

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA**



*Département de Chimie Industrielle
Faculté des Technologies*

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Master
Option : Chimie pour les Sciences de l'Environnement

Thème

**Préparation des billes gélifiées poreuses par encapsulation et
attaque acide à base d'argile pontée au fer : Application à
l'adsorption en système multicomposé.**

Réalisé par :

KHACHOUCHE FETHIA

Dirigé par :

Promotrice : M^{me} F. ZERMANE

Co-promoteur: Mr. O.BOURAS

Promotion 2012

الهدف الرئيسي من هذا البحث يتمثل تحضير جيل جديد من الممتزات على شكل كريات هلامية ذات مسام تتكون من طين عضوية معمدة بالحديد، ألجينات الصوديوم، بولي فينيل الكحول و كربونات الكالسيوم. و هـ الاستعمالها في عملية تطهير المياه الملوثة بالصبغيات. تمييز الكريات بواسطة معايير : طيف ما تحت الحمراء، شحنة سطح الممتز، قياسات معدل الرطوبة، الكثافة و معدل الانتفاخ، تم اختبار عدة تشكيلات مع تغيير كمية المونتموريلونيت مع سطح الحديد، ألجينات الصوديوم، بولي فينيل الكحول و كربونات الكالسيوم.

نتائج الدراسة الحركية بتجارب الامتزاز الأحادي ذات التركيز الابتدائي المرتفع (100 /). أظهرت النتائج أن كميات الامتزاز تزداد 3 6 ساعات هي كافية لتحقيق التوازن.

تجارب الامتزاز في الامتزاز الثنائي بالنسبة للثنائية (VM /RhB) بينت ترابط كبير بين ممتز- أخضر المالاكيت يؤثر على إمتزاز رودامين في جميع الحالات. وأظهرت تحاليل الامتزاز الحصول عليها، عموماً، أن نموذج Freundlich، يمثل أفضل امتزاز رودامين و أخضر مالاكيت. الكلمات المفتاحية: طين معمدة رودامين أخضر مالاكيت

Résumé

L'objectif principal de ce présent travail consiste, à formuler et à caractériser une nouvelle génération de supports adsorbants sous forme de billes gélifiées poreuses à base de montmorillonites pontées, d'alginate, CaCO_3 et PVA (CIME-Fe/ CaCO_3 /PVA). Celles-ci ont été utilisées dans l'adsorption, en systèmes discontinus, pour adsorber deux polluants organiques tels que : (vert malachite et rhodamine). A partir de plusieurs mélanges (argile pontée/alginate de sodium/ CaCO_3 /PVA), les différentes billes obtenues ont été caractérisées par la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FTIR), propriétés acido-basiques de surface, les mesures du taux d'humidité de la densité et le taux de gonflement.

L'application de cette nouvelle génération des billes à l'adsorption en systèmes monocomposés simples et pour des concentrations initiales élevées ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$), les études cinétiques d'adsorption montrent de fortes éliminations des colorants RhB et du VM avec des temps de pseudo-équilibre de l'ordre de 3 à 6 heures. Les différents résultats obtenus

ont été modélisés en utilisant plusieurs modèles dont celui de Freundlich qui s'est avéré le plus adéquat pour représenter les isothermes d'adsorption du RhB et VM.

En mélanges binaires du couple (VM/RhB), les isothermes d'adsorption relatives à chaque adsorbat révèlent, pour l'ensemble des conditions utilisées (rapport adsorbat/co-adsorbat), que la rétention des deux colorants a été améliorée par rapport au système monocomposé simple. Ce qui montre l'effet synergétique de l'adsorption compétitive des deux micropolluants ciblés sur les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA).

Mots clés : argile pontée, adsorption compétitive, rhodamine, vert malachite

Abstract

The main objective of the present work is to formulate and characterize a new generation of adsorbent on shape of gel beads hydrophobic from pillars montmorillonites, sodium alginate CaCO₃ and PVA (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA). These new materials were used in the adsorption in batch, towards green malachite (GM) and rhodamine (RhB) pollutant that can pollute water. From several mixtures (pillared clays / sodium alginate/ CaCO₃/PVA), we have prepared several classes of gelled spherical. The different beads obtained have been characterized by several methods such as infrared spectroscopy (FTIR), pH_{PIE}, measurement of moisture content, density, bead size and swelling ratio.

In single-component systems and for high initial concentration ($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$), the results of the kinetics adsorption show large retention of dyes GM and RhB with pseudo-equilibrium-time in the order of 3 to 6 hours. The different results were modeled by using several mathematic models results show that the Freundlich equation, represent the most suitable adsorption of isotherms of both GM and RhB.

In binary mixture system of (GM/RhB), the adsorption isotherms of each adsorbate show, that the retention of two dyes was enhanced compared to single-component systems. which indicated the synergetic effect of the competitive adsorption in our system.

Keywords: pillared clay, competitive adsorption, rhodamine, green malachite

Dédicace

Je dédié ce modeste travail :

*A ma chère petite fille **Insaf***

A ma chère mère

A mon mari

*A mes chers frères : **Fayçel** et surtout **Ismail***

A toute ma famille

*A mes très chères amies surtout : **Imene** et mes collègues de
*promotion 2012 sans exception.**

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Remerciements

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

*Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire 126 au niveau de Département de Chimie Industrielle de l'U.S.D.B sous la direction de Monsieur **Bouras OMAR** Co-promoteur que je le remercie profondément.*

*Je remercie ma promotrice madame **Zermane Faiza**, Maitre de conférences (B) au même Département, qui a su me guider et m'encourager dans toutes mes démarches en me donnant les moyens nécessaires à la réalisation de ce projet.*

*Je remercie Monsieur **Cheknane Benamar**, Maitre de conférences (B) au même Département, qui a su me guider et m'encourager dans toutes mes démarches.*

*Je remercie M^{elle} **Chabane Leila**, doctorante au même Département, qui m'a aidé pour réaliser ce travail.*

Je tiens à remercier le président et les membres de jury, pour l'honneur qu'il me fait d'accepter la tache d'examiner mon travail pour la soutenance de mon mémoire.

Je ne saurai oublier toutes les autres personnes qui, plus ou moins directement, ont contribué aussi bien à la réussite de ce travail.

*Je remercie tendrement ma mère, mon mari **Rachid** ainsi que mes frères **Ismail** et **Fayçel** pour leurs forts soutiens moral, leurs patiences et leurs amabilités sans eux, ce diplôme n'aurait pas lieu d'être.*

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure I.1:	Schéma de principe de l'encapsulation des particules solides.....	3
Figure I.2:	Schémas montrant certains types d'algues De gauche à droite : Macrocystis pyrifera (a), Laminaria hyperborea (b) et Laminaria digitaria (c).....	5
Figure I.3:	Structure des alginates montrant la présence de plusieurs blocs. a) Monomères mannuroniques (M) et guluroniques (G) ; b) polymères- guluroniques GG et mannuroniques MM; c) Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs.....	6
Figure I.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-boxes » au niveau des monomères guluroniques (G) en présence des ions calcium (Ca^{2+}).....	7
Figure I.5:	Structure chimique du PVA.....	10
Figure I.6:	Structure de la montmorillonite.....	14
Figure I.7:	Méthodes de préparation des argiles pontées.....	16
Figure I.8:	Les quatre étapes de l'adsorption.....	18
Figure I.9:	Classification des isothermes.....	19
Figure II.1:	Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonite (CIMP-Fe).....	27
Figure II.2:	Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées. (a) : Mélange de (CIME-Fe/ $CaCO_3$ / PVA) (b) : Agitateur magnétique ; (c) Solution de ($CaCl_2$ et acide borique); (d) Billes gélifiées ; (e) : Pompe péristaltique ; (f) Barreau magnétique.....	29
Figure III.1:	Photographie numérique des billes gélifiées humides.....	36
Figure III.2:	Spectres IRTF des différentes billes gélifiées étudiées. (a): F1 ; (b):F2 ;(c): F3 ;(d) : F4 ; (e) : F5 ; (f) : F6 ; (g) : PVA ; (h) : $CaCO_3$; (i) : AS ; (j): montm-Fe.....	38

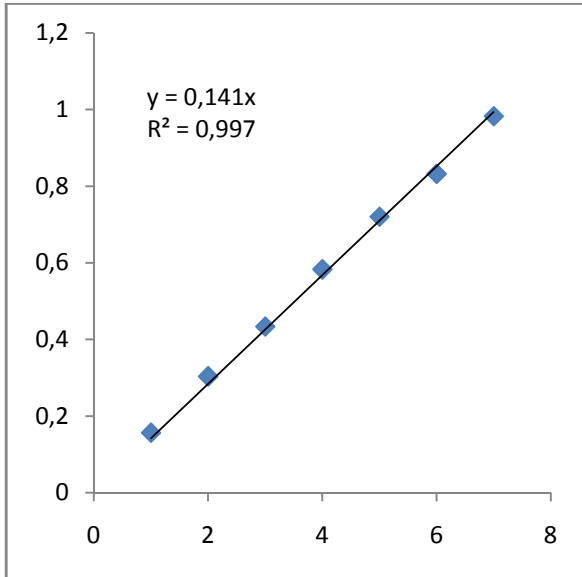
Figure III.3:	Courbes potentiométriques de six composites des billes gélifiées.....	40
Figure III.4:	Cinétiques d'adsorption du Vert Malachite sur les différentes fractions des billes gélifiées utilisées.....	41
Figure III.5:	Courbes montrant les évaluations des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des deux colorants (VM, RhB) sur les billes gélifiées.....	42
Figure III.6:	Isothermes d'adsorption des deux colorants (VM, RhB) sur les billes gélifiées en système monocomposé simple.....	43
Figure III.7:	Différentes forme de RhB en fonction du pH.....	44
Figure III.8:	Isothermes d'adsorption du VM en mélange binaire sur : les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO ₃ /PVA).....	47
Figure III.9:	Isothermes d'adsorption du RhB en mélange binaire sur : les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO ₃ /PVA).....	48
Tableau II.1:	Pourcentages de montmorillonites- Fe, CaCO ₃ et PVA dans les composites CIME-Fe /CaCO ₃ /PVA.....	29
Tableau II.2:	Caractéristiques des colorants utilisés.....	32
Tableau III.1:	Pourcentages de l'attaque par l'acide avec le temps.....	37
Tableau III.2:	Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées.....	37
Tableau III.3:	Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des deux polluants RhB et VM sur les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO ₃ /PVA).	46

LISTE DES SYMBOLES

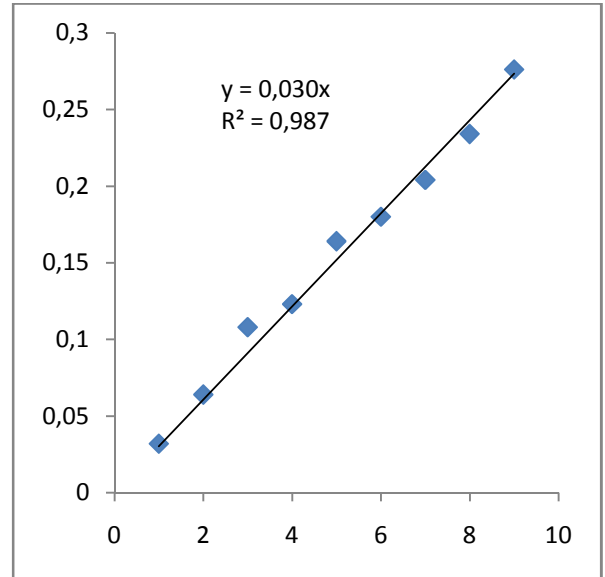
Montm-Na	: Montmorillonite sodique
PCBF	: Solution intercalant à base de fer
CIMP-Fe	: Complexes inorgano- montmorillonites pontée au fer
CIME-Fe	: Billes gélifiées à base des complexes inorgano- montmorillonites et d'alginate
Montm-Fe	: Montmorillonite ferrique
AS	: Alginate de sodium
PVA	: Poly vinyle alcool
CaCO₃	: Carbonate de calcium
IRTF	: Infrarouge à transformer de fourrier
VM	: Vert Malachite
RhB	: Rhodamine
UV –VIS	: Ultra Violet-visible
D	: Densité
X%	: Taux d'humidité
S%	: Taux de gonflement
Fe_x(OH)_y	: Polycations hydroxy ferriques
CIME-Fe/CaCO₃/PVA	: Composites à base des complexes inorgano-montmorillonites, alginate/ CaCO ₃ /PVA
Q	: Charge de surface en mol.g ⁻¹
Q_e	: Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g ⁻¹)

ANNEXE

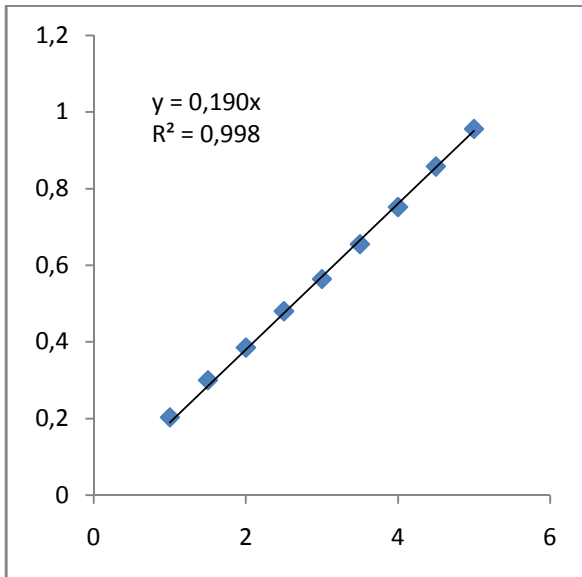
COURBES D'ETALONNAGE DES DEUX MICROPOLLUANTS



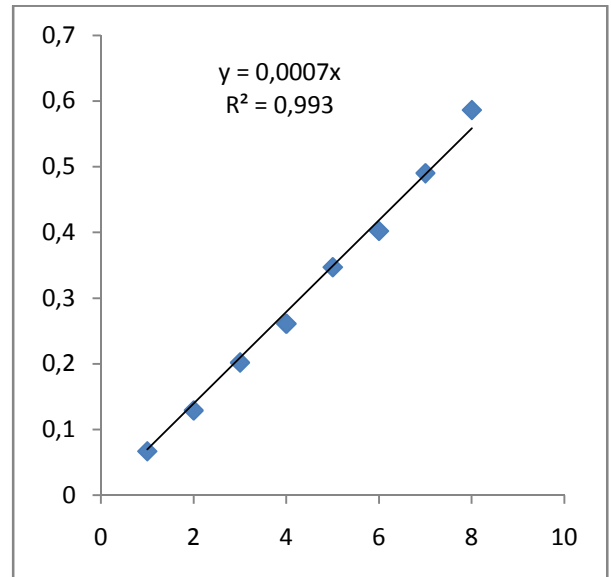
VM max=620nm



VM max=553nm



RhB max=553nm



RhB max=620nm

Références

- [1].Poncelet D, Dreffier C, Subra-Paternault P, VandammeT. Introduction aux techniques de microencapsulation. Eddition Tec et Doc, Lavoisier, Paris, (2007), pp 3-7.
- [2].Lezehari M. " Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants à base d'argiles pontées et d'alginate". Thèse de doctorat, (2011), Université Saad Dahlab de Blida.
- [3]. Gouin S. " Microencapsulation : industriel appraisal of existing technologies and trends». Trends in Food Sci and Technol. 15, (2007), 330- 347.
- [4].Blanco-Prieto MJ, Fattal E, Puisieux F, Couvreur P. "Nouvelles approches pour l'encapsulation de peptides au sein de microsphères de PLG". An. Pharm. Françaises, 56 (6), 1998, 256-263.
- [5].Gentile FT, Doherty EJ, Rein DH, Shoichet MS, Winn SR. "Polymer science for macroencapsulation of cells for nervous system transplantation". Reactive Polymers, 25, 207-227.
- [6].Stanford ECC. «A new substance obtained from some of the commoner species of marine algae ". Chem. News. 47, (1883), 267- 269.
- [7].Haug, A and Larsen, B. "Quantitative determination of the uronic acid composition of alginates". Acta. Chem. Scandin. 16, (1962), 1908-1918.
- [8]. Draget, K. I, Gaserod, O, Aune, I, Andersen, P. O, Storbakken, B, Stokke, B. T, and Smidsrod, O. " Effects of molecular weight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels. "Food. Hydrocol. 15, (2001), 485- 490.
- [9].Desprairies M. Société Degussa- texturant systems. “ Les hydrocolloïdes autres que l'amidon ”. Septembre 2002.
- [10]. Annadurai G, Juang R.-S and Lee D.-J. “Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate”. Adv. Environ. Res. V.6, (2002), 191-198.

- [11]. Colwell R.R., Pariser ER, Sinskey Anthony J. Biotechnology of marine polysaccharides. Proceedings of the third annual MIT Sea Grant College program lecture and seminar, (1984).
- [12]. Veglio. F., A. Esposito et A. P. Reverberi. "Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models ". Hydrometall. 65(1), (2002), 43-57.
- [13]. Asthana R. K., S. Chatterjee et S. P. Singh. "Investigations on nickel biosorption and its remobilization ". Proc. Biochem. 30, (8), (1995), 729-734.
- [14]. Araudjo, M. M. and Teixeira J. A. "Trivalent chromium sorption on alginate beads ". Int. Biodet. and Biodeg. 40, (1), (1997), 63-74.
- [15]. Gotoh, T., Matsushima K. and Kikuchi K. I. " Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads ". Chemosphere. 55, (1), (2004), 57-64.
- [16]. Papageorgiou, S. K., Katsaros F. K., Kouvelos E. P., Nolan J. W., Le Deit H. and Kanellopoulos N. K. " Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata* ". J. Hazard. Mat. 137, (3), (2006), 1765-1772.
- [17]. Papageorgiou, S. K., Kouvelos E. P. and Katsaros F. K. «Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu⁺² and Cd⁺² from dilute aqueous metal solutions ". Desalination. 224, (1-3), (2008), 293-306.
- [18]. Lagoa. R., Rodrigues J.R." Evaluation of dry protonated calcium alginate beads for biosorption applications and studies of lead uptake ". Appl. Biochem. Biotechnol. 143, (2007), 115-128.
- [19]. Charlène Choraó, Franck Charmantray, Pascale Besse-Hoggan, Martine Sancelme, Angela Cincilei, Mounir Traïkia, Gilles Mailhot, Anne-Marie Delort. "2 Aminobenzothiazole degradation by free and Ca-alginate immobilized cells of *Rhodococcus rhodochrous*". Chemosphere 75, (2009), 121–128.
- [20]. Peretz, S. and Cinteza O. "Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads ". Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 319, (1-3), (2008), 165- 172.
- [21]. Aravindhana, R., Fathima N. N., Rao J. R. and Nair B. U. " Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate Beads ". Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 299. (1-3), (2007), 232-238.

- [22]. Vijayaraghavan K, Min Hee Han, Sun Beom Choi, Yeoung-Sang Yun. "Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices". *Chemosphere* 68 (2007) 1838–1845.
- [23]. Vincent R., Siaugue J-M, Vale´rie Cabuil, Agne`s Bee. "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads". *Water Research*. (2008) 42. 1290 – 1298.
- [24]. Ashour, I. Abu Al-Rub F.A., Sheikha D. and Volesky B. "Biosorption of naphthalene from refinery simulated waste-water on blank alginate beads and immobilized dead algal cells ". *Separ. Sci. Technol.* 43, (8), (2008), 2208- 2224.
- [25]. Fiol, N., Poch J. and Villaescusa I. " Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: Equilibrium and kinetics studies ". *Chem. Spec. Bioavailab.* 16(1-2), (2004), 25-33.
- [26]. Escudero, C., Fiol N. and Villaescusa I. " Chromium sorption on grape stalks encapsulated in calcium alginate beads ". *Environ. Chem. Lett.* 4,(4), (2006), 239-242.
- [27]. Lezehari M, Basly J-P, Baudu M, Bouras O. « Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solution » *Colloids and: Physicochem.Eng.Aspects*, Volume 366, Issues 1-3, 20 August 2010, Pages 88-94.
- [28]. Caillère S., Henin S . et Rautureau M., “ Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2) ” Ed. Masson, (1982), Paris.
- [29]. Laribi,S., Fleureau, J,M., grossiord. J.L., and Kbir-Arighuib, N. “comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays” *Rheol. Acta.*, 44, (2005), 262-267.
- [30]. Le Pluart L., (2002), “Nanocomposites époxyde/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d’échelle et les propriétés mécaniques des réseaux” thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [31]. Krishna G. B., Susmita S. G. “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review” *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 140, (2008), 114–131.
- [32]. Figueras, F., “Pillared clays as catalysts” *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30, (1988), 457-499.

- [33]. Klopogge, J.T., Frost, R.L., “Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite”. *Appl. Clay Sci.*, 15, (1999), 431–445.
- [34]. Zhu, R., Wang, T., Ge, F. Chen, W., You, Z., “Intercalation of both CTAB and Al13 into montmorillonite” *J. Colloid and Interface Sci.*, 335, (2009), 77–83.
- [35]. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., “Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite”. *Microporous Mater.*, 8, (1997), 141–150.
- [36]. Zhu, L., Tian, S., Zhu, J., Shi, Y., “ Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano–organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation” *J Colloid and Interface Sci.*, 315, (2007), 191–199.
- [37]. Zielke R.C., pinnavia J.J., “Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxyl-interlayered smectite” *Clays Clay Miner.*, 36, (1998), 403-408.
- [38]. Michot L.J., Pinnavaia, J.J., “Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays”, *Clays clay Miner.*, 39, (1991), 634-641.
- [39]. Srinivasan, K.R., Forgler, S.H., “Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Structural aspects”, *Clays clay Miner.*, 38, (1990a), 277-286.
- [40]. Srinivasan K. R., Fogler S. H., “Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions”, *Clays Clay Miner.*, 38, (1990 b), 287-293.
- [41]. Montarges E., Moreau A., Michot L. J., “Removing of organic toxicants from water by Al13-pluronic modified clay”, *Appl. Clay Sci.*, 13, (1998), 165-185.
- [42]. Jiang, J.Q., Cooper, C., Ouki, S., “Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I: preparation, characterization and phenol adsorption” *Chemosphere.*, 47, (2002), 711-716.
- [43]. Bouras, O. Bollinger J. C, Baudu M, Khalaf. H, “Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays”, *Appl. Clay Sci.*, 37, (2007), 240–250.

- [44]. Bouras O., Houari M., Khalaf H., "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite". *Toxico. Envi. Chem.*, 70, (1999), 221-227.
- [45]. Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., "Adsorption of Co(II) from aqueous medium on natural and acid activated kaolinite and montmorillonite", *Separation Sci Technol.*, 42, (2007), 3391-3418.
- [46]. Jozefaciuk G, Bowanko G. "effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals" *Clays Clay Miner.*, 50, (2002), 771-783.
- [47]. Christidis GE, Scott PW, Dunham AC. "Acide activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece" *Appl Clay Sci.*, 12, (1997), 329-347.
- [48]. Lian-Min.S., and Meunier .F. "Adsorption, Aspects théorique" *Technique de l'ingénieur*. F. 27. (2003), pp.300.
- [49]. Weber, WJ. Vanvliet B.M." Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase", Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [50]. Giles C., Pdsilva A and Easton.AJ., *Colloid, V* .47, (1974) pp.775-765.
- [51].Lenoble.V. (2003),"Elimination de l'arsenic pour la production d'eau potable: Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants "thèse de doctorat, Université de Limoges, chimie microbiologie de l'eau.
- [52].Edeline .F. "L'épuration physico-chimique des eaux " *Théorie et Technologie Lavoisier Tech et doc*, Ed, CEBE d'eau.
- [53]. Pirbazari, M., Weber, W.J.J., «Reprinted for chemistry in water Reuse», edited by W.J.Cooper, by Ann.ARBOR Sc. Publishers, Michigan., 2, (1981), 285-307.
- [54].Pirbazari, M., Weber, W.J.Jr., «Adsorption of paradichlorobenzen from water», *J.Am. Water .Work Assoc.*, 76, (1984), 82-84.
- [55]. Layard, M., Dusart, O., Mazet, M., « Adsorption d'un tensioactif cationique en quantité équimolaire sur charbon actif. Influence des sels et du 2-naphtol », *J.Ch. Phys.*, 82, (1985), 415-419.

- [56].Cornell, R.M., Schwertman, U. "The iron oxides, Structure properties", reactions, occurrences and use" 2003, Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. KGAA, Weinheim. 155.
- [57]. Craig-Cooper, D., Picardal, F., Rivera, J., Talbot,C., "Zinc Immobilization and Magnetite Formation via Ferric Oxide Reduction by *Shewanella putrefaciens* 200", Environ. Sci. Technol., 34, (2000), 100–106.
- [58]. Daifullah, A.A .M., Girgis, B.S., "Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste", Water. Research., 32, (1998), 1169-1177.
- [59]. Mahi, A. Ayele, J., Mazet, M., « Etude de l'adsorption d'acides humique sur charbon actif en poudre en présence d'un tensioactif cationique », Environ. Technol.13,(1992), 55-46.
- [60].Bouras O, Bollinger Jean-Claude. , Baudu Michel. , "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites" Applied clay science, 50, (2010), n°1, pp. 58-63.
- [61].Zermane F., Bouras O., Baudu M., Basly J-P. , "Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay" Journal of Colloid and Interface Science , 350, (2010), 315–319.
- [62]. Allali-Hassani, M., « Etude de l'adsorption de tensioactifs non ioniques sur charbon actif, influence de coadsorbats, essai de modélisation », Thèse de l'Université de Poitiers, n° d'ordre 145, (1988).
- [63]. Paras, Trivedi, Lisa, Axe, James, Dyer., "Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems", Colloids and surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspect 191,(2001), 107-121.
- [64]. Zhi-rong., Liu Li-min Zhou. , Peng Wei. , Kai Zeng., Chuan-xi.Wen and Hui-hua Lan." Competitive adsorption of heavy metal ions on peat" Journal of China University of Mining and Technology , 18, (2008), 255-260.
- [65]. Costarramone, N., Hazourli, S., Bonnacaze, G., Asrtuc, M., "Competitive adsorption and electrosorption of organic compound (chloroform, benzoic acid and phenol) on granular activated carbon", Environ.Technol., 15, (1994), 199-218.

[66].Mavole carmen creanga. (2007), " procédé AD-OXd'élimination des polluants organique non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) " thèse de doctorant, toulouse.

[67].Cheknane B., Baudu M., Basly J.P., Bouras O.,"Adsorption of basic dyes in single and mixture systems on granular inorganic–organic pillared clays"Environ. Technol, 31 (2010), 815.

[68].Bouras, O. " Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et Caractérisation ". Thèse de doctorat, (2003), Université de Limoges (France).

[69].Zermane F. "développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique". Thèse de doctorat, (2011), Université Saad Dahlab de Blida.

[70]. Pongjanyakul Thaned., Satit Puttipipatkachorn." Xanthan–alginate composite gel Beads". Molecular interaction and in vitro characterization ". Int. J. Pharm.331, (2007), 61-71.

[71]. Mei-Fang Hou, Cai-Xia Mac, Wei-De Zhang, Xiao-Yan Tang, Yan-Ning Fan, Hong-Fu Wanb "Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite" Journal of Hazardous Materials 186 (2011) 1118–1123

TABLE DES MATIERES

RESUMES

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

Liste des illustrations, graphiques et tableaux

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Encapsulation.....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Classification des méthodes d'encapsulation.....	3
I.1.3. Choix des biomatériaux pour l'encapsulation.....	4
I.2. Alginate de sodium.....	5
I.2.1. Généralités.....	5
I.2.2. Composition et structure chimique de l'alginate.....	5
I.2.3. Mécanisme de gélification.....	6
I.2.4. Propriétés des gels d'alginate.....	8
I.2.5. Techniques de préparation de billes d'alginate.....	9
I.3. Caractéristiques chimiques et physiques de Polyvinyle alcool (PVA).....	10
I.4. Caractéristiques chimiques et physiques de Carbonate de calcium(CaCO_3).....	11
I.5. Application des alginate dans le traitement des eaux.....	11
I.6. Structure et modification des argiles.....	13
I.6.1. Définition des argiles.....	13
I.6.2. Structure des argiles.....	13
I.6.3. Argiles modifiées.....	15
I.7. Etude de l'adsorption.....	17
I.7.1. Généralités.....	17
I.7.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	18
I.7.3. Classification des isothermes.....	19
I.7.4. Modèles d'adsorption.....	20

I.7.5. Adsorption en système multicomposé.....	21
--	----

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

II.1. Matériaux précurseurs.....	25
II.1.1.Préparation des matériaux précurseurs.....	25
II.1.1.1. Préparation de l'argile pontée au fer.....	25
II.2. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées.....	27
II.3. Méthodes et techniques de caractérisation.....	30
II.4. Application à l'adsorption.....	32
II.4.1.Choix du polluant organique.....	32
II.4.2.Méthodes de dosage.....	33
II.4.3.Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	33
II.4.3.1. Adsorption en systèmes monocomposés simples.....	33
II.4.3.2. Adsorption en mélanges binaires.....	34

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Préparation des composites CIME-Fe/ CaCO ₃ / PVA.....	36
III.2. Optimisation du temps de contact de l'attaque acide.....	36
III.3. Caractérisation des billes CIME-Fe/ CaCO ₃ / PVA.....	37
III.4. Adsorption en systèmes monocomposés simples.....	41
III.5. Adsorption en mélanges binaires.....	46
CONCLUSION.....	49

REFERENCES

Annexe

Introduction

L'eau est devenue l'une des préoccupations majeures des options publiques et les scientifiques, car elle intervient dans tous les domaines. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détermination de l'environnement et de la santé publique.

Les agents polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les détergents et les colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile ou de natures métallique, tels que le cadmium, le plomb, et le mercure, présents à l'état de traces, qui ne peuvent entraîner que des effets néfaste.

Plusieurs procédés de traitement ont été utilisés pour éliminer ces polluants comme : les échanges ioniques, la floculation/coagulation, électrocoagulation et les techniques membranaires. Dans notre travail nous avons opté pour l'adsorption comme moyen de traitement par les argiles pontées aux fers en capsulées comme un adsorbant. A fin d'éviter le problème de perte au cours d'un traitement en discontinu nous avons pensé à la mise en forme de ces argiles pontées par encapsulation (billes gélifiées).

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- Le premier chapitre fera une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur le sujet [l'encapsulation, l'alginate, PVA, CaCO_3 , les argiles, l'adsorption compétitive].
- Le second chapitre présentera une partie expérimentale qui s'articulera sur :
 - Les protocoles de préparation des matériaux précurseurs (montmorillonite pontée au fer, alginate, PVA et CaCO_3).
 - Les protocoles de caractérisation physicochimique de la composite blende à base de montmorillonite pontée, d'alginate, PVA et CaCO_3 .
 - Procédure expérimentale utilisée dans les tests de la cinétique d'adsorption.
 - Procédure expérimentale utilisée dans les tests de l'isotherme d'adsorption.

- Le troisième Chapitre est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à :

- La caractérisation du composite CIME-Fe/PVA/CaCO₃ préparées.
- L'application dans les tests de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption en système discontinu vis-à-vis deux adsorbats.

Enfin, nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail ainsi que quelques recommandations pour la poursuite de cette étude.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Encapsulation

I.1.1. Définition

L'encapsulation se définit comme étant une technologie qui vise à piéger un composé ou un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation (Figure I.1). En développant cette technique l'homme n'a fait que reproduire la nature.

L'encapsulation comprend un ensemble de structures solides obtenues par séchage, agglomération ou enrobage de particules solides [1].

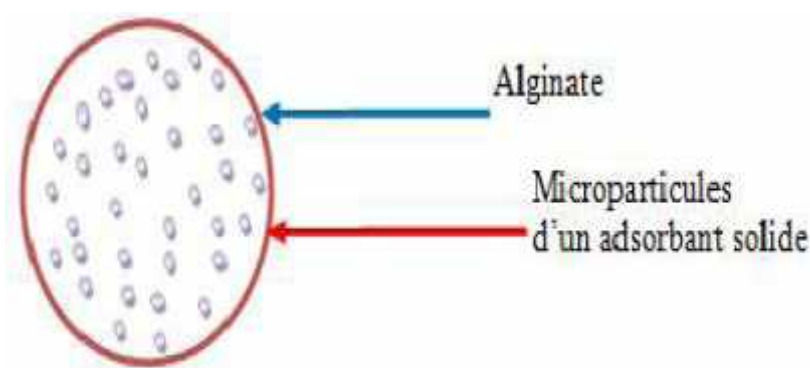


Figure I.1: Schéma de principe de l'encapsulation des particules solides [2].

I.1.2. Classification des méthodes d'encapsulation

La classification des méthodes d'encapsulation est difficile et peut prêter souvent à confusion. L'une des difficultés réside dans le fait que plusieurs termes peuvent désigner la même méthode. C'est le cas par exemple des termes "spray-cooling", "spray-freezing" et "spray-congealing" qui désignent la pulvérisation d'un liquide dans une chambre froide en vue de l'obtention de fines particules sèches [3] ou encore le terme "extrusion" retrouvé dans la littérature sous l'appellation de "prilling" [1].

L'autre difficulté de cette classification est liée à l'interdépendance des procédés utilisés durant les étapes de l'encapsulation. L'émulsification (procédé permettant de former des capsules huileuses ou aqueuses) est une technique d'encapsulation à part entière [4]. Les capsules obtenues peuvent être réticulées dans un bain de solution gélifiante ou subir une évaporation du solvant. La réticulation par gélification [3] et l'évaporation de solvant [4] sont aussi considérées comme des méthodes d'encapsulation à part entière. Dans un souci de simplification, [1] ont proposé une classification basée sur les différentes étapes de l'encapsulation et non sur les méthodes :

- étape 1 : Incorporation de l'ingrédient bioactif ou des particules solide dans la matrice,
- étape 2 : Encapsulation proprement dite par des procédés mécaniques,
- étape 3 : Stabilisation du système par des procédés chimiques ou physicochimiques.

I.1.3. Choix des biomatériaux pour l'encapsulation

Le concept de biomatériaux abouti en général à diverses définitions. Une définition souvent acceptée dans le domaine de la biologie et de la médecine est ; " tout matériau naturel ou non, qui est en contact direct avec une structure vivante et qui est destiné à agir avec des systèmes biologiques" [5]. Les biomatériaux englobent les métaux et alliage métalliques, les céramiques, les matériaux de synthèse et les polymères naturels (biopolymères). Les termes "biocompatible" et "biodégradable" sont associés à certains de ces matériaux. La biocompatibilité d'un matériau est sa propriété à agir dans une application spécifique avec une réponse appropriée de l'hôte. La biodégradation est la capacité intrinsèque d'un matériau à se dégrader (par divers procédés) dans un temps bien déterminé [5].

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

I.2. Alginate de sodium

I.2.1. Généralités

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il a été découvert par E. C. Stanford, un pharmacien Britannique en 1881 dans l'algue brune *Laminaria digitata* [6]. Sous la forme d'acide alginique, il est l'un des constituants principaux de la paroi cellulaire et des espèces intracellulaires des algues brunes.

A l'échelle industrielle, il est essentiellement issu de certaines espèces d'algues brunes et couvre plus de 40 % de leur poids sec. Ces microorganismes sont le *Macrocystis pyrifera* (aux Etats-Unis), le *Laminaria digitata*, le *Laminaria hyperborea* ou encore l'*Ascophyllum nodosum* (en Europe) comme le montre la Figure I.2 ci-dessous.

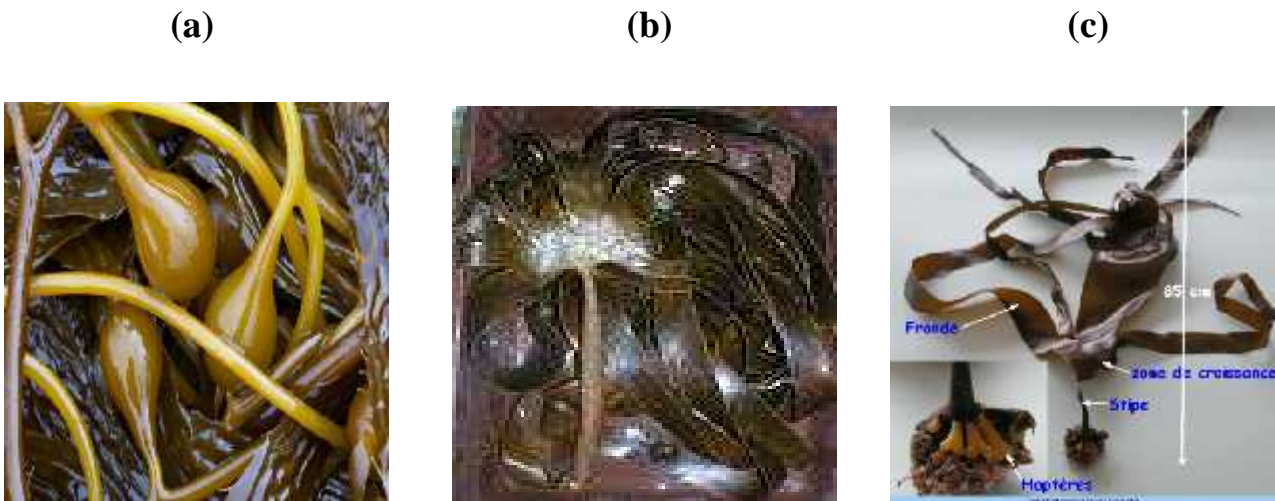


Figure I.2: Schémas montrant certains types d'algues :

De gauche à droite : *Macrocystis pyrifera* (a), *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitaria* (c). (Illustrations : sites internet oceanlight, lebrusc, sb-roscoff) [2].

I.2.2. Composition et structure chimique de l'alginate

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

Les motifs M et G qui sont généralement organisés en blocs forment ainsi des séquences répétitives. Comme présenté sur la Figure I.3 ci-après, ces blocs forment des régions homopolymériques de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG). Une simple hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement permet de séparer ces blocs [7].

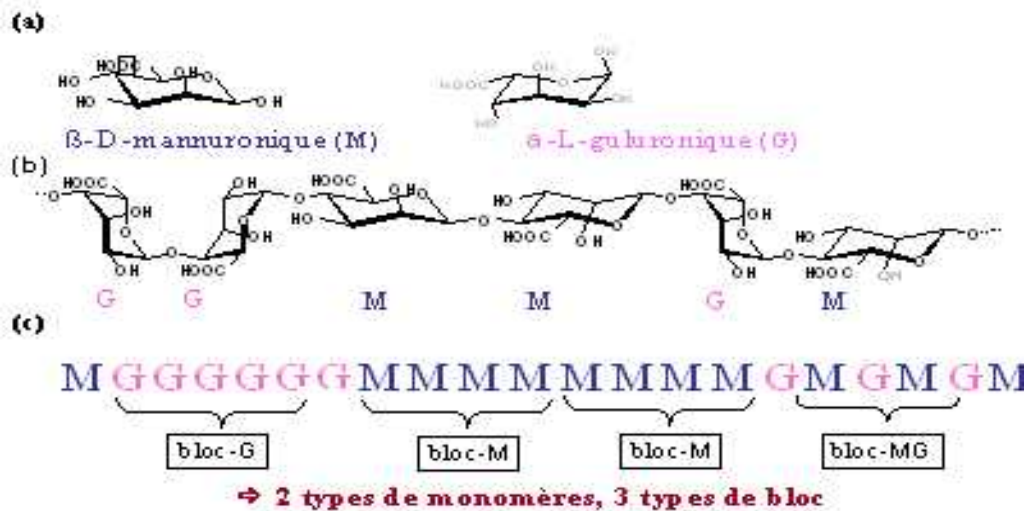


Figure I.3 : Structure des alginate montrant la présence de plusieurs blocs. **a)** Monomères mannuroniques (M) et guluroniques (G) ; **b)** polymères-guluroniques GG et mannuroniques MM; **c)** Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate [8].

- 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

I.2.3. Mécanisme de gélification

Les propriétés de gélification des alginate sont basées sur leur affinité pour certains ions et leur capacité à se lier à ces ions de façon sélective et coopérative. La gélification des alginate, induite par des ions divalents, résulte de la capacité de ces composés à former des liaisons ioniques accompagnées de changements conformationnels. Quand des ions divalents tels que Ca^{2+} sont introduits dans une solution d'alginate de sodium, un réseau expansé se

forme. Cet agencement original est appelé structure en boîte à œufs ou "egg-box" (Figure .I.4) dans laquelle les œufs représentent les ions.

Le mécanisme mis en jeu est le suivant: les ions divalents tels que le calcium établissent des ponts entre des fonctions carboxyliques portées par les chaînes voisines. Pour des raisons de stéréochimie, ce mécanisme ne concerne que les blocs polyguluroniques. La conformation ruban plat de l'acide polymannuronique ne permet pas de complexer le calcium et les ions calcium se lient donc préférentiellement aux blocs G. Il a été démontré que ce phénomène est facilité si le bloc guluronate excède 20 résidus.

Pour ce qui est des blocs mannuronates, aucune coopérativité ou changement conformationnels n'ont été mis en évidence quelle que soit la longueur de la chaîne. La rigidité des gels d'alginate est donc fonction du rapport de l'acide mannuronique à l'acide guluronique des produits commerciaux. De telles substitutions de Na^+ par Ca^{2+} conduisent à des gels fragiles. Les caractéristiques physico-chimiques de ceux-ci dépendent alors du type d'alginate et du mode d'introduction des ions divalents. Outre le calcium, d'autres ions divalents peuvent être utilisés. L'affinité des alginate pour les métaux terrestres alcalins étant la suivante: $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$.

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

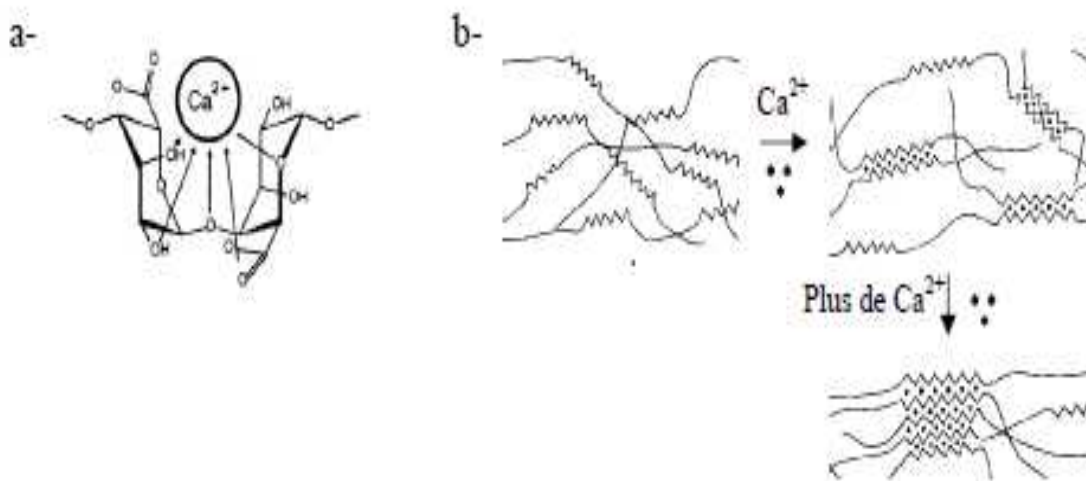


Figure I.4 : Représentation schématique de la formation d'egg-box. a) site de liaison des ions Ca^{2+} dans les monomères guluroniques (G). b) formation des « egg-boxes » au niveau des monomères guluroniques (G) en présence des ions calcium (Ca^{2+}).

I.2.4. Propriétés des gels d'alginate

I.2.4.1. Solubilité

Les alginates sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. Grâce à sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé malgré qu'il est insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques [9]. Une chute brutale du pH va entraîner la précipitation des molécules d'acide alginique, alors qu'un ajout progressif de protons va permettre de former un gel d'acide alginique.

On note que pour des valeurs de pH faibles la solubilité dépend des séquences constituant le polymère, selon l'ordre suivant:

Séquences GG < séquences MM < séquences MG.

I.2.4.2. Viscosité

On s'intéressera ici plus particulièrement à la viscosité des alginates en solution. Les alginates commercialisés peuvent être dissous dans de l'eau chaude ou froide pour obtenir des solutions dont la viscosité s'étend de quelques centipoises à plusieurs centaines de centipoises [10]. La viscosité va dépendre de la concentration du polymère et de sa masse moléculaire: plus celles-ci augmentent, plus la viscosité croît.

La forme et la rigidité de la macromolécule déterminent également le comportement rhéologique de la solution obtenue [11].

I.2.4.3. Stabilité des alginates

Une poudre sèche d'alginate de sodium a une durée de conservation de plusieurs mois si elle est stockée au sec, au frais et à l'abri de la lumière. Par contre, un acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires du fait de l'existence de dégradations catalytiques intramoléculaires.

Ainsi, la viscosité d'une solution d'un même alginate peut être très diminuée dans une courte période du fait de l'existence de phénomènes de dégradation. De plus, les alginates étant des substances naturelles, beaucoup de microorganismes sont capables de les digérer.

I.2.4.4. Influence de la température

Les gels d'alginate sont thermo irréversibles [9]. La viscosité des solutions d'alginate diminue quand la température augmente, mais si la haute température n'est pas maintenue longtemps, ce phénomène sera réversible.

I.2.4.5. Influence du pH

Dans le cas de l'acide alginique, la viscosité est indépendante du pH si celui-ci est de 5 à 10, mais en dessous de 4.5, la viscosité augmente jusqu'à ce que le pH atteigne 3, moment où l'acide alginique insoluble va précipiter.

A pH très basique, l'alginate de sodium forme un gel. L'alginate de propylène glycol est soluble et stable entre pH 2 et 3 mais pas au-dessus de pH 6.5.

I.2.5. Techniques de préparation de billes d'alginate

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

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

I.2.5.1. Préparation par extrusion

C'est une méthode simple qui consiste à faire tomber goutte à goutte une solution de sel d'alginate dans un bain de coulage (généralement du chlorure de calcium CaCl_2) dans laquelle s'opère la réticulation. Cette technique est souvent décrite comme la méthode la plus (douce) d'encapsulation. Elle offre la possibilité de contrôler le diamètre des billes formées à la fois par le diamètre interne de l'aiguille d'extrusion et le débit de la pompe d'alimentant de circuit de production. Par simple extrusion, les billes formées sont sphériques et de diamètre homogène [2].

I.2.5.2. Préparation en microémulsion

La dispersion par émulsification consiste à disperser une solution d'alginate de sodium dans une phase hydrophobe par agitation, généralement en présence de tensioactif, ce qui

conduit à une émulsion d'eau dans l'huile. Les gouttes aqueuses dispersées contenant l'alginate de sodium sont ensuite gélifiées par l'ajout de chlorure de calcium et la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles. Cette technique permet d'obtenir des billes de diamètre plus petit que par extrusion (50 à 100 μm) et est plus adaptée à la production industrielle à grande échelle [2].

I.2.5.3. La gélification d'un aérosol

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille [2].

I.3. Caractéristiques chimiques et physiques de Polyvinyle alcool (PVA)

Le polyvinyle alcool (PVA) est un polymère d'origine synthétique possède de telles propriétés, qu'il est facilement adaptable à des applications très différentes. Le PVA que nous avons utilisé se présente sous la forme d'un fluide incolore, hydrosoluble, inflammable appartenant à la classe des polymères organiques et non toxique. Il est présent dans diverses industries. Il entre dans la composition des agents d'apprêtage qui confèrent aux papiers ou aux textiles une résistance aux huiles et aux graisses, aux solvants et à l'oxygène. Il entre aussi dans la composition d'adhésifs ou d'émulsifiants ou il peut encore servir de matériau de base pour d'autres résines. Cette diversité de fonctionnalités provient de ses propriétés chimiques.

La méthode de fabrication consiste en une saponification contrôlée du polyvinyle acétate. Les groupements acétates vont être éliminés à l'aide d'acide ou de bases sans rupture de la structure à longue chaîne de la molécule. Sa formule chimique $-(\text{CH}_2\text{CHOH})_n-$ est classiquement représentée sur la figure I.5.

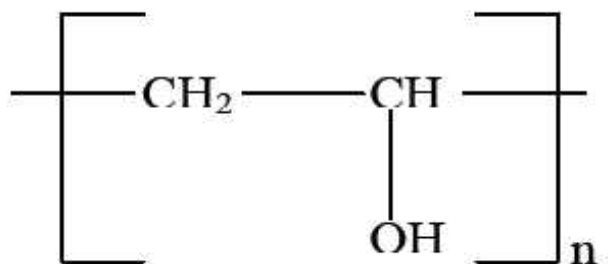


Figure I.5 : Structure chimique du PVA

La quantité de groupements acétyles résiduels va influencer les propriétés. En effet, plus la réaction sera complète, plus le produit sera soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques. Une élimination incomplète des groupements acétyles aura tendance à inverser ces propriétés.

***Propriétés Chimiques :**

-Formule brute : C_2H_2O (isomères)
-Masse molaire: $44,0526 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
(C 54,53% - H 9,15% - O 36,32%)

***Propriétés physiques :**

- T° (fusion) : décomposition 200°C
-Masse volumique : $(1,19 - 1,31) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
-Solubilité dans l'eau : bonne

I.4. Caractéristiques chimiques et physiques de Carbonate de calcium (CaCO_3)

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est composé d'un ion carbonate (CO_3^{2-}) et d'un ion calcium (Ca^{2+}). C'est le composant principal du calcaire, de la craie, et du marbre. C'est aussi le principal constituant des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots.

Le carbonate de calcium est ajouté dans de nombreux produits d'utilisation courante sans être un ingrédient actif. C'est un produit de remplissage entrant dans la fabrication de peintures, dentifrices, céramiques, mastic, pâte à polir, insecticides, encres, poli à chaussures, papiers, adhésifs, allumettes, crayons, linoléum, composés d'isolants, tiges à souder et dans la fabrication de plastiques et de caoutchouc synthétique.

***Propriétés Chimiques :**

-Formule brute : CaCO_3
-Masse molaire: $100,087 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
(C 12 %, Ca 40,04 %, O 47,96 %,)

***Propriétés physiques :**

- T° (fusion) : décomposition 825°C
-Masse volumique : $(2,7-2,9) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
-Solubilité dans l'eau : nulle.

I.5. Application des alginates dans le traitement des eaux

Des alginates ont été largement utilisés en médecine pour encapsuler des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou

humaines). Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des alginates, pour une application dans le domaine de la dépollution des eaux.

C'est ainsi que l'équipe de Veglio et al. [12] ont pu utiliser des billes d'alginate de calcium pour adsorber des ions cuivre (II). Plusieurs autres auteurs ont utilisé des systèmes similaires pour adsorber d'autres cations de type Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} (Asthana et al. [13], Aroudjo et al. [14] ; Gotoh et al. [15] ; Papageorgiou et al. [16] et [17] ; Lagoa et al. [18]).

En 2008, Charlène Choroa [19] ont étudié la dégradation du 2-Aminobenzothiazole par la biomasse (*Rhodococcus rhodochrous*) encapsulée par l'alginate et par la biomasse en poudre. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du colorant sur les billes de composition (8%) est beaucoup plus importante par la biomasse encapsulée en comparaison avec la biomasse en poudre.

D'autres études sur l'adsorption de quelques molécules organiques tel que le nitrophénol (Peretz et al [20]) ; du noir 5 (colorant cationique) (Aravindhhan et al. [21]) ; Vijayaraghavan et al. [22]).

Pour leur part, Gurusamy Annadurai et al. [10] ont effectué des tests d'adsorption du colorant (Rhodamine GG) sur un adsorbant à base de charbon actif encapsulé dans l'alginate. Plusieurs paramètres (notamment la concentration du colorant, le pH et la température) ont été examinés afin d'évaluer l'efficacité de ces sphères gélifiées qui se sont avérées efficaces.

Vincent Rocher et al. [23] ont préparé des billes d'alginates encapsulant des nanoparticules magnétiques et du charbon actif qu'ils ont utilisé dans l'adsorption de deux colorants (bleu de méthylène et méthyle orange). Différentes formulations ont été testées en modifiant les quantités de matériaux précurseurs ainsi que le mode de réticulation de l'alginate. Les résultats ont montré que les billes préparées se sont avérées efficaces pour l'adsorption de colorants notamment le bleu méthylène.

De leur côté, Ashour et al. [24] ont encapsulé des cellules mortes dans l'alginate dans l'adsorption du naphthalène. Dans ce même contexte, Fiol et al. [25] ; Escudero et al. [26] ont choisi d'encapsuler les déchets de raisin pour éliminer à la fois les cations du chrome III et chrome VI.

En 2010, Lezehari et al. [27] ont préparé des billes d'alginate à base d'argile pontée à l'aluminium qu'ils ont utilisé dans l'adsorption d'un colorant (safranine). Les effets des paramètres pH, rapport massique (argile pontée/alginate) et concentration initiale sur la capacité d'adsorption des colorants ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré qu'aux conditions (pH = 6,7 ; rapport massique de 1,71 et concentration initiale de 100 mg/L), la capacité d'adsorption des billes préparées est de l'ordre de 260 mg/g.

I.6. Structure et modification des argiles

I.6.1. Définition des argiles

Les argiles sont des matières naturelles, très abondantes, constituées d'un groupe complexe formé de plusieurs minéraux dont la taille des grains est inférieure à deux micromètres ($<2\mu\text{m}$). Les argiles les plus utilisées résultent de la désintégration physique ou mécanique de certaines roches (volcaniques et/ou sédimentaires), ayant subi des transformations chimiques [28].

Ces minéraux sont rarement purs et sont souvent associés à des phases cristallines, comme le quartz, la calcite, l'oxyde de fer, la dolomite et le gypse. En raison de leurs structure et texture, certains matériaux argileux comme les smectites se caractérisent par un comportement hydrophyle qui se traduit souvent par des phénomènes de gonflement, de plasticité, de dispersion et d'hydratation [29].

I.6.2. Structure des argiles

Les minéraux argileux qui sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) ont des structures phylliteuses particulières et se distinguent par leur nature chimique.

Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est le résultat de la superposition de couches tétraédriques de silice notées (T) et de couches structurales octaédriques d'hydroxydes d'aluminium ou de magnésium notées (O). Dans une couche tétraédrique (SiO_2), l'ion silicium Si^{4+} est placé au centre d'un tétraèdre entouré de quatre atomes d'oxygène. Dans une couche octaédrique d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou de magnésium $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, le cation (Al^{3+} , Mg^{2+}) est entouré d'un octaèdre d'ions hydroxydes OH. Les différentes espèces argileuses se distinguent, non seulement, par le nombre

d'association de ces couches, mais aussi, par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales.

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à présenter uniquement la structure de l'argile la plus utilisée dans le domaine de traitement des eaux à savoir : la montmorillonite.

I.6.2.1. Structure de la montmorillonite

D'après Hofmann et Marshall [30,31], la structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Dans le cas de la montmorillonite, cette formule devient $[\text{Si}_4\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x\text{X}(\text{OH})_2]$ du fait des substitutions isomorphes qui ont lieu dans la couche d'oxyde d'aluminium (Figure I.6).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancée par la présence de cations dits compensateurs ou interfoliaires (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). L'existence de ces cations échangeables facilite l'insertion des fluides polaires telle que l'eau entre les feuillets élémentaires de l'argile. .

Par ailleurs, le nombre de couches de molécules d'eau dépend de la nature de cation échangeable en relation avec sa charge et son rayon ionique.

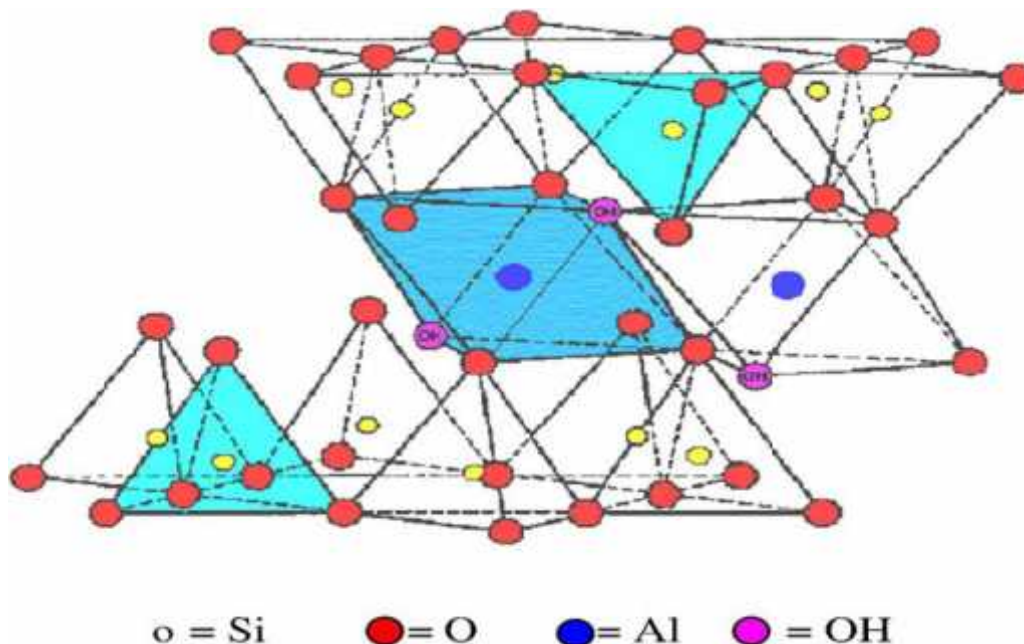


Figure I.6 : Structure de la montmorillonite [31].

I.6.3. Argiles modifiées

Les argiles modifiées ont fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques dans le seul but d'améliorer leurs méthodes de synthèse. Globalement, les argiles modifiées peuvent être préparées par deux différentes méthodes chimiques à savoir: intercalation et pontage et activation chimique [31].

I.6.3.1. Intercalation et pontage

L'intercalation est définie comme étant l'insertion de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans la région intercalaire d'un minéral argileux. La séparation entre les feuillets (espace interfoliaire) peut être maintenue stable et dépend du type et des conditions de l'intercalation. Les polycations métalliques les plus fréquemment utilisés comme agents intercalants des argiles sont des hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que les ions des éléments Al, Ti, Cr et Fe [32,33].

Cette nouvelle classe de matériaux bidimensionnels ou tridimensionnels argileux qui se caractérisent par des stabilités thermiques élevées, des surfaces microporeuses développées et de fortes acidités, a connu ces dernières années, une très large application dans plusieurs domaines comme la séparation, la catalyse hétérogène et l'adsorption des micropolluants inorganiques (métaux en particulier).

Par ailleurs, la modification des argiles par les composés organométalliques conduit à des argiles modifiées avec des propriétés adaptées à l'objectif d'utilisation du matériau traité notamment dans l'augmentation des propriétés d'adsorption des micropolluants organiques et/ou inorganiques. Cette nouvelle génération d'argiles modifiées appelée complexes organo-inorgano-argileux COIA (Figure I.7) a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs en raison de leurs nouvelles propriétés adsorptives et leurs caractéristiques structurales [34, 35].

De nombreux travaux sur les argiles modifiées montrent que les caractéristiques structurales de ces complexes COIA dépendent essentiellement du type et des conditions de l'intercalation [34, 35,36].

C'est ainsi que plusieurs auteurs (Zielke et al. [37] ; Michot et al. [38] ; Srinivasan et Fogler [39, 40], Montarges et al [41], Jiang et al. [42], Bouras et al. [43,44]) ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur l'application de plusieurs matériaux COIA

(smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques) de natures différentes dans les tests d'adsorption de certains composés phénolés. Il a été montré ainsi, à travers les différents résultats obtenus, que :

- la co-adsorption de toutes ces argiles intercalées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs en poudre utilisés jusqu'ici.
- plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie de l'adsorbant sont élevées.
- les complexes organo-inorgano-argileux (COIA) sont plus efficaces que les complexes inorgano- argileux (CIA) et les organo-argileux (COA).
- l'adsorption sur ces différentes matrices (COIA) n'est pas fonction de la surface spécifique comme dans le cas du charbon actif.
- la réactivité des polluants organiques utilisés varie en fonction de l'agent intercalant et de la nature des chaînes hydrocarbonées co-insérés.

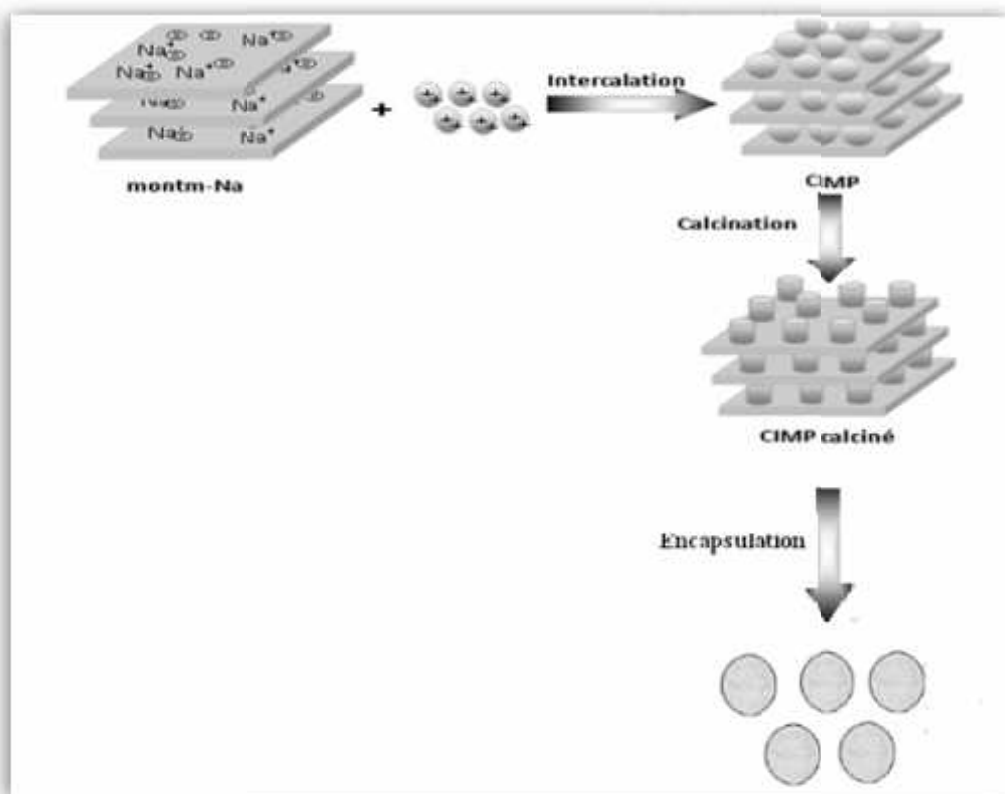


Figure I.7. Méthodes de préparation des argiles pontées [44].

I.6.3.2. Activation

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique et/ou chimique. Dans une activation chimique, on utilise généralement le carbonate de sodium ou des acides forts, tel que l'acide sulfurique.

Ce type d'activation génère des effluents toxiques non valorisables et nécessite d'énormes quantités d'eau pour le lavage des argiles activées. L'activation acide des argiles suivie d'un traitement thermique induit généralement des modifications dans les propriétés de surface de minéraux argileux ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption de ces matériaux [45,46].

Dans ce même contexte, [47] ont rapporté que le traitement de la bentonite avec l'acide chlorhydrique crée de nouveaux pores à la surface et provoque une augmentation de la surface spécifique de ces argiles d'environ cinq fois.

I.7. Etude de l'adsorption

I.7.1. Généralités

Le principe de l'adsorption en systèmes monocomposés simples et/ou en systèmes multicomposés repose sur l'accumulation, à la surface ou à l'intérieur du matériau adsorbant, de solutés (appelés aussi adsorbats) contenus dans le solvant. Ainsi donc, l'adsorption d'une molécule (ou de l'ion) sur un solide est liée, non seulement aux propriétés physico-chimiques du matériau, mais aussi, de celles de la molécule (ou de l'ion) adsorbée. De ce fait, il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique appelée physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

➤ L'adsorption chimique (ou chimisorption)

Ce type d'adsorption se traduit par la formation d'une liaison covalente entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. ces interactions peut avoir lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface. Généralement, les liaisons sont de plus forte énergie et sont supérieures ou égale à 40 KJ/mol [48]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

➤ L'adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Elle s'effectue entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée. Il peut exister des énergies d'attraction basées sur un système de forces électrostatique de type VAN der WAALS. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

Généralement, la valeur de l'énergie de ce type d'adsorption est située dans une gamme comprise entre 0 et 40 KJ/mol [48]. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu les plus fortes dans les physisorptions rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions les plus faibles.

I.7.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.8 représente l'adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

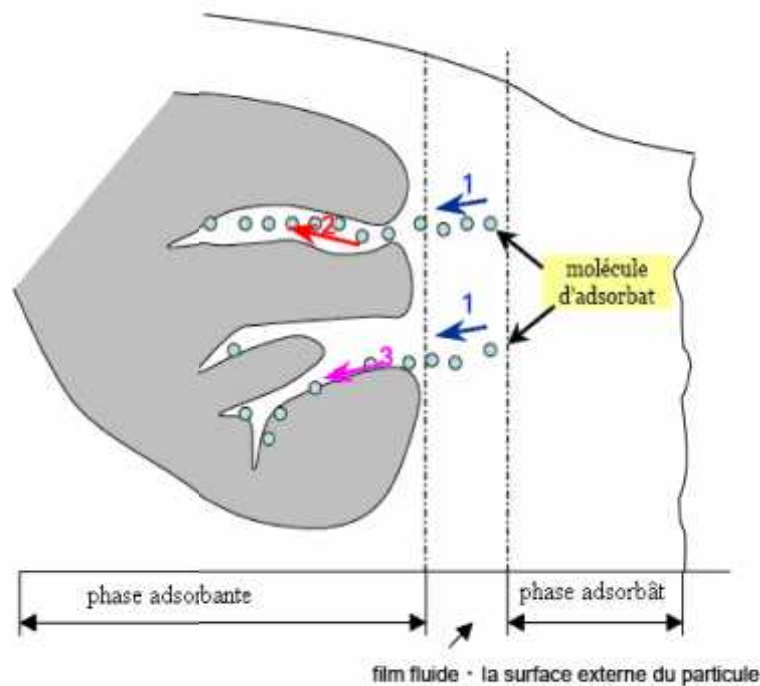


Figure I.8: Les quatre étapes de l'adsorption d'après Weber et Smith [49].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.7.3. Classification des isothermes

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat. Giles et ses collaborateurs [50]. Ont classé les isothermes en systèmes (liquide/solide) en quatre groupes principaux et qui sont données dans la figure I.9.

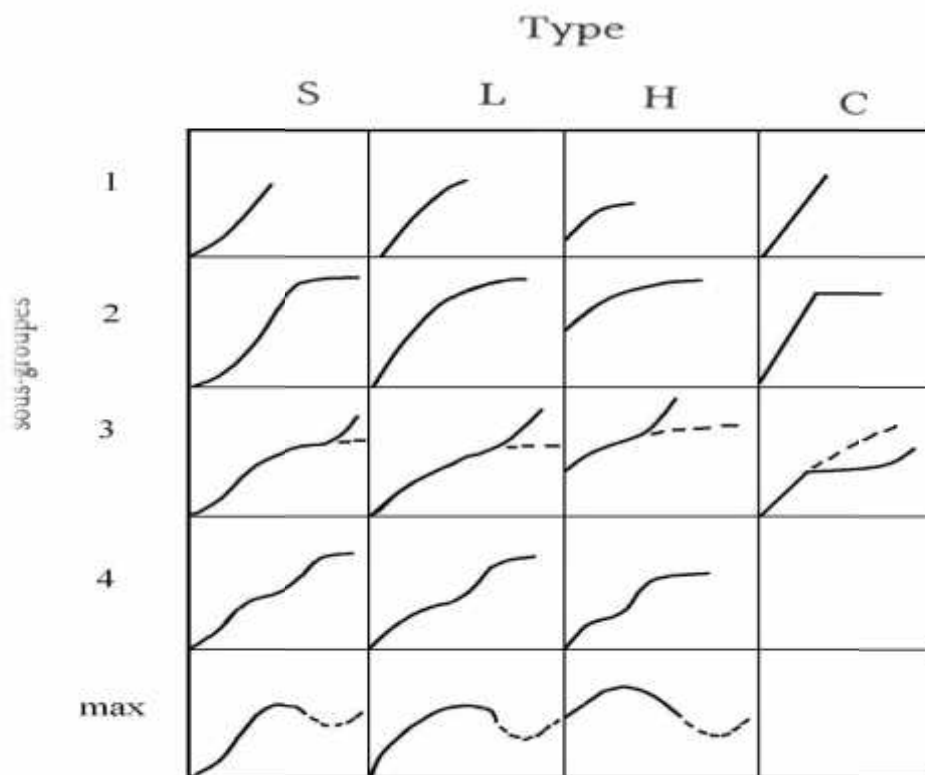


Figure I.9 : Classification des isothermes d'après GILES et al. [50]

I.7.4. Modèles d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques ou empiriques sont utilisés pour décrire l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse sur un matériau solide. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté restante et celle adsorbée. Certains auteurs [51] ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre adsorbat et adsorbant ; il s'agit de relations non cinétiques appelées isothermes. En pratique, une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance ; elle se sature [52]. Les relations les plus utilisées sont présentées dans la section suivante :

I.7.4.1. Modèle de Freundlich (1926)

Cette relation permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface du support solide.

Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_f * C_e^{1/n} \quad (\text{I.1})$$

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

$1/n$: Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L).

I.7.4.2. Modèle de Langmuir (1915)

Ce modèle s'applique lors de l'adsorption mono moléculaire de soluté à la surface de l'adsorption à l'équilibre.

$$Q = Q_m * K * (C_e / (1 + K * C_e)) \quad (\text{I.2})$$

Q : Quantité adsorbée expérimentale par unité de masse (mg/g).

Q_m : Quantité maximale d'adsorption mg/g après extrapolation (mg/g).

K : Constante d'équilibre de l'adsorption (L/mg).

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L).

Cette représentation de la fonction de saturation de Langmuir est celle donnée par Stumm et Morgan, 1981.

I.7.4.3. Modèle de Langmuir- Freundlich

Ce modèle a été utilisé pour la première fois pour l'adsorption du benzène et le toluène dans une phase aqueuse sur charbon actif.

Il a comme expression :

$$Q = \left(\frac{b \times Q_m \times C_r^{\frac{1}{n}}}{1 + b \times C_r^{\frac{1}{n}}} \right) \quad \text{(I.3)}$$

Q: Capacité d'adsorption (mg/g).

Q_m: Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

n et b (L/mg) : deux paramètres du modèle.

C_r : Concentration finale (résiduelle) de soluté à l'équilibre (mg/L).

I.7.5. Adsorption en système multicomposé

De façon très générale, les différents travaux relatifs à l'adsorption en systèmes binaires ont mis l'accent principalement sur les influences de certains paramètres comme la solubilité, le pH, la température, la nature de l'adsorbat et les caractères hydrophobiques et organophiliques des différents adsorbants utilisés.

Les premiers travaux relatifs à l'adsorption en mélanges binaires réalisés par Pirbazari et Weber [53, 54] ont montré que les adsorptions des polychlorobiphényles (PCB) et la dieldrine dans des systèmes en compétition sur charbon actif sont affectées par la présence de substances humiques utilisés comme co-adsorbats.

Dans un autre laboratoire, Layard et al. [55] se sont focalisés à effectuer des tests d'adsorption du bromure d'héxadécyl-triméthyl-ammonium (BHTA) en quantités micromolaires avec le 2-naphtol, en présence ou non de sels minéraux, sur un charbon actif commercial. Globalement, il a été montré que la présence du 2-naphtol comme co-adsorbat en présence de BHTA pourrait générer une compétition inhibitrice contrairement à l'ajout des

sels de type NaCl ou CaCl₂. Ces derniers semblent, en effet, n'avoir aucune influence sur la rétention de ces molécules BHTA.

De leur côté, Jacobi et Reichenbach selon Cornell [56] ont utilisé une tonne d'un géomatériau composé de grains d'argiles broyés, de ciment, de fer et d'aluminium en vue d'éliminer 130 kg de métaux lourds par adsorption. Dans ce processus, il a été montré que le fer métallique se transforme totalement en oxydes de fer concentrés en métaux lourds.

Cooper et al. [57] pour leur part, ont conclu que le zinc pourrait être immobilisé durant le processus de réduction de la goethite soit par une bactérie marine (*shewanella putréfaciens*) soit par incorporation du Fe(CO₃) dans la sidérite ou la goethite bien cristallisée.

Dans un autre laboratoire, Daifullah et Girgis [58] sont arrivés à conclure que les rétentions des chloro et nitrophénols (mono et disubstitués) augmentent dans le même sens que le pKa et en sens inverse de la solubilité. Ces auteurs signalent, néanmoins, que l'adsorption de ces composés dépend, à la fois, des propriétés physico-chimiques des adsorbats et de celles de l'adsorbant notamment la surface spécifique, le volume poreux et la répartition poreuse de l'adsorbant.

Mahi et son équipe [59] ont réalisé une étude en examinant les effets de l'ajout de certains tensioactifs sur l'adsorption des acides humiques (AH) sur un charbon actif commercial CAP de type F400. En s'appuyant sur les différents résultats obtenus, ces auteurs ont constaté que la vitesse d'adsorption du DSS reste toujours supérieure à celle des AH qu'ils ont attribué à l'effet compétiteur entre les molécules de DSS et celles des AH envers les mêmes sites d'adsorption.

Des travaux relatifs à l'effet de l'ajout des acides humiques sur l'adsorption du pentachlorophénol (PCP) sur montmorillonites inorgano-organiques à piliers de fer et d'aluminium ont été menés par Bouras et ses collaborateurs [60]. Il a été montré selon les isothermes en systèmes monosolutés seuls que l'adsorption de PCP ou HA est favorisée en milieu acide et que l'argile à piliers de fer s'est avérée la plus efficace. En conditions de compétition, l'étude de l'effet du rapport molaire PCP/HA à pH=6 a montré que la présence des HA comme co-adsorbat dans le système réduit l'adsorption du PCP à travers une gêne stérique.

Dans la même équipe, Zermane et al. [61] ont étudié l'adsorption du colorant jaune basique 28 (JB28) et du 4-nitrophenol (4-NP) sur une montmorillonite inorgano-organique à piliers de fer et de cetyltrimethyl ammonium. L'étude a été effectuée d'abord en systèmes monosoluté simple puis en binaire du couple (JB28/4-NP). En examinant les effets du pH et du rapport JB28/4-NP. Il a montré que l'adsorption du 4NP augmente en présence de colorant JB28 dans le mélange à cause des interactions hydrophobes entre adsorbant-adsorbat.

De leur côté, Allali-Hassani et al. [62] ont mené une étude sur l'adsorption en mélange de plusieurs couples (tensioactifs, DSS) sur un charbon actif de type F400 en poudre. A travers les résultats obtenus, ils ont montré que le nonyl phénoxy hepta éthoxy éthanol (NP8) a une grande influence sur l'adsorption du DSS qu'ils ont attribué à la longueur de la chaîne carbonée.

Dans une autre étude consacrée à l'adsorption compétitive de plusieurs couples d'ions métalliques sur une goethite, Paras Trevidi et son équipe [63] ont conclu que le type d'adsorption des cations Ni^{2+} , Zn^{2+} et Ca^{2+} est chimique. Il a été montré aussi, que les affinités métal-goethite restent toujours inversement proportionnelles au degré d'hydratation multiplié par le nombre des particules d'eau dans la sphère de solvatation selon la séquence suivante : ($\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Ca}$).

Zhi-rong et al. [64] ont montré que l'adsorption du Cu, Cd et Ni sur la tourbe est dépendante du pH sur toute la gamme étudiée allant de 2 à 6 dont les isothermes d'adsorption sont bien décrites par le modèle de Langmuir. En systèmes monocomposés simples, les rétentions d'adsorption obéissent à l'ordre séquentiel suivant : $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$. En mélanges binaires par contre, elles tombent dans l'ordre décroissant.

Costarramone et al. [65] ont travaillé sur l'électrosorption et l'adsorption compétitive sur charbon actif du chloroforme et de deux composés aromatiques: le phénol et l'acide benzoïque. Il a été montré que l'électrosorption du chloroforme placé en situation de compétition avec l'acide benzoïque, ne varie pas de celle obtenue quand il est seul. Par contre le phénol inhibe quasi complètement l'électrosorption du chloroforme sur le charbon actif.

Les travaux de Shaobin.W et Ariyanto [66] sur l'adsorption compétitive en batch du vert malachite (colorant) et du Pb sur les zéolites naturelles ont permis de mieux comprendre l'effet du soluté sur l'ordre de la cinétique d'adsorption. Ils ont montré, en effet, que la cinétique d'adsorption de chaque soluté seul (Pb^{2+} et malachite) est de premier ordre et

l'adsorption est de type diffusionnelle avec une seule étape pour le Pb et à deux étapes pour le colorant.

Pour leur part, B. Chaknane et al. [67] se sont intéressés à granuler une poudre de montmorillonite à piliers d'aluminium et de CTAB à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement (diamètre des particules $<50 \mu\text{m}$). Les grains obtenus ont été utilisés dans l'adsorption de deux colorants cationiques JB28 et VM. Les résultats montrent que ce dernier est mieux adsorbé que le JB28 que ce soit dans le système monosoluté seul ou dans le binaire. L'étude en mode dynamique a prouvé une relation inverse entre la taille de grain et le taux d'adsorption.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

II.1. Matériaux précurseurs

II.1.1. Préparation des matériaux précurseurs

Tous les produits chimiques sont utilisés sans purification ultérieure et sont de qualité "pour analyse". Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée.

Avant utilisation, la verrerie est lavée dans HNO₃ 10 % puis rincée soigneusement avec de l'eau distillée. Après chaque utilisation, elle est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, séchée et conservée fermée avant réutilisation.

II.1.1.1. Préparation de l'argile pontée au fer

Les conditions de synthèses de l'argile à piliers qui ont été optimisées antérieurement sont présentées dans plusieurs travaux [68]. Les matrices adsorbantes utilisées dans cette étude sont préparées à partir d'une bentonite naturelle d'origine volcanique (gisement de Maghnia à l'ouest d'Algérie), fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des substances utiles et Matériaux non ferreux), de composition connue. Celle-ci a subi plusieurs traitements selon les étapes suivantes:

II.1.1.1.1. Purification de la bentonite

Le traitement de la bentonite brute permet de la débarrasser des phases cristallines (quartz, feldspath, calcite.etc.), qui l'accompagne et de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par les ions de sodium (bentonite homoionique sodique) et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à 2µm.

Le procédé consiste à disperser une masse de la bentonite dans l'eau distillée. Le mélange est agité mécaniquement pendant huit heures afin d'obtenir une solution colloïdale. Après décantation, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl (1N) et la suspension est de nouveau soumise, à une agitation mécanique pendant quatre heures afin de s'assurer de l'échange ionique désiré. Cette opération est répétée cinq fois et l'excès de sels (NaCl) est

éliminé par plusieurs lavages avec l'eau distillée jusqu'à la non décantation de la suspension. Ainsi après chaque lavage et décantation, nous récupérons la fraction supérieure surnageante représentant la fraction de la montmorillonite de taille $<2 \mu\text{m}$. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à l'épuisement totale de la suspension.

La fraction siphonnée est lavée par l'eau distillée et séparée par centrifugation à grande vitesse pendant 15 minutes afin d'éliminer tous les sels résiduels. Les montmorillonites sodiques ainsi obtenues sont soumises à une série de dialyses dans des récipients remplies à moitié par de l'eau distillée. Cette eau est changée toutes les 24 heures jusqu'à ce que les tests au nitrate d'argent s'avèrent négatif. Par la suite, l'argile abstenue symbolisée par montm-Na est séchée à 40°C pendant 72 heures.

II.1.1.1.2. Préparation de la solution pontante

La solution pontante à base de fer notée (PCBF) est préparée, en titrant 116.28 mL d'une solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$ 0,43 M par 133.3 mL d'une solution de NaOH 0,75 M à l'aide d'une pompe péristaltique sous agitation énergique [68,69]). Les polycations hydroxy ferriques (notés $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$) sont fournis par la solution de polychlorure à base de fer PCBF. Cette solution est gardée à l'obscurité pour maturation durant 10 jours.

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

- Concentration finale $[\text{Fe}]_f = 0,2\text{M}$;
- Rapport molaire $\text{OH}/\text{Fe} = 2$;
- Temps de maturation : 10 jours.

II.1.1.1.3. Préparation des complexes inorgano-montmorillonites (CIMP-Fe)

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

- Concentration de la suspension montmorillonite = 0,5% (m/m),
- Rapport $\text{Fe}/\text{montm-Na} = 5 \text{mmoles.g}^{-1}$.

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

Les différentes étapes de préparation de l'adsorbant sont résumées dans l'organigramme suivant (Figure II.1).

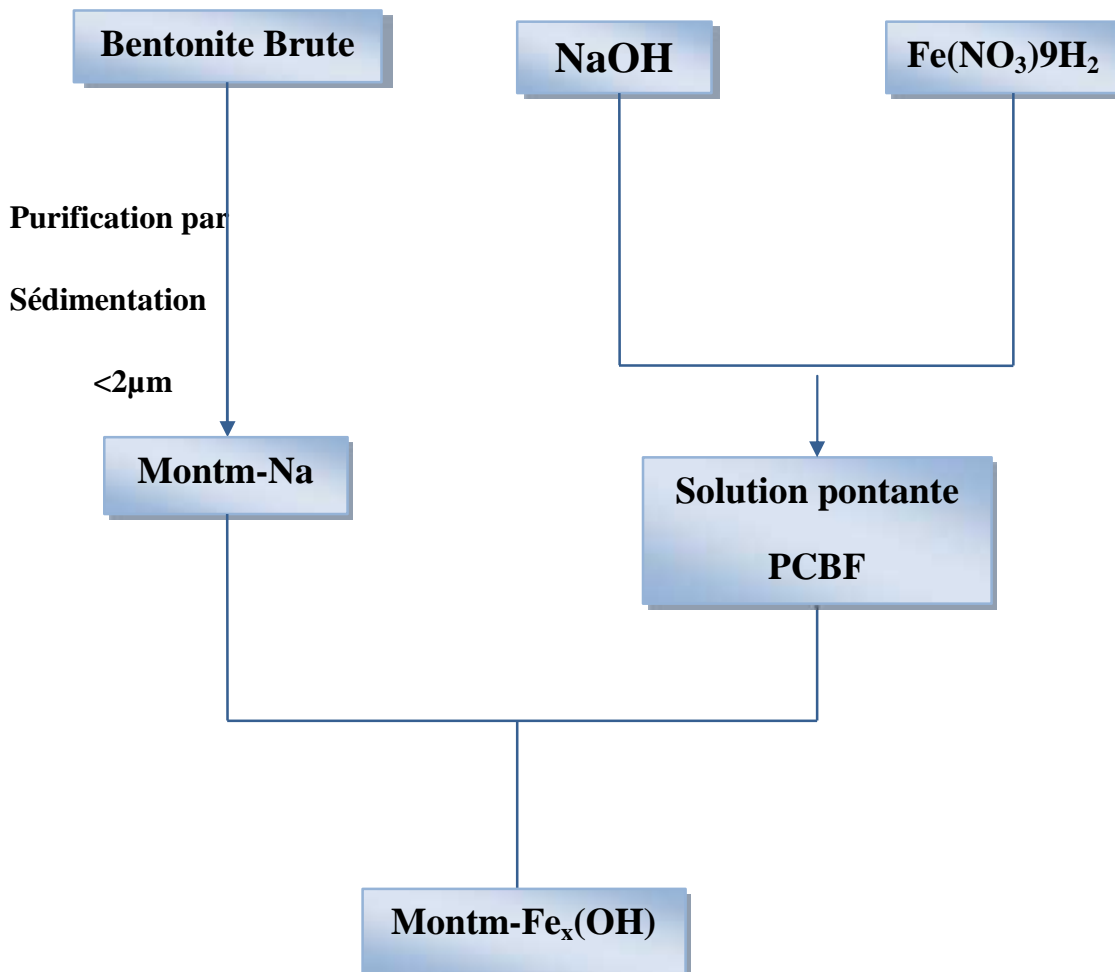


Figure. II.1 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonite (CIMP-Fe).

II.2. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées poreuses

Dans cette partie de notre étude nous nous sommes intéressée à optimiser la formulation des billes gélifiées à base d'argiles pontées au fer, à cet effet nous avons varié la masse d'argile entre 2 et 3% W/W, la masse de CaCO_3 entre 0 et 0,75% W/W et celle de PVA

entre 0 et 0,75% W/W. Ensuite les billes gélifiées sont attaquées par l'acide chlorhydrique afin de créer un réseau microporeux.

II.2.1. Protocole expérimental de préparation des composites (CIME-Fe/CaCO₃)

La méthode de préparation des billes gélifiées est appelée "extrusion". Elle consiste à préparer une solution d'alginate de sodium par dissolution de (1,3g) d'alginate de sodium dans 50 mL d'eau distillée sous agitation. Ensuite, à cette solution nous avons ajouté des quantités variables de l'argile pontée au fer allant de (2 à 3% W/W) toujours sous agitation rapide afin d'assurer l'homogénéisation. Enfin, nous avons ajouté des masses variables de CaCO₃ allant de (0 à 0,75% W/W) sous agitation rapide pendant 8h.

II.2.2. Protocole expérimental de préparation des composites (CIME-Fe/CaCO₃/PVA)

Afin de préparer les composites CIME-Fe/ CaCO₃/ PVA à partir de plusieurs mélanges montmorillonites-Fe / alginate/ CaCO₃ et PVA nous avons suivi le protocole suivant :

- Solution A : Préparation d'une solution homogène de montmorillonites -Fe / alginate/ CaCO₃ comme citée précédemment (chap. II.1.2).
- Solution B : Des solutions de PVA à (0 ; 0,25 ; 0,5 et 0,75% W/W) ont été préparées en mélangeant une masse 0,25g de PVA dans 50mL d'eau distillée. Le mélange ainsi obtenu a été chauffé à une température de 80°C, sous agitation magnétique durant 1 heure, puis est refroidi à température ambiante (25°C).
- Solution (A+B) : Les deux solutions (A+B) ainsi préparées ont été mélangées à différents pourcentages des montmorillonites -Fe / alginate/CaCO₃ et PVA. Le mélange des deux solutions obtenu sera gardé sous agitation magnétique jusqu'à homogénéisation.

Pour former les composites sous forme des billes gélifiées humides CIME-Fe/CaCO₃/PVA, le mélange montmorillonites- Fe /alginate/CaCO₃ et PVA est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain contenant du chlorure de calcium (0.1 M), (100mL) et l'acide borique (6 %), (100mL) sous agitation magnétique faible (Figure II.2). Après 24h de contact, les billes obtenues sous formes sphériques sont lavées plusieurs fois à

l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure calcium. Les différentes formules proposées dans notre étude sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Pourcentages de montmorillonites- Fe, CaCO₃ et PVA dans les composites (CIME-Fe /CaCO₃/PVA)

code	Montm-Fe	AS	PVA	CaCO ₃
F1	2%	1,3%	0%	0%
F2	2%	1,3%	0%	0,25%
F3	2%	1,3%	0,25%	0,25%
F4	3%	1,3%	0,25%	0,25%
F5	3%	1,3%	0,25%	0,5%
F6	3%	1,3%	0,5%	0,25%
F7	3%	1,3%	0,5%	0,5%
F8	3%	1,3%	0,75%	0,75%
F9	3%	1,5%	0,25%	0,25%

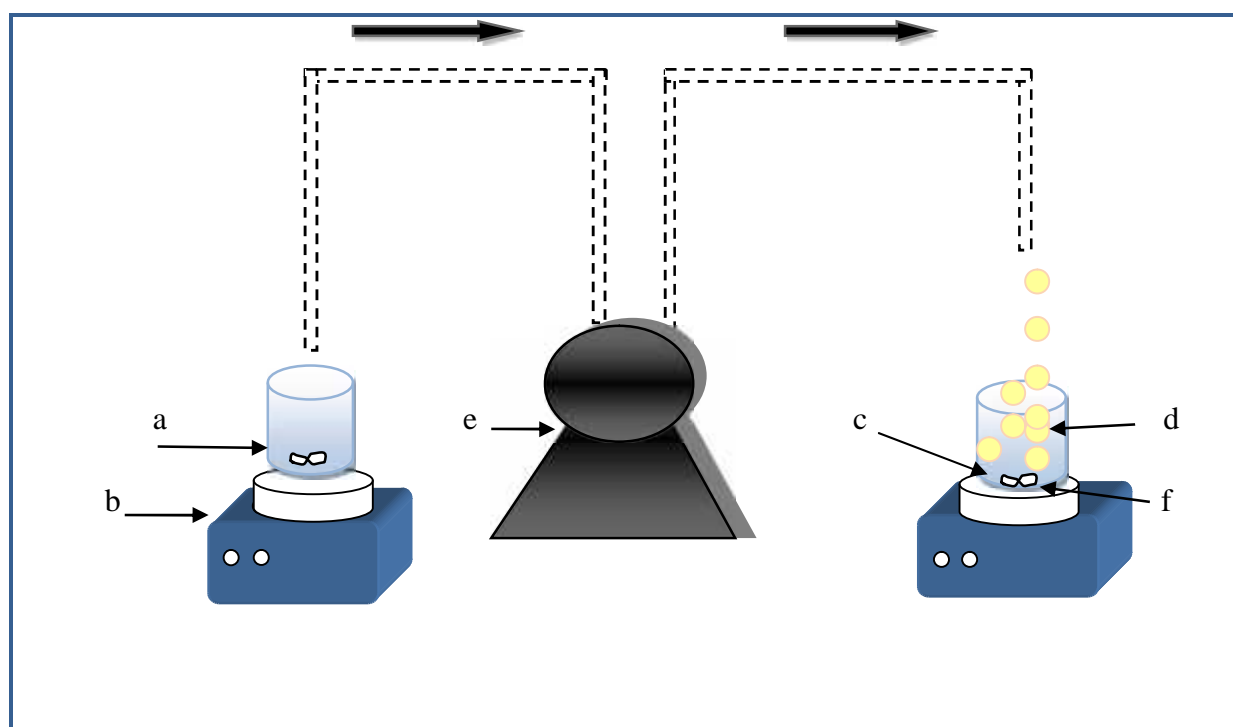


Figure. II.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées. (a) : Mélange de (CIME-Fe/ CaCO₃/ PVA) ; (b) : Agitateur magnétique ; (c) Solution de (CaCl₂ et acide borique) ; (d) Billes gélifiées ;(e) : Pompe péristaltique ; (f) Barreau magnétique [2].

II.2.3. Optimisation du temps de contact de l'attaque acide des billes (CIME-Fe/ CaCO₃/ PVA)

Dans un flacon, nous avons mis une masse de 5g d'adsorbant dans un volume de 100mL de l'acide chlorhydrique (1M) pendant un intervalle du temps variant de [2h à 24h]. La détermination du temps d'attaque acide optimale a été liée à l'efficacité des différents billes préparées vis-à-vis de l'élimination d'un colorant cationique (VM). Le rendement d'élimination est déterminé en utilisant l'équation suivante:

$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} * 100 \quad (II.1)$$

Abs_i : absorbance initiale de solution mère à 100 mg/L.

Abs_f : absorbance finale de chaque échantillon.

II.3. Méthodes et techniques de caractérisation

II.3.1. Analyse infrarouge IRTF

Les billes gélifiées préparées ont été analysées spécifiquement par la spectroscopie IRTF afin de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau adsorbant de base. Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000 cm⁻¹. Les échantillons ont été séchés à 105 °C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr/billes séchées de 1-2 % en poids).

II.3.2. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1981). Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique HNO₃ (0,01M) et l'hydroxyde de sodium NaOH (0,01M) dans une solution de (0,01g de l'adsorbant dans 100mL d'eau distillée).

La détermination de la charge de surface est réalisée en utilisant l'équation suivante :

$$Q = \frac{(C_b - C_a + [OH^-] - [H_3O^+])}{m} \quad (II.2)$$

Ou :

Q : charge de surface en mol.g⁻¹.

Ca : quantité d'acide ajoutée en mol.L⁻¹.

Cb : quantité de base ajoutée en mol.L⁻¹.

m : masse d'adsorbant en g.

Les concentrations de [OH⁻] et [H₃O⁺] ont été déterminées comme suit:

$$\begin{aligned} \text{pH} = -\log [H_3O^+] &\longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} \\ [OH^-] * [H_3O^+] = 10^{-14} &\longrightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \end{aligned}$$

II.3.3. Mesure de la Densité

La mesure de la densité réelle (D) des billes gélifiées a été réalisée à l'aide d'une méthode de déplacement volumétrique.

La méthode déplacement volumétrique consiste à pesé une quantité (m) des billes gélifiées humides et placés dans un éprouvette graduée de volume d'eau mesuré. L'augmentation du volume après l'ajout des billes a été mesurée, et la densité a été calculée à partir de la masse et le volume. La densité moyenne a été déterminée à partir de sept expériences.

II.3.4. Taux de gonflement S (%)

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

$$S(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (II.3)$$

m₀ = masse des billes à t=0 en g.

m_t = masse des billes à chaque t en g.

II.3.5. Taux d'humidité X (%)

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

$$X(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad \mathbf{1} \quad \text{(II.4)}$$

m_0 = masse initiale des billes humides en g.

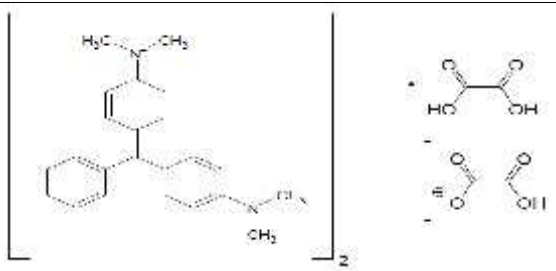
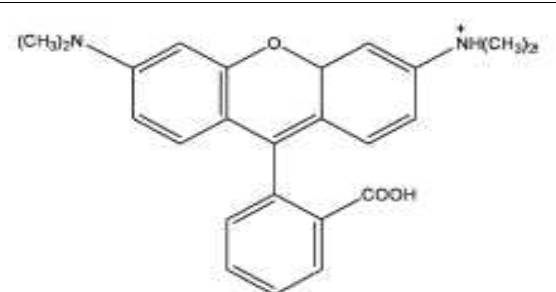
m_f = masse finale des billes séchée en g.

II.4. Application à l'adsorption

II.4.1. Choix du polluant organique

Pour évaluer l'efficacité des nouveaux supports adsorbants, sous formes de billes gélifiées (CIME-Fe/CaCO₃/PVA) à base de mélanges d'argiles pontées au fer et d'alginate/CaCO₃/ PVA dans le traitement des eaux usées, les colorants (Vert Malachite (VM), Rhodamine (RhB)) sont choisis comme molécules organiques modèle.

Tableau II.2 : Caractéristiques des colorants utilisé

Code	Structure moléculaire	max (nm)	pKa	pH	Masse molaire g.mol ⁻¹
Vert Malachite (VM)		620	10	3.80	420
Rhodamine (Rh B)		553	6,41	4	479 ,02

Les études ont été réalisées en régime discontinu. Le choix de ces colorants résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries textiles algériennes. Les principales caractéristiques du Vert Malachite (VM) et du Rhodamine (Rh B) ainsi que leur formule semi développées sont regroupées dans le Tableau II.2.

II.4.2. Méthodes de dosage

La détermination des concentrations des deux micropolluants organiques (VM et RhB) est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type "SPEKOLL 11".

Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de ces deux solutés sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leurs prélèvements pour éviter toute éventuelle photodégradation. Au préalable, des courbes d'étalonnages ont été réalisées en fonction de la concentration de chaque micropolluant ainsi que du pH.

II.4.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption

II.4.1.1. Adsorption en systèmes monocomposés simples

II.4.1.1.1. Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique d'adsorption des deux solutés ciblés, au pH du milieu aqueux, sont réalisés, à température ambiante (25°C), à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH SM-30» sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 mL. L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat.

Le procédé consiste à préparer des suspensions de 0,1 g des billes gélifiées à base d'argile pontée au Fer à différents diamètres (1mm, 1,2mm et 2,5mm) avec 100 mL de la solution polluante. La concentration initiale utilisée égale à 100 mg.L⁻¹ respectivement pour les solutés VM et RhB.

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, des prélèvements sont effectués et filtrés sur un papier filtre. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures

de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées (pour VM et RhB).

II.4.1.1.2. Isotherme d'adsorption

Pour chaque adsorbat, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer plusieurs suspensions en faisant varier les masses (CIME-Fe/ CaCO₃/ PVA) allant de 1 à 10 billes avec volumes de 100 mL de chaque adsorbat (VM et RhB) au pH du milieu et à température ambiante (25°C).

Les suspensions ainsi obtenues sont agitées grâce à un secoueur à oscillations (200 cps.min⁻¹) pendant un temps de contact moyen de 24 heures ; Celui-ci étant jugé suffisant pour atteindre l'équilibre. Les différents prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur un papier filtre puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales d'absorption précitées pour les deux adsorbats organiques (VM et RhB).

II.4.1.2. Adsorption en mélanges binaires

II.4.1.2.1. Cinétique d'adsorption

La procédure utilisée dans le tracé des cinétiques d'adsorption en systèmes multicomposés est la même que celle utilisée dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples. L'opération consiste à mélanger des masses constantes d'adsorbant ($m = 100$ mg) avec des volumes constants de 100 mL de mélanges binaires (adsorbat-co-adsorbat). L'ensemble est agité à 200 cps.min⁻¹ en utilisant le même secoueur de type " Edmund Bühler GmbH SM-30".

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, des prélèvements sont effectués et filtrés sur un papier filtre. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées (pour VM et RhB).

II.4.1.2.2. Isotherme d'adsorption

Pour l'établissement des isothermes d'adsorption en mélanges binaires, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé dans les systèmes monocomposés simples. Ainsi donc pour les différents mélanges binaires, nous avons choisi d'étudier la

couple d'adsorbat suivant : (VM/RhB). Dans l'expérimentation, nous avons utilisé les mêmes rapports $r = \text{adsorbat/co-adsorbat}$ suivants : 1, 1/3, 3.

Pour déterminer les concentrations de chaque soluté dans le mélange et afin d'éliminer les éventuelles interférences entre les différents micropolluants dans le cas des mélanges binaires, nous avons appliqué les deux formules suivantes :

Pour un couple d'adsorbats (VM/RhB), nous avons les deux équations suivantes :

$$C_V = \frac{R \cdot d_\lambda - R \cdot d_\lambda}{V \cdot R - V \cdot R} \quad (\text{II.5})$$

$$C_R = \frac{V \cdot d_\lambda - V \cdot d_\lambda}{V \cdot R - V \cdot R} \quad (\text{II.6})$$

Où :

- $(\epsilon_{VM1}, \epsilon_{RhB1})$ et $(\epsilon_{VM2}, \epsilon_{RhB2})$ représentent respectivement les constantes d'absorptivité de VM à λ_{maxVM} et de celles de RhB à λ_{maxRhB} .
- d_1 et d_2 représentent les absorbances de chacun des constituants (soluté 1 et soluté 2) à leurs longueurs d'ondes.

II.4.1.3. Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_r) \cdot V}{m} \quad (\text{II.7})$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q_e : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_0 : la concentration initiale de la solution ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_r : la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

V : le volume de l'adsorbat (L);

m : la masse de l'adsorbant (g);

L'isotherme d'adsorption du soluté est obtenue en traçant la courbe $Q = f(C_r)$.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Préparation des composites CIME-Fe/ CaCO₃/ PVA

L'image des billes préparées dans les conditions opératoires optimales (Montm-Fe=2%, AS= 1,3%, CaCO₃=0,25%, PVA=0,25%) sont présentés dans la Figure III.1. Cette image montre que les billes gélifiées humides préparées sont toutes sphériques et de taille millimétrique constante. Les billes CIME-Fe/CaCO₃/PVA sont de couleur rouge brique caractéristique de l'argile pontée au Fer. Elles révèlent des distributions uniformes et homogènes, indiquent par là, que l'encapsulation des particules d'argile pontée n'est pas localisée par endroit mais plutôt dans tout le volume de la sphère.



Figure III.1 : Photographie numérique des billes gélifiées humides.

III.2. Optimisation du temps de contact de l'attaque acide

Les résultats obtenus des billes à base des complexes (CIME-Fe/ CaCO₃/ PVA) avec l'acide chlorhydrique sont présentés dans le tableau III.1. Nous rappelons que le but principal de l'attaque acide est d'augmenter la surface spécifique des billes (CIME-Fe/ CaCO₃/ PVA).

Tableau III.1 : Pourcentages de l'attaque par l'acide avec le temps

t(h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
R%	82.5	90.6	87	86.5	92.1	84.6	85	79.5	86	85.2	84.2	81.5

A la lumière de ces résultats nous remarquons que le temps de contact entre les billes (CIME-Fe/ CaCO₃/ PVA) et l'acide chlorhydrique a un effet significatif sur la structure des billes préparées, une augmentation du temps de contact avec l'acide chlorhydrique mène à préparée les billes avec structure microporeuse. De cette étude nous avons tiré un temps de contact optimal de 10h.

III.3. Caractérisation des billes CIME-Fe/ CaCO₃/ PVA

Le tableau III.2 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de densité, taux de gonflement et taux d'humidité.

Tableau III.2 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées

code	D(g/cm³)	S(%)	X(%)	PVA	Montm-Fe
F1	1,0959	10,1746	95,4407	0%	2%
F2	1,0703	7,4441	93,0511	0%	2%
F3	1,0781	3,6460	92,4112	0,25%	2%
F4	1,0419	1,9165	91,7360	0,25%	3%
F5	1,0603	4,5276	91,2725	0,25%	3%
F6	1,0291	1,3372	90,4269	0,5%	3%

Au vu du tableau III.1 nous constatons que la densité, le taux de gonflement et le taux d'humidité des billes (CIME-Fe/CaCO₃) contenant de l'argile pontée, d'alginate et CaCO₃ sont supérieurs à celles des billes (CIME-Fe/CaCO₃/PVA). De plus, la densité, le taux de gonflement et le taux d'humidité diminuent lorsque la teneur de PVA dans les billes augmente. Et le taux d'humidité diminue lorsque la teneur de l'argile pontée augmente. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Lezehari [2].

III.3.1. Etude des billes gélifiées par Analyse infrarouge IRTF

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées (CIME-Fe/CaCO₃/PVA) ainsi que les poudres des complexes (CIME-Fe/CaCO₃/PVA) sont présentés sur la Figure III.2.

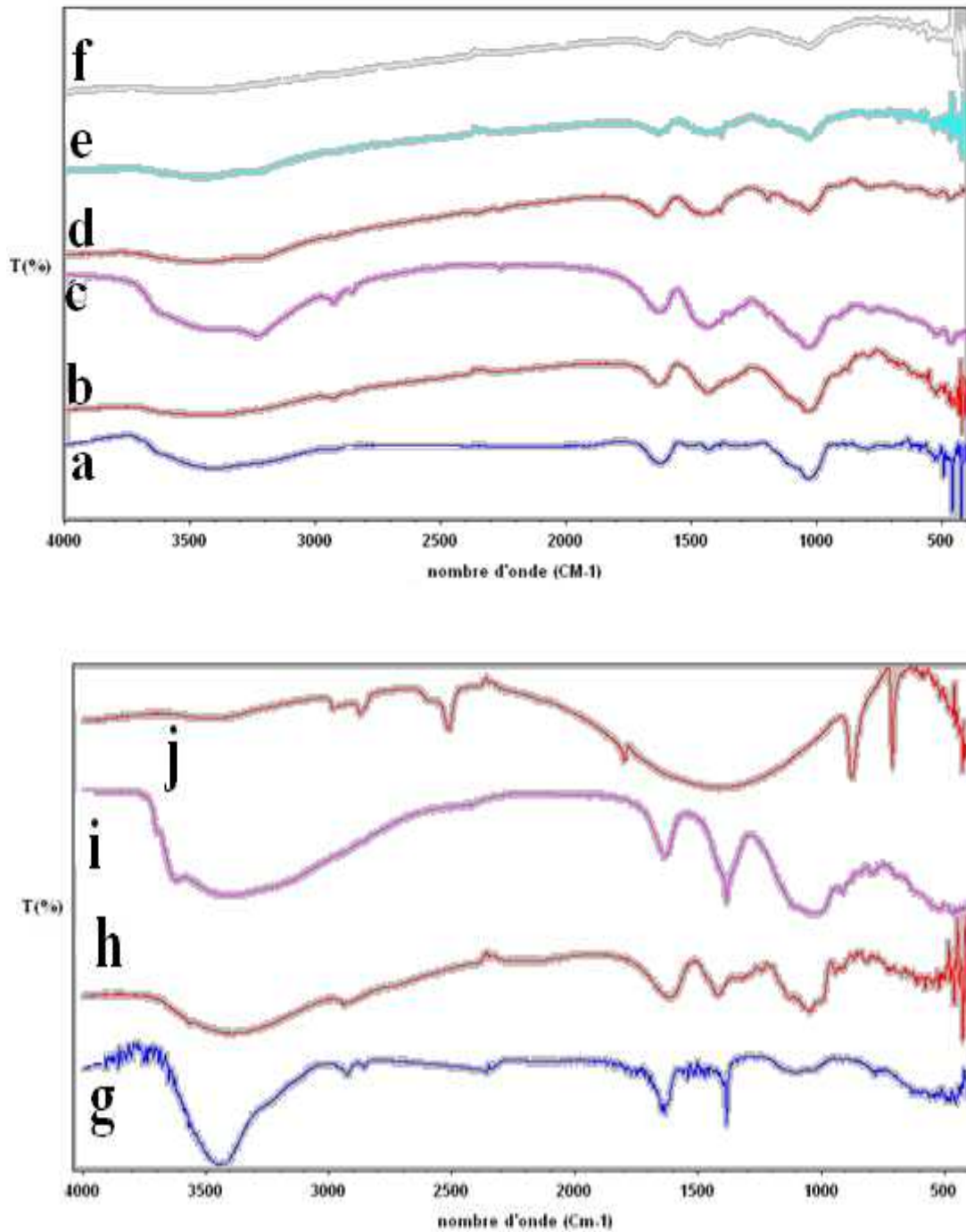


Figure III.2 : Spectres IRTF des différentes billes gélifiées étudiées : (a): F1; (b):F2; (c): F3;(d) : F4; (e) :F5; (f) : F6; (g) : PVA; (h): montm-Fe; (i): CaCO₃ ; (j): AS.

De fortes et larges bandes à 3416 cm^{-1} sont observées dans toutes les sphères gélifiées. Elles correspondent à la vibration de valence des groupements -OH caractéristiques des polysaccharides naturels [70] et aux groupements OH attribué aux vibrations de déformation des molécules H_2O de la poudre CIMP-Fe [68].

Les spectres des billes gélifiées (a, b, c, d, e, f) fait apparaître un ensemble de bandes à 1623 cm^{-1} , 1428 cm^{-1} caractérisant la liaison carboxylate asymétrique/symétrique et à 1118 cm^{-1} caractérisant la vibration de liaison -C-O du groupe éther ; ces bandes sont attribuées à l'alginate.

Les bandes situées à 1020 cm^{-1} (vibration de liaison Si-O-Si) et à 510 cm^{-1} (liaison Si-O) peuvent être associées à la structure de la montmorillonite (Figure III.2).

Les bandes situées aux alentours 1534 et 1093 cm^{-1} dans le PVA sont attribuées aux vibrations de valence de C-H et C-C respectivement.

D'après ces résultats, on peut déduire qu'il n'y a pas de réaction entre l'argile pontée et l'alginate et le PVA et CaCO_3 .

III.3.2. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})

La figure III.3 montre l'évolution de la charge de surface en fonction du pH de la suspension. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $Q=f(\text{pH})$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité Q (mol.g^{-1}) est nulle ($Q=0$).

L'examen de ces courbes permet de déterminer les valeurs du pH_{PIE} qui sont : 7,13 ; 7,16 ; 7,10 ; 7,19 ; 7,24 et 7,07. Ces résultats montre de façon claire que les valeurs de pH_{PIE} des différents billes préparées n'est pas influence par la formulation de ces dernières. Par contre la charge de surface des billes (CIME-Fe/ CaCO_3 /PVA) est fortement influence par le pH de milieu, de façon générale et qu'elle que soit la nature des billes préparées.

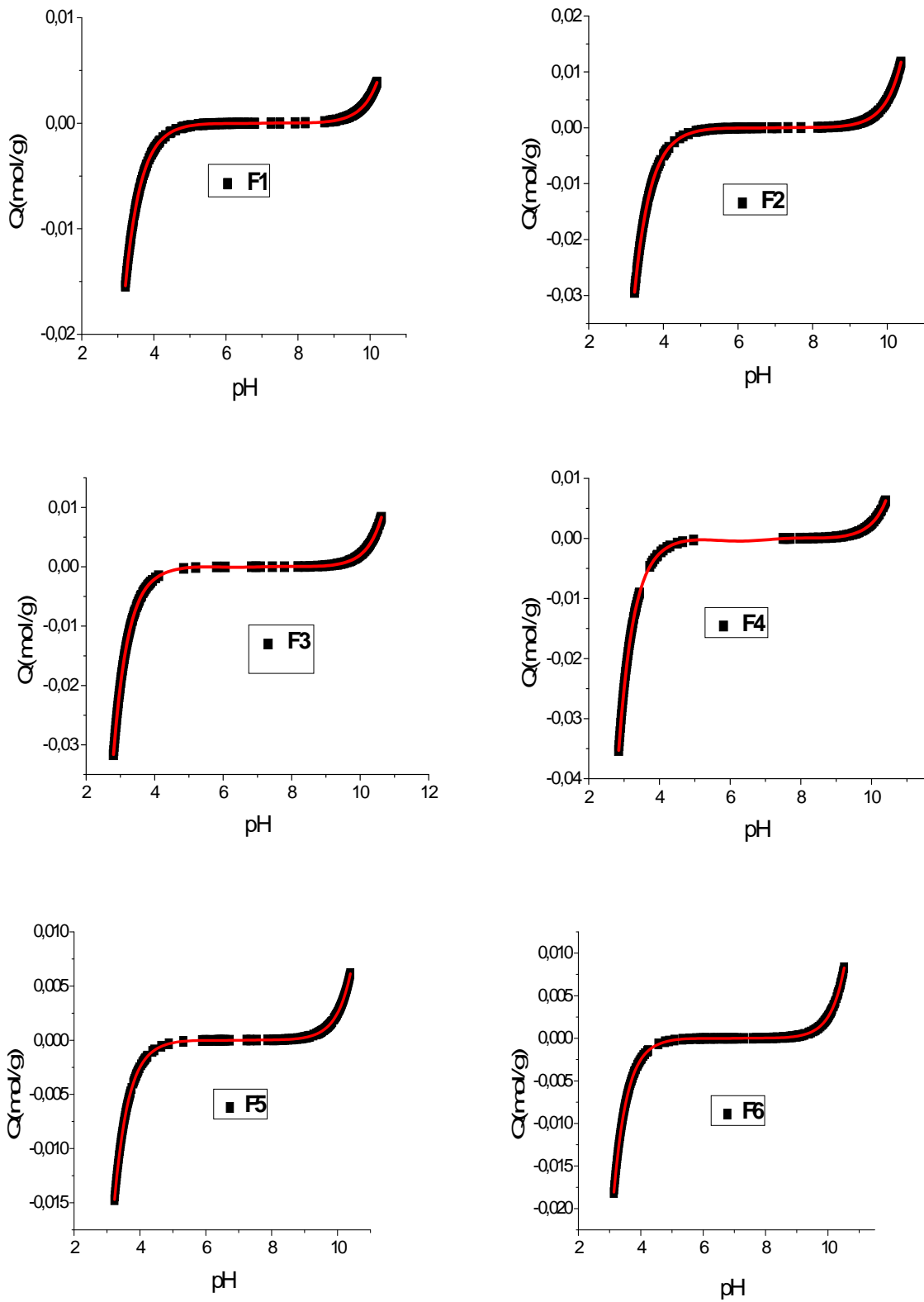


Figure III.3 : Courbes potentiométriques de six composites des billes gélifiées.

III.4. Adsorption en systèmes monocomposés simples

III.4.1. Cinétique d'adsorption

Trois tailles de billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA) (1, 1,2, 2,5mm) ont été successivement utilisées dans les tests d'adsorption du Vert Malachite de concentration initiale égale à 100 mg/L. Les courbes représentant la cinétique d'adsorption du VM, sont présentées sur la Figure III.4.

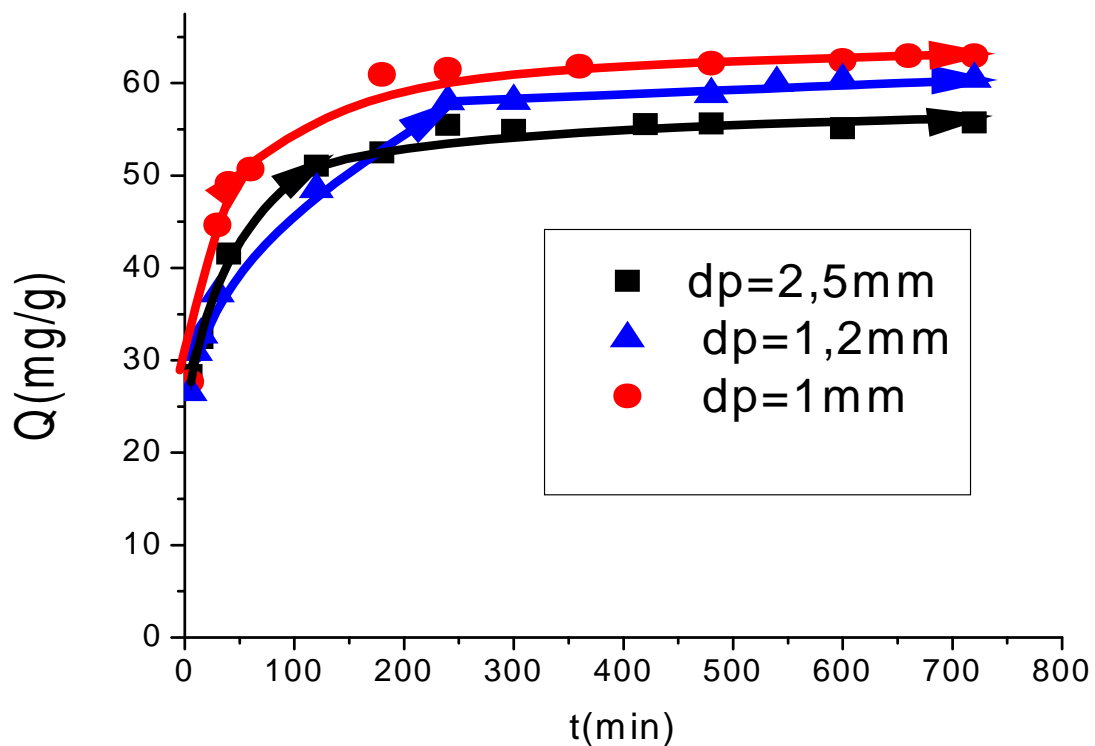


Figure.III.4 : Cinétiques d'adsorption du Vert Malachite sur les différentes fractions des billes gélifiées utilisées.

Pour l'ensemble des billes utilisées, ces courbes montrent clairement que la concentration du soluté décroît exponentiellement au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante caractérisant l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbat. Ainsi au bout d'environ 3h, la concentration n'évolue plus, aussi bien pour la petite taille (1mm).

Cette différence est due aux phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption. D'une manière générale, les cinétiques d'adsorption semblent être gouvernées, pour les trois tailles d'adsorbant, par les phénomènes suivants :

- Transfert de matière externe,
- Transfert de matière interne macroporeux,
- Transfert de matière interne microporeux,
- Adsorption physique.

Dans ces conditions, il est clairement montré dans le cas des billes gélifiées à des faibles tailles, moins la limitation au transfert externe est importante et plus l'accès à la totalité des pores deviennent plus facile.

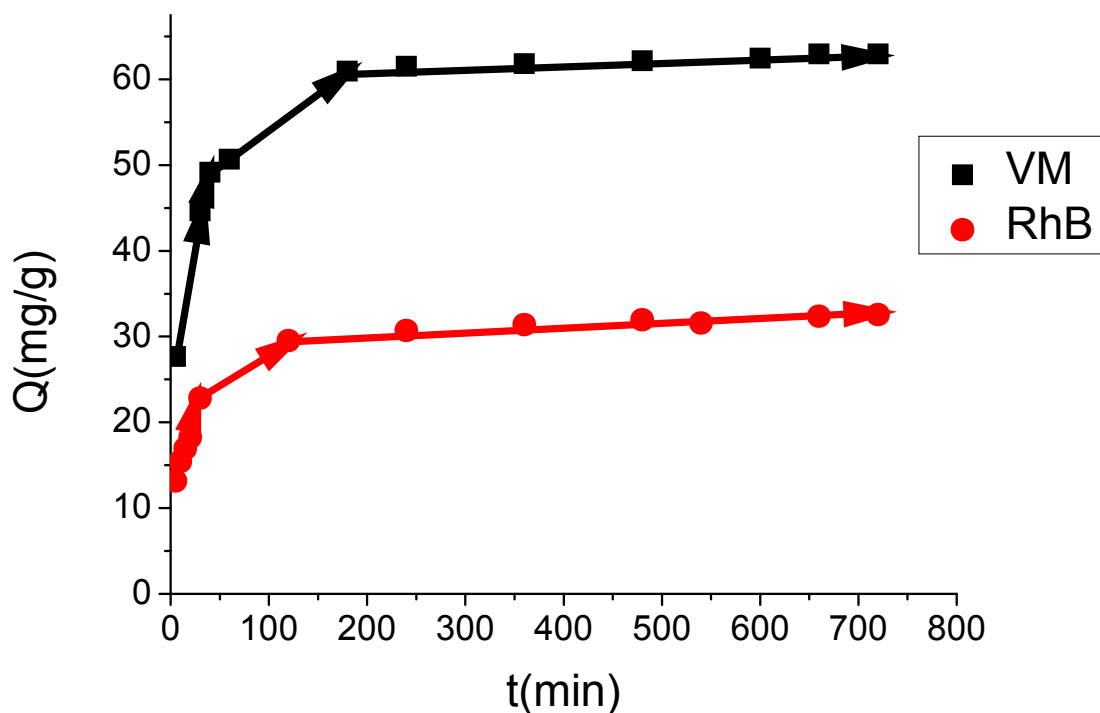


Figure.III.5 : Courbes montrant les évaluations des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des deux colorants (VM, RhB) sur les billes gélifiées.

L'examen comparatif des courbes présentées dans la Figure.III.5 montre clairement que les deux polluants ne présentent pas les mêmes affinités sur l'adsorbant utilisé. Compte tenu des différences dans les structures moléculaires avec des solubilités, de polarités et des groupements fonctionnels différents, les quantités adsorbées à l'équilibre varient selon l'ordre séquentiel suivant : Rhodamine < Vert Malachite.

III.4.2. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Les résultats des différentes isothermes obtenus relatifs à l'adsorption en système monocomposé des deux polluants ciblés sont rassemblés dans les Figures (III.6).

De façon globale, ces différentes isothermes montrent clairement qu'elles s'approchent de la classe **S** selon la classification de Giles [50].

Au regard de toutes les isothermes obtenues, il apparaît deux étapes bien distinctes :

- ✓ une première étape qui caractérise une adsorption faible où l'adsorbat semble être retenu probablement par les forces électrostatiques.
- ✓ une deuxième étape montrant que le support adsorbant devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions entre adsorbant-adsorbat. Cette étape se caractérise généralement par une grande variation de l'adsorption.

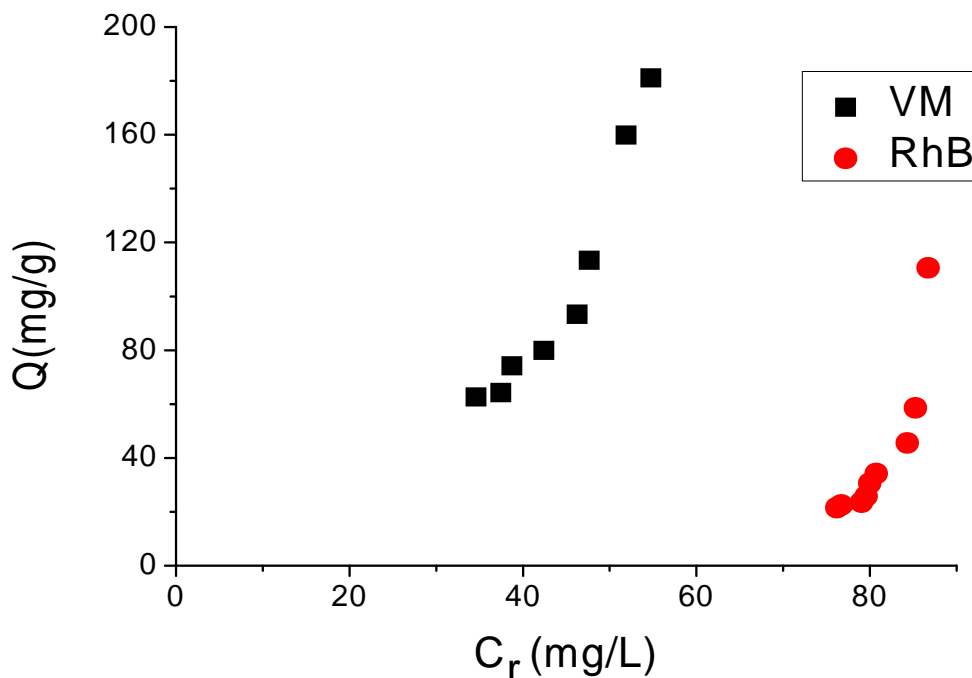


Figure.III.6 : Isothermes d'adsorption des deux colorants (VM, RhB) sur les billes gélifiées en système monocomposé simple.

Dans les systèmes monocomposés simples et pour des valeurs de pH=4, ces courbes montrent clairement que le VM s'adsorbe le mieux sur les billes gélifiées (CIME-Fe/CaCO₃/PVA) par rapport au RhB ce qui explique la grande affinité VM-(CIME-Fe/CaCO₃/PVA).

D'après les courbes présentées dans la Figure III .6 nous pouvons constater que les deux micropolluants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis notre solide adsorbant utilisé. Ceci peut expliquer par la différence au niveau des structures moléculaires, solubilités et polarités. Les quantités adsorbées à l'équilibre du VM sont supérieures à celle du RhB et cela est peut être expliqué par les mécanismes suivants :

- **Pour le VM :**

A pH 4, le VM possède un pKa de l'ordre de 10 et existe, en milieu aqueux, majoritairement sous forme cationiques.

Pour les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA), qui sont chargées positivement a pH4 (pH < pH_{PIE}), des interactions hydrophobes pourraient exister entre les chaînes hydrocarbonées et les molécules de VM elles-mêmes hydrophobes.

A noter que ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Zermane [69].

- **Pour le RhB**

D'après Mei-Fang Hou et al [71]. La rhodamine B (RhB) se trouve sous trois formes selon le pH (Fig (III.7)) :

- pH>4 : la forme Zwitterionque (**Rh[±]**)
- 1<pH<3 : la forme cationique (**RhB⁺**)
- pH < 1 : la forme lactonique (**R^{+Z}**)

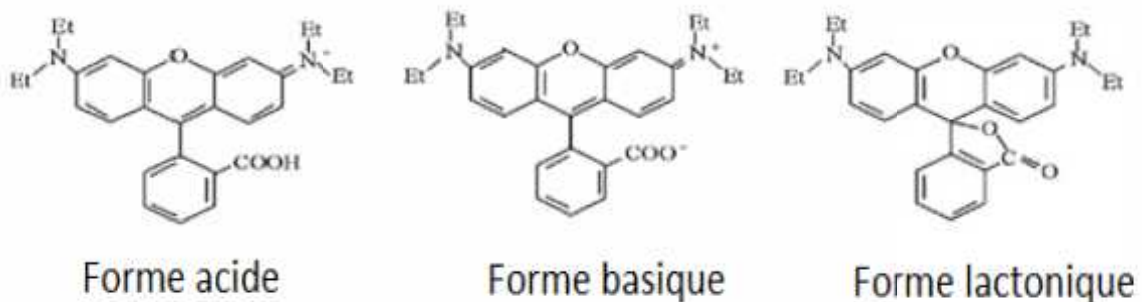


Figure.III.7. Différentes forme de RhB en fonction du pH.

Dans notre cas, la forme Zwitterionique (R^{\pm}) est la plus prédominante à une valeur de pH = 4, ce qui permet d'avoir des interactions électrostatiques entre les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA) chargés positivement et la charge négative du RhB.

III.4.3. Modélisation dans les systèmes monosolutes simples

Les résultats des isothermes d'adsorption relatifs à chaque adsorbant sont donnés dans les Tableau III.3.

Nous avons utilisé le logiciel « STATISTICA » à l'aide de son module « estimation non linéaire » pour déterminer les différents paramètres des deux modèles choisis :

1. Modèle de Langmuir

2. Modèle de Freundlich

Le principe de calcul des paramètres est basé sur le choix d'une méthode qui permet de réaliser la convergence du système de résolution. Ces méthodes d'optimisation non linéaires sont les suivantes :

- Simplexe
- Quasi-newton
- Simplexe et quasi-Newton
- Déplacement de la structure de Hooke Jeeves
- Hooke-Jeeves et quasi-Newton
- Rosebroock et quasi-Newton

Toutes ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif grâce au choix judicieux préalable du vecteur initial. Dans cette présente étude, Nous nous proposons d'appliquer la méthode de résolution non linéaire sur l'ensemble des résultats obtenus en utilisant le logiciel « ORIGIN 8 ».

Dans cette partie d'étude, nous nous sommes intéressés de sélectionner le modèle le plus représentatif. Pour ce faire, nous nous sommes focalisés sur ceux qui se caractérisent par les meilleurs coefficients de corrélations (R^2) et possédant des paramètres caractéristiques ayant des significations physiques.

Tableau III.3 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des deux polluants RhB et VM sur les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA).

polluant	pH	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		$Q_e = K_f * C_e^{1/n}$			$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$		
		K (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ g ⁻¹)	1/n	R ²	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	K (L.g ⁻¹)	R ²
Rh B	pH=4	2,74*10 ⁻²⁰	11,083	0,904	3,96*10 ¹⁴	4,72*10 ⁻¹⁶	0
VM	pH=4	2,64*10 ⁻³	2,77	0,974	100,57*10 ⁵	2,40*10 ⁻⁷	0,759

Les résultats de ce tableau montrent de façon plus claire que seul le modèle de Freundlich le plus représentatif pour l'ensemble des adsorbats (RhB VM) avec des coefficients d'ajustement jugés satisfaisants successivement ($R^2 > 0,90$; $R^2 > 0,97$).

Globalement, les isothermes sont de type S avec des valeurs de $1/n > 1$ (paramètre de Freundlich) qui indiquent généralement que les molécules ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ces conditions, l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que l'adsorption s'intensifie. C'est ainsi que les premières molécules de l'adsorbat fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à travers l'attraction latérale en donnant une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Ceci suggère aussi que les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA) deviennent encore plus hydrophobes lorsque les concentrations deviennent plus élevées.

III.5. Adsorption en systèmes binaires

III.5.1. Isotherme d'adsorption

L'adsorption d'un soluté (colorant) dans un système monocomposé simple est fonction uniquement des interactions entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant

(les billes gélifiées). Dans le cas de la présence d'un deuxième colorant en système binaire, les deux solutés entrent en compétition envers les mêmes sites d'adsorption même si l'adsorption préférentielle du premier soluté au détriment de l'autre est donc liée à sa capacité vis-à-vis de l'eau pure en absence du soluté compétiteur.

Dans cette partie de notre étude, nous avons effectué des tests d'adsorption du couple (VM et RhB) en mélange binaire sur les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA). Dans les mélanges binaires utilisés, nous avons utilisé les rapports molaires suivants : $r = (VM/RhB) = 1/3 ; 1 ; 3/1$, et les concentrations initiales des deux colorants sont identiques et égales à 100 mg/L. Les résultats correspondants sont à chaque fois comparés à ceux relatifs obtenus dans les systèmes monocomposés simples.

Pour illustrer l'influence du rapport molaire entre les deux colorants, nous présentons dans les Figures III. 8 et III. 9 les différents tracés des isothermes d'équilibre d'adsorption compétitive des deux colorants testés sur les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA).

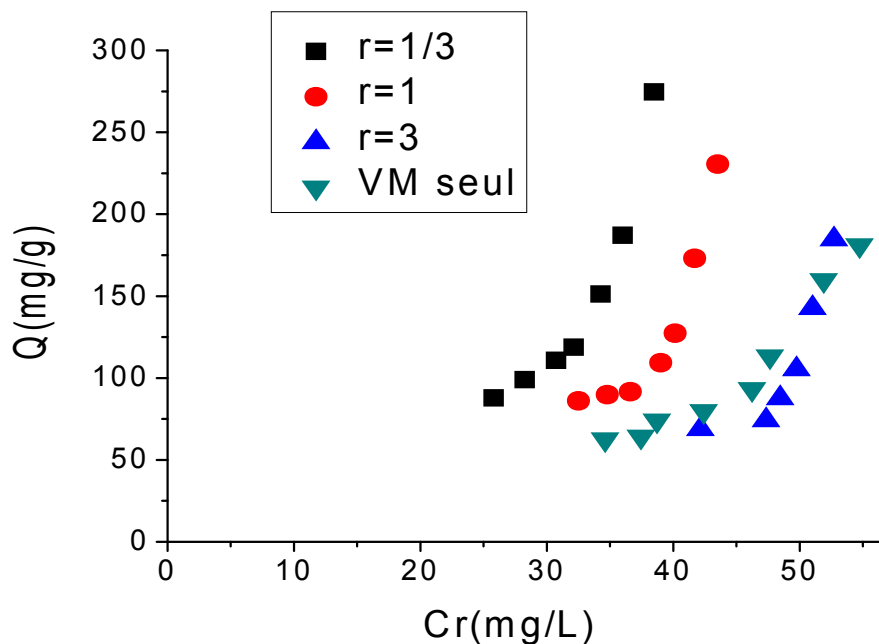


Figure.III.8 : Isothermes d'adsorption du VM en mélange binaire sur : les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA).

Dans un but purement comparatif, les isothermes du RhB obtenues dans le système

(VM/RhB) sont comparées avec celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples. Les résultats correspondants sont regroupés dans la Figure III.9.

De façon générale, ces courbes montrent que la présence du VM dans le mélange binaire entraîne une augmentation considérable dans les capacités d'adsorption du RhB. Celles-ci, évoluent, en effet, de 100 mg/L (en système monocomposé simple) jusqu'à 300mg/L (en mélange binaire) pour le rapport $r = 3$.

De plus, il a été remarqué que la rétention du RhB ($pK_a = 6,41$) dans le mélange augmente dans les mêmes sens que le rapport massique r . Ainsi donc pour un rapport $r = 3$, les quantités maximales obtenues atteignent les 225 mg.g^{-1} . Cette forte amélioration est due principalement aux forces d'interactions électrostatiques, à pH4 ($pH < pK_a$), entre le RhB qui se trouve sous forme Zwitterionique (R^{\pm}) et le VM ($pK_a = 10$) qui se trouve toujours sous forme cationique au même pH.

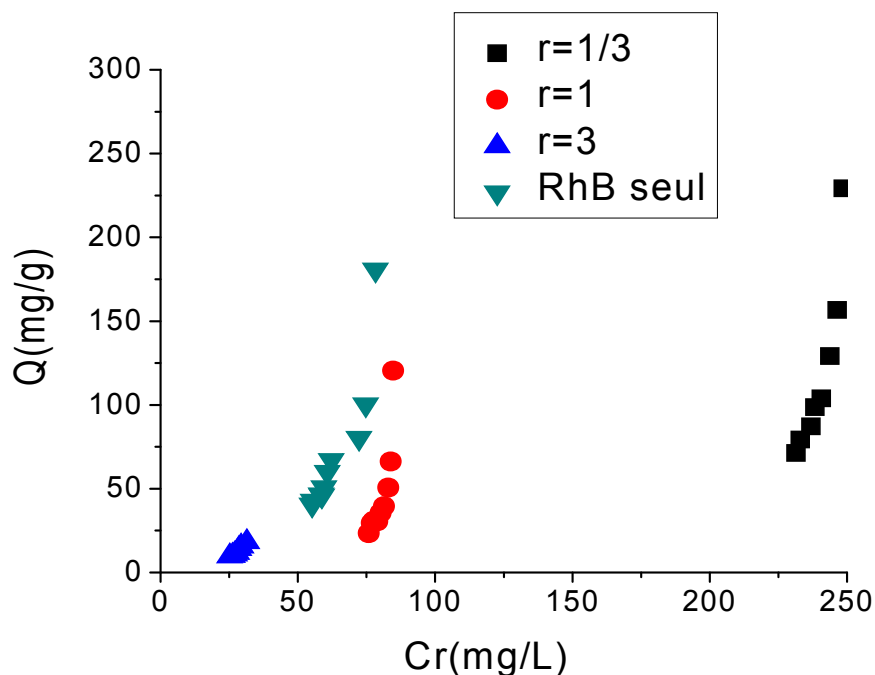


Figure.III.9 : Isothermes d'adsorption du RhB en mélange binaire sur : les billes gélifiées (CIME-Fe/ CaCO_3 /PVA).

Par ailleurs, la capacité d'adsorption du VM, en système binaire reste toujours supérieure à celle du RhB quelque soit l'ensemble des rapports molaires choisis $r = \text{VM/RhB}$. Ces constatations sont concordantes avec celles déjà évoquées lorsque les deux colorants sont utilisés en systèmes monocomposés simples.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'abord de formuler et caractériser une nouvelle génération de supports adsorbants sous formes de billes gélifiées hydrophobes à base d'argiles pontées, d'alginate de sodium, carbonate de calcium, Poly vinyle alcool. Par la suite, il s'est étendu à leurs applications en tant qu'adsorbants vis-à-vis de certains polluants susceptibles de polluer les eaux. Afin de montrer l'efficacité de ces billes gélifiées, nous avons utilisé deux polluants organiques (Vert Malachite et Rhodamine) couramment détectés dans les effluents industriels.

Nous avons montré, qu'il était possible de préparer par le procédé de synthèse par extrusion et à partir de différents mélanges (argile pontée, d'alginate de sodium, carbonate de calcium, Poly vinyle alcool), plusieurs classes de billes sphériques gélifiées. Celles-ci ont été utilisées directement après leurs préparations sous forme humides.

La caractérisation de ces différentes billes gélifiées par différentes méthodes nous a conduites aux conclusions suivantes :

- La densité, le taux de gonflement et le taux d'humidité diminuent lorsque la teneur de PVA dans les billes augmente. Et le taux d'humidité diminue lorsque la teneur de l'argile pontée augmente.
- L'analyse par spectroscopie IR-TF a montré qu'il n'y a pas d'interactions spécifiques entre la montmorillonite pontée au fer, alginate de sodium, CaCO_3 et PVA dans le mélange.
- L'étude des propriétés acido-basique de surface montre que les valeurs de pH_{PIE} des différents billes préparées n'est pas influence par la formulation de ces dernières. Par contre la charge de surface des billes (CIME-Fe/ CaCO_3 /PVA) est fortement influence par le pH de milieu, de façon générale et qu'il que soit la nature des billes préparées.

Les résultats de la cinétique d'adsorption en système monocomposés simple nous a permis de déterminer un temps de contact de 3 h pour les billes gélifiées. L'étude de

différentes isothermes d'adsorption a montré globalement que la capacité sont : Rhodamine < Vert Malachite.

Pour l'adsorption en mélange binaire nous avons montré que l'adsorption de VM et RhB amélioré par apport au monocomposés simple et cela par un effet synergétique. La modélisation des résultats de l'adsorption en système monocomposé simple des deux colorants cationiques ciblés, montre que le modèle Freundlich parait le plus représentatif pour l'adsorption.