles restantes dans la solution. Des concentrations initiales plus élevées en colorant devraient assurer une plus grande disponibilité des molécules de VM qui occuperaient très rapidement les sites actifs et disponibles dans les billes BRP.

L'étude de l'influence de la hauteur du lit (Figure 3.30) montre que le temps de percée dépend de la hauteur du lit. Des temps de percée de l'ordre (1 ; 12 ; 12 et 13 heures) et ceux de saturation (52 ; 44 ; 46 et 52 heures) ont été obtenus respectivement avec les hauteurs du lit utilisées (10 ; 15 ; 20 et 30 cm).

Comme le montre le Tableau 3.18, les taux d'élimination de VM par les billes « F₇(0.5) » augmentent de 46 ; 57 ; 60 à 61 % lorsque la hauteur de lit augmente de 10 ; 15 ; 20 à 30 cm.

Les essais effectués aux conditions ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; Vitesse d'alimentation = $1,92 \text{ m.h}^{-1}$; Hauteur du lit = 20 cm) ont donné des taux d'abattement de la concentration très élevés ($C/C_0 = 0$) pendant une période totale de 12 heures. Au-delà de cette période, la concentration à la sortie du réacteur commence à augmenter graduellement pour atteindre enfin la concentration initiale correspondant à la saturation totale des billes BRP utilisées.

Pour l'échantillon $F_7(0.5)$ en particulier, l'opération est réalisée pendant une période totale de 46 heures.

La Figure 3.29 présente les résultats de l'étude comparative relative à l'efficacité des deux types de billes composites poreuses (BRP-AP-Al et BRP-AP-Fe).

Au vu de ces résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; $H_1 = 20 \text{ cm}$; $V = 1,92 \text{ m.h}^{-1}$), il apparait clairement les phénomènes suivants :

- Les deux catégories de billes BRP manifestent de grandes affinités adsorbant-adsorbat avec une supériorité remarquable de la matrice BRP-AP-Fe. En effet, des temps de percée de 25 h et 12 h ont été obtenus respectivement avec les supports $G_3(0.25)$ et $F_7(0.5)$.
- Pour les deux supports, le rendement d'élimination de VM augmente dans le même sens que la hauteur du lit BRP.
- Les profils des courbes de percée dans la troisième phase de début de saturation tendent à se déplacer vers la gauche au fur et à mesure que la hauteur du lit augmente.

3.5.4. Modélisation des courbes de percée

Afin de mieux cerner notre sujet et exploiter encore plus ces résultats expérimentaux, nous nous sommes proposées d'utiliser trois modèles (Clark ; Thomas ; Yoon & Nelson) les plus utilisés en mode dynamique.

Tous les résultats correspondants sont exploités sous forme de courbes que nous reproduisons dans la Figure 3.31.

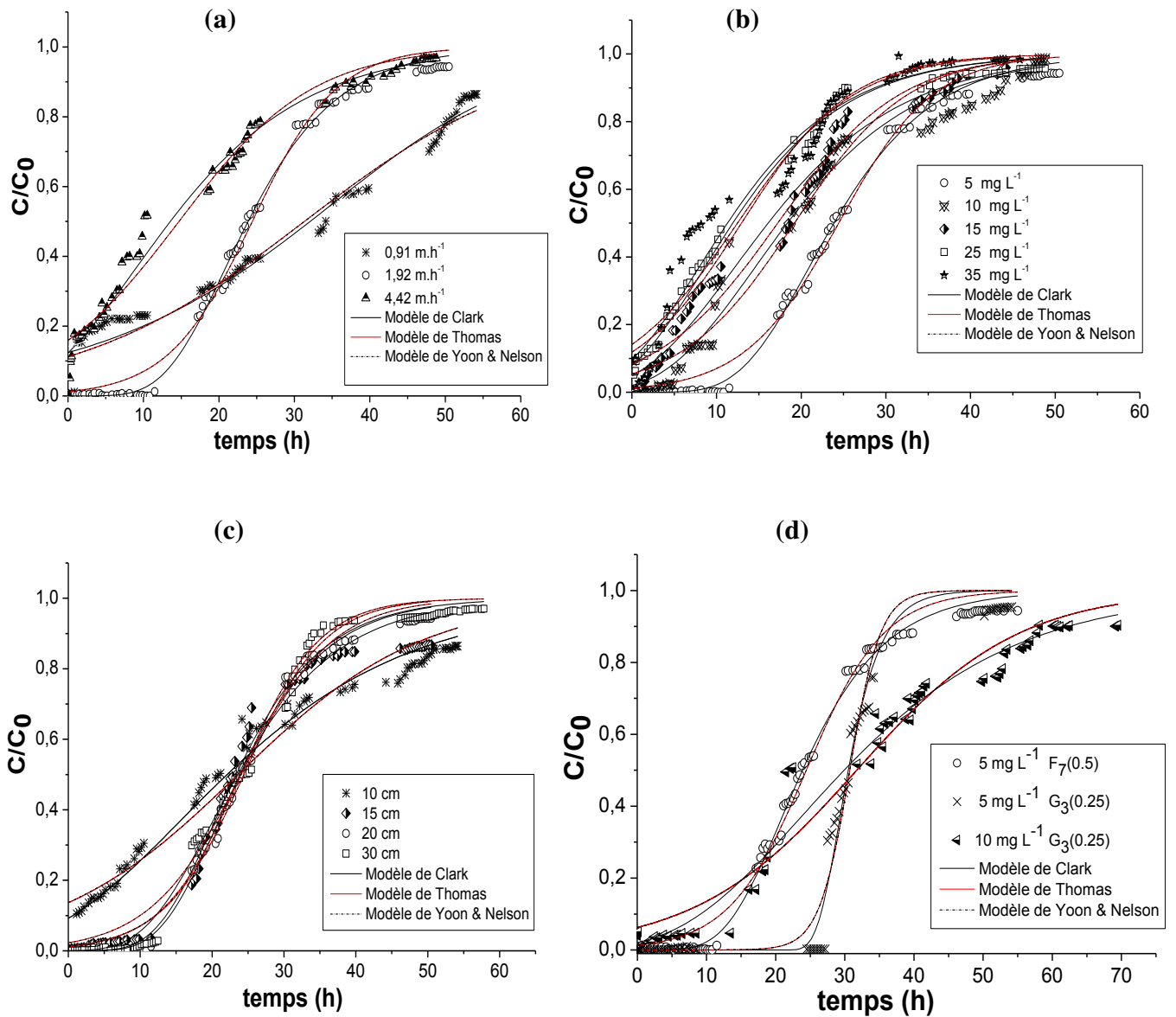


Figure 3.31 : Effets de Modélisation des courbes de percée expérimentales obtenues sur les billes $F_7(0.5)$ à différents paramètres

(a) : Effet de la vitesse d'alimentation ; (b) : Effet de la concentration initiale ; (c) : Effet de la hauteur de lit ; (d) : Effet de la concentration initiale $F_7(0.5)$ et $G_3(0.25)$.

a- Modèle de Clark

L'emploi du modèle de Clark aux points expérimentaux nous a permis de déterminer les paramètres de ce modèle que nous dressons dans le Tableau 3.19 ci-après.

Tableau 3.19 : Paramètres du modèle de Clark relatifs à l'adsorption du VM sur les billes BRP.

Echantillon _{billes}	V (m.h ⁻¹)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	H ₁ (cm)	A	r (h ⁻¹)	R ²
F7(0.5)	0,91	5	20	0,57	0,12	0,94
	1,92	5	20	0,11	0,12	0,99
	4,42	5	20	0,02	0,08	0,98
	1,92	10	20	0,04	0,10	0,98
	1,92	15	20	0,03	0,09	0,98
	1,92	25	20	0,02	0,11	0,99
	1,92	35	20	0,02	0,11	0,96
	1,92	5	10	0,02	0,05	0,96
	1,92	5	15	0,01	0,10	0,98
	1,92	5	30	0,22	0,12	0,99
G3(0.25)	1,92	5	20	0,11	1,01	0,99
	1,92	10	20	0,01	0,04	0,90

Ces résultats montrent globalement que les valeurs de la pente (r) ainsi que celles de l'ordonnée à l'origine de la droite (A) de l'équation de Clark, augmentent dans le même sens que la hauteur du lit et diminuent dans les sens inverses de la vitesse d'alimentation et de la concentration initiale de VM.

Les courbes de percée expérimentales obtenues à différentes conditions opératoires sont donc bien décrites par le modèle de Clark avec des coefficients de réajustement R^2 très satisfaisants ($R^2 > 0,96$).

b- Modèle de Thomas

Les constantes caractérisant le modèle de Thomas ($K_{Th}; Q_0$), déterminées à différentes conditions opératoires, sont consignées dans le Tableau 3.20 suivant.

Tableau 3.20 : Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du VM sur les billes BRP.

Echantillon billes	V (m.h ⁻¹)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	H ₁ (cm)	K _{Th} (mL. mg ⁻¹ .h ⁻¹)	Q ₀ (mg. g ⁻¹ .bille.séc)	R ²
F ₇ (0.5)	0,91	5	20	12,17	15,67	0,93
	1,92	5	20	35,87	26,17	0,99
	4,42	5	20	22,60	36,46	0,97
	1,92	10	20	14,91	41,13	0,97
	1,92	15	20	9,24	55,38	0,97
	1,92	25	20	6,20	69,37	0,98
	1,92	35	20	4,14	93,53	0,94
	1,92	5	10	13,89	23,96	0,94
	1,92	5	15	31,24	25,77	0,97
	1,92	5	30	36,80	25,70	0,99
G ₃ (0.25)	1,92	5	20	92,33	32,90	0,98
	1,92	10	20	5,14	51,16	0,90

En examinant ces résultats (Tableaux 3.18 et 3.20), nous constatons une différence entre les capacités d'adsorption maximales calculées par le modèle (Q_0) et celles obtenues expérimentalement $Q_{e(exp)}$.

Le modèle de Thomas s'avère lui aussi applicable avec des coefficients de corrélation satisfaisant ($R^2 > 0,90$).

Les effets des paramètres (vitesse d'alimentation, hauteur de lit et concentration initiale de VM) semblent affecter les valeurs K_{Th} et Q_0 de ce modèle.

Arrivés à ce stade, nous pouvons donc dégager les conclusions suivantes :

- Les capacités d'adsorption maximales de VM sur les différentes billes BRP augmentent dans le même sens que la vitesse d'alimentation.
- Une augmentation de la concentration initiale du polluant VM conduit à une augmentation de la valeur de Q_0 et une diminution de la valeur de K_{Th} .
- Une augmentation de la hauteur de lit entraîne une augmentation, à la fois, des valeurs de Q_0 et de K_{Th} .

- Les billes composites poreuses BRP s'avèrent efficaces dans l'adsorption du colorant VM en obéissant à la séquence préférentielle suivante : BRP-AP-Fe > BRP-AP-Al.
- Le modèle de Thomas montre que l'adsorption des molécules VM sur les différentes billes composites BRP n'est pas limitée par la réaction chimique mais elle est plutôt contrôlée par le transfert de masse à l'interface « solide-liquide ».

c- Modèle de Yoon et Nelson

Les paramètres caractéristiques du modèle de Yoon et Nelson sont τ (le temps auquel 50 % du VM entrant dans la colonne se retrouve à la sortie de la colonne) et K_{YN} (la constante de la réaction).

Les valeurs correspondantes de ces deux paramètres, obtenus par la méthode de la *régression non-linéaire*, sont présentées dans le Tableau 3.21.

Tableau 3.21 : Paramètres du modèle de Yoon & Nelson relatifs à l'adsorption du VM sur les billes BRP.

Echantillon billes	V (m.h ⁻¹)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	H ₁ (cm)	τ (h)	K _{YN} (h ⁻¹)	R ²
F ₇ (0.5)	0,91	5	20	30,73	0,06	0,93
	1,92	5	20	24,43	0,18	0,99
	4,42	5	20	14,77	0,11	0,97
	1,92	10	20	19,19	0,15	0,97
	1,92	15	20	17,23	0,14	0,97
	1,92	25	20	12,95	0,15	0,98
	1,92	35	20	12,47	0,14	0,94
	1,92	5	10	22,36	0,07	0,94
	1,92	5	15	24,05	0,16	0,97
	1,92	5	30	23,99	0,18	0,99
G ₃ (0.25)	1,92	5	20	30,72	0,45	0,98
	1,92	10	20	23,87	0,05	0,90

L'exploitation de ces résultats permet de tirer les informations et conclusions suivantes :

- Les valeurs du paramètre K_{YN} augmentent dans le même sens que celles de la vitesse d'alimentation (V) et de la hauteur du lit (H_l), en particulier à des faibles concentrations, et dans le sens inverse de la concentration initiale (C_0) du colorant VM.
- Les valeurs du paramètre (τ) diminuent dans le même sens de la hauteur du lit et dans le sens inverse de la vitesse d'alimentation et de la concentration initiale (C_0) en colorant VM.
- Comme l'indiquent les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) affichées dans les Tableaux 3.20 et 3.21, les deux modèles (Thomas ; Yoon & Nelson) décrivent de la même façon l'adsorption dynamique du VM sur les billes gélatinées BRP utilisées.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux obtenus antérieurement par Cheknane et al. [251] dans leur travaux en adsorption dynamique de certains colorants sur des argiles granuléées.

3.6. Analyse en composantes principales (ACP)

3.6.1. Traitement des données

Dans le souci de mieux comprendre et de bien corréler les deux données (*Rigidité* et *Porosité*) des billes composites BRP aux *propriétés d'adsorption* de VM, nous avons utilisé la méthode d'Analyse en Composantes Principales notée ACP (Logiciel Past ; Type : Pearson (n) dont les calculs sont basés sur une matrice de coefficients de corrélation de Pearson avec un seuil de signification α de 0,05 ; Résultat observé à moins de 5 % de chance d'être obtenu par « hasard »).

Dans l'optique d'une telle application, nous avons utilisé les paramètres suivants :

- Vingt quatre (24) formulations ;
- Quatre (4) variables (% AS , % AP-Al, % PVA, % CaCO₃) ;
- Deux (2) réponses (quantité adsorbée en VM en mg.g⁻¹ ; rigidité représentée par des modules de Young calculés (E en kPa)).

La corrélation de toutes ces données nous a permis, à la fin, de tracer une projection de l'ensemble des paramètres sur le plan des individus. En effet, (la projection des

variables initiales définies par deux facteurs 1 et 2 permet de connaître la relation entre ces variables et les individus liés à ces deux facteurs 1 et 2).

Cette projection nécessite, néanmoins, l'étude des paramètres suivants :

- Corrélation linéaire ;
- Valeurs propres ;
- Etude des variables ;
- Représentation graphique de l'ACP.

Les données correspondantes obtenues sont regroupées dans le Tableau 3.22 suivant.

Tableau 3.22 : Données recueillies des différentes formulations pour une application en ACP.

Echantillon	Variables				Réponses	
	V1	V2	V3	V4	R1	R2
	AS (%)	AP-Al (%)	PVA (%)	CaCO ₃ (%)	Qads (mg.g ⁻¹)	E (kPa)
F₀	100	0	0	0	14,32	36
F₁	39	61	0	0	24,03	45
F₁ (0.25)	37	56	0	7	62,99	52
F₁ (0.5)	34	53	0	13	67,41	65
F₂	37	56	7	0	24,47	59
F₂ (0.25)	34	52	7	7	36,48	68
F₃	34	53	13	0	25,47	81
F₄	30	70	0	0	26,09	56
F₄ (0.25)	29	66	0	5	72,31	73
F₄ (0.5)	27	63	0	10	73,27	68
F₄ (1)	24	57	0	19	77,53	57
F₄ (1.5)	22	52	0	26	78,13	52
F₅	29	66	5	0	36,44	57
F₅ (0.25)	27	63	5	5	39,89	92
F₅ (0.5)	26	59	5	10	44,59	89
F₅ (1)	23	54	5	18	44,70	84
F₆	27	63	10	0	31,07	65
F₆ (0.25)	26	59	10	5	49,40	95
F₆ (0.5)	25	57	9	9	46,73	91
F₆ (1)	22	52	9	17	48,16	86
F₇	24	57	19	0	34,37	103
F₇ (0.25)	23	54	18	5	46,95	122
F₇ (0.5)	22	52	17	9	53,05	125
F₈	22	52	26	0	37,80	108

a- Corrélation linéaire

Dans le but de vérifier la validité de cette méthode ACP, nous avons exploité ces résultats par le logiciel Past. Celui-ci nous a permis d'effectuer une corrélation linéaire afin d'avoir une idée plus précise sur les liaisons existantes entre les données (variables et réponses) prises deux à deux (Tableau 3.23).

Tableau 3.23 : Matrice de corrélation entre les variables et les réponses étudiées.

	AS	AP-AI	PVA	CaCO₃	Qads	E
AS	1					
AP-AI	-0,84 ^(g)	1				
PVA	-0,33 ^(g)	0,01	1			
CaCO₃	-0,33 ^(g)	0,01	-0,32 ^(g)	1		
Qads	-0,44 ^(g)	0,28 ^(g)	-0,29 ^(g)	0,74 ^(g)	1	
E	-0,53 ^(g)	0,19	0,81 ^(g)	-0,01	0,05	1

^(g) Les valeurs sont significativement différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha = 0,05$

b- Valeurs propres

En statistique, une valeur propre représente la variation des individus ciblés sur l'axe correspondant.

Afin de mieux interpréter ces résultats, nous les exprimons en pourcentage des valeurs propres totales dans le Tableau 3.24 et sous formes d'histogrammes dans la Figure 3.32.

Tableau 3.24 : Valeurs propres et pourcentages cumulés des axes principaux.

Facteur	1	2	3	4	5	6
Valeur propre	2,51	2,09	1,02	0,25	0,13	$4,38 \cdot 10^{-32}$
Variabilité (%)	41,87	34,85	17,04	4,12	2,10	$7,31 \cdot 10^{-31}$
% Cumulé	41,87	76,73	93,77	97,89	100	100

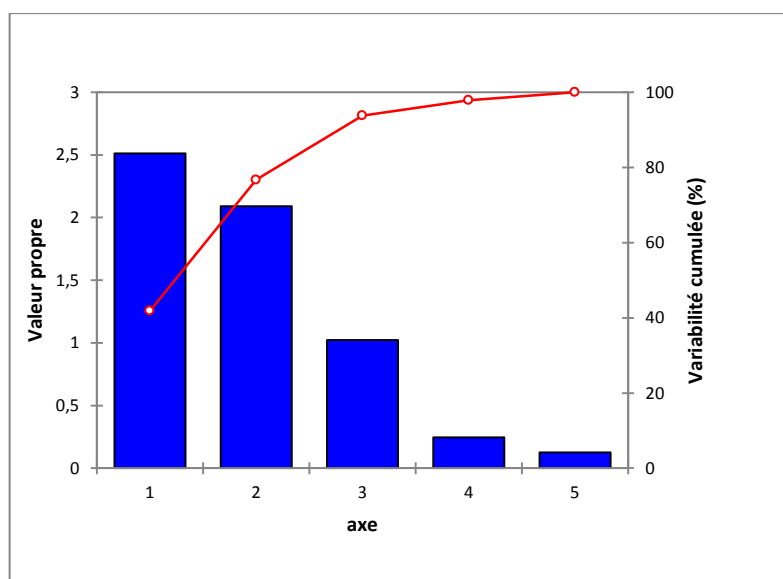


Figure 3.32 : Répartition de l'inertie entre les axes utilisés.

c- Etude des variables

La contribution de chaque variable dans la formation de la composante principale est donnée ici par le coefficient de corrélation entre la variable et l'axe considéré.

Comme indiqué dans le Tableau 3.25, ce coefficient est d'autant plus important que la variable qui contribue à la formation de l'axe est importante.

Tableau 3.25 : Coefficients de corrélations des données liées aux principaux axes.

Donnée	Axe 1	Axe 2	Axe 3	Axe 4	Axe 5	Axe 6
AS	-0,61	0,01	-0,20	-0,29	-0,18	0,69
AP-AI	0,46	0,04	0,67	-0,01	-0,11	0,56
PVA	0,23	-0,59	-0,29	0,03	0,64	0,32
CaCO ₃	0,26	0,49	-0,47	0,60	-0,05	0,32
Qads	0,36	0,48	-0,25	-0,72	0,24	$4,50 \cdot 10^{-17}$
E	0,40	-0,42	-0,37	-0,18	-0,70	$2,03 \cdot 10^{-16}$

d- Représentation graphique de l'ACP

La succession d'étapes réalisée par la méthode ACP permet, à la dernière étape, d'obtenir une carte factorielle explicative des différentes corrélations entre les paramètres étudiés.

Cette carte est présentée par la Figure 3.33 tandis que la position des individus sur le plan 1-2 (plans sélectionnés) est donnée dans la partie APPENDICE H.

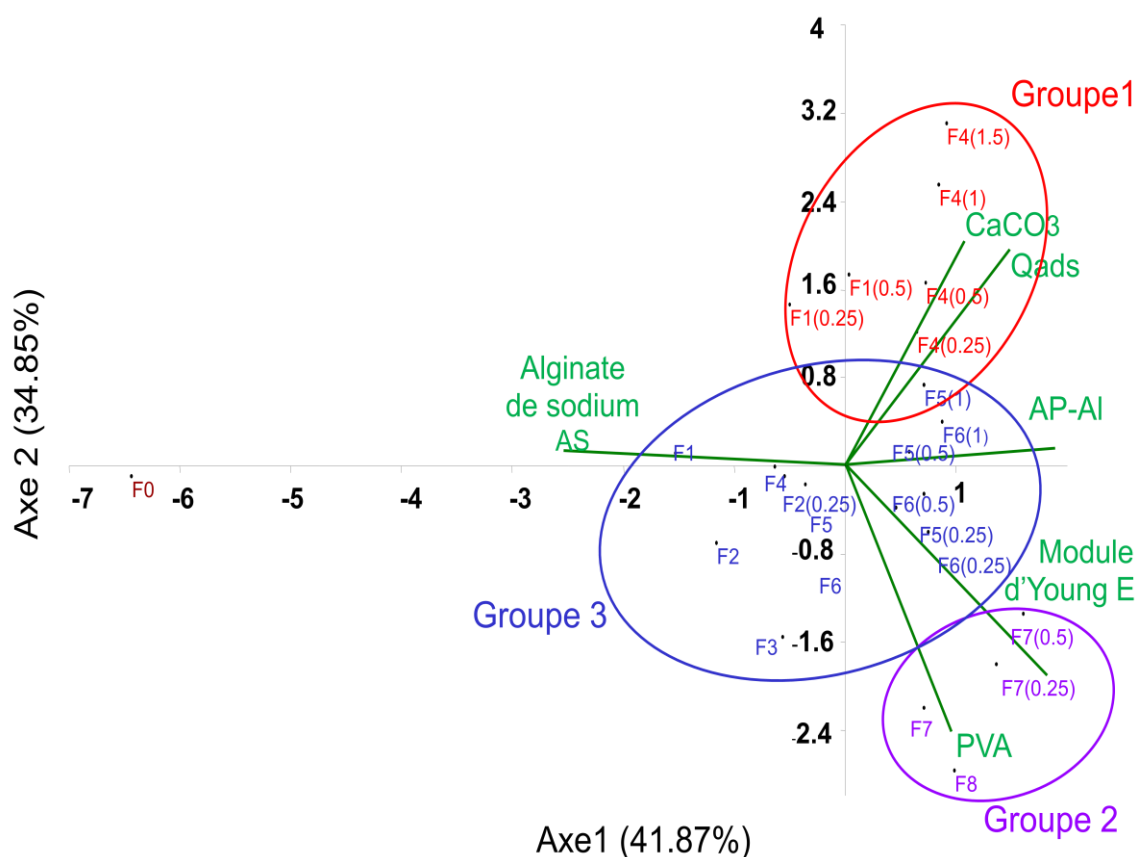


Figure 3.33 : Projection des paramètres étudiés sur le plan des individus (axe 1-2).

L'examen de la matrice de corrélation (Tableau 3.23) révèle la présence de très fortes corrélations entre les couples (AS/AP-AI), (PVA/E), (CaCO₃/Qads).

Les autres données sont bien corrélées entre elles : AS avec E, Qads, PVA et CaCO₃ ; PVA avec CaCO₃ et Qads ; AP-AI avec Qads.

A partir du Tableau 3.24, il apparaît que la première valeur propre de l'ordre 2,5 représente deux variables avec 42 % de la variabilité. Ainsi donc, nous aurons, à chaque fois, 42 % de la variabilité si les données sont représentées uniquement sur un seul axe.

Le 2^{ème} axe traite 35 % de l'information, soit 77 % de l'information cumulée (Figure 3.32). Les deux premières valeurs propres correspondent à un pourcentage élevé de la variabilité, si bien que la représentation sur les deux premiers axes factoriels est jugée de bonne qualité.

Il y a aussi intérêt à valider les hypothèses formulées par l'utilisation du graphe des individus sur les deux axes 1 et 2 (Figure 3.33).

Le Tableau 3.25 traitant la corrélation entre les données et les principaux axes montre clairement que les variables sont plutôt mieux représentées avec l'axe 1. En revanche, les paramètres liés aux constituants PVA, CaCO₃ et Qads se caractérisent par une bonne corrélation sur l'axe 2 mais médiocre sur l'axe 1.

En examinant plus précisément la répartition des individus (les formulations) sur le plan (1-2), nous remarquons qu'il existe trois groupes distincts de billes gélifiées et que chaque groupe partage les mêmes propriétés comme le confirme la Figure 3.33. Nous les présentons donc de la manière suivante :

- **Groupe 1 :**

Il regroupe les formulations des billes poreuses sans PVA. Ces billes sont fragiles et possèdent des modules de Young faibles (les billes se situent loin du segment de droite de PVA ou *E*). Par contre, elles se caractérisent par les meilleures capacités d'adsorption de VM. Ceci confirme bien l'influence positive de la porosité sur les propriétés d'adsorption.

- **Groupe 2 :**

Les billes de ce groupe sont les plus rigides et présentent d'importantes quantités adsorbées de VM mais qui restent inférieures à celles enregistrées pour les billes poreuses sans PVA.

- **Groupe 3 :**

Les individus (les formulations) se situent à la partie négative de l'axe 2 et à la partie positive des axes 1 et 2. Les billes de ce groupe possèdent des propriétés mécaniques et d'adsorption plus ou moins importantes.

L'exploitation finale de tous ces résultats de la carte factorielle permet donc de tirer les conclusions suivants :

- La présence de l'argile pontée (AP-Al ou AP-Fe) dans les billes BRP influe simultanément sur leurs propriétés adsorptives vis-à-vis du colorant VM et sur leurs rigidités.
- La présence de PVA dans la bille BRP la rend plus rigide mais limite, néanmoins, la diffusion des molécules de VM vers les sites actifs d'adsorption situés dans tout le volume de cette bille.
- L'ajout de CaCO_3 suivi par l'attaque acide des formulations initiales des billes BRP présente l'avantage de rendre les billes plus poreuses et favorise mieux la diffusion des molécules de VM dans les pores et donc une forte amélioration de leurs propriétés d'adsorption.

CONCLUSION

Dans le cadre de ce travail, nous avons pu synthétiser une nouvelle génération de billes gélifiées composites hydrophobes poreuses et rigides dans le but de les utiliser dans le traitement, par adsorption en mode dynamique, des eaux polluées.

Nous avons montré, qu'il était possible de préparer, par le procédé extrusion, plusieurs classes de billes gélifiées composites sphériques de natures et tailles différentes. Celles-ci obtenues à partir de formulations initiales à base d'argile pontée à l'aluminium AP-Al ou au fer AP-Fe, d'alginate de sodium AS et/ou d'alcool polyvinyl PVA et/ou du carbonate de calcium CaCO_3 ont été caractérisées et utilisées dans les différents tests d'adsorption du vert malachite.

Dans une seconde étape, les différentes catégories de billes obtenues gélifiées humides ont été caractérisées par des méthodes physico-chimiques, spectroscopiques, microscopiques et mécaniques qui nous ont conduit aux conclusions suivantes :

- Les billes renforcées poreuses, BRP se caractérisent par une bonne sphéricité et avec des diamètres variables allant de $(2,9 \pm 0,1)$ à $(3,8 \pm 0,1)$ mm.
- Il a été montré que les densités de ces différentes billes gélifiées dépendent essentiellement des teneurs des constituants (AP, PVA et/ou CaCO_3) encapsulés dans les gels d'alginate de sodium AS.
- L'étude de l'effet du pH (allant de 3 et 10) a confirmé la grande stabilité chimique de cette nouvelle classe de billes renforcées par le PVA (BR).
- L'observation par microscopie électronique à balayage MEB a montré clairement la présence d'une morphologie régulière et d'un réseau poreux hétérogène dans les billes renforcées et poreuses BRP.
- L'analyse spectroscopique effectuée par IRTF indique clairement que les constituants AP-Al (ou AP-Fe), PVA et CaCO_3 ont été bien immobilisés et donc encapsulés dans les billes à base de gels d'alginate AS.
- Les diagrammes de Diffraction des Rayons X (DRX) des différentes matrices étudiées montrent la stabilité de la distance basale $d(001)$ et confirment donc réellement la non intercalation des molécules d'alginate dans les espaces interfoliaires des argiles pontées utilisées.

- Les résultats des tests mécaniques confirment les points suivants :
 - La bonne viscoélasticité des billes renforcées BR.
 - La grande influence des constituants PVA et/ou CaCO_3 sur la rigidité des billes BRP.

Dans le volet application, les propriétés d'adsorption à l'équilibre, envers le vert malachite VM, ont été évaluées en établissant des courbes cinétiques et des isothermes d'adsorption, réalisées en réacteur fermé et parfaitement agité.

De façon générale, nous avons pu accéder aux informations et conclusions suivantes :

- Les temps de pseudo-équilibre obtenus par les billes poreuses (5 à 6 heures) sont inférieurs par rapport à ceux réalisés avec les autres billes non poreuses qui sont de l'ordre de 8 heures.
- Les effets des paramètres utilisés dans cette étude en termes de pH, de la masse du sorbant, de la concentration initiale du colorant (VM), du type d'adsorbant, demeurent les facteurs les plus importants et essentiels qui conditionnent les processus d'adsorption.
- Les meilleures rétentions de VM ont été obtenues par les billes composites poreuses non renforcées BP (AS/AP/ CaCO_3) à faibles concentrations initiales et en milieu légèrement basiques (pH allant de 7 à 8).
- Aux faibles concentrations initiales, l'adsorption s'accompagne toujours d'une cinétique rapide qui semble dépendre de la densité de charges des sites actifs situés dans ces billes poreuses BP.
- Les billes composites renforcées BR et/ou poreuses contenant des argiles pontées au fer BRP-AP-Fe s'avèrent plus efficaces par rapport à celles à base d'argiles pontées à l'aluminium BRP-AP-Al.
- Aux conditions utilisées, la variation de la taille des billes BRP semble n'avoir aucun effet sur l'adsorption de VM.
- Les résultats de modélisation montrent que la cinétique d'adsorption est du pseudo premier ordre avec l'implication de la diffusion intraparticulaire.
- La rétention des molécules de VM sur les sites actifs des billes BR, BP et/ou BRP reste très complexe et s'effectue, à la fois, avec la diffusion par film (sur la surface) et la diffusion intraparticulaire (dans les pores).

- La modélisation mathématique des isothermes montre que seul le modèle de Freundlich s'adapte parfaitement pour décrire l'adsorption du VM sur les différents adsorbants utilisés (billes composites, poudre AP-Al et grains PVA).
- L'adsorption de VM sur les poudres d'argile pontée non encapsulée (AP-Al et/ou AP-Fe) reste la plus efficace. Néanmoins, l'immobilisation des particules de ces supports solides dans les gels AS contenant des chaînes polymériques de PVA limitent et gênent la diffusion des molécules de VM vers les sites actifs de ces billes.

Dans une dernière étape, nous avons étudié, l'adsorption de VM en mode dynamique sur lit fixe à base de billes composites renforcées poreuses BRP en examinant les effets de la hauteur du lit, de la concentration initiale et de la vitesse d'alimentation.

L'exploitation des différentes courbes de percée obtenues nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La capacité d'adsorption à l'équilibre de VM augmente avec l'augmentation de vitesse d'alimentation,
- Le temps de percée maximal est obtenu sous les conditions opératoires suivantes : vitesse d'alimentation de $1,92 \text{ m.h}^{-1}$, concentration initiale de VM de 5 mg.L^{-1} et hauteur de lit de 30 cm.
- L'emploi de trois modèles mathématiques (Thomas ; Clark ; Yoon & Nelson) ont montré globalement de parfaites concordances avec les données expérimentales.

L'analyse statistique, effectuée par la méthode de l'analyse en composantes principales ACP, a permis quant à elle, de bien corrélérer les propriétés structurelles en termes de porosité et rigidité avec celles de l'adsorption du soluté utilisé avec un pourcentage d'inertie de 77 %.

En effet, nous avons pu montrer que les billes composites poreuses BRP manifestent de fortes affinités dans l'élimination du colorant VM mais restent, tout de même, plus fragiles que les billes renforcées BR. Celles-ci plus rigides et efficaces pourront être aisément utilisées en mode dynamique.

PERSPECTIVES

En perspectives et au vu des qualités que peuvent présenter ces nouvelles billes poreuses BR et/ou BRP, des études encore plus approfondies seront recommandées et méritent qu'on s'y intéresse encore plus afin de développer de nouvelles applications dans le domaine de la dépollution des eaux.

Il sera judicieux d'étudier le comportement de ces nouvelles billes composites dans des systèmes multicomposés plus complexes d'abord en mode discontinu puis en mode continu sur lit fixe.

Les caractéristiques propres des différents adsorbats organiques et/ou inorganiques susceptibles de polluer les eaux auront nécessairement un effet bien plus important.

Les compositions et/ou caractéristiques physico-chimiques et texturales de ces billes BRP (et/ou BR) ainsi que celles des adsorbats en mélanges joueront certainement un rôle très important sur les phénomènes d'adsorption compétitive de ces mélanges multicomposés.

Dans ce contexte, plusieurs facteurs liés à chaque fraction de la formulation initiale en termes de granulométrie, porosité et surface spécifique, matière organique, composition en matière inorganique ainsi ceux liés aux caractéristiques physico-chimiques de (ou des) adsorbat (s) pourront intervenir dans ce processus de l'adsorption compétitive sur les billes composites BRP.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Liste des symboles

A :	Constante de Clark	
a :	Diamètre de la particule sphérique (bille)	cm
C ₀ :	Concentration initiale	mg.L ⁻¹
C _e :	Concentration résiduelle à l'équilibre	mg.L ⁻¹
CEC :	Capacité d'échange cationique	meq/100g
d _{billes} :	Diamètre des billes	mm
d _{moy} :	Diamètre moyen des billes	mm
D _p :	Coefficient de diffusion de pore	cm ² .s ⁻¹
D _f :	Coefficient de diffusion de film	cm ² .s ⁻¹
E :	Module de Young	kPa
E _r :	Rendements d'élimination de VM	%
F :	Force de compression	N
H ₁ :	Hauteur de lit	cm
H :	Déplacement de la bille	m
K ₁ :	Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre	temps ⁻¹
K ₂ :	Constante cinétique du modèle du pseudo- deuxième ordre	g .mg ⁻¹ .temps ⁻¹
K _d :	Constante du modèle de la diffusion intra-particulaire	mg. g ⁻¹ . temps ^{-1/2}
K _F :	Coefficient de l'isotherme de Freundlich	mg ^{1-1/n} . L ^{1/n} . g ⁻¹
K _{Th} :	Constante de Thomas	mL. mg ⁻¹ .h ⁻¹
K _{YN} :	Constante de Yoon & Nelson	h ⁻¹
m _h :	Masse initiale des billes humides	g
m _s :	Masse finale des billes séchées à 105 ± 1 °C	g
1/n :	Coefficient de Freundlich	
σ :	Contrainte appliquée	Pa
ε :	Déformation	
ν :	Coefficient de Poisson	
Φ :	Diamètre d'une particule	μm
ρ _{billes} :	Masse volumique des billes	g.cm ⁻³

λ_{\max} :	Longueur d'onde au maximum d'absorption	nm
Q_S :	Charge de surface	mol.g ⁻¹
Q_e :	Quantité adsorbée de polluant à l'équilibre	mg.g ⁻¹
Q_t :	Quantité adsorbée de polluant à l'instant (t)	mg.g ⁻¹
Q_{\max} :	Capacité maximale d'adsorption	mg.g ⁻¹
Q :	Débit volumétrique	mL.min ⁻¹
Q_{totale} :	Quantité adsorbée totale	mg.g ⁻¹
$Q_{e(\text{exp})}$:	Capacité d'adsorption qui représente l'aire sous la courbe de percée	mg.g ⁻¹
Q_0 :	Quantité de polluant calculée d'après le modèle de Thomas	mg.g ⁻¹
Q_{th} :	Quantité adsorbée théorique calculée d'après le modèle d'adsorption additif	mg.g ⁻¹
Q_{exp} :	Quantité adsorbée expérimentale	mg.g ⁻¹
R :	Taux d'élimination	%
r :	Constante de Clark	h ⁻¹
S_{BET} :	Surface Brunauer, Emmett et Teller	m ² .g ⁻¹
t :	Temps	h
t_{total} :	Temps total	h
T :	Température	°C
t_p :	Temps de percée	h
t_s :	Temps de saturation	h
V :	Vitesse d'alimentation	m.h ⁻¹
V_{eff} :	Volume effectif	mL
X :	Quantité des billes séchées	g

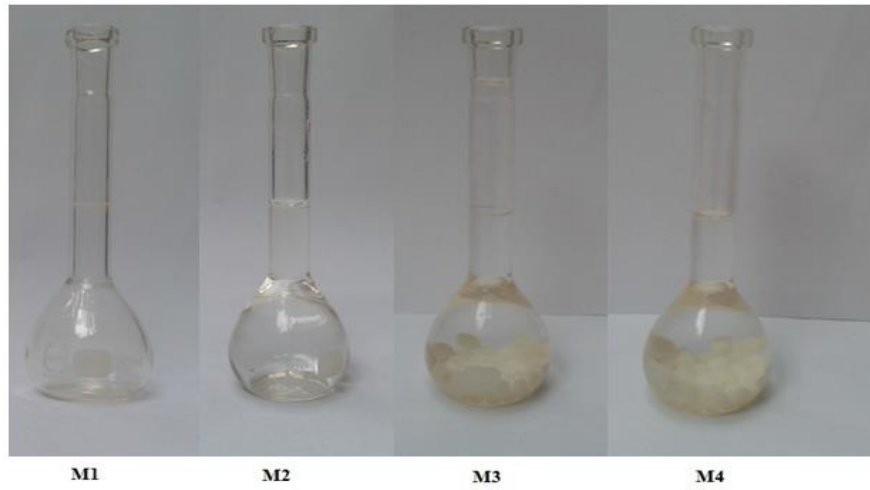
Liste des abréviations

AS	: Alginate de sodium
AP	: Argile pontée
AP-Al	: Argile pontée à aluminium
AP-Fe	: Argile pontée au fer
PVA	: Polyvinyl alcool
CaCO ₃	: Carbonate de calcium
BS	: Billes Simples
BR	: Billes Renforcées
BP	: Billes Poreuses

BRP	: Billes Renforcées et Poreuses
VM	: Vert Malachite
G	: Monomères guluroniques
M	: Monomères mannuroniques
M-M-M	: Blocs homopolymères de résidus d'acide mannuronique
G-G-G	: Blocs homopolymères de résidus d'acide guluronique
M-G-M-G	: Blocs de résidus d'acides mannuronique et guluronique
EDTA	: Acide Ethylène Diamine Tétra acétique
IRTF	: Infra Rouge à Transformée de Fourier
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
DRX	: Diffraction des Rayons X
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
CIAP	: Complexes inorgano-argileux en poudre
COAP	: Complexes organo-argileux en poudre
COIAP	: Complexes organo-inorgano-argileux en poudre
ENOF	: Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux

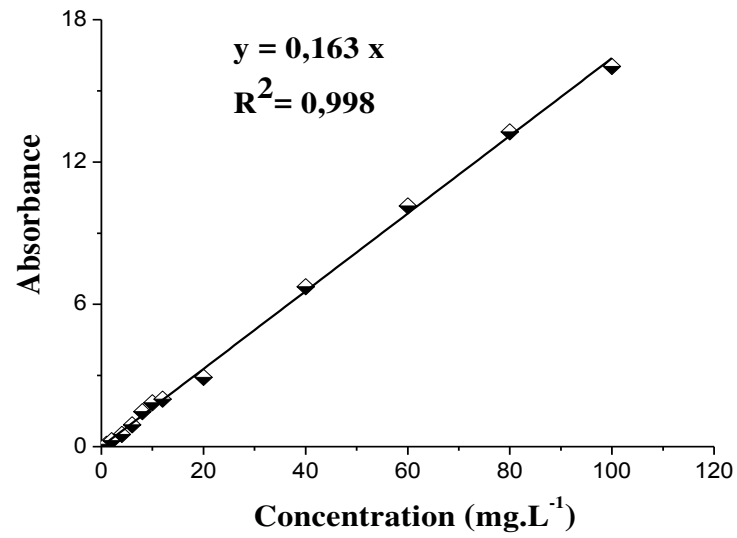
APPENDICE B

Figure B : Méthode de détermination de la masse volumique par gravimétrie des différentes billes sphériques gélifiées.



APPENDICE C

Figure C : Courbe d'étalonnage du vert malachite utilisé.



APPENDICE D

Calcul des paramètres de la courbe de percée

Cas de l'adsorption de VM sur les billes F₇(0.5).

Pour toutes les courbes de percée obtenues, nous avons déterminé les paramètres suivants :

$Q_{e(\text{exp})}$; Q_{totale} ; R ; V_{eff} , m_{totale} et C_e .

En utilisant les équations suivantes:

$$Q_{\text{totale}} = \frac{C_0 Q t_s}{1000 \cdot m \cdot (1 - X)}$$

$$Q_{e(\text{exp})} = \frac{Q}{10^{+3} \cdot m \cdot (1 - X)} \int_0^{t_{\text{total}}} C_{\text{ads}} dt$$

$$R\% = \frac{Q_{e(\text{exp})}}{Q_{\text{totale}}} \cdot 100$$

$$V_{\text{eff}} = Q \cdot t_{\text{total}}$$

$$m_{\text{totale}} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{\text{total}}}{1000}$$

$$C_e = \frac{m_{\text{total}} - Q_{\text{totale}}}{V_{\text{eff}}} \cdot 1000$$

Où les paramètres suivants représentent :

C_{ads} : Concentration du colorant VM à l'instant t (mg.L⁻¹).

t_s : Temps saturation (h).

Q : Débit volumétrique (mL.min⁻¹).

m : Masse des billes humides (g).

X : Teneur en eau (%).

$Q_{e(\text{exp})}$: Capacité d'adsorption (en mg.g⁻¹.billes séchées) qui représente l'aire sous la courbe de percée par intégration de la concentration adsorbée ($C_{\text{ad}} = C_0 - C_t$) par rapport au temps.

Q_{totale} : Quantité totale de VM (en mg.g⁻¹.billes séchées) envoyée dans la colonne.

R : Taux d'élimination (%).

V_{eff} : Volume d'effluent traité (mL).

m_{totale} : Quantité totale de l'adsorbat ayant traversée la colonne (mg).

C_e : Concentration du colorant VM à l'équilibre (mg.L^{-1}).

Pour $H_1 = 20 \text{ cm}$; $Q = 10 \text{ ml.min}^{-1} = 10 * 60 \text{ ml. h}^{-1}$; $C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 40 \text{ g}$ de billes humides ($F_7(0.5)$) ; $X = 93 \%$; $t_S = 46 \text{ h}$ et l'aire sous la courbe de percée est : 137,75.

$$Q_{\text{totale}} = \frac{5 \times 10 \times 46 * 60}{1000 \times 40 \times 0,07} = 49,28 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{billes sèches}$$

$$Q_{e,\text{exp}} = \frac{10 \times 137,75 * 60}{10^{+3} \times 40 \times 0,07} = 29,51 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{billes sèches}$$

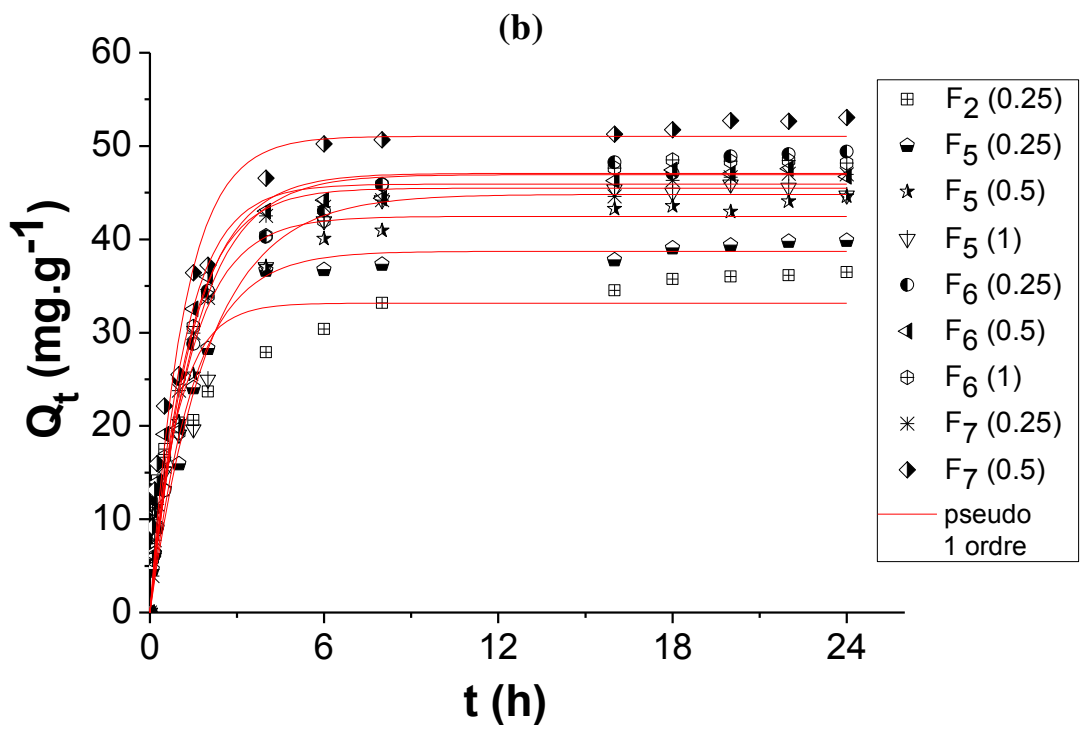
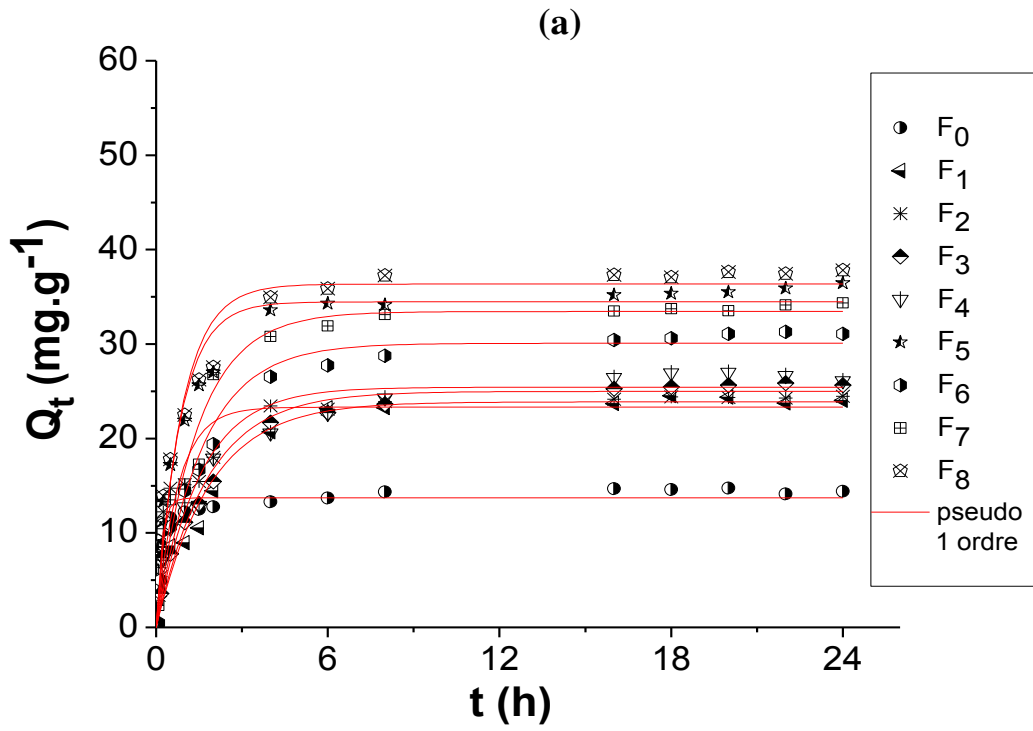
$$R = \frac{Q_{e(\text{exp})}}{Q_{\text{totale}}} \cdot 100 = \frac{29,51}{49,28} \cdot 100 = 60 \%$$

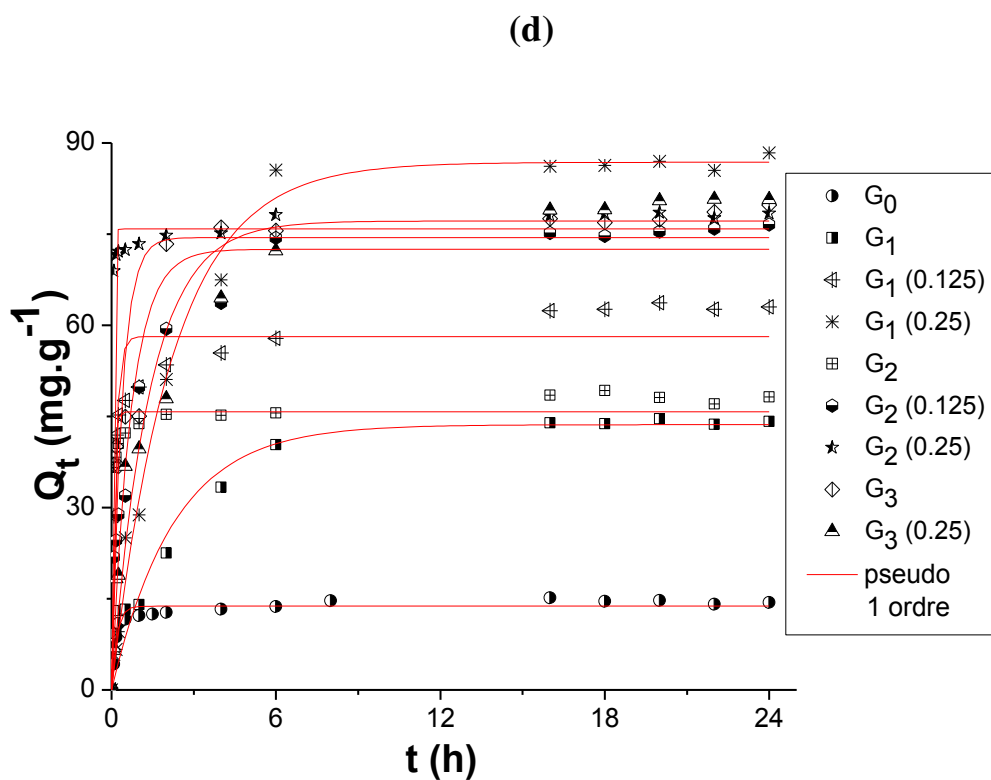
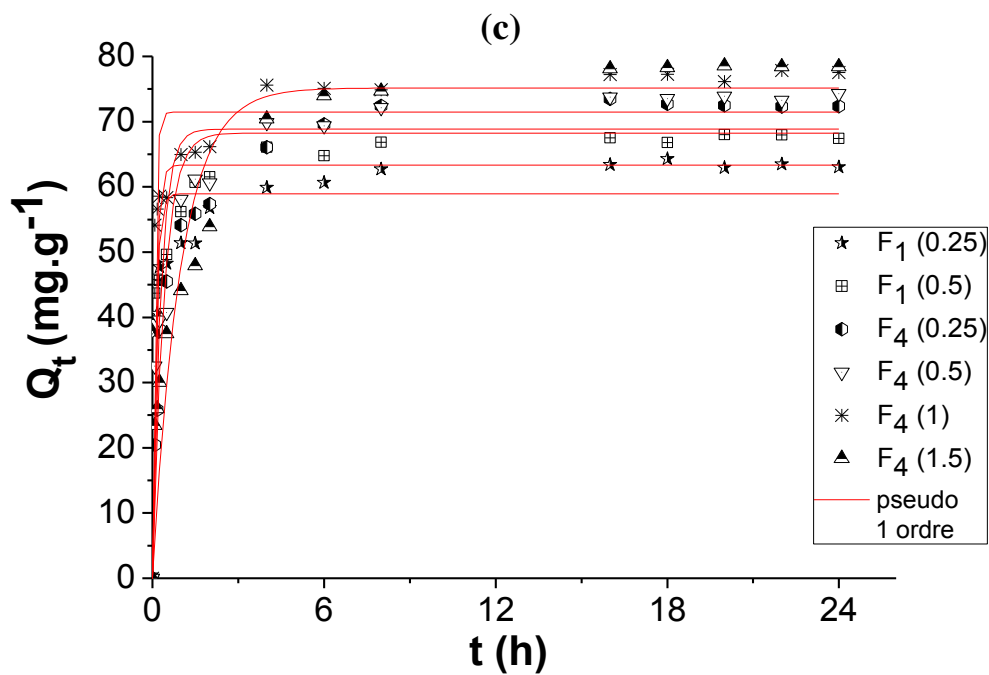
$$V_{\text{eff}} = 10 \cdot 46 * 60 = 27600 \text{ mL}$$

$$m_{\text{totale}} = \frac{5 * 10 * 46 * 60}{1000} = 138 \text{ mg}$$

$$C_e = \frac{138 - 49,28}{27600} \cdot 1000 = 3,21 \text{ mg.L}^{-1}$$

APPENDICE E

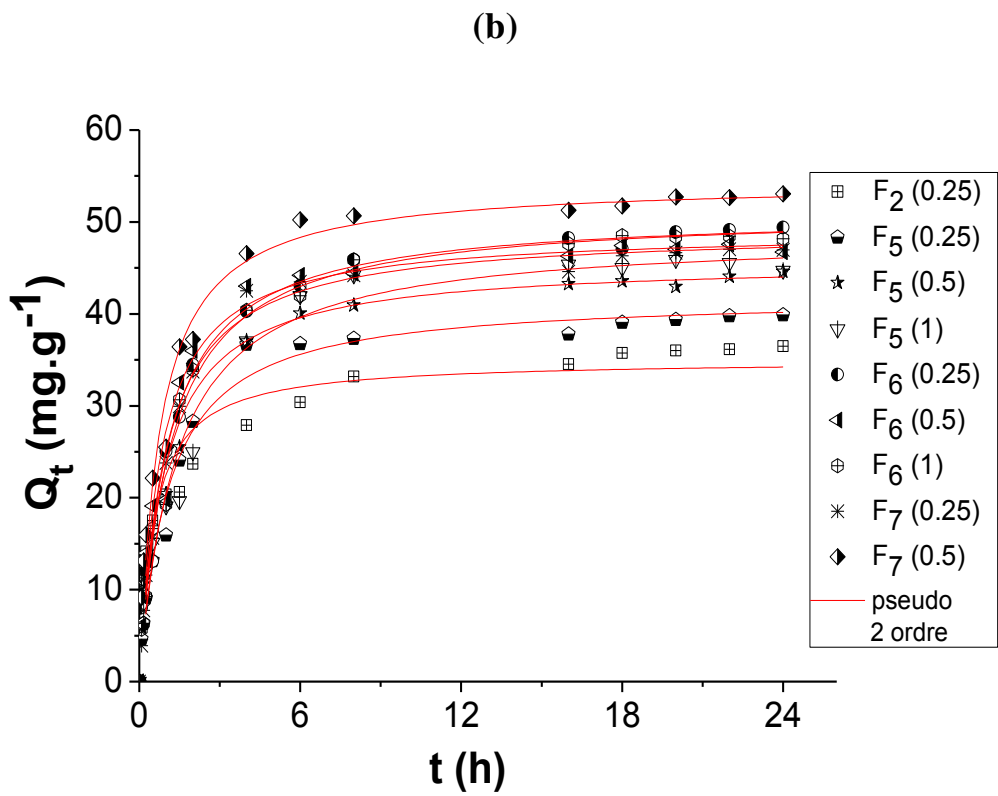
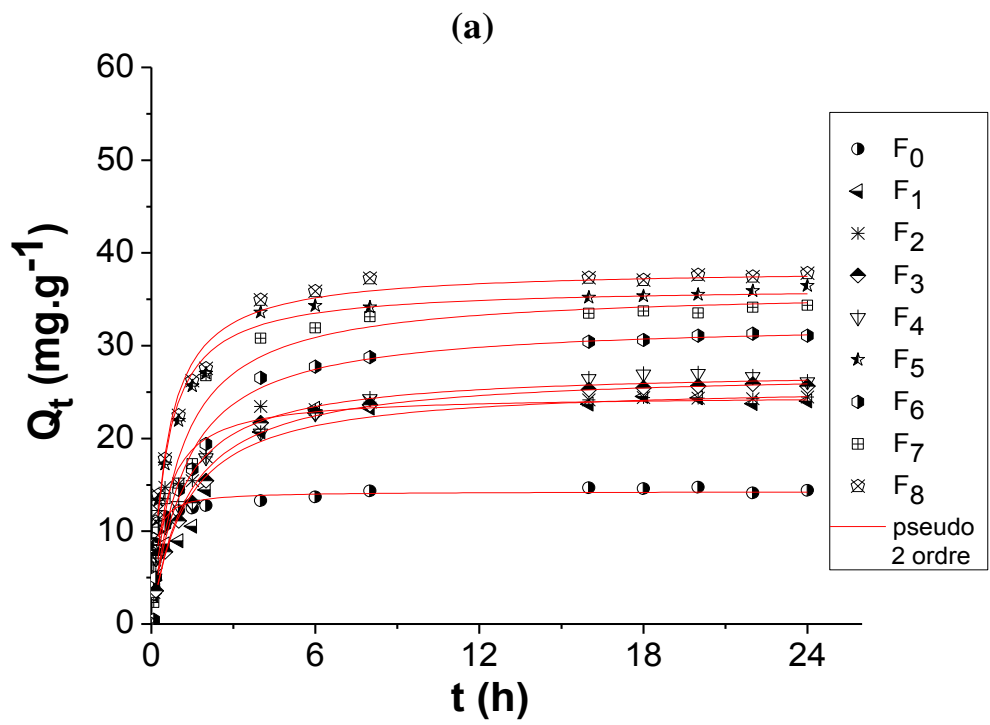


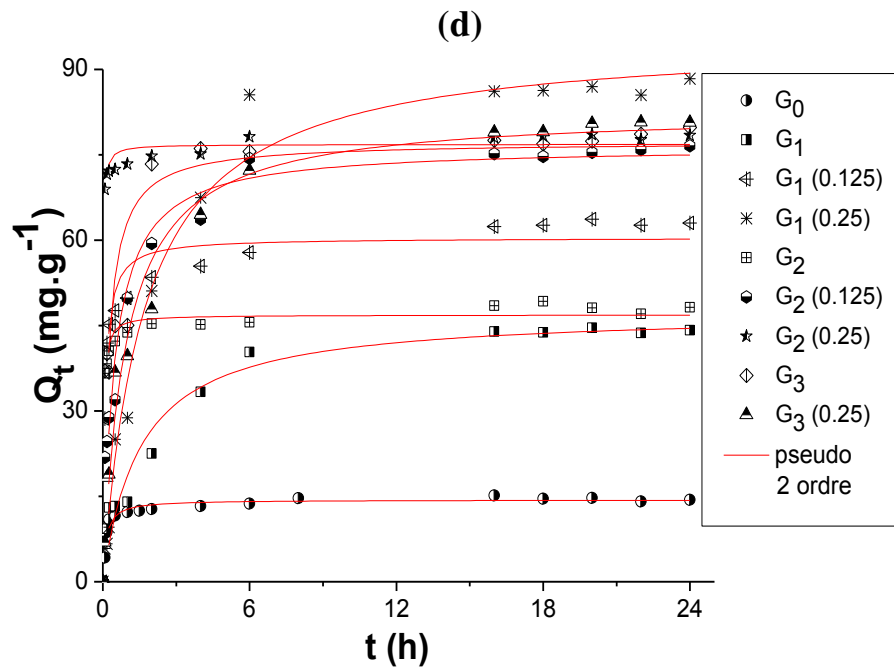
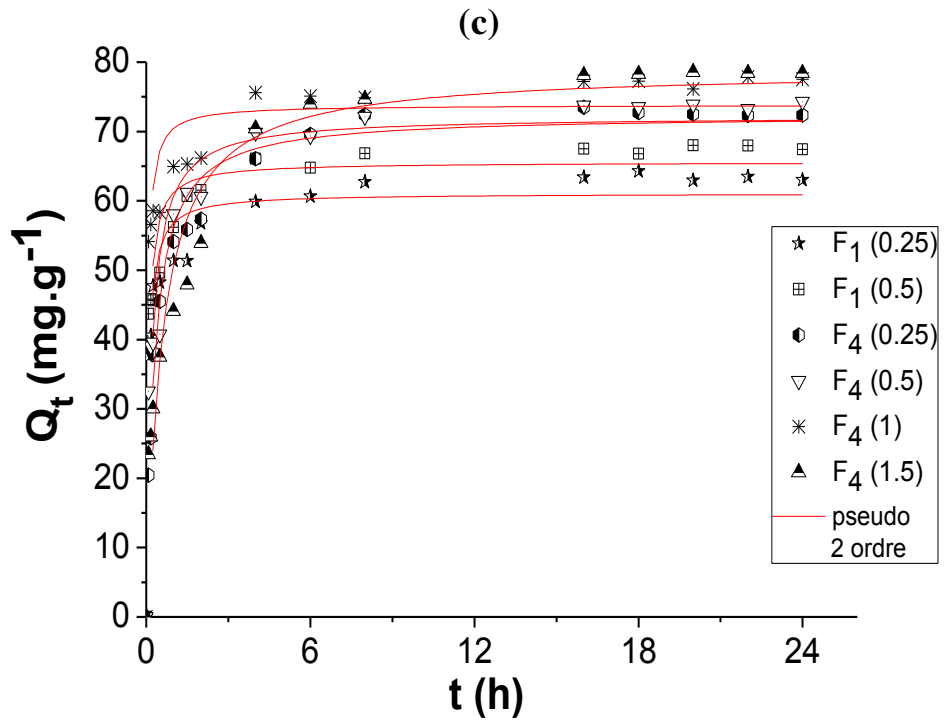


Courbes pseudo-premier ordre

(a) : AP-Al/AS/PVA; (b) : BRP-AP-Al; (c) : AP-Al/AS/CaCO₃;

(d) : BRP-AP-Fe



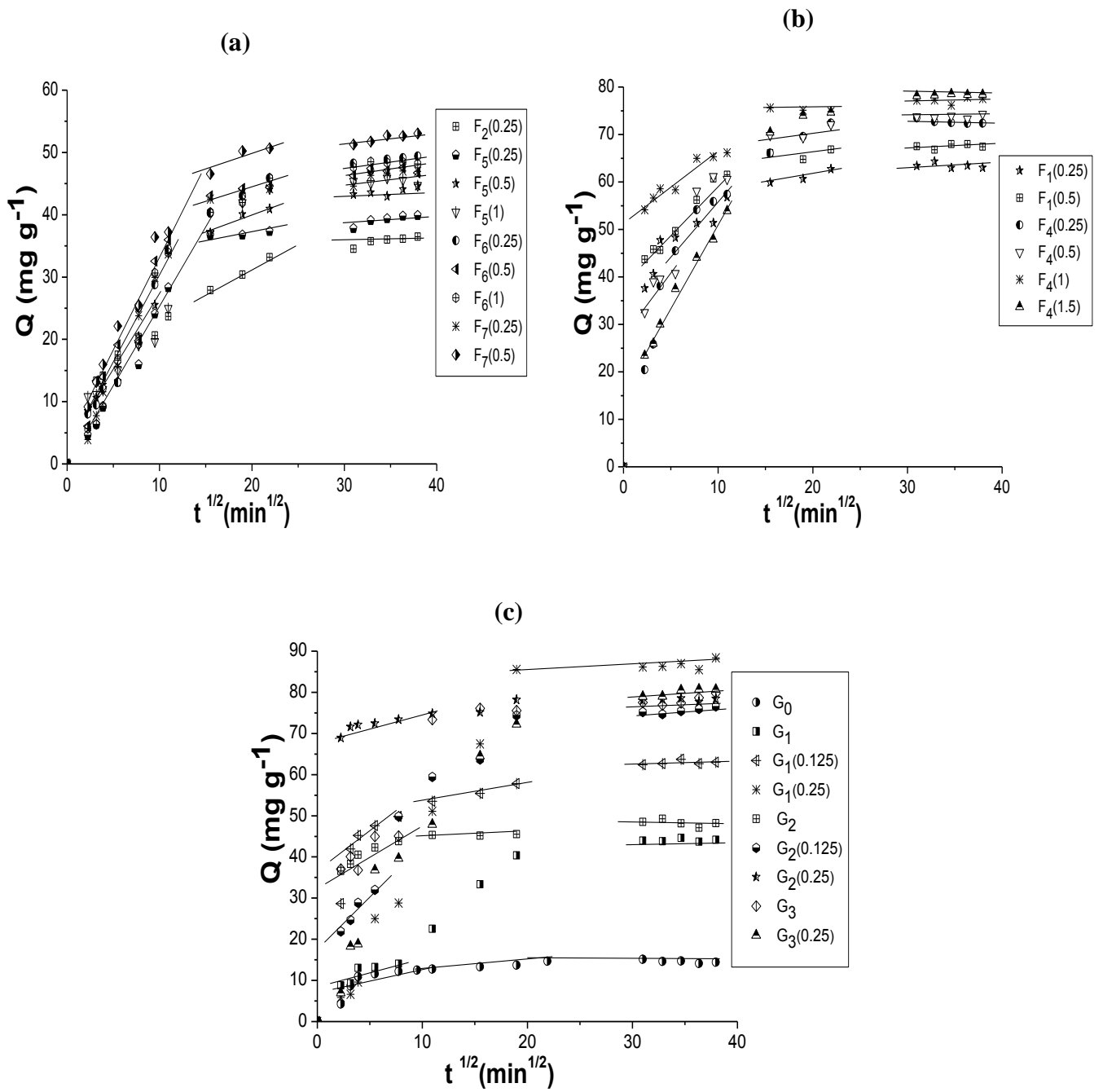


Courbes pseudo-second ordre

(a) : AP-Al/AS/PVA; (b) : BRP-AP-Al; (c) : AP-Al/AS/ CaCO_3 ;

(d) : BRP-AP-Fe.

APPENDICE F

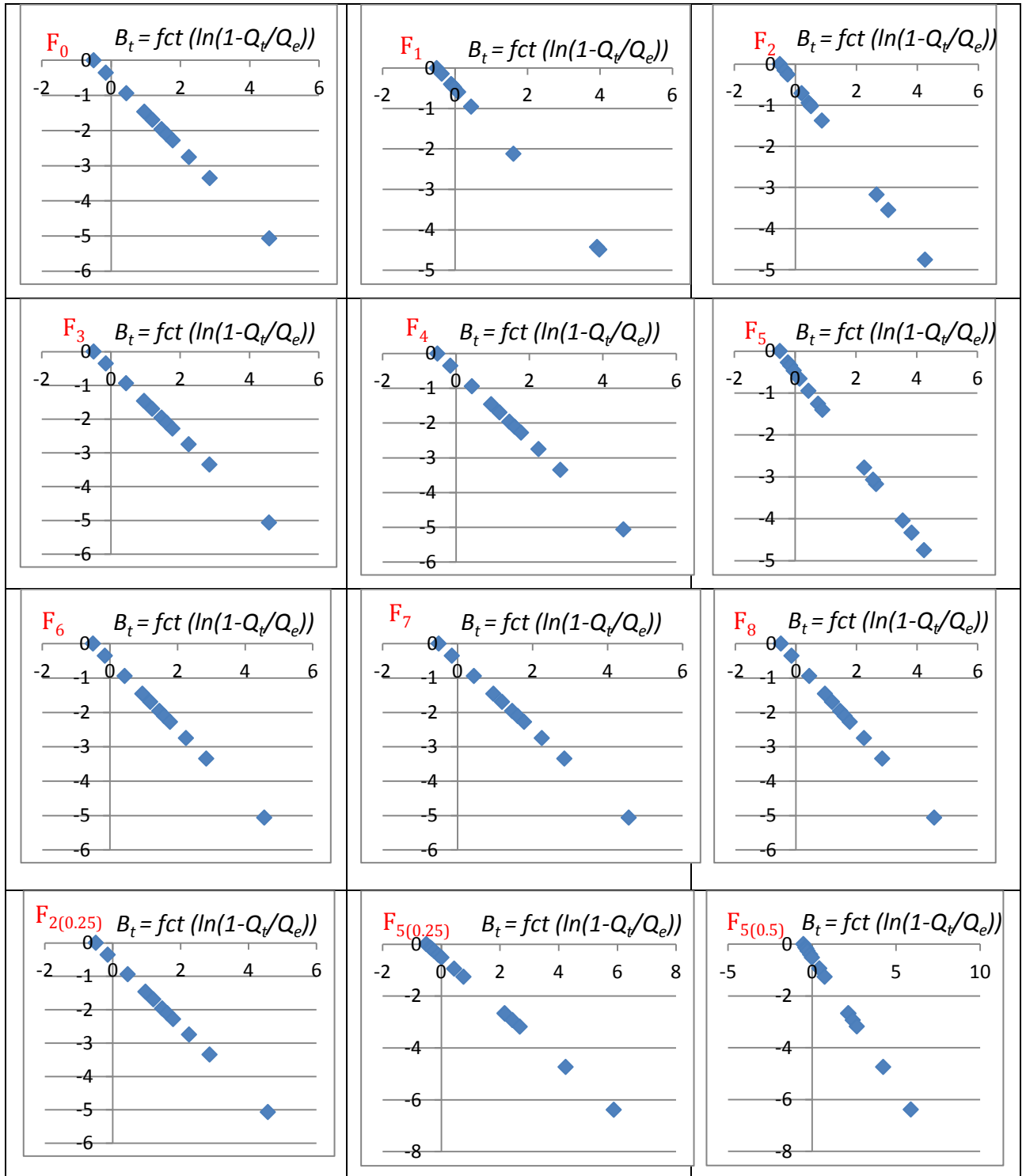


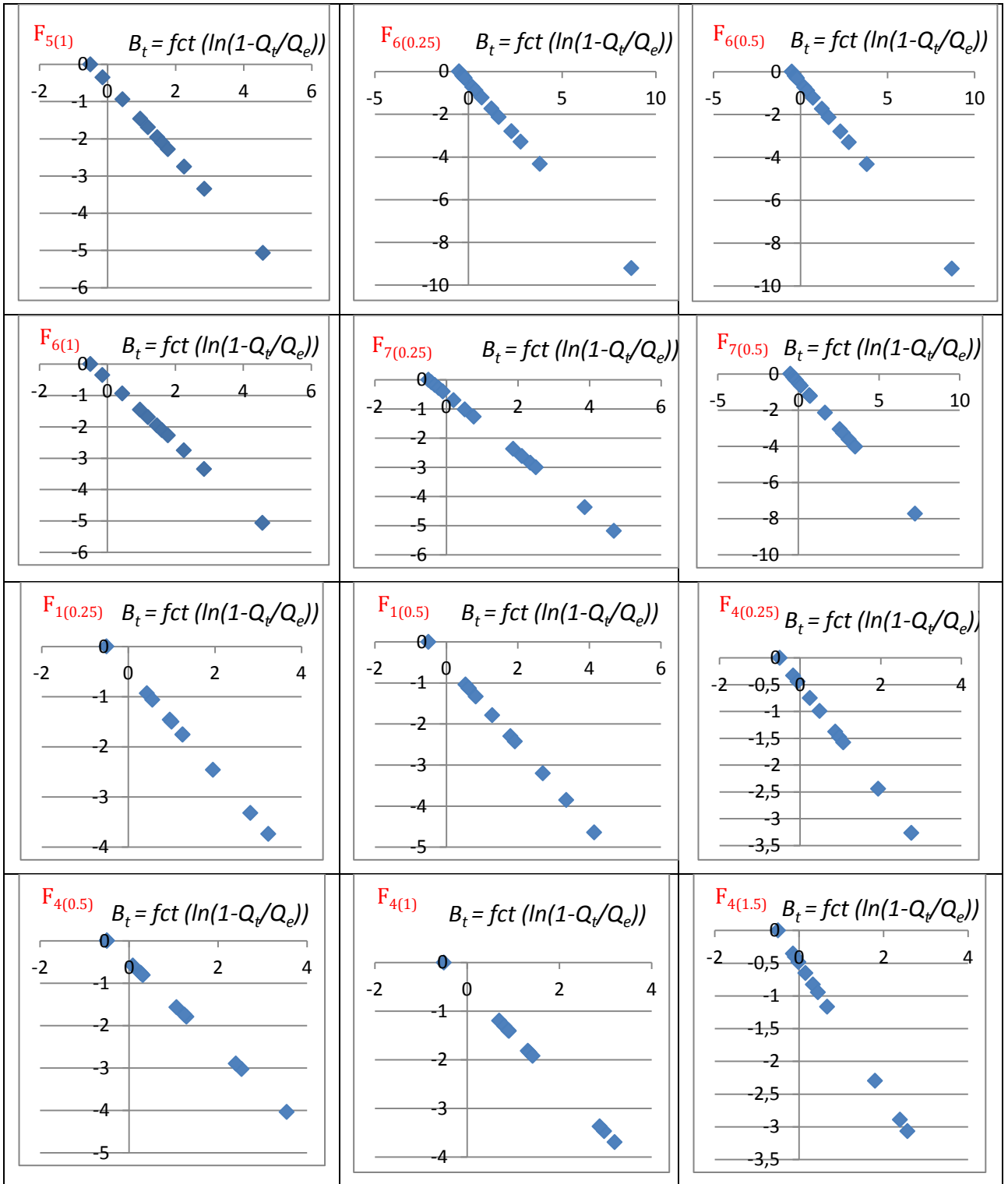
Courbes Qt en fonction de $t^{1/2}$ des différentes formulations utilisées.

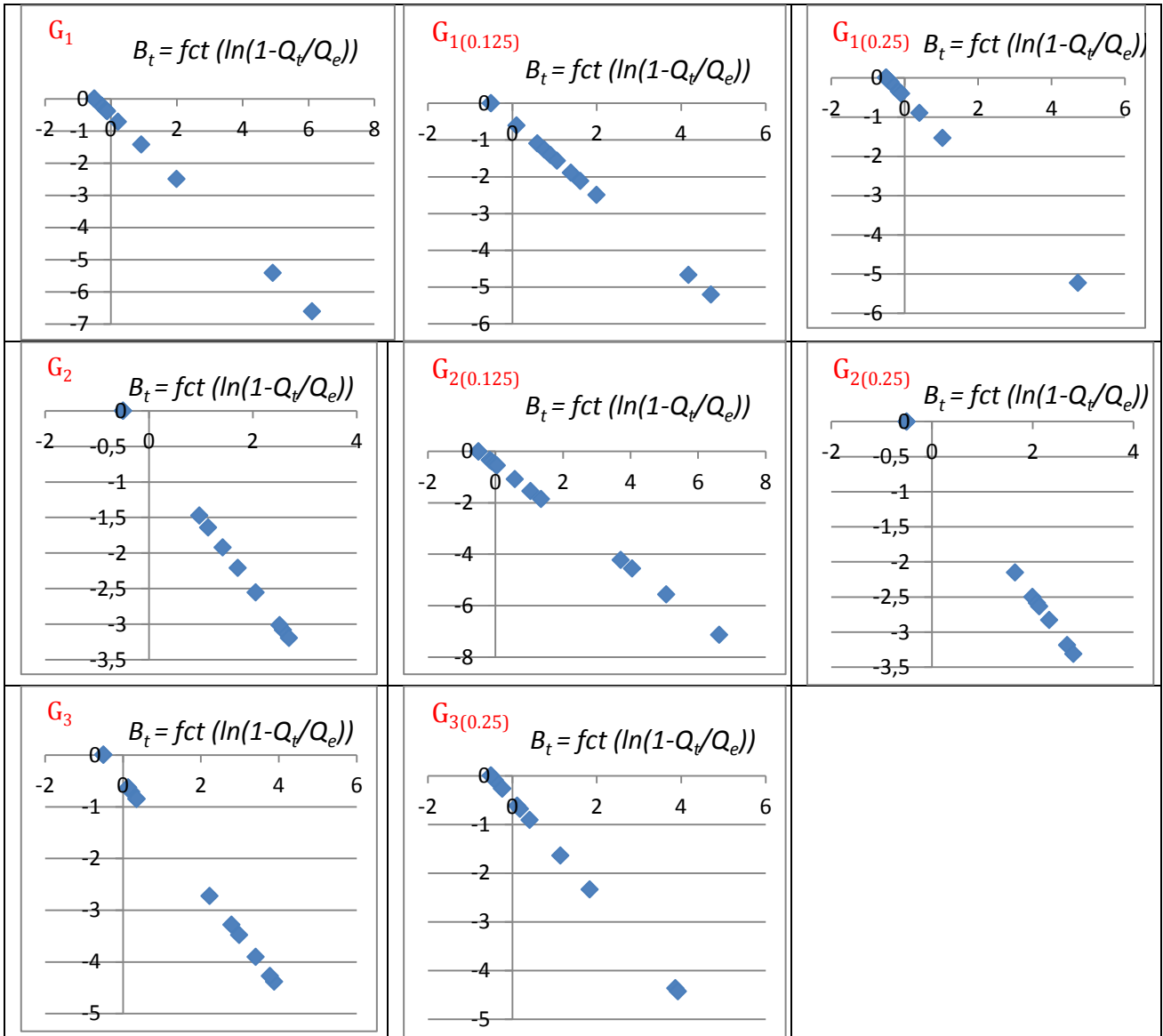
(a) : BRP-AP-Al; (b) : AP-Al/AS/CaCO₃; (c) : BRP-AP-Fe

APPENDICE G

Courbes B_t en fonction de $\ln(1-Q_t/Q_e)$ des différentes formulations utilisées.







APPENDICE H

Position des individus sur le plan 1-2 obtenue par la méthode ACP.

Echantillon	Axe 1	Axe 2
F ₀	-6,4318	-0,1071
F ₁	-1,5313	0,10123
F ₁ (0.25)	-0,49723	1,4494
F ₁ (0.5)	0,035565	1,7266
F ₂	-1,1621	-0,71251
F ₂ (0.25)	-0,54899	-0,10153
F ₃	-0,56572	-1,5691
F ₄	-0,62982	-0,023623
F ₄ (0.25)	0,64449	1,2054
F ₄ (0.5)	0,72571	1,6458
F ₄ (1)	0,84254	2,5391
F ₄ (1.5)	0,91622	3,0993
F ₅	-0,35535	-0,18366
F ₅ (0.25)	0,46172	-0,38938
F ₅ (0.5)	0,57615	0,11126
F ₅ (1)	0,71464	0,72502
F ₆	-0,19511	-0,87666
F ₆ (0.25)	0,75402	-0,6069
F ₆ (0.5)	0,71076	-0,26257
F ₆ (1)	0,87521	0,38566
F ₇	0,70873	-2,2063
F ₇ (0.25)	1,3601	-1,8082
F ₇ (0.5)	1,6095	-1,3594
F ₈	0,98213	-2,7819

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Lezehari, M., Basly, J.P, Baudu, M. and Bouras, O., “Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions”, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, V. 366, (2010), 88 – 94.
2. Calagui, M.J.C, Senoro, D.B., Kan, C.C., Salvacion, J.W.L., Futralan, C.M. and Wan, M.W., “Adsorption of indium(III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 277, (2014), 120 – 126.
3. Tirtom, V.N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T. and Çelik, A., “Removal of lead (II) ions from aqueous solution by using crosslinked chitosan-clay beads”, *Desalination and Water Treatment*, V. 39, (2012), 76 – 82.
4. Tan, W.S. et Ting, A.S.Y., “Alginate-immobilized bentonite clay: Adsorption efficacy and reusability for Cu(II) removal from aqueous solution”, *Bioresource Technology*, V. 160, (2014), 115 – 118.
5. Ely, A., Baudu, M., Ould Kankou, M.O.S. and Basly, J.P., “Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads”, *Chemical Engineering Journal*, V. 178, (2011), 168 – 174.
6. Lotfipour, F., Mirzaeei, S. and Maghsoodi, M., “Evaluation of the effect of CaCl₂ and alginate concentrations and hardening time on the characteristics of *Lactobacillus acidophilus* loaded alginate beads using response surface analysis”, *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, V. 2, n° 1, (2012), 71 – 78.
7. Singh, B., Sharma, D.K., Kumar, R. and Gupta, A., “Controlled release of the fungicide thiram from starch–alginate–clay based formulation”, *Applied Clay Science*, V. 45, (2009), 76 – 82.
8. Shim, J., Lim, J.M., Shea, P.J. and Oh, B.T., “Simultaneous removal of phenol, Cu and Cd from water with corn cob silica-alginate beads”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 272, (2014), 129 – 136.
9. Fundueanu, G., Nastruzzi, C., Carpov, A., Desbrieres, J. and Rinaudo, M. , “Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods”, *Biomaterials*, V. 20, (1999), 1427 – 1435.
10. Fukui, Y., Maruyama, T., Iwamatsu, Y., Fujii, A., Tanaka, T., Ohmukai, Y. and Matsuyama, H., “Preparation of monodispersed polyelectrolyte microcapsules with high encapsulation efficiency by an electrospray technique”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 370, (2010), 28 – 34.
11. Moghaddam, M.K., Mortazavi, S.M. and Khayamian, T., “Preparation of calcium alginate microcapsules containing n-nonadecane by a melt coaxial electrospray method”, *Journal of Electrostatics*, V. 73, (2015), 56 – 64.
12. Serrano, D.P., Grieken, R., Melgares, A.M. and Moreno, J., “Synthesis of hard mesoporous macro-spheres with silicate and aluminosilicate compositions”, *Journal of Porous Material*, V. 17, (2010), 387 – 397.
13. Peretz, S., Anghel, D.F., Vasilescu, E., Florea-Spiroiu, M., Stoian, C. and Zgherea, G., “Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate porous beads”, *Polymer Bulletin*, V. 72, n° 12, (2015) 3169 – 3182.

14. Deze, E.G., Papageorgiou, S.K., Favvas, E.P. and Katsaros, F.K., "Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu²⁺ and Cd²⁺ ion sorption", *Chemical Engineering Journal*, V. 209, (2012), 537 – 546.
15. Li, X., Li, Y. and Ye, Z., "Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly(vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, V. 178, (2011), 60 – 68.
16. Yang, L., Li, Y., Hu, H. and Jin, X., "Preparation of novel spherical PVA/ATP composites with macroreticular structure and their adsorption behavior for methylene blue and lead in aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, V. 173, (2011), 446 – 455.
17. Fayemi, O.E., Ogunlaja, A.S., Kempgens, P.F.M., Antunes, E., Torto, N., Nyokong, T. and Tshentu, Z.R., "Adsorption and separation of platinum and palladium by polyamine functionalized polystyrene-based beads and nanofibers", *Minerals Engineering*, V. 53, (2013), 256 – 265.
18. Jiang, W., Chen, X., Pan, B., Zhang, Q., Teng, L., Chen, Y. and Liu, L., "Spherical polystyrene-supported chitosan thin film of fast kinetics and high capacity for copper removal", *Journal of Hazardous Materials*, V. 276, (2014), 295 – 301.
19. Laguecir, A., Fère, Y., Danicher, L., Loureiro, J.M., Ernst, B. and Burgard, M., "Polyacrylic gel beads reinforced by a polyamide membrane: application to copper removal in aqueous media", *Desalination*, V. 146, (2002), 311 – 317.
20. Renard, D. et Reddy, T., "Polymères d'origine biologique pour la microencapsulation (12). *De*, Vandamme, T., Poncelet, D. and Subra-Paternault, P., Microencapsulation" Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris, (2007), 175 – 188.
21. Wan Ngah, W.S. et Fatinathan, S., "Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies", *Journal of Environmental Sciences*, V. 22, n° 3, (2010), 338 – 346.
22. Yang, F. et Liu, H., "Preparation and characterization of chitosan encapsulated *Sargassum* sp. biosorbent for nickel ions sorption", *Bioresource Technology*, V. 102, (2011), 2821 – 2828.
23. Cestari, R.A., Vieira, E.F.S. and Mota, J.A., "The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads—The role of experimental factors on adsorption using a full factorial design", *Journal of Hazardous Materials*, V. 160, (2008), 337 – 343.
24. Yan, Y., Zhang, Z., Stokes, J.R., Zhou, Q.Z., Ma, G.H. and Adams, M.J., "Mechanical characterization of agarose micro-particles with an arrow size distribution", *Powder Technology*, V. 192, (2009), 122 – 130.
25. Trygg, J., Fardim, P., Gericke, M., Mäkilä, E. and Salonen, J., "Physicochemical design of the morphology and ultrastructure of cellulose beads", *Carbohydrate Polymers*, V. 93, (2013), 291 – 299.
26. Boissière, M., Tourrette, A., Devoisselle, J.M., Di Renzo, F. and Quignard, F., "Pillaring effects in macroporous carrageenan–silica composite microspheres", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 294, (2006), 109 – 116.

27. Lee, B.H., Li, B. and Guelcher, S.A., "Gel microstructure regulates proliferation and differentiation of MC3T3-E1 cells encapsulated in alginate beads", *Acta Biomaterialia*, V. 8, (2012), 1693 – 1702.
28. Chan, E.S., Wong, S.L., Lee, P.P., Lee, J.S., Ti, T.B., Zhang, Z., Poncelet, D., Ravindra, P., Phan, S.H. and Yi, Z.H., "Effects of starch filler on the physical properties of lyophilized calcium–alginate beads and the viability of encapsulated cells", *Carbohydrate Polymers*, V. 83, (2011), 225 – 232.
29. Abd Rahim, S.N., Sulaiman, A., Hamzah, F., Ku Hamid, K.H., Muhd Rodhi, M.N., Musa, M. and Edama, N.A., "Enzymes encapsulation within calcium alginate-clay beads: Characterization and application for cassava slurry saccharification", *Procedia Engineering*, V. 68, (2013), 411 – 417.
30. Wang, Y., Chen, H., Wang, J. and Xing, L., "Preparation of active corn peptides from zein through double enzymes immobilized with calcium alginate–chitosan beads", *Process Biochemistry*, V. 49, (2014), 1682 – 1690.
31. Zhang, J., Wang, Q. and Wang, A., "In situ generation of sodium alginate/hydroxyapatite nanocomposite beads as drug-controlled release matrices", *Acta Biomaterialia*, V. 6, (2010), 445 – 454.
32. El-Aassar, M.R., Hafez, E.E., El-Dee, N.M. and Foud, M.M.G., "Microencapsulation of lectin anti-cancer agent and controlled release by alginate beads, biosafety approach", *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 69, (2014), 88 – 94.
33. Lupo, B., Maestro, A., Gutierrez, J.M. and Gonzalez, C., "Characterization of alginate beads with encapsulated cocoa extract to prepare functional food: Comparison of two gelation mechanisms", *Food Hydrocolloids*, V. 49, (2015), 25 – 34.
34. Charkhi, A. et Kazemeini, M., "Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties", *Powder Technology*, V. 231, (2012), 1 – 6.
35. Hosseini-Bandegharai, A., Hosseini, M.S., Sarw-Ghadi, M., Zowghi, S., Hosseini, E. and Hosseini-Bandegharai, H., "Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI)", *Chemical Engineering Journal*, V. 160, (2010), 190 – 198.
36. Dwivedi, C., Kumar, A., Juby, K.A., Kumar, M., Wattal, P.K. and Bajaj, P.N., "Preparation and evaluation of alginate-assisted spherical resorcinol–formaldehyde resin beads for removal of cesium from alkaline waste", *Chemical Engineering Journal*, V. 200 – 202, (2012), 491 – 498.
37. Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M. and El hadidy, H., "Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads", *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 68, (2014), 125 – 130.
38. Bezbaruah, A.N., Krajangpan, S., Chisholm, B.J., Khan, E. and Bermudez, J.J.E., "Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications", *Journal of Hazardous Materials*, V. 166, (2009), 1339 – 1343.
39. Wu, D. and Zhao, J., "Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads", *Hydrometallurgy*, V. 101, (2010), 76 – 83.

40. Bezbaruah, A.N., Krajangpan, S., Chisholm, B.J., Khan, E. and Bermudez, J.J.E., "Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications", *Journal of Hazardous Materials*, V. 166, (2009), 1339 – 1343.
41. Bée, A., Talbot, D., Abramson, S. and Dupuis, V., "Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 362, (2011), 486 – 492.
42. Obeid, L., El Kolli, N., Talbot, D., Welschbillig, M. and Bée, A., "Influence of a cationic surfactant on adsorption of p-nitrophenol by a magsorbent based on magnetic alginate beads", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 457, (2015), 218 – 224.
43. Fu, Y.C., Ho, M.L., Wu, S.C., Hsieh, H.S. and Wang, C.K., "Porous bioceramic bead prepared by calcium phosphate with sodium alginate gel and PE powder", *Materials Science and Engineering*, V. C 28, (2008), 1149 – 1158.
44. Oladipo, A.A. et Gazi, M., "Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non linear regression technique", *Journal of Water Process Engineering*, V. 2, (2014), 43 – 52.
45. Benhouria, A., Azharul Islam, Md., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M. and Hameed, B.H., "Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue", *Chemical Engineering Journal*, V. 270, (2015), 621 – 630.
46. Barreca, S., Orecchio, S. and Pace, A., "The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies", *Applied Clay Science*, V. 99, (2014), 220 – 228.
47. Kim, H.S., Lee, C.G. and Lee, E.Y., "Alginate Lyase: Structure, Property, and Application", *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, V. 16, (2011), 843 – 851.
48. Reddy, N. et Yang, Y., "Innovative Biofibers from Renewable Resources: Alginate Fibers (28)", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2015), 127 – 130.
49. Lencina, M.M.S., Andreucetti, N.A., Gómez, C.G. and Villar, M.A., "Recent Studies on Alginates Based Blends, Composites, and Nanocomposites (7). De, Thomas, S., et al. Advances in Natural Polymers, Advanced Structured Materials 18", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2013), 193 – 254.
50. Kaas, R.P.R., Campello, F., Arbault, S. and Barbaroux, O., "La culture des algues marine dans le monde", Editions IFREMER, (1992).
51. Gacesa, P., "Alginates Carbohydrate Polymers", V. 8, (1988), 161 – 182.
52. Goh, C.H., Heng, P.W.S. and Chan, L.W., "Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications", *Carbohydrate Polymers*, V. 88, (2012), 1 – 12.
53. Draget, K.I., Skjak-Bræk, G. and Smidsrød, O., "Alginate based new materials", *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 21, (1997), 47 – 55.
54. Mørch, Y.A., Donati, I., Strand, B.L. and Skjak-Bræk, G., "Effect of Ca²⁺, Ba²⁺, and Sr²⁺ on Alginate Microbeads", *Biomacromolecules*, V. 7, n° 5, (2006), 1471– 80.
55. Khotimchenko, S.Y., Kovalev, V.V., Savchenko, O.V. and Ziganshina, O.A., "Physical–Chemical Properties, Physiological Activity, and Usage of Alginates, the

- Polysaccharides of Brown Algae”, *Russian Journal of Marine Biology*, V. 27, n° 1, (2001), S53 – S64.
56. Seely, G.R. et Hart, R.L., “The binding of alkaline earth metal ions to alginate”, *Macromolecules*, V. 7, (1974), 706 – 710.
 57. Haug, A., Larsen, B. and Smidsrød, O., “Alkaline degradation of alginates”, *Acta Chem. Scand*, V. 21, (1967), 2859 – 2870.
 58. Oberyukhtina, I.A., Bogolitsyn, K.G. and Popova, N.P., “Physicochemical Properties of Solutions of Sodium Alginate Extracted from Brown Algae *Laminaria Digitata*”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, V. 74, n° 10, (2001), 1645 – 1649.
 59. Sriamornsak, P., Kennedy, R.A., “Development of polysaccharide gel-coated pellets for oral administration 2. Calcium alginate”, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, V. 29, (2006), 139 – 147.
 60. Kwok, K.K., Groves, M.J. and Burgess, D.J., “Production of 5–15 µm Diameter Alginate-Polylysine Microcapsules by an Air-Atomization Technique”, *Pharmaceutical research*, V. 8, (1991), 341 – 344.
 61. 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”, *Carbohydrate polymers*, V. 15, (1991), 171 – 193.
 62. Augst, A.D., Kong, H.J. and Mooney, D.J. “Alginate hydrogels as biomaterials”, *Macromolecular Bioscience*, V. 6, (2006), 623 – 633.
 63. LeRoux, M.A., Guilak, F. and Setton, L.A., “Compressive and shear properties of alginate gel: Effects of sodium ions and alginate concentration”, *Journal of Biomedical Materials Research*, V. 47, (1999), 46 – 53.
 64. Martinsen, A., Storro, I. and Skjakbraek, G. “Alginate as Immobilization Material .3. Diffusional Properties”, *Biotechnology and Bioengineering*, V. 39, (1992), 186 – 194.
 65. Wong, M., “Alginates in Tissue Engineering (7). *De*, Hollander, A.P. and Hatton, P.V., Methods in Molecular Biology (238): Biopolymer Methods in Tissue Engineering” Humana Press Inc, Totowa, New Jersey, (2004), 77 – 86.
 66. Drury, J.L., Dennis, R.G. and Mooney, D.J., “The tensile properties of alginate hydrogels”, *Biomaterials*, V. 25, (2004), 3187 – 3199.
 67. Stokke, B.T., Bruheim, P., Smidsrød, O. and Skjåk-Bræk, G., “Distribution of urinate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties”, *Macromolecules*, V. 24, (1991), 4637 – 4645.
 68. Zhang, J., Daubert, C.R. and Foegeding, E.A., “A proposed strain-hardening mechanism for alginate gels”, *J. Food Eng*, V. 80, (2007), 157 – 165.
 69. Hui, B., Zhang, Y. and Ye, L., “Structure of PVA/gelatin hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced Pb(II) removal”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 21, (2015), 868 – 876.
 70. Klimiuk, E. et Kuczajowska-Zadrozna, M., “The Effect of Poly(vinyl Alcohol) on Cadmium Adsorption and Desorption from Alginate Adsorbents”, *Polish Journal of Environmental Studies*, V. 11, n° 4, (2002), 375 – 384.
 71. Satoh, K., “Poly(vinyl alcohol) (PVA): Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2014), 1 – 6.

72. Sujana, M.G., Mishra, A. and Acharya, B.C., "Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies", *Applied Surface Science*, V. 270, (2013), 767 – 776.
73. Kumar, M., Tamilarasan, R. and Sivakumar. V., "Adsorption of Victoria blue by carbon/Ba/alginate beads: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies", *Carbohydrate Polymers*, V. 98, (2013), 505 – 513.
74. Neubauer, M.P., Poehlmann, M. and Fery, A., "Microcapsule mechanics: From stability to function", *Advances in Colloid and Interface Science*, V. 207, (2014), 65 – 80.
75. Yap, S.F., Adams, M., Seville, J. and Zhang, Z., "Understanding the Mechanical Properties of Single Micro-Particles and Their Compaction Behaviour", *China Part I Cuology*, V. 4, n° 1, (2006), 35 – 40.
76. Thomas, C.R., Zhang, Z. and Cowen, C., "Micromanipulation measurements of biological materials", *Biotechnology Letters*, V. 22, (2000), 531 – 537.
77. Sun, G. et Zhang, Z., "Mechanical strength of microcapsules made of different wall", *Materials International Journal of Pharmaceutics*, V. 242, (2002), 307 – 311.
78. Shiu, C., Zhang, Z. and Thomas, C.R., "A novel technique for the study of bacterial cell mechanical properties", *Biotechnology Techniques*, V. 13, (1999), 707 – 713.
79. Curtis, A.R., Palin, W.M., Fleming, G.J.P., Shortall, A.C.C. and Marquis, P.M., "The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: Characterizing discrete filler particles and agglomerates using a micromanipulation technique dental materials", V. 25, (2009), 180 – 187.
80. Hu, J., Chen, H.Q. and Zhang, Z., "Mechanical properties of melamine formaldehyde microcapsules for self-healing materials", *Materials Chemistry and Physics*, V. 118, (2009), 63 – 70.
81. LeRoux, M.A., Guilak, F. and Setton, L.A., "Compressive and shear properties of alginate gel: Effects of sodium ions and alginate concentration", *Journal of biomedical materials research*, V. 47, n° 1, (1999), 46 – 53.
82. Chan, E.S., Lim, T.K., Voo, W.P., Pogaku, R., Tey, B.T. and Zhang, Z., "Effect of formulation of alginate beads on their mechanical behavior and stiffness", *Particuology*, V. 9, (2011), 228 – 234.
83. Olderøy, M.O., Xie, M., Andreassen, J.P., Strand, B.L., Zhang, Z. and Sikorski, P., "Viscoelastic properties of mineralized alginate hydrogel beads", *Journal of Materials Sciences: Materials in Medicin*, V. 23, (2012), 1619 – 1627.
84. Ghadiri, M., Chrzanowskia, W., Lee, W.H., Fathi, A., Dehghani, F. and Rohanizadeh, R., "Physico-chemical, mechanical and cytotoxicity characterizations of Laponite®/alginate nanocomposite", *Applied Clay Science*, V. 85, (2013), 64 – 73.
85. Zdravkov, B.D., Cermak, J.J., Sefara, M. and Janku, J., "Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective", *Central European Journal of Chemistry*, V. 5, n° 2, (2007), 385 – 395.
86. Kaneko, K., "Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts", *J. Membrane Sci*, V. 96, (1994), 59 – 89.
87. AL Othman, Z.A., "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials", *Materials*, V. 5, (2012), 2874 – 2902.

88. An, B., Lee, H., Lee, S., Lee, S.H. and Choi, J.W., "Determining the selectivity of divalent metal cations for the carboxyl group of alginate hydrogel beads during competitive sorption", *Journal of Hazardous Materials*, V. 298, (2015), 11 – 18.
89. Tan, W.S. et Ting, A.S.Y., "Alginate-immobilized bentonite clay: Adsorption efficacy and reusability for Cu(II) removal from aqueous solution", *Bioresource Technology*, V. 160, (2014), 115 – 118.
90. Kim, T.Y., Cho, S.Y. and Kim, S.J., "Adsorption equilibrium and kinetics of copper ions and phenol onto modified adsorbents", *Adsorption*, V. 17, (2011), 135 – 143.
91. Ming, L., Yun-guo, L., Xin-jiang, H., Yue, B., Xiao-xia, Z., Ting-ting, L. and Hui, W., "Competitive adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by Calcium alginate immobilized activated carbon and *Saccharomyces cerevisiae*", *J. Cent. South Univ*, V. 20, (2013), 2478 – 2488.
92. Lim, S.F. et Chen, J. P., "Synthesis of an innovative calcium-alginate magnetic sorbent for removal of multiple contaminants", *Applied Surface Science*, V. 253, (2007), 5772 – 5775.
93. Rangsayatorn, N., Pokethitiyook, P., Upatham, E.S. and Lanz, G.R., "Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel", *Environment International*, V. 30, (2004), 57 – 63.
94. Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P., Nolan, J.W., Deit, H.L. and Kanellopoulos, N.K., "Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*", *Journal of Hazardous Materials*, V. B137, (2006), 1765 – 1772.
95. Kuang, Y., Du, J., Zhou, R., Chen, Z., Megharaj, M. and Naidu, R., "Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 447, (2015), 85 – 91.
96. Bayramoglu, G. et Arica, M.Y., "Preparation of a Composite Biosorbent Using *Scenedesmus quadricauda* Biomass and Alginate/Polyvinyl Alcohol for Removal of Cu(II) and Cd(II) Ions: Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Studies", *Water Air Soil Pollut*, V. 221, (2011), 391 – 403.
97. Tiwari, A. et Kathane, P., "Adsorption of Cu²⁺ ions onto Polyvinyl alcohol-Alginate bound Nano Magnetite Microspheres: A Kinetic and Thermodynamic Study", *International Research Journal of Environment Sciences*, V. 4, n° 4, (2015), 12 – 21.
98. Stewart, T.J., Yau, J.H., Allen, M.M., Brabander, D.J. and Flynn, N.T., "Impacts of calcium-alginate density on equilibrium and kinetics of lead(II) sorption onto hydrogel beads", *Colloid Polym Sci*, V. 287, (2009), 1033 – 1040.
99. Li, X., Qi, Y., Li, Y., Zhang, Y., He, X. and Wang, Y., "Novel magnetic beads based on sodium alginate gel crosslinked by zirconium(IV) and their effective removal for Pb²⁺ in aqueous solutions by using a batch and continuous systems", *Bioresource Technology*, V. 142, (2013), 611 – 619.
100. Yan, W.L. et Bai, R., "Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydro gel beads", *Water Research*, V. 39, (2005), 688 – 698.
101. Abas, S.N.A., Ismail, M.H.S., Siajam, S.I. and Kamal, M.L., "Development of novel adsorbent-mangrove-alginate composite bead (MACB) for removal of Pb(II)

- from aqueous solution”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, V. 50, (2015), 182 – 189.
102. Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P., Nolan, J.W., Deit, H.L. and Kanellopoulos, N.K., “Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*”, *Journal of Hazardous Materials*, V. B137, (2006), 1765 – 1772.
103. Bayramoğlu, G., Tuzun, I., Celik, G., Yilmaz, M. and Arica, M.Y., “Biosorption of mercury(II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads”, *Int. J. Miner. Process*, V. 81, (2006), 35 – 43.
104. Xiangliang, P., Jianlong, W. and Daoyong, Z., “Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel”, *Process Biochemistry*, V. 40, (2005), 2799 – 2803.
105. Idris, A., Ismail, N.S.M., Hassan, N., Misran, E. and Ngomsik, A.F., “Synthesis of magnetic alginate beads Based on maghemite nano particles for Pb(II) removal In aqueous solution”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 18, (2012), 1582 – 1589.
106. Roh, H., Yu, M.R., Yakkala, K., Koduru, J.R., Yang, J.K. and Chang, Y.Y., “Removal studies of Cd(II) and explosive compounds using buffalo weed biochar-alginate Beads”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 26, (2015), 226 – 233.
107. Bayramoglu, G. et Aric, M.Y., “Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies”, *Bioresource Technology*, V. 100, (2009), 186 – 193.
108. Bayramoglu, G., Denizli, A., Bektas, S. and Arica, M.Y., “Entrapment of *Lentinus sajor-caju* into Ca-alginate gel beads for removal of Cd(II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis”, *Microchemical Journal*, V. 72, (2002), 63 – 76.
109. Jain, M., Garg, V.K. and Kadirvelu, K., “Cadmium(II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium–alginate beads”, *Bioresource Technology*, V. 129, (2013), 242 – 248.
110. Carro, L., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E., “Surface modifications of *Sargassum muticum* algal biomass for mercury removal: A physicochemical study in batch and continuous flow conditions”, *Chemical Engineering Journal*, V. 229, (2013), 378 – 387.
111. Bertagnolli, C., Uhart, A., Dupin, J.C., Silva, M.G.C., Guibal, E. and Desbrieres, J., “Biosorption of chromium by alginate extraction products from *Sargassum filipendula*: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis”, *Bioresource Technology*, V. 164, (2014), 264 – 269.
112. Sillerová, H., Komárek, M., Liu, C., Poch, J. and Villaescusa, I., “Biosorbent encapsulation in calcium alginate: Effects of process variables on Cr(VI) removal from solutions”, *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 80, (2015), 260 – 270.

113. Gopalakannan, V. et Viswanathan, N., "Synthesis of magnetic alginate hybrid beads for efficient chromium (VI) removal", *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 72, (2015), 862 – 867.
114. Pang, Y., Zeng, G.M., Tang, L., Zhang, Y., Liu, Y.Y., Lei, X.X., Wu, M.S., Li, Z. and Liu, C., "Cr(VI) reduction by *Pseudomonas aeruginosa* immobilized in a polyvinyl alcohol/sodium alginate matrix containing multi-walled carbon nanotubes", *Bioresource Technology*, V. 102, (2011), 10733 – 10736.
115. Jung, W., Jeon, B.H., Cho, D.W., Roh, H.S., Cho, Y., Kim, S.J. and Lee, D.S., "Sorption removal of heavy metals with nano-sized carbon immobilized alginate beads", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 26, (2015), 364 – 369.
116. Oladipo, A.A. et Gazi, M., "Nickel removal from aqueous solutions by alginate-based composite beads: Central composite design and artificial neural network modeling", *Journal of Water Process Engineering*, V. 8, (2015), e81– e91.
117. Choi, J.W., Yang, K.S., Kim, D.J. and Lee, C.E., "Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon", *Current Applied Physics*, V. 9, (2009), 694 – 697.
118. Sheikha, D., Ashour, I. and Abu Al-Rub, F.A., "Biosorption of Zinc on Immobilized Green Algae: Equilibrium and Dynamics Studies", *The Journal of Engineering Research*, V. 5, n° 1, (2008), 20 – 29.
119. Ahmad, M.F., Haydar, S. and Quraishi, T.A., "Enhancement of biosorption of zinc ions from aqueous solution by immobilized *Candida utilis* and *Candida tropicalis* cells", *International Biodeterioration & Biodegradation*, V. 83, (2013), 119 – 128.
120. Ngomsik, A.F., Bee, A., Siaugue, J.M., Talbot, D., Cabuil, V. and Cote, G., "Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272", *Journal of Hazardous Materials*, V. 166, (2009), 1043 – 1049.
121. Ngomsik, A.F., Bee, A., Siaugue, J.M., Talbot, D., Cabuil, V. and Cote, G., "Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272", *Journal of Hazardous Materials*, V. 166, (2009), 1043 – 1049.
122. Khan, M.A., Jung, W., Kwon, O.H., Jung, Y.M., Paeng, K.J., Cho, S.Y. and Jeon, B.H., "Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 20, (2014), 4353 – 4362.
123. Vipin, A.K., Ling, S. and Fugetsu, B., "Sodium cobalt hexacyanoferrate encapsulated in alginate vesicle with CNT for both cesium and strontium removal", *Carbohydrate Polymers*, V. 111, (2014), 477 – 484.
124. Majidni, Z. et Idris, A., "Evaluation of cesium removal from radioactive waste water using maghemite PVA–alginate beads", *Chemical Engineering Journal*, V. 262, (2015), 372 – 382.
125. Gok, C., Gerstmann, U. and Aytas, S., "Biosorption of radiostrontium by alginate beads: application of isotherm models and thermodynamic studies", *J Radioanal Nucl Chem*, V. 295, (2013), 777 – 788.
126. Gok, C. et Aytas, S., "Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads", *Journal of Hazardous Materials*, V. 168, (2009), 369 – 375.

127. Wang, J., Hu, X., Liu, Y., Xie, S. and Bao, Z., "Biosorption of uranium (VI) by immobilized *Aspergillus fumigates* beads", *Journal of Environmental Radioactivity*, V. 101, (2010), 504 – 508.
128. Pang, C., Liu, Y.H., Cao, X.H., Li, M., Huang, G.L., Hu, R., Wang, C.X., Liu, Y.T. and An, X.F., "Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution by dead fungal biomass of *Penicillium citrinum*", *Chemical Engineering Journal*, V. 170, (2011), 1 – 6.
129. Ruiz, M., Tobalina, C., Demey-Cedeño, H., Barron-Zambrano, J.A. and Sastre, A.M., "Sorption of boron on calcium alginate gel beads", *Reactive & Functional Polymers*, V. 73, (2013), 653 – 657.
130. Majidnia, Z., Idris, A., Abd Majid, M.Z., Zin, R.M. and Ponraj, M., "Efficiency of barium removal from radioactive waste water using the combination of maghemite and titania nanoparticles in PVA and alginate beads", *Applied radiation and isotopes*, V. 105, (2015), 105 – 113.
131. Peretz, S. et Cinteza, O., "Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 319, (2008), 165 – 172.
132. Lezehari, M., Baudu, M., Bouras, O. and Basly, J.P., "Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 379, n° 1, (2012), 101 – 106.
133. Lin, Y.B., Fugetsu, B., Terui, N. and Tanaka, S., "Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, V. B120, (2005), 237 – 241.
134. Sanjeev Kumar, S., Santosh Kumar, M., Siddavattam, D. and Karegoudar, T.B., "Generation of continuous packed bed reactor with PVA–alginate blend immobilized *Ochrobactrum* sp. DGVK1 cells for effective removal of N, N-dimethylformamide from industrial effluents", *Journal of Hazardous Materials*, V. 199 – 200, (2012), 58 – 63.
135. Annadurai, G., Juang, R.S. and Lee, D.J., "Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate", *Advances in Environmental Research*, V. 6, (2002), 191 – 198.
136. Hassani, A., Soltani, R.D.C., Karaca, S. and Khataee, A., "Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 21, (2015), 1197 – 1207.
137. Mona, S., Kaushik, A. and Kaushik, C.P., "Biosorption of reactive dye by waste biomass of *Nostoc linckia*", *Ecological Engineering*, V. 37, (2011), 1589 – 1594.
138. Rocher, V., Siaugue, J.M., Cabuil, V. and Bee, A., "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads", *Water Research*, V. 42, (2008), 1290 – 1298.
139. Rocher, V., Bee, A., Siaugue, J.M. and Cabuil, V., "Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin", *Journal of Hazardous Materials*, V. 178, (2010), 434 – 439.
140. Aravindhan, R., Fathima, N.N., Rao, J.R. and Niar, B.U., "Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate

- beads”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 299, (2007), 232 – 238.
141. Vijayaraghavan, K., Han, M.H., Choi, S.B. and Yun, Y.S., “Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices”, *Chemosphere*, V. 68, (2007), 1838 – 1845.
 142. Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M. and Fouda, M.M.G., “Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption”, *Carbohydrate Polymers*, V. 102, (2014), 192 – 198.
 143. Benhouria, A., Azharul Islam, M., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M. and Hameed, B.H., “Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue”, *Chemical Engineering Journal*, V. 270, (2015), 621 – 630.
 144. Abd El-Latif, M.M., El-Kady, M.F., Ibrahim, A.M. and Ossman, M.E., “Alginate/ Polyvinyl Alcohol - Kaolin Composite for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution in a Batch Stirred Tank Reactor”, *Journal of American Science*, V. 6, n° 5, (2010), 280 – 292.
 145. Soni, A., Tiwari, A. and Bajpai, A. K., “Removal of malachite green from aqueous solution using nano-iron oxide-loaded alginate microspheres: batch and column studies”, *Res Chem Intermed*, V. 40, (2014), 913 – 930.
 146. Oladipo, A.A. et Gazi, M., “Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modeling using non-linear regression technique”, *Journal of Water Process Engineering*, V. 2, (2014), 43 – 52.
 147. Enayatzamir, K., Alikhani, H.A., Yakhchali, B., Tabandeh, F. and Rodríguez-Couto, S., “Decolouration of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* immobilised into alginate beads”, *Environ Sci Pollut Res*, V. 17, (2010), 145 – 153.
 148. Sujana, M.G., Mishra, A. and Acharya, B.C., “Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies”, *Applied Surface Science*, V. 270, (2013), 767 – 776.
 149. Hui, B., Zhang, Y. and Ye, L., “Preparation of PVA hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced phosphate removal”, *Chemical Engineering Journal*, V. 235, (2014), 207 – 214.
 150. Phuong, N.T.K., “Entrapment of Mg–Al layered double hydroxide into alginate/polyvinyl alcohol beads for water remediation”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 2, (2014), 1082 – 1087.
 151. Mukherjee, S., “The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment: Internal Structures of Clay Minerals (3)”, Capital Publishing Company, (2013), 33 – 45.
 152. Mukherjee, S., “The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment: Clays And Their Constituents – Definitions And A Brief Overview (1)”, Capital Publishing Company, (2013), 3 – 22.
 153. Ismadji, S., et al., “Clay Materials for Environmental Remediation: Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents (2)”, *Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability*, (2015), 3 – 37.

154. Mukherjee, S., "The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment: Classification and Composition of Clay Constituents (2)", Capital Publishing Company, (2013), 23 – 32.
155. Uddin, F., "Metallurgical and Materials Transactions A: Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals", The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, V. 39, (2008), 2804 – 2814.
156. Stein, R., "Clay Minerals", Encyclopedia of Marine Geosciences, Springer Science and Business Media Dordrecht, (2015), 1 – 8.
157. Ertem, G., "Encyclopedia of Astrobiology: Montmorillonite", Springer Verlag Berlin Heidelberg, (2014), 1 – 2.
158. Ur Rehman, M.S., Munir, M., Ashraq, M., Rashid, N., Nazar, M.F., Danish, M. and Han, J.I., "Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay", Chemical Engineering Journal, V. 228, (2013), 54 – 62.
159. Lahav, N., Shani, U. and Shabtai, J., "Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite", Clays Clay Miner, V. 26, (1978), 107 – 115.
160. Zhao, D., Yang, Y. and Guo, X., "Synthesis and characterization of hydroxy-CrAl pillared clays", Zeolites, V. 15, (1995), 58 – 66.
161. Yuan, P., He, H., Bergaya, F., Wu, D., Zhou, Q. and Zhu, J., "Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso-microporous structure", Microporous and Mesoporous Materials, V. 88, (2006), 8 – 15.
162. Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.T., Chesalov, Yu.A., Tsybulya, S.V., Panchenko, V.N. and Dashinamzhilova, E.T., "Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties", Applied Catalysis B: Environmental, V. 88, (2009), 127 – 134.
163. Barrer, R.M. et MacLeod, D.M., "Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites", Trans, Faraday Soc, V. 51, (1955), 1290 – 1300.
164. Brindley, G.W. et Ray, S., "Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols", Amer. Mineral, V. 49, (1964), 106 – 115.
165. Mortland, M.M., Shaobai, S. and Boyd S.A., "Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols", Clays Clay Miner, V. 34, (1986), 581 – 585.
166. Lawrence, M.A.N., Kukkadapu, R.K. and Boyd, S.A., "Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and Tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite", Appl. Clay Sci, V. 13, (1998), 13 – 20.
167. Lee, S.H., Song, D.I. and Jeon, Y.W., "An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite", Environ. Technol, V. 22, (2001), 247 – 254.
168. Yilmaz, N. et Yapar, S., "Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites", Applied Clay Science, (2004), 223 – 228.

169. Anirudhan, T.S. et Ramachandran, M., "Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 299, (2006), 116 – 124.
170. Giora, R., Ynon, K., Ilan, B. and Yotam, G., "Use of CV-and TPP-montmorillonit for the removal of priority pollutants from water", *Appl. Clay Sci*, V. 36, (2007), 182 – 190.
171. Yan, Z., Xiao-Yin Jin, A., Hongfu, L. and Zu-Liang, C., "Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater", *Chemical Engineering Journal*, V. 166, (2011), 176 – 183.
172. Jiang, J.Q., Cooper, C. and Oukir, S., "Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption", *Chemosphere*, V. 47, (2002), 711 – 716.
173. Khalaf, H., Bouras, O. and Perrichon, V., "Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite", *Microporous Mater*, V. 8, (1997), 141 – 150.
174. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezeg, A. and Ghribi, D., "Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif", *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, V. 8, (1998), 57 – 66.
175. Olu-Owolabi, B.I. et Unuabonah, E.I., "Adsorption of Zn^{2+} and Cu^{2+} onto sulphate and phosphate-modified bentonite", *Appl Clay Sci*, V. 51, (2011), 170 – 173.
176. Bhattacharyya, K.G. et Gupta, S.S., "Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: an insight of adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics", *Desalination*, V. 272, (2011), 66 – 75.
177. Musso, T.B., Parolo, M.E., Pettinari, G. and Francisca, F.M., "Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity of three different clay liner materials", *J. Environ. Manage*, V. 146, (2014), 50 – 58.
178. Panagiota, S., Kiriaki, L., Dimitrios, G., Thomas, S.G. and Yiannis, D., "Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation", *J. Colloid Interf. Sci*, V. 316, (2007), 298 – 309.
179. Eren, E., Afsin, B. and Onal, Y., "Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite", *J. Hazard. Mater*, V. 161, (2009), 677 – 685.
180. Tang, Q., Tang, X., Li, Z., Chen, Y., Kou, N. and Sun, Z., "Adsorption and desorption behaviour of Pb(II) on a natural kaolin: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, V. 9, (2009), 1371 – 1380.
181. Kul, A.R. et Koyuncu, H., "Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic study", *J. Hazard. Mater*, V. 179, (2010), 332 – 339.
182. Unuabonah, E.I., El-Khaiary, M.I., Olu-Owolabi, B.I. and Adebowale, K.O., "Predicting the dynamics and performance of a polymer-clay based composite in a fixed bed system for the removal of lead (II) ion", *Chem. Eng. Res. Des*, V. 90, (2012), 1105 – 1115.

183. Wu, P., Wu, W., Li, S., Xing, N., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Yang, C. and Dang, Z., "Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite", *J. Hazard. Mater.*, V. 169, (2009), 824 – 830.
184. Frini-Srasr, N. et Srasra, E., "Acid treatment of south Tunisian palygorskite: removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions", *Desalination*, V. 250, (2010), 26 –34.
185. Tirtom, V.N., Dincer, A., Becerik, S., Aydemir, T. and Celik, A., "Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution", *Chem. Eng. J.*, V. 197, (2012), 379 – 386.
186. Sari, A. et Tuzen, M., "Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite", *Appl. Clay Sci.*, V. 88 – 89, (2014), 63 – 72.
187. Nascimento, F.H. et Masini, J.C., "Influence of humic acid on adsorption of Hg(II) by vermiculite", *J. Environ. Manage.*, V. 143, (2014), 1 – 7.
188. Dos Santos, V.C.G., Grassi, M.T. and Abate, G., "Sorption of Hg(II) by modified K10 montmorillonite: influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations", *Geoderma*, V. 237 – 238, (2015), 129 – 136.
189. Atia, A.A., "Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite", *Applied Clay Science*, V. 41, (2008), 73 – 84.
190. Akar, S.T., Yetimoglu, Y. and Gedikbey, T., "Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification", *Desalination*, V. 244, (2009), 97 – 108.
191. Hu, B. et Luo H., "Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide", *Applied Surface Science*, V. 257, n° 3, (2010), 769 – 775.
192. Fathima, A., Rao, J.R. and Nair, B.U., "Trivalent chromium removal from tannery effluent using kaolin-supported bacterial biofilm of *Bacillus* sp isolated from chromium polluted soil", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, V. 87, (2012), 271 – 279.
193. Hajjaji, M. et El Arfaoui, H., "Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco", *Appl. Clay Sci.*, V. 46, (2009), 418 – 421.
194. Wang, H., Tang, H., Liu, Z., Zhang, X., Hao, Z. and Liu, Z., "Removal of cobalt(II) ion from aqueous solution by chitosan–montmorillonite", *J. Environ. Sci.*, V. 26, (2014), 1879 – 1884.
195. Na, P., Jia, X., Yuan, B., Li, Y., Na, J., Chen, Y. and Wang, L., "Arsenic adsorption on Ti-pillared Montmorillonite", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, V. 85, (2010), 708 – 714.
196. Ararem, A., Bouras, O. and Arbaoui, F., "Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite", *Chemical Engineering Journal*, V. 172, (2011), 230 – 236.
197. Bouras, O., Houari, M. and Khalaf H., "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite", *Toxicol. Environ. Chem.*, V. 70, (1999), 221 – 227.
198. Bouras, O., Houari, M. and Khalaf, H., "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream", *Environ. Technol.*, V. 22, (2001), 69 – 74.

199. Wu, P.X., Liao, Z.W., Zhang, H.F. and Guo, J.G., "Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water", *Environment International*, V. 26, n° 5-6, (2001), 401 – 407.
200. Zermame, F., Bouras, O., Baudu, M. and Basly, J.P., "Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 350, n° 1, (2010), 315 – 319.
201. Park, Y., Godwin, A. and Frost, R.L., "Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: environmental application", *J. Colloid Interface Sci*, V. 360, (2011), 440 – 456.
202. Zhou, Q., "Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites", *Chemosphere*, V. 78, (2010), 688 – 694.
203. Sennour, R., Mimane, G., Benghalem, A. and Taleb, S., "Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite", *Appl. Clay Sci*, V. 43, (2009), 503 – 506.
204. Gu, Z., Gao, M., Luo, Z., Lu, L., Ye, Y. and Liu, Y., "Bis-pyridinium dibromides modified organo-bentonite for the removal of aniline from wastewater: a positive role of π - π polar interaction", *Appl. Surf. Sci*, V. 290, (2014), 107 – 115.
205. Liu, Y., Gao, M., Gu, Z., Luo, Z., Ye, Y. and Lu, L., "Comparison between the removal of phenol and catechol by modified montmorillonite with two novel hydroxyl-containing Gemini surfactants", *J. Hazard. Mater*, V. 267, (2014), 71 – 80.
206. Sanchez- Matin, M.J.M., Rodriguez-Cruz, S., Andrades, M.S. and Sanchez-Camazano, M., "Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity", *Applied Clay Science*, V. 31, (2006), 216 – 228.
207. Tabak, A., Baltas, N., Afsin, B., Emirik, M., Caglar, B. and Eren, E., "Adsorption of reactive red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite", *J. Chem. Technol. Biotechnol*, V. 85, (2010), 1199 – 1207.
208. Chen, H. et Zhao, J., "Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgitite", *Adsorption*, V. 15, (2009), 381 – 389.
209. Toor, M. et Jin, B., "Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye", *Chem. Eng. J*, V. 187, (2012), 79 – 88.
210. Akar, S.T., Alp, T. and Yilmazer, D., "Enhanced adsorption of Acid Red 88 by an excellent adsorbent prepared from alunite", *J. Chem. Technol. Biotechnol*, V. 88, (2013), 293 – 304.
211. Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H. and Xia, Z., "Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange", *Chem. Eng. J*, V. 171, (2011), 1150 – 1158.
212. Bouzid, S., Khenifi, A., Bennabou, K.A., Trujillano, R., Vicente, M.A. and Derriche, Z., "Removal of orange II by phosphonium-modified algerian bentonites", *Chem. Eng. Commun*, V. 202, (2015), 520 – 533.
213. Bouberka, Z., Khenifi, A., Ait Mahamed, H., Haddou, B., Belkaid, N., Bettahar, N. and derriche, Z., "Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by

- surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 162, (2009), 378 – 385.
214. Cheknane, B., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J.P. and Cherguielaine, A. “Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions”, *Chemical Engineering Journal*, V. 158, (2010), 528 – 534.
215. Zhang, G., Liu, G. and Guo, Y., “Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto hydrochloric acid-modified rectorite”, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, V. 26, (2011), 817 – 822.
216. Yesi Sisnandy, F.P., Ju, Y.H., Soetaredjo, F.E. and smadji, S., “Adsorption of acid blue 129 from aqueous solutions onto raw and surfactant modified bentonite: application of temperature dependent forms of adsorption isotherms”, *Adsorpt. Sci. Technol.*, V. 28, (2010), 847 – 868.
217. De Sales, P.F., Magriotis, Z.M., Rossi, M.A.L.S., Resende, F. and Nunes, C.A., “Optimization by response surface methodology of the adsorption of coomassie blue dye on natural and acidtreated clays”, *J. Environ. Manage.*, V. 130, (2013), 417 – 428.
218. Chandra, I.K., Ju, Y.H., Ayucitra, A. and Ismadji, S., “Evans blue removal from wastewater by rarasaponin-bentonite”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, V. 10, (2013), 359 – 370.
219. Suwandi, A.C., Indraswati, N. and Ismadji, S., “Adsorption of N-methylated diaminotriphenilmethane dye (malachite green) on natural rarasaponin modified kaolin”, *Desalination and Water Treat.*, V. 41, (2012), 342 – 355.
220. Koswojo, R., Utomo, R.P., Ju Y.H., Ayucitra, A., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J. and Ismadji, S., “Acid green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan”, *Appl. Clay Sci.*, V. 48, (2010), 81 – 86.
221. Hou, M.F., Ma, C.X., Zhang, W.D., Tang, X.Y., Fan, Y.N. and Wan, H.F., “Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 186, (2011), 1118 – 1123.
222. Kummert, R. and Stumm, W., “The surface complexation of organic acids on hydrous γ -alumina”, *J. Colloid Interface Sci.*, V. 75, (1980), 373 – 385.
223. Stumm, W. et Sulzberger, B., “The Cycling of Iron in Neutral Environments: considerations based on laboratory studies of heterogenous Redox processes”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 56, (1992), 3233 – 3257.
224. Kraepiel, A.M.L., Keller, K. and Morel, F.M.M., “On the acid-base chemistry of permanently charged minerals”, *Environ. Sci. Technol.*, V. 32, (1998), 2829 – 2838.
225. Davranche, M., Lacour S., Bordas F. and Bollinger J.C., “An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids”, *J. Chem. Educ.*, V. 80, (2003), 76 – 78.
226. Smith, A.E., Moxham, K.E. and Middelberg, A.P.J., “On uniquely determining cell—wall material Properties with the compression experiment”, *Chemical Engineering Science*, V. 53, n° 23, (1998), 3913 – 3922.
227. Wang, C.X., Cowen, C., Zhang, Z. and Thomas, C.R., “High-speed compression of single alginate microspheres”, *Chemical Engineering Science*, V. 60, (2005), 6649 – 6657.

228. Lagergren, S., "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens". Handlingar, V. 24 n° 4, (1898), 1 – 39.
229. Ho, Y.S. et McKay, G., "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Process Safety and Environmental Protection*, V. 76 B, (1998), 332 – 340.
230. Allen, S. J., McKay, G. and Khader, K. Y. H., "Intraparticle Diffusion of a Basic Dye During Adsorption onto Sphagnum Peat", *Environmental Pollution*, V. 56, (1989), 39 – 50.
231. Weber, Jr.W. J., Morris, J.C. and Sanit, J., "Kinetics of adsorption on carbon from solution", *Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng.*, V. 89, (1963), 31 – 59.
232. Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press Oxford, Second Edition, (1975).
233. Boyd, G.E., Adamson, A.W. and Myers Jr, L.S., "The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics", *J. Am. Chem. Soc.*, V. 69, n° 11, (1947), 2836 – 2848.
234. Auta, M. and Hameed B.H., "Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, V. 105, (2013), 199 – 206.
235. Ghribi, A. and Chlrndi, M., "Modeling of Fixed Bed Adsorption: Application ti the Adsorption of an Organic Dye", *Asian Journal of Textile*, V. 4, (2011), 161 – 171.
236. Nouri, H. and Ouederni, A., "Modeling of the Dynamics Adsorption of Phenol from an Aqueous Solution on Activated Carbon Produced from Olive Stones", *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, V. 4, n° 4, (2013), 254 – 261.
237. Settouti, N. and Aourag, H., "Structural and mechanical properties of alkali hydrides investigated by the first-principles calculations and principal component analysis", *Solid State Sciences*, V. 58, (2016), 30 – 36.
238. Al-Degs, Y. S., Abu-El-Halawa, R. and Abu-Alrub, S. S., "Analyzing adsorption data of erythrosine dye using principal component analysis", *Chemical Engineering Journal*, V. 191, (2012), 185 – 194.
239. Khoo, K.M. and Ting, Y.P., "Biosorption of gold by immobilized fungal biomass", *Biochemical Engineering Journal*, V. 8, (2001), 51 – 59.
240. Sudhamania, S.R., Prasada, M.S. and Udaya Sankarb, K., "DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films", *Food Hydrocolloids*, V. 17, (2003), 245 – 250.
241. Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N. and Mansur, A. A.P., "FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde", *Materials Science and Engineering*, V. C 28, (2008), 539 – 548.
242. Labidi, N.S. and Djebaili, A., "Studies of The Mechanism of Polyvinyl Alcohol Adsorption on The Calcite/Water Interface in The Presence of Sodium Oleate", *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, V. 7, n° 2, (2008), 147 – 161.
243. Tomul, F. and Balci, S., "Synthesis and Characterization of Al-Pillared Interlayered Bentonites", *G.U. Journal of Science*, V. 21, n° 1, (2007), 21 – 31.

244. Qiusheng, Z., Xiaoyan, L., Jin, Q., Jing, W. and Xuegang, L., "Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions", *RSC Adv.*, V. 5, (2015), 2100 – 2112.
245. Fertah, M., Belfkira, A., Dahmane, E. M., Taourirte, M. and Brouillette, F., "Extraction and characterization of sodium alginates from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed", *Arabian Journal of Chemistry*, V. 10, (2017), S3707 – S3714.
246. Iliescu, R. I., Andronescu, E., Ghițulică, C. D., Berger, D. and Ficai, A., "Montmorillonite-Alginate Nanocomposite Beads As Drug Carrier For Oral Administration Of Carboplatin – Preparation And Characterization", *U.P.B. Sci. Bull.*, V. B 73, n° 3, (2011).
247. Nguyen, V.B., Wang, C.X., Thomas, C.R. and Zhang, Z., "Mechanical properties of single alginate microspheres determined by Microcompression and finite element modeling", *Chemical Engineering Science*, V. 64, (2009), 821 – 829.
248. Bulut, E., Ozacar, M. and Sengil, I. A., "Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design", *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 115, (2008), 234 – 246.
249. Shirmardi, M., Mahvi, A. H., Hashemzadeh, B., Naeimabadi, A., Hassani, G. and Niri, M. V., "The adsorption of malachite green (MG) as a cationic dye onto functionalized multi walled carbon nanotubes, *Korean J. Chem. Eng.*, V. 30, n° 8, (2013), 1603 – 1608.
250. Lazaridis, N.K. and Charalambous, Ch., "Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate–goethite beads", *Water Research*, V. 39, (2005), 4385 – 4396.
251. Cheknane, B., Baudu, M., Basly, J.P., Bouras, O. and Zermane, F., "Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo–inorgano pillared clays (GOICs) in column reacto", *Chemical Engineering Journal*, V. 209, (2012), 7 – 12.