

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB- BLIDA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés**



Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Eau, Environnement et Développement Durable

**Synthèse et caractérisation des billes magnétiques :
Application à l'adsorption de colorants**

Réalisé par :

M^{elle} Astan NIAMBELE

Encadré par :

Pr. Omar BOURAS

Année Universitaire : 2016-2017

Résumé

Dans ce présent travail nous avons synthétisé, caractérisé et appliqué plusieurs classes de billes gélifiées (billes Simples d'alginate (BS), billes mixtes à base de Montmorillonite pontée à l'aluminium ou au fer/alginate de sodium (Mt-Al/AS ou Mt-Fe/AS), billes magnétiques BM (Simples BMS et Composites BMC) (Les différentes billes préparées ont été caractérisées par plusieurs méthodes physico-chimiques (Taux d'humidité, diamètre des billes, point de charge nulle pH_{pzc} ...) et spectroscopique (IRTF).

L'application de ces nouvelles billes magnétiques a été orientée dans le traitement de l'eau synthétique contaminée par le vert de méthyle (VM) considéré dans cette étude comme étant un représentant modèle des colorants.

Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent globalement de fortes affinités (BM-VM) avec des temps pseudo d'équilibre de l'ordre de quelques minutes, 25, 75 pour les billes simples, billes non magnétiques et magnétiques respectivement.

Les essais d'adsorption du VM par ces différentes classes de billes, à différents pH, ont montré que l'adsorption de ce polluant est plutôt favorisée en milieu acide.

A b s t r a c t

In this work we synthesized, characterized and applied several classes of gelled beads (single beads of alginates (BS), mixed balls based on montmorillonite bridged with aluminum or iron / sodium alginate (Mt-Al / AS Or Mt-Fe / AS), BM magnetic beads (Simple BMS and Composites BMC) (The various beads prepared were characterized by several physicochemical methods (Moisture rate, bead diameter, zero point of charge pH_{pzc} ...) Spectroscopic (FTIR).

The application of these new magnetic beads was oriented in the treatment of synthetic water contaminated with methyl green (MV), considered in this study as a model representative of the dyes.

The results of the adsorption kinetics show overall high affinities (BM-VM) with equilibrium times of the order of a few, 25 and 75 minutes for AS, AS/F, AS/Mt-Al, AS/Mt-Fe and AS/M-Al/F, AS/Mt-Fe/F respectively .

The adsorption tests of VM by these different classes of beads, at different pH, showed that the adsorption of this pollutant is rather favored in an acid medium.

في هذا العمل قمنا بتوليفها، وتتميز وتطبيق عدة فئات من الخرز تبلور (الخرز الجينات البسيط (BS)، سد مختلطة الخرز أساس مونتموريلونيت الألومنيوم أو الحديد / الجينات الصوديوم (سورة مليون طن / AS أو جبل الحديد / AS)، حبات مغناطيسية BM (BMS بسيطة ومركبة BMC) (حبات مختلفة أعدت تميزت العديد من الطرق الفيزيائية (معدل الرطوبة، وقطره من الكرات، ونقطة الصفر تهمة pH_{pzc} ...) و الطيفية (FTIR).

وقد وجهت تطبيق هذه حبات مغناطيسية جديدة في معالجة المياه الملوثة الاصطناعية مع الأخضر الميثيل (VM) والتي تعتبر في هذه الدراسة نموذجا يمثل الملونات.

نتائج حركية امتزاز تظهر عموما الانتماءات قوية (BM-VM) مع مرور الوقت إزالة حوالي 3 ساعات. أظهر الامتزاز VM اختبار هذه فئات مختلفة من الكرات في درجة الحموضة المختلفة التي امتصاص هذه الملوثات هي أكثر يفضل في وسط الحمضي.

Dédicaces

A mes très chers parents

A mes grands-mères

A mes oncles et tantes

A mes frères, cousins et cousines

A tous mes amis(es)

*Aucun mot, dédicace, remerciement ne sauraient exprimer
l'amour et la reconnaissance que j'éprouve à votre égard.*

Remerciements

Tout d'abord je rends grâce au tout puissant qui dans sa mansuétude infinie, m'a donné la santé, force, le courage et la volonté nécessaires de mener ce travail à bout.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Mr Omar Bouras professeur à l'université Saad Dahlab de Blida 1 pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, l'encadrement, sa disponibilité, ses conseils, son soutien moral qu'il veuille bien recevoir mes remerciements les plus respectueux.

Mes sincères remerciements vont vers Mme Ahlem Hattali doctorante à l'université Saad Dahlab qui a bien voulu m'accepter, faciliter mon intégration et me faire confiance pour faire un peu avancer ce sujet (ce fut une expérience inoubliable) qu'elle trouve ici ma profonde reconnaissance.

Mes vifs remerciements vont à l'endroit de tous les professeurs qui m'ont encadré tout au long de mon cursus scolaire qu'ils acceptent mes sincères remerciements.

Je remercie également Messieurs ; Mesdames et/ou Mesdemoiselles qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce modeste travail. Je leurs prie de trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

J'ai été très sensible à la gentillesse et à l'humanité de Nadjat Bouchama technicienne du labo 126 et madame Amina du pavillon 05 pour les analyses infrarouge et sa gentillesse. Qu'elles trouvent ici mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier mes collègues de classe surtout notre délégué (tu vois je n'ai pas oublié de te remercier rires !!!) et ceux du labo, vous allez me manquer.

Mes profonds remerciements vont vers toute ma famille pour leurs aides, encouragements et soutiens sans failles tout au long de mes études.

Mes remerciements vont à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction	1
1.1 Généralité sur la pollution du milieu naturel	4
1.2 Colorant	5
a) Les colorants et leurs impacts environnementaux	7
1.3. Procédé de dépollution.....	8
1.3.1 L'adsorption dans le traitement des eaux.....	8
1.3.1.1 Les principales méthodes d'analyse de l'adsorption	9
1.3.1.2 Mécanismes d'adsorption.....	10
1.3.1.3 Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	10
1.4 Argile	11
a) la Kaolinite	12
b) les Illites.....	12
c) les Smectites.....	12
d) La Glauconie	12
e) les Chlorites.....	12
f) la Vermiculite	13
1.4.1 Propriétés et rôle des minéraux argileux.....	14
1.4.2 Argiles modifiée	14
Les composés inorgano-argileux.....	15
Les complexes organo-argileux	15
Les composés organo-inorgano-argileux.....	15
1.4.3 Application dans le traitement de l'eau	15
1.5. Alginates	18
1.5.1 Alginates et encapsulation	18
1.6 Ferrofluide.....	18
1.6.1 Définition	18
Matériels et Méthodes	
2.1 Préparation du Ferrofluide acide (FFa)	20
2.2 Préparation du Ferrofluide citraté (FFcit)	21

2.3 Préparation de l'argile pontée	22
2.3.1 Traitement préliminaire	22
2.3.2 Elimination des sels résiduels	23
2.3.3 Préparation des argiles pontées	23
2.3.3.1 Solutions pontantes	23
Solution PCBA	24
Solution PCBF	24
2.4 Préparation des billes	25
➤ Préparation des billes d'alginate	25
➤ Préparation des billes mixtes alginate/Mt-Al	25
➤ Préparation des billes gélifiées magnétiques	26
➤ Préparation des billes composites magnétiques	26
2.5 Caractérisation des billes	26
2.5.1 Taux d'Humidité	26
2.5.2 Etudes par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	27
2.5.3 Diamètre des billes	27
2.6 Application à l'adsorption	27
2.6.1 Courbe d'étalonnage	28
2.6.2 Préparation et analyse des échantillons	29
2.6.3 Cinétiques d'adsorption	29
2.6.4 Isothermes d'adsorption	30
2.6.4.1 Effet du pH	30
 Résultats et discussions	
3.1 Caractérisation	32
3.1.1 Taux d'humidité et diamètre des billes	32
3.2 Analyse infrarouge	33
3.3 Etude de l'adsorption en système discontinu	35
3.3.1 Cinétiques d'adsorption	35
b) Isothermes d'adsorption	38
3.4 Effet du pH sur l'adsorption	40
pH _{pzc}	41
Conclusion	44

Références

Listes des figures

Figure.1.1 : Cycle simplifié des éléments polluants depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.

Figure.1.2 : la structure de la montmorillonite.

Figure. 2.1 : Courbe d'étalonnage du vert de méthyle.

Fig. 3.1 : photographie numérique de la détermination des diamètres

Figure.3.2 : spectres infrarouge des différentes billes gélifiées étudiées.

Figure. 3.3 : Cinétiques d'adsorption du VM sur les billes humides simples AS et AS magnétiques.

Figure 3.4 : Cinétiques du VM sur billes humides composites à base de montmorillonite pontée à l'aluminium et au fer.

Figure.3.5 : photographies numériques montrant la décoloration totale des eaux synthétiques étudiées.

Figure. 3. 6 : cinétique du VM sur billes humides AS/Mt-Al/F magnétiques et AS/ Mt-Fe/F.

Figure. 3.7 : photographies numériques montrant la décoloration totale des eaux synthétiques étudiées par emploi de billes magnétiques.

Figure. 3. 8 : Isothermes d'adsorption du VM sur les différentes billes composites non magnétiques

Figure. 3. 9 : Isothermes d'adsorption du VM sur les différentes billes composites magnétiques préparées

Figure. 3.10: Courbes montrant l'effet du pH du milieu sur l'adsorption du VM sur les différentes billes composites étudiées

Figure. 3.11 : pH_{pzc} des différentes matrices.

Figure 4.1 : photographies numériques montrant la décoloration des eaux par les billes composites aux différentes à différents pH

Figure. 4.2 : photographie numérique des billes d'alginate de sodium avant et après adsorption du colorant.

Figure. 4.3 : photographie numérique des billes d'alginate Mt-Al avant après adsorption du colorant.

Figure. 4.4 : photographie numérique des billes d'alginate/Mt-Fe avant et après adsorption du colorant.

Fig. 4.5 : photographie numérique des billes d'alginate/Mt-Al magnétiques avant et après adsorption du colorant.

Fig. 4.6 : photographie numérique des billes d'alginate/Mt-Fe magnétiques avant et après adsorption du colorant.

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité
Croissante

Tableau 1.2: quelques études réalisées sur les argiles à l'échelle mondiale

Tableau2.1 : caractéristiques physico-chimiques du vert de méthyle

Tableau 3.1 : taux d'humidité et diamètre des billes

Synthèse bibliographique

Matériels et Méthodes

Résultats et discussions

Références bibliographiques

- [1] **Airouche Leila.** (2011), Etude du pouvoir de sorption du cuivre, du zinc et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations microondes. Mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
- [2] **Abdellahi Ely.** (2010), Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: Application aux traitements des eaux. Thèse de Doctorat, Université de Limoges
- [3] **Bekkouche Benziane Zohra** (2007). Récupération de métaux lourds par l'argile Maghnia modifiée : cas du cuivre et plomb. Magistère, Université d'Oran
- [4] **Biotechnologies algales un océan d'opportunités.** La conférence internationale d'algologie appliquée, Almeria, Espagne. Mai 2004
- [5] **Bertrand Sancey.** (2011), Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejet industriel : Abattement chimique et gain environnemental. Thèse de Doctorat, Université de Franche comté, France
- [6] **Bouchemal N, Z. Merzougui, F. Addoun.** (2011), Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de datte. Journal de la Société Algérienne de Chimie, J.Soc. Alger. Chim., 2011, 21(1), 1-14. 1(1), 1-14.
- [7] **Bouras O.** (2003), Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.
- [8] **C.Guillermo.** (1998), Evolution des colorants à travers les âges. Rev. Fr. Histo. Technol. ; 1998, 11, n°1, p.9 à 38
- [9] **Chebli Derradji.** (2012), Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie.
- [10] **Ema Errais.** (2011), Réactivité de surface d'argile naturelles Etude d'adsorption de colorants anioniques.Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France.
- [11] **Emilie Vincent.** (2010), Les Alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie : Application à la construction d'un biomatériau. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincare-Nancy1, France.
- [12] **F. Ayari, E. Srasra & M. Trabelsi-Ayadi1.** Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée. *J. Phys. IV France* **122** (2004) 229-234.

- [13] **Fadi Al mardini.** (2008), Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- [14] **Grah Patrick Atheba.** (2009), Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : Conception et réalisation du procédé. Thèse de Doctorat, Université de Paul Verlaine, Metz, France.
- [15] **Gomri Fatima.** (2010), Synthèse et caractérisation d'argiles cationiques et anioniques organophiles : Elimination des chlorophénols. Mémoire de magistère, Université Ferhat Abbas de Setif
- [16] **H. G. Park et M. Y. Chae.** (2004), novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **79**(10): 1080-1083.
- [17] **Hassen Trabelsi.** (2014), Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse de doctorat, Université de Monastir, Tunisie.
- [18] **Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati.** Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238.
- [19] **Hernot François.** (2016), L'Argile, son utilisation à l'officine. Thèse de doctorat, université Angers, France.
- [20] **Sami Guiza, Mohamed Bagane.** Etude cinétique de l'adsorption du rouge de congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau* Volume 26, Numéro 1, 2013, p. 39–50. <http://id.erudit.org/iderudit/1014918ar> ; DOI [10.7202/1014918ar](https://doi.org/10.7202/1014918ar)
- [21] <http://www.officiel-prevention.com>
- [22] **Koumanova, B., and Peeva-Antova, P.** (2002), Adsorption of p-chlorophenol from aqueous solutions on bentonite and perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 90, Issue 3, p.229-234.
- [23] **Lahcen Bouna.** (2012), Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de Doctorat, université de Toulouse, France
- [24] **Layaly Ghannoum Obeid.** (2014), Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux .thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.

- [25] **Leila Chabane, Benamar Cheknane, Faiza Zermane, Omar Bouras & Michel Baudu.** Synthesis and characterization of reinforced hybridporous beads: Application to the adsorption of malachite green in aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design* 120 (2017) 291–302
- [26] **Léonard-Ionut Atanase.** (2010), Contribution à l'étude des complexes Poly (vinyle alcool- vinyle acetate) / tensioactifs anioniques : Caractéristiques colloïdales des nanogels et extension aux copolymères à blocs. Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, France.
- [27] **Luiz CA Oliveira, Diego I Petkowicz, Alessandra Smaniotto et Sibeles BC Pergher**, magnetic zeolites : a new adsorbent for removal of metallic contaminants from Water, Volume 38, issue 17 octobre 2004, pages 3699-3704.
- [28] **Lulu Zhao.** (2016), Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'hydroxydes doubles lamellaires intégrés dans un gel d'alginate. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.
- [29] **M. Sahel, O. Ferrandon-Dusarty.** (1993), Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles. *Revue des sciences de l'eau*. 6 (1993), p.63-80. Université de Limoges
- [30] **Makhlouf BOUFATIT, Ferrouma Mohammed-Azizi & Soraya DIB,** (2011) Treatment, characterization and Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} adsorption behaviour of chemically treated bentonite clay: a comparative study. *Journal of materials science, Epiötanyag*, 63. évf. 1-2. szám (2011), 24-27. www.springer.com
- [31] **N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, A. Albizane.** (2015), Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (11) (2015) 3295-3306
- [32] **Nouzha Bouziane.** (2007), Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie.
- [33] **Tobbi Ouafa.** (2015), Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'ouest algérien sodique et intercalée. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.
- [34] **Touati Souad.** (2013), Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal Clermont Ferrand, France

- [35] **S. Benzizoune, H. Nassali et A. Srhiri**, étude de la cinétique d'adsorption du phosphore en solution sur les sédiments du lac Fouarat au Maroc. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 03, Juin 2004, pp.171-184
- [36] **Safa Messeaouda**. (2016)., Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli, Mascara, Algérie
- [37] **Samaké Drissa**. (2009), Traitement des eaux usées d'une tannerie à l'aide des matériaux à base d'argile. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble et université de Bamako.
- [38] **Sophie De Reguardati et William Barthe**. (2012), Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques. Muséum national d'histoire naturelle.
- [39] **Vincent Rocher**. (2008), Synthèse et caractérisation des billes d'alginate magnétique pour l'élimination de polluant organique dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France.
- [40] **Xu et al**. (2008), Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-Montmorillonite: Effect of pH, ionic Strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences. Applied Clay Science 39(3-4) :133-141
- [41] **Zidani Leila**. Étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse-comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs). Mémoire de magistère, Université de Batna, Algérie.
- [42] **Giles C.H., Nakhawas S.W. and Smith D.J.**, J. chem. Soc., 3973, (1960).

Annexe A

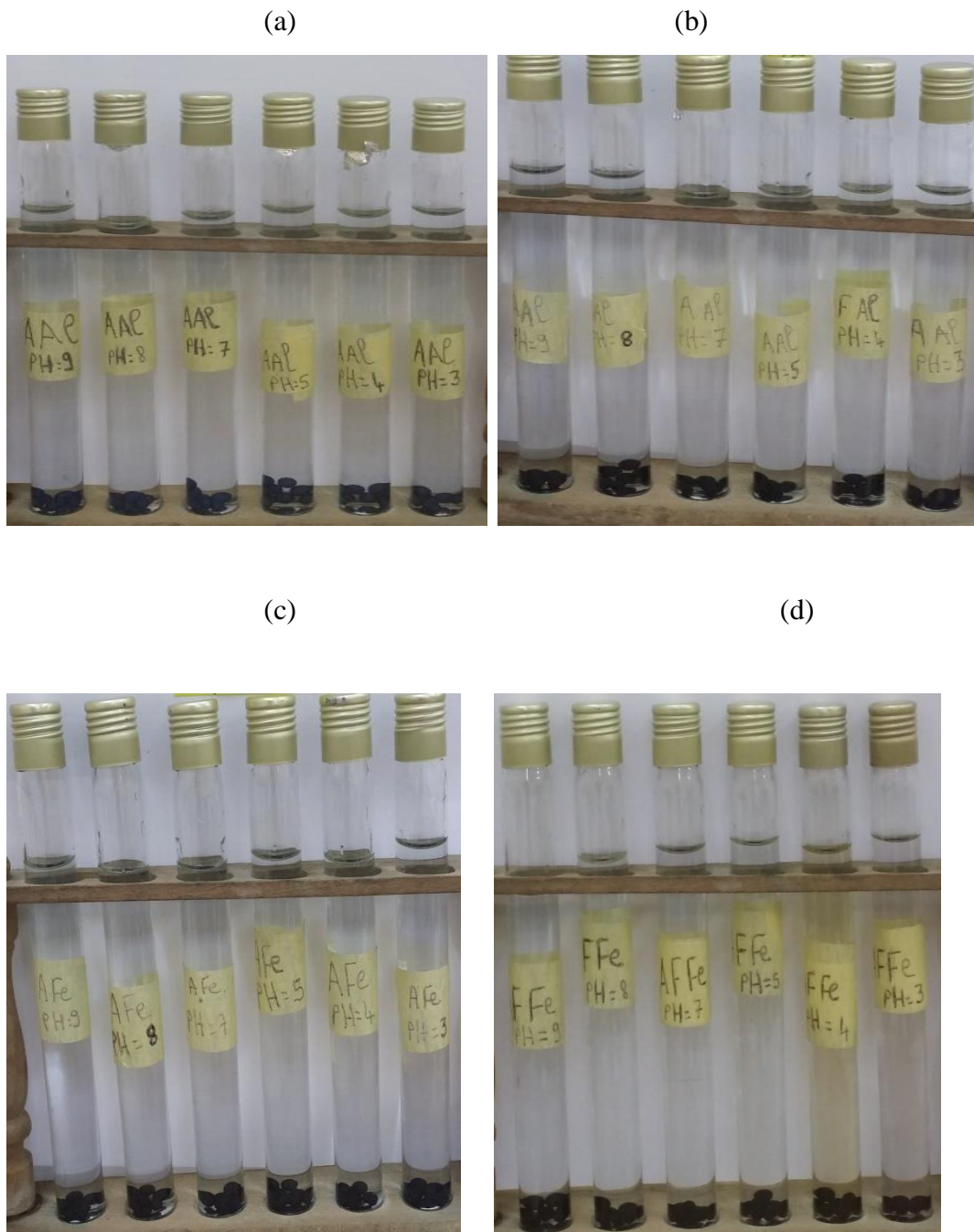


Fig.4.1 : photographies numériques montrant la décoloration des eaux par les billes composites aux différentes à différents pH.

(a) AS /Mt-Al ; (b) : AS /Mt-Al/F ; (c) : AS/Mt-Fe; (d) : AS/Mt-Fe /F

Annexe B

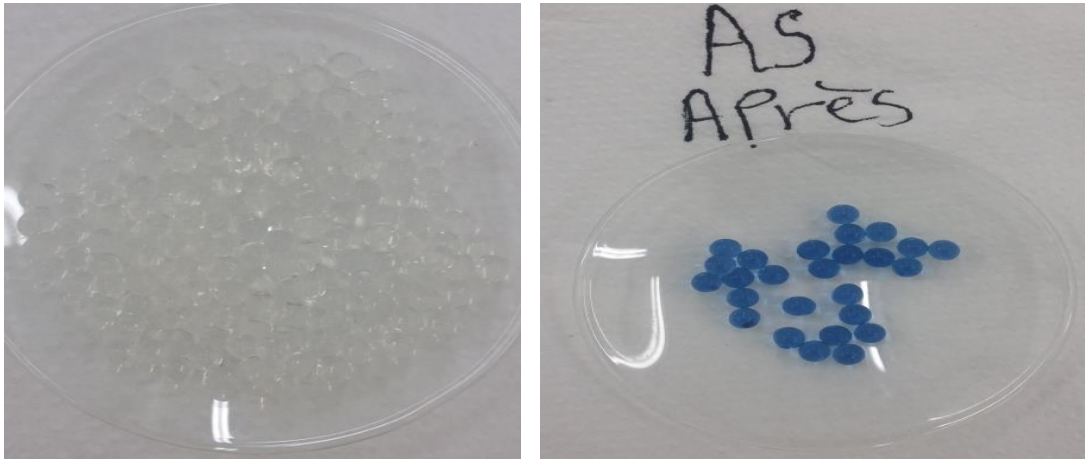


Fig. 4.2 : photographie numérique des billes d'alginate de sodium avant et après adsorption du colorant.

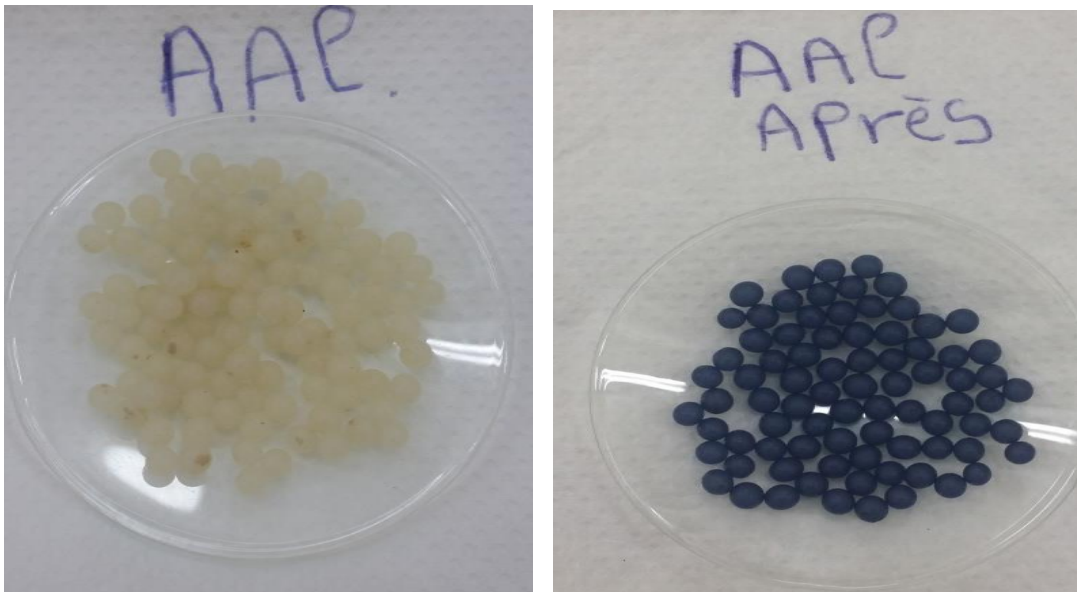


Fig. 4.3 : photographie numérique des billes d'alginate Mt-Al avant après adsorption du colorant

Annexe C

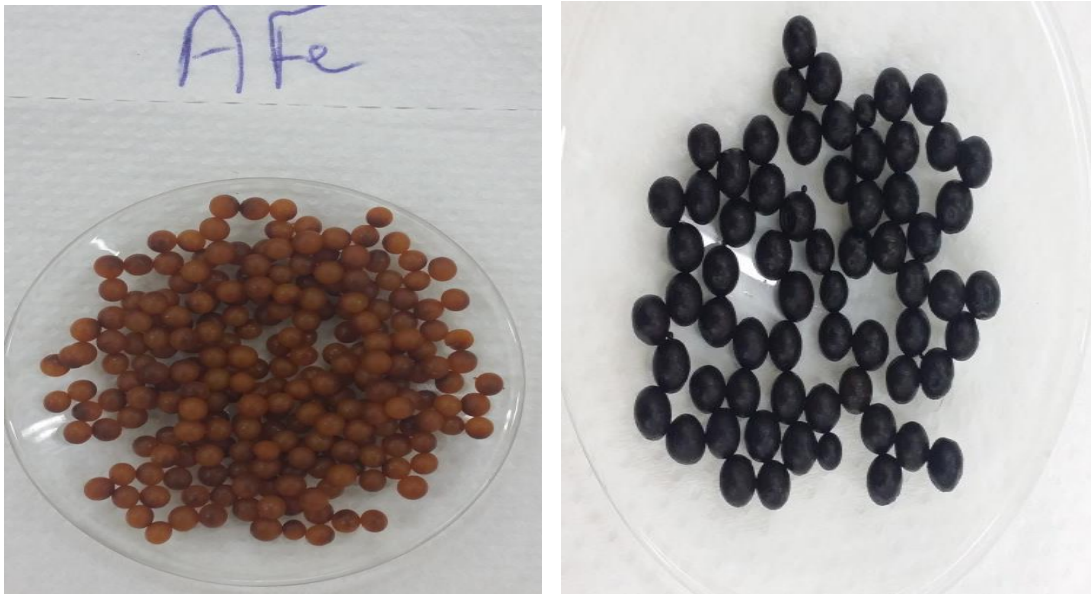


Fig. 4.4 : photographie numérique des billes d'alginate/Mt-Fe avant et après adsorption du colorant.

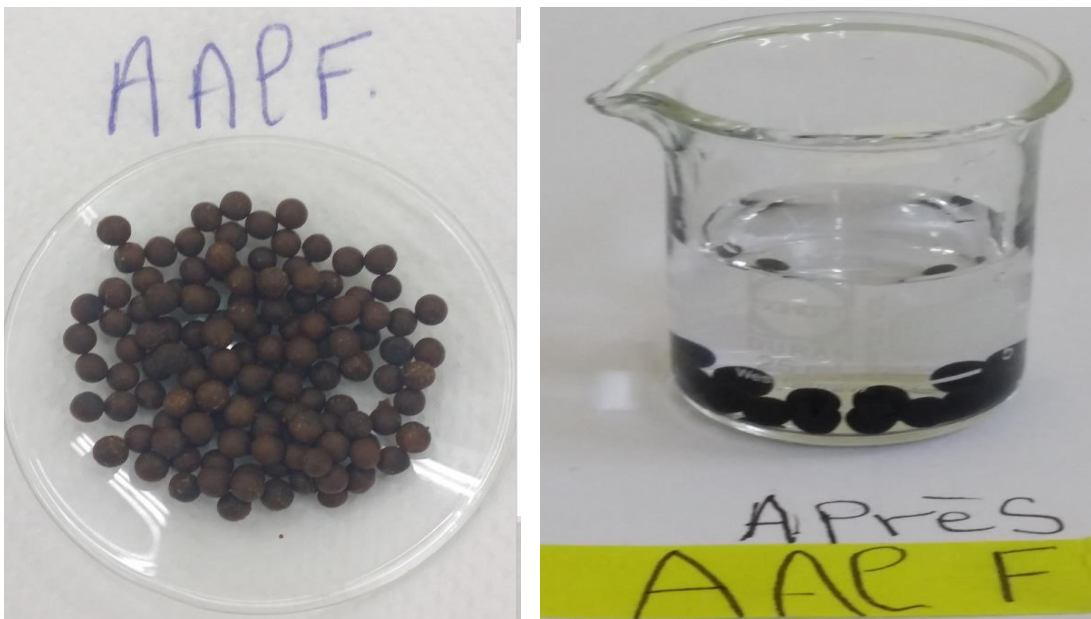


Fig. 4.5 : photographie numérique des billes d'alginate/Mt-Al magnétiques avant et après adsorption du colorant.

Annexe D

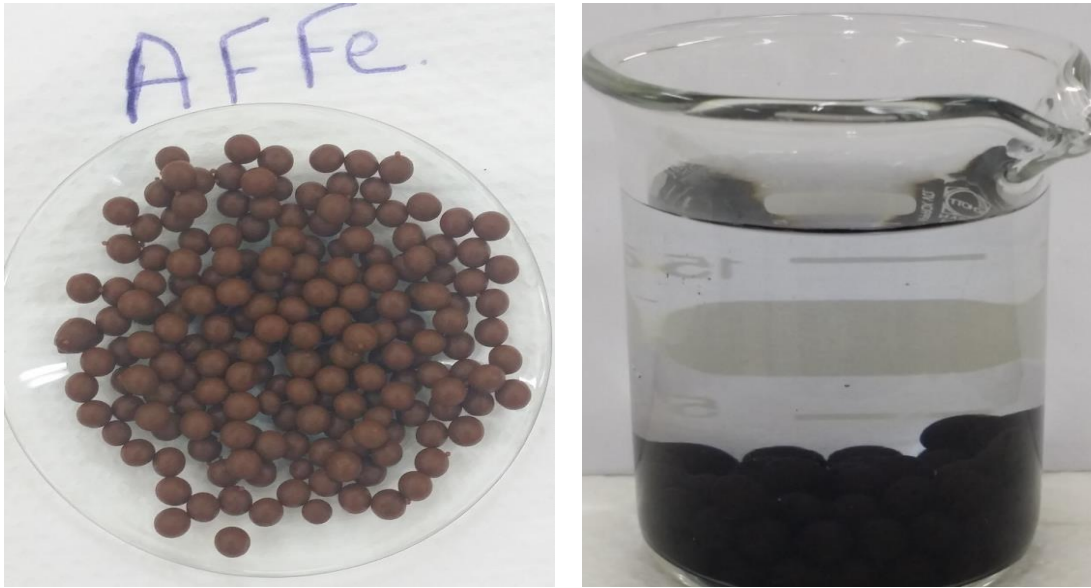


Fig. 4.6 : photographie numérique des billes d'alginate/Mt-Fe magnétiques avant et après adsorption du colorant.

Introduction

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

De nombreuses industries utilisent particulièrement des colorants synthétiques et d'autres produits chimiques toxiques. Ces polluants qui se retrouvent, par la suite dans le milieu aquatique par activités anthropiques, sont susceptibles de persister dans l'environnement et constituent, aujourd'hui, l'une des plus importantes sources de pollution des eaux.

L'amélioration de la qualité et le maintien de la gestion durable des ressources en eau est la préoccupation majeure et actuelle de tous les pays et des instances internationales. C'est pourquoi, de nombreux laboratoires proposent aujourd'hui des procédés de dépollution des eaux contaminées, efficaces et moins coûteux tant pour assurer une protection à long terme de l'écosystème que pour une éventuelle réutilisation.

Actuellement plusieurs techniques d'épuration ont fait leurs preuves. Elles diffèrent les une des autres et incluent des techniques basées sur l'adsorption, l'oxydation, les procédés membranaires comme l'osmose inverse, les méthodes électrochimiques ou électromembranaires comme l'électrocoagulation,

Le choix de la technique à utiliser reste tributaire du coût économique, du type de pollution et de la charge polluante.

De nos jours, c'est l'adsorption sur matériaux poreux qui reste la technique la plus utilisée du fait de sa facilité à mettre en œuvre et de la disponibilité des adsorbants.

Dans ce contexte, le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa porosité et de sa grande capacité d'adsorption due à sa grande surface spécifique. Malgré tous ces avantages, son utilisation reste toutefois restreinte à cause de son coût de régénération et ses pertes par oxydation pendant les processus de régénération. C'est pourquoi, de nombreux chercheurs, de différents horizons, se sont orientés vers le développement de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels comme les argiles.

Ces matériaux abondants, peu onéreux et facilement accessibles peuvent développer des surfaces très importantes et se caractérisent par de grandes capacités d'échanges cationiques CEC.

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

Dans le domaine de traitement des eaux polluées par adsorption en mode dynamique sur lit fixe, la mise en forme des poudres adsorbantes par granulation ou par encapsulation permet d'agréger ces petites particules pour former respectivement des grains ou des billes gélifiées.

Dans ce contexte, les billes gélifiées classiques obtenues par encapsulation de matériaux solides adsorbants dans une matrice polymère gélifiante se sont avérées efficaces et présentent l'avantage d'être séparées facilement par une simple filtration du système étudié (phase liquide contenant le polluant et la phase solide constituée par les billes sphériques gélifiées).

C'est dans la perspective de gagner encore plus, et à la fois, en rigidité et magnétisme de ces billes, et en diffusion des solutés à travers le gel d'alginate et donc en efficacité que nous nous sommes proposées de préparer une nouvelle classe de billes composites dites billes *magnétiques*. Celles-ci sont préparées par encapsulation dans des alginates de l'argile pontée au fer (AP-Fe) et à l'aluminium (AP-Al) et des Ferrofluides (matériaux présentant une aimantation permanente) .

Du point de vue application, nous sommes intéressés à l'élimination par adsorption du vert de méthyle contenu dans une eau synthétique.

Ce mémoire est constitué donc de trois grandes parties :

Dans la première partie, une étude bibliographique est faite en commençant par présenter la problématique qui n'est autre que la pollution du milieu naturel suivie par des généralités sur les matériaux de base utilisés dans cette étude :

- Colorants et plus précisément du vert de méthyle (colorant azoïque pris comme modèle).
- Argiles
- Ferrofluides
- Alginates

Dans la deuxième partie, nous présentons en premier lieu, les techniques de préparation des adsorbants (protocole de purification de la montmorillonite, synthèse des polycations à base d'aluminium et de fer, préparation des argiles pontées, les protocoles expérimentaux utilisés pour la synthèse des différentes billes simples et magnétiques) ainsi que des différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques (Taux d'humidité, diamètre des billes, point de charge nulle pH_{pzc} ...) et spectroscopique (IRTF).

La troisième partie est consacrée aux essais d'adsorption en systèmes discontinus du vert de méthyle (VM) sur ces différentes capsules gélifiées humides préparées. L'étude a été menée en effectuant les tests cinétiques et les isothermes d'adsorption en examinant en particulier les effets du pH sur l'adsorption du soluté VM.

Cette partie est consacrée aussi à la présentation des différents résultats obtenus ainsi qu'à leurs discussions avant de clôturer avec une conclusion.

1.1 Généralités sur la pollution du milieu naturel

De très nombreuses définitions ont été données à la pollution de l'eau. Celle proposée par aide (association intercommunale pour le démergement et l'épuration des communes de la province de Liège) « c'est la dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et de l'équilibre du milieu naturel ».

La DCE (directive cadre sur l'eau) définit, quant à elle, la pollution comme « l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier ».

Dans cette même directive, un polluant est défini comme étant « toute substance artificielle produite par l'Homme et dispersée dans l'environnement susceptible de pouvoir engendrer un impact » [5].

Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés. L'eau servant de solvant naturel pour de nombreux types de substances polluantes est capable d'entraîner les molécules non miscibles telles que les hydrocarbures, les huiles et leurs dérivés. La concentration de polluants dans ces milieux affecte directement les écosystèmes correspondants [35].

Toute activité, quelle soit domestique, agricole ou encore industrielle engendre des rejets polluants indésirables. Il faut donc continuellement chercher à protéger cette ressource [5].

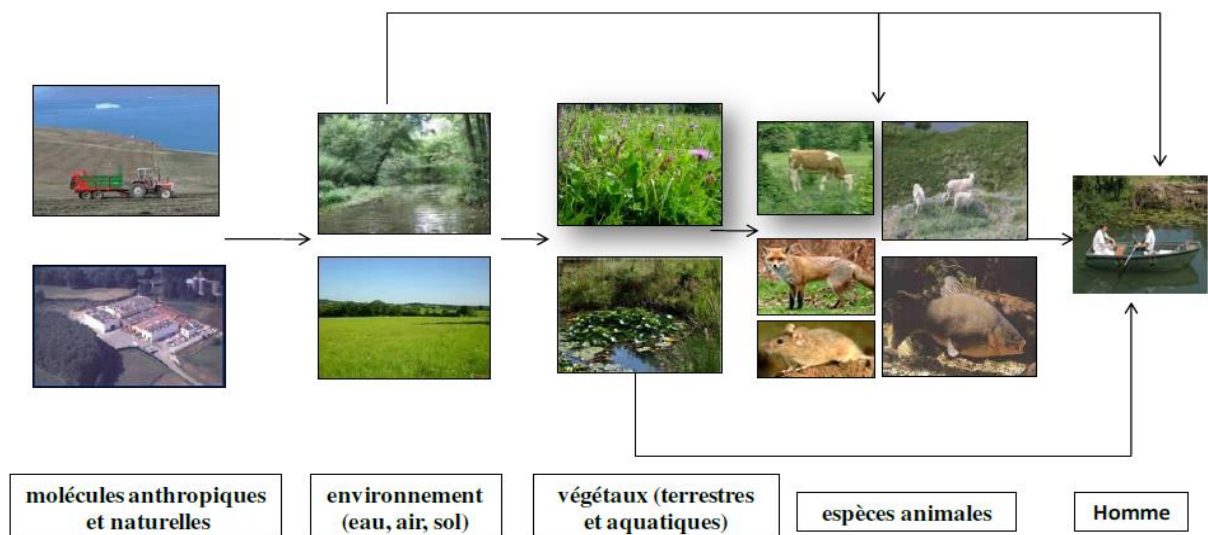


Fig.1.1 : Cycle simplifié des éléments polluants depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine [5].

1.2 Colorants

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles à cause de leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et de leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [18].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques.

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et/ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochrome.

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'oeil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées.

L'auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support et peut améliorer (tel que -COOH, -SO₃H...) la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux [37].

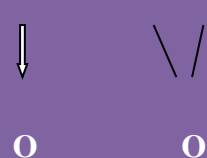
Les colorants azoïques constituent la famille la plus utilisée dans l'industrie (60-70%). Ils sont produits en général par deux réactions : une réaction de diazotation et une réaction de condensation.

La réaction de diazotation consiste en une transformation des amines aromatiques primaires par l'acide nitreux en composés diazoïque peu stables appelés communément « diazo », qui se décomposent sous l'action de la lumière, de la chaleur et de l'alcalinité [41].

Le vert de méthyle, appartenant à la catégorie des rosanilines est un colorant triphénylméthane du groupe des rosanilines. Il est composé de 3 noyaux benzéniques avec 7 groupes méthyle unis par un du carbone.

Le Tableau 1.1 ci-dessous présente les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (amino-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl(-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy(-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine ((-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, *SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N ou -N - N-	Chloro (Cl ⁻)
	

a) Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg L⁻¹). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels.

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme à travers la chaîne alimentaire [16].

Les amines aromatiques, intermédiaires dans la fabrication des colorants et des pigments, sont des produits cancérigènes avérés [21].

1.3 Procédé de dépollution

La dépollution des sites contaminés est une préoccupation majeure en raison, d'une part, de l'impact de cette pollution sur l'environnement et la santé, lié notamment à la propagation des contaminants dans le milieu et leur transfert dans les nappes phréatiques et dans la chaîne alimentaire, et d'autre part, des coûts exorbitants engendrés par les projets de réhabilitation.

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement continu ou en batch des effluents et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluant...) [39].

L'adsorption est un moyen répandu pour assurer la séparation des polluants des effluents. De nombreux types de matériaux adsorbants actifs et de procédés industriels ont été testés en vue d'améliorer leurs capacités d'adsorption [2].

1.3.1 L'adsorption dans le traitement des eaux

L'adsorption est l'un des traitements voire le traitement le plus répandu dans la dépollution des eaux. L'adsorption liquide/solide est un phénomène physique de séparation par lequel des molécules (macromolécules ou ions) polluantes présentes dans un liquide (solvant) se fixent à la surface d'un matériau solide, de manière plus ou moins réversible.

Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, c'est-à-dire la surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un matériau poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules.

Le polluant peut s'adsorber non seulement parce qu'il est attiré par le solide (par exemple pour former une liaison physique ou une interaction chimique), mais aussi, parce que la solution peut le « rejeter » en raison de son hydrophobicité (dans le cas d'un polluant organique).

Par ailleurs, les travaux les plus récents tendent à combiner ces adsorbants entre eux ou avec des objets possédant des propriétés physiques originales de façon à obtenir des matériaux composites multifonctionnels. En particulier, la préparation d'adsorbants magnétiques est en cours de développement pour une utilisation dans des procédés de séparation magnétique [38].

Les études d'adsorption des polluants organiques ou inorganiques servent à déterminer le temps de contact adsorbant/adsorbat nécessaire à établir un équilibre d'adsorption [14].

1.3.1.1 Les principales méthodes d'analyse de l'adsorption

Il existe plusieurs techniques d'adsorption. La plus utilisée étant la technique en mode cuvée dite méthode en batch. C'est une méthode statique qui consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration, pH, température...).

L'ensemble [solution + adsorbant] est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. La comparaison du surnageant et de la solution initiale par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé.

Les méthodes batch sont très utilisées car elles sont simples, faciles à mettre en place (constituées de trois étapes successives, d'abord une mise en solution, suivie d'une étape de séparation, et terminée par une étape de dosage analytique) et rapides.

De plus, elles permettent de faire varier un nombre important de paramètres (type de particule, granulométrie, masse de particule, concentration, force ionique...) tout en obtenant des résultats reproductibles et facilement interprétables.

Pour l'étude des phénomènes d'adsorption, il existe une autre méthode largement utilisée en milieu industriel du fait de grands volumes d'eau à traiter. C'est la méthode dynamique en colonne ouverte qui utilise l'adsorbant sous forme d'un lit filtrant. La solution à traiter traverse le matériau adsorbant placé à l'intérieur d'un réacteur [5].

1.3.1.2 Mécanismes d'adsorption

Généralement, on distingue dans l'adsorption deux types différents de mécanismes : physique et chimique.

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée à des forces non spécifiques ou électrostatiques entre les substances en solution et la surface du solide. Dans le premier cas, il s'agit d'interactions liées aux forces de Van der Waals et dans l'autre cas d'interaction entre dipôles permanents ou induits et des liaisons hydrogènes.

L'adsorption chimique (ou chimisorption) est relative à des liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées (échange de matière).

En comparaison, la physisorption est plus rapide et partiellement réversible, mais la discrimination entre ces deux types de mécanismes dans une réaction est difficile avec des énergies mises en jeu qui peuvent être très proches [28].

1.3.1.3 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé d'adsorption, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats [5].

Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes comme:

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La taille de ces molécules ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- Leur pKa;
- Leur solubilité ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en eau, température, ...)
- Le pH du milieu [33].

1.4 Argiles

Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques variées (gonflement, propriétés catalytiques, capacité d'échange d'ions, acidité de surface, propriétés colloïdales, faible perméabilité, forte plasticité), elles sont notamment utilisées comme : liants, céramiques, décolorants, dépolluants des eaux, pour le stockage des déchets (radioactifs de haute activité et à longue vie, (ménagers et industriels), craquage, catalyse hétérogène, cosmétiques, médicaments, nanocomposites argile-polymères.

Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées.

Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est organisée en plans ioniques successifs. Ceci leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace. [33]

Il n'existe pas une mais des argiles. Selon leurs compositions et concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes [19].

a) la Kaolinite

Son feuillet ($d=7\text{\AA}$) est toujours neutre car il n'y a pas de substitution dans les couches. Sa composition par demi-maille est $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$. Elle se présente sous forme de plaquettes hexagonales et possède une faible capacité d'échange.

b) les Illites

Les feuillets ($d=10\text{\AA}$) possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium faiblement échangeables. L'illite a donc une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires.

c) les Smectites

Elles sont constituées de 2 couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique ($d= 14 \text{\AA}$). Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes. Dans cette famille, on peut trouver la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [24].

d) La Glauconie

C'est un minéral vert ferrifère proche de l'illite est exclusivement formé en milieu marin peu profond.

e) les Chlorites

L'espace interfoliaire des chlorites ($d= 14 \text{\AA}$) est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Aluminium est remplacé localement par le fer. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques; elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peu agressif.

f) la Vermiculite

Elle est fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du fer et du Mg. La vermiculite ($d= 12 \text{\AA}$) est proche des illites et chlorite mais montre des propriétés gonflantes.

Parmi les minéraux les plus importants de la famille des smectites on trouve la montmorillonite, c'est cette variété de smectites que nous avons utilisé pour réaliser nos études expérimentales.

La montmorillonite (Si8) (Al_{4-y}Mg_y)O₂₀(OH)₄,My⁺) est une smectite, qui a une couche octaédrique centrée entre deux couches tétraédriques. La substitution isomorphique dans l'octaèdre ou le tétraèdre génère une charge négative sur les couches, qui est équilibrée par les cations échangeables hydrates dans les espaces interfoliaires (principalement Ca²⁺, Mg²⁺ et Na⁺) [15].

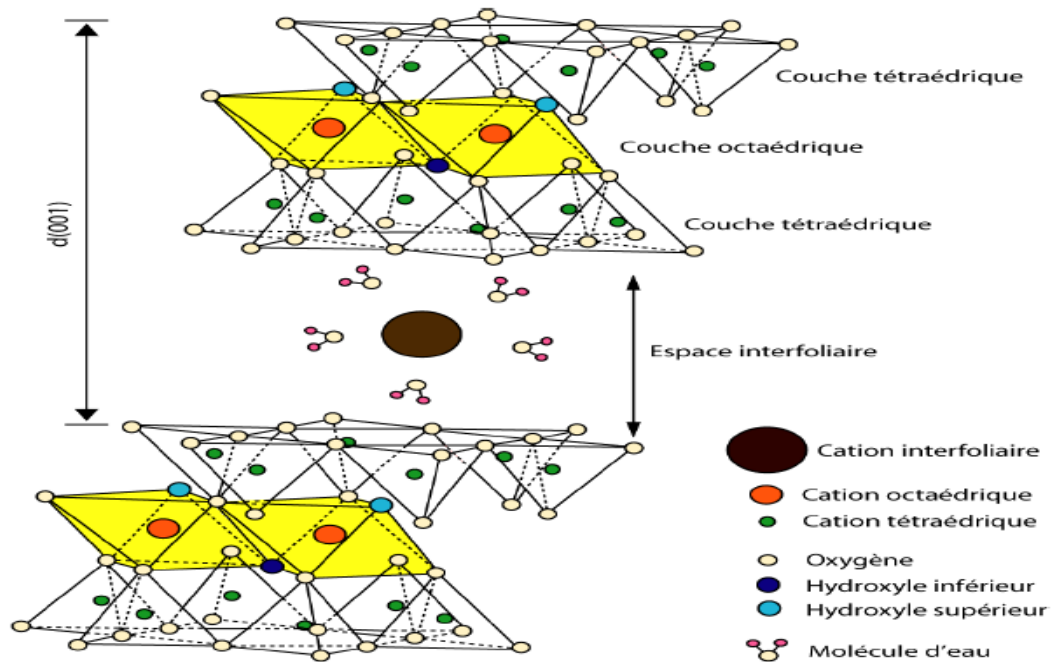


Fig.1.2 : La structure de la montmorillonite [23]

1.4.1 Propriétés et rôle des minéraux argileux

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à leur petite taille qui génère une importante surface spécifique, à leur structure en feuillets et à la charge négative des particules à l'origine de leurs bonnes propriétés d'adsorption.

Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau [37].

Les propriétés adsorbantes des argiles naturelles et modifiées ont été largement étudiées. Les argiles naturelles sont utilisées souvent comme matériaux adsorbants en raison de leur faible coût de conditionnement, leur abondance sur tous les continents, leur propriété d'échange d'ions et leur surface spécifique élevée [2].

1.4.2 Argiles modifiées

En comparaison avec les adsorbants classiques et dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes. Ces modifications qui sont de types physicochimiques basés essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, selon la nature de modification, non seulement à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi des catalyseurs hétérogènes [2].

Afin d'améliorer les propriétés adsorbantes, les minéraux argileux peuvent être modifiés par voie physicochimique ou thermique et les propriétés des matériaux produits sont variables selon le type de modifications [28].

En raison de leur état d'hydratation et de leur faible liaison aux feuillets, les cations interfoliaires dans les smectites peuvent être facilement échangés contre des espèces cationiques organiques ou inorganiques permettant l'obtention de différents matériaux hybrides organo-inorganiques ou inorgano-inorganiques respectivement.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [7].

Les argiles pontées sont classées en trois grandes catégories :

- **Les composés inorgano-argileux** dans lesquels sont intercalés des polycations hydroxymétalliques comme par exemple l'hydroxyde d'aluminium. Ces espèces se fixent sur les sites d'échange dans les espaces interfoliaires de l'argile.

- **Les complexes organo-argileux** où la molécule intercalée est de type organique. La première génération utilisait des tensioactifs de type ammonium quaternaire contenant une longue chaîne aliphatique (C12-C18) pour provoquer l'expansion de la distance entre les feuillets d'argile. Parmi les composés utilisés pour ponter les argiles, on peut trouver : des alkylamines, alkyl carbazole, polydiméthylsiloxane, sels de quinolinium ou de pyridinium, sels de phosphonium....

La stabilité thermique de ces composés organo-argileux dépend de la stabilité du composé organique intercalé. Si ces argiles sont exposées à une température supérieure à la température de décomposition de l'agent organique modificateur, elles subissent alors une dissociation thermique. Des efforts ont été faits pour synthétiser des argiles organiques thermostables en intercalant du stilbonium, des sels d'imidazolium et des sels de phosphonium.

Les composés organo-inorgano-argileux appelés aussi argiles pontées mixtes. Dans ce cas, des molécules organiques sont adsorbées par des complexes inorgano-argileux. Ces argiles ont alors la possibilité d'adsorber à la fois des polluants organiques et inorganiques [28].

1.4.3 Application dans le traitement de l'eau

Les propriétés adsorbantes des argiles naturelles et modifiées ont été largement étudiées. Les argiles naturelles sont utilisées souvent comme matériaux adsorbants en raison de leur faible coût de conditionnement, leur abondance sur tous les continents, leur propriété d'échange d'ions et leur surface spécifique élevée [2].

Les minéraux argileux peuvent acquérir des fonctionnalités intéressantes via la modification chimique de leurs structures [23].

Les argiles sont connues pour leurs capacités d'adsorption des polluants organiques et inorganiques. Plusieurs types d'argiles sont utilisées en particulier la montmorillonite, kaolinite, bentonite...

A cause de leur grande performance et surtout de leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles modifiées [33].

Tableau 1.2: quelques études réalisées sur les différents types d'argiles à l'état naturel et modifiées.

Adsorbants	adsorbats	Références
Bentonite naturelle	Pentachlorophenol	Koumanova et al. ; 2002
Montmorillonite pontée aux polycations hydroxymétalliques (Al ³⁺ ,Fe ³⁺ ,Ti ⁴⁺)	Pentachlorophenol,,diurion, methylparathion, Rose sulfacide, acide humique	Bouras. O. ; 2003
Montmorillonite pontée aux polycations métalliques (Al ³⁺ ,Fe ³⁺)	Cations radioactifs des eaux infectées	D.I.Nistor, N.D.Miron, I.Siminiceanu. ; 2006
bentonite	2-mercaptobenzothiazole	Nouzha Bouziane.2007
Argile de Niono(Mali) Montmorillonite sodique (mont-Na)	Cr(IV) et Cr(III) Ni ²⁺	Drissa Samaké. ; 2008 Xu et al. ; 2008
Kaolin	Colorant rouge Congo	Vimonses et al. ; 2009
Billes montmorillonite/alginate Montmorillonite naturelle	Cu ²⁺ ,4-NP (para nitrophenol)	Ely Abdellahi. ; 2010
Bentonite activée chimiquement	Pb ²⁺ ,Cu ²⁺ ,Ni ²⁺ ,Zn ²⁺	MAKHOUF Boufatit. ; 2010
Montmorillonite sodique (mont-Na) et. Montmorillonite inorganique ou intercalées par un polycation à base d'aluminium	Pb(II) et Cd(II)	TOBBI OUAFA. ; 2015

1.5 Alginate

Un nombre impressionnant de communications a tout d'abord démontré l'intérêt des algues dans le domaine des biotechnologies appliquées à l'environnement. Leurs propriétés de chélation leur confèrent la capacité de capter les métaux lourds et les cations.

Elles peuvent donc être utilisées dans la biorémediation, c'est-à-dire l'élimination de polluants (métaux lourds, ammonium ...), ou la dénitrification des effluents industriels.

Dans le domaine de l'environnement, les algues sont également utilisées comme biocapteurs pour le dosage des ions ou la réalisation de tests d'écotoxicologie.

Les billes d'alginate sont utilisées en particulier pour des procédés de dépollution à travers l'immobilisation de catalyseurs ou biocatalyseurs (enzymes, bactéries) [34].

1.5.1 Alginates et encapsulation

L'encapsulation est un procédé économique et écologique pour immobiliser un matériau dans une matrice d'hydrogel, tout en conservant leurs propriétés d'adsorption.

Ces billes gélifiées de tailles uniformes offrent des avantages liés non seulement à la teneur élevée en composants actifs, mais aussi leur facilité d'utilisation en réacteur.

Les matériaux encapsulés peuvent être, après usage et saturation, récupérés par une simple séparation dans le cas de réacteur batch ou régénérés in situ s'ils sont mis en oeuvre sous la forme de filtres dans un réacteur ouvert [28]

Les alginates sont des polymères constitués des sels des acides I3-Dmannuronique et a-L-guluronique. Les deux monomères sont organisés le long de la macromolécule en blocs homogènes et en blocs alternés. Ils sont extraits à partir des algues brunes et utilisés pour leurs propriétés rhéologiques (épaississante, stabilisante, gélifiante ...). Une des propriétés de ce polysaccharide est de réagir avec les ions divalents ou multivalents pour former des gels ioniques.

L'encapsulation par gélification de l'alginate de sodium par du calcium est mise en application dans :

- l'industrie chimique (papier sans carbone, film photographique ...) ; la pharmacie (relargage de médicaments ...) ;
- la médecine (implants cellulaires de cellules pancréatiques, organes artificiels ...) ;
- la cosmétique (encapsulation d'actifs) ;
- les biotechnologies pour l'immobilisation de cellules animales (tests toxicologiques *in vitro*) et pour la production de biomolécules à hautes valeurs ajoutées par des microorganismes;
- l'agriculture (encapsulation de mycorhizes, enrobage d'apex végétaux) ;
- l'agro-alimentaire (fermentation lactique et alcoolique) [4].

L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate. La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en remédiation [39].

Dans ce contexte, (Park et al. 2004) ont utilisé des billes d'alginate pour l'élimination des métaux lourds alors que (Layaly. 2014) a étudié la capacité d'adsorption des billes d'alginate vis-à-vis du nitrophenol.

L'efficacité d'un matériau composite adsorbant/polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère.

Parmi les adsorbants encapsulés dans une matrice polymère on peut citer les acides humiques, les charbons actifs, les boues biologiques ou les argiles [39].

De son côté, (Ely.2010) a utilisé des billes à base d'alginate de sodium/charbon actif commercial et d'alginate de sodium argile pour l'adsorption des ions cuivre (II) et du 4-nitrophenol.

Plus tard, (Layaly. 2014) a encapsulé une argile hydrophobe afin de conférer un caractère organophile aux billes d'alginate et a étudié les propriétés d'adsorption du système alginate/argile vis-à-vis du p-nitrophenol.

Dans le même laboratoire, (Lulu. 2016) s'est fixé comme principal objectif le développement de matériaux composites à base de HDL Mg/Al ou de ferrihydrite intégrés dans un gel d'alginate pour l'élimination des contaminants anioniques.

Souvent dans les matériaux hybrides, les propriétés observées ne résultent pas uniquement de la somme des propriétés de chacune des composantes. Une forte synergie est attendue donc du fait de la présence d'une interface organique-inorganique étendue.

D'un point de vue chimique, cette association permet l'obtention de matériaux bifonctionnels alliant les propriétés chimiques des deux partenaires.

Cette combinaison est aussi envisagée pour modifier les propriétés physico-chimiques du support minéral (propriétés de surface, propriétés d'adsorption, hydrophobicité) ou bien pour immobiliser et stabiliser des espèces organiques ou biologiques [34].

1.6 Ferro-fluide

1.6.1 Définition

Les ferrofluides, matériaux relativement récents, ont fait leur apparition vers 1966 (papell, Rosensweig). Les fluides magnétiques ou ferrofluides sont des solutions colloïdales très stables constituées de nanoparticules solides ferromagnétiques en suspension dans un liquide porteur.

La principale difficulté rencontrée lors de la mise en place d'un procédé de séparation magnétique est l'obtention d'un matériau actif à la fois capable de fixer les polluants contenus dans les effluents à traiter et sensible à des champs magnétiques externes [39].

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

La préparation de matériaux composites peut aussi avoir pour but la combinaison des propriétés d'adsorption avec celles physiques en vue d'améliorer la mise en œuvre du procédé de dépollution.

En particulier, un effort important a porté sur la préparation de matériaux adsorbants magnétiques en combinant les adsorbants classiques avec des objets magnétiques [39].

Dans le domaine de la dépollution, la première approche utilisée consiste à combiner des adsorbants classiques avec des matériaux présentant une aimantation permanente [5].

Dans ce contexte, (Oliveira et al. 2004) ont proposé l'utilisation de zéolite combiné à de l'oxyde de fer. Ce dernier possédant des propriétés magnétiques permet d'enlever le composite du milieu tandis que la zéolite, minéral microporeux offre des capacités d'adsorption importantes pour l'extraction de cations métalliques.

(Rocher.2008) a démontré que les billes d'alginate magnétique et de charbon actif se sont avérées très efficaces dans l'élimination du bleu de méthylène et du méthyle orange.

Pour sa part, Layaly (2014) a synthétisé des billes magnétiques à base d'alginate et de chitosane qu'il a utilisé dans l'adsorption de deux colorants chargés : le méthylorange chargé négativement et le bleu de méthylène chargé positivement.

Dans cette partie, nous allons présenter :

- les matériaux adsorbants et les techniques de préparation des adsorbants utilisés : à savoir les argiles pontées, les ferrofluides et les billes gélifiées
- les matériaux précurseurs entrant dans la composition des adsorbants (argiles, Ferro-fluide, alginate),
- les différents protocoles expérimentaux utilisés
- les techniques de caractérisation des adsorbants,
- les méthodes de dosage utilisées pour quantifier le polluant choisi.

Dans le volet application, nous réaliserons, à différentes conditions, des essais cinétiques et des isothermes d'adsorption à l'équilibre.

Les matériaux adsorbants utilisés dans cette étude sont l'alginate, argiles pontées à différents polycations (d'aluminium ou de fer), ferrofluide citaté.

2.1. Préparation du Ferrofluide acide (FFa)

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

- Une masse de 180 g de FeCl_2 sont ajoutés à 100 mL d' HCl concentré ($\sim 11 \text{ mol.L}^{-1}$), puis dilués dans 3,5 L d'eau distillée.
- Un volume de 715 mL de FeCl_3 ($2,2 \text{ mol.L}^{-1}$) est introduit dans le mélange initial.
- Une solution concentrée d'ammoniaque (1L, $\sim 11 \text{ mol.L}^{-1}$) est ensuite ajoutée très rapidement. L'ensemble est agité vigoureusement pendant 30 minutes, puis décanté par emploi des plaques magnétiques.
- Le précipité obtenu est lavé une fois à l'eau.

La co-précipitation alcaline conduit à un précipité noir de magnétite (Fe_3O_4). Cette étape conditionne, à la fois, le rendement de la synthèse et la taille des particules.

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

Cette étape qui permet d'inverser les charges de surface consiste à utiliser successivement les opérations ci-dessous. Les particules de magnétite deviennent alors chargées positivement avec des contre-ions NO_3^- .

- Une masse de 323 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solubilisés dans 800 mL d'eau distillée sont ajoutés au précipité cationique et l'ensemble est agité à ébullition pendant 30 minutes, puis décanté sur des plaques magnétiques. Cette étape permet d'oxyder la magnétite en maghémite.
- Le précipité est lavé en milieu acide avec un mélange constitué de 2 L d'eau distillée et de 360 mL de HNO_3 (11 mol.L^{-1}).
- L'ensemble est décanté magnétiquement après 10 minutes d'agitation.
- Le précipité est lavé plusieurs fois à l'acétone, puis à l'éther diéthylique. Il est ensuite dispersé dans 1L d'eau et l'excès de solvant est évaporé par chauffage. Cette étape consiste à éliminer tous les ions gênants accumulés lors de la synthèse et permet d'obtenir une dispersion colloïdale stable par redispersion du précipité dans un volume d'eau contrôlé.

2.2 Préparation du Ferrofluide citraté (FFcit)

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

- A un volume de 200 mL de ferrofluide acide, on ajoute la masse de citrate de sodium nécessaire pour avoir un rapport $[\text{citate}]/[\text{Fe}] = 13\%$,
[Fe] étant la concentration en fer du ferrofluide acide, déterminée par SAA.
- L'ensemble est agité pendant 30 minutes, chauffé à 80°C puis décanté sur plaques magnétiques à température ambiante.
- Le précipité est lavé avec 300 mL d'acétone. L'ensemble est agité pendant 10 minutes puis à nouveau décanté sur plaques magnétiques.
- Le processus est répété trois fois dont le dernier lavage est effectué avec l'éther.

Le précipité obtenu est alors repris dans 200 mL d'eau distillée et l'éther résiduel est évaporé à 60°C . On obtient alors un ferrofluide citraté (FFcit) [24].

2.3. Préparation de l'argile pontée

2.3.1. Traitement préliminaire

Les modes de formation des argiles sont souvent complexes et perturbés dans les phénomènes géologiques naturels; elles sont en conséquence toujours accompagnées d'impuretés [23].

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par Mt-Na.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau MilliQ, en proportions (0,4 % p/p), que nous soumettons à une bonne agitation pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension

Les échantillons de bentonites sont rendus homoioniques sodiques (bentonites-Na) grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M).

Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement la montmorillonite sodique qui constitue la couche gonflante sus-jacente du solide. Nous la symboliserons dans la suite de cette étude par Mt-Na.

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardées à température ambiante. Le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction montmorillonitique (Mt) dont la taille des particules est inférieure

à 2 μm est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn. L'analyse granulométrique permet la répartition des grains d'une poudre en fonction de leurs tailles.

En pratique, on descend l'origine de la pipette à la profondeur déterminée et on prélève le volume correspondant. Nous savons, par ailleurs, qu'en siphonnant par l'orifice de cette pipette nous recueillons la fraction initialement incluse dans une sphère ayant pour centre l'extrémité de ce tube, sans pour autant, entraîner par turbulence, les fractions situées en dessous de cet orifice.

Après chaque prélèvement, nous réagissons la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que possible.

2.3.2. Elimination des sels résiduels

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation.

Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons "Mt-Na" par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse que nous avons fabriquée en membranes d'acétate de cellulose (cellophane) sont plongées dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

Il faut signaler à ce passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile : une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al de la couche octaédrique peut être libérée et vient occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na [7].

2.3.3. Préparation des argiles pontées

2.3.3.1 Solutions pontantes

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé deux solutions pontantes à base d'aluminium Al(III) et à base de fer Fe(III).

Dans la préparation de ces deux solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit discontinu (goutte à goutte).

Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisée par un agitateur rapide et puissant (agitateur mécanique) afin d'éviter la sur-alcalinité locale des solutions, qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique $[Al(OH)_3, Fe(OH)_3]$.

Tout au long de cette étude, reviendront les notations " $Al_x(OH)_y$ ", et " $Fe_x(OH)_y$ " qui désigneront à chaque fois les polycations fournis respectivement par les deux solutions pontantes symbolisées par "PCBA" et "PCBF".

Les différentes conditions de préparation de la solution pontante utilisée sont optimisées par la méthode proposée par Bouras.2003 [7]

Solution PCBA

Dans cette synthèse, nous procédons à la titration d'une solution de chlorure d'aluminium 0,5M ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) par une solution d'hydroxyde de sodium 0,225 M (NaOH,) avec un débit discontinu de $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et un temps de maturation de 48heures.

Solution PCBF

Cette solution est préparée en titrant une solution de nitrate ferrique 0,43 M ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) par une solution basique 0,75 M (NaOH) selon les conditions suivantes :

- Temps de maturation : 10 jours.
- Le titrage est effectué avec un débit discontinu de $0,6 \text{ mL} \cdot \text{mn}^{-1}$.
- Toutes les solutions "PCBF" préparées sont mises dans des flacons sombres à l'obscurité.

- Des suspensions de Mt-Na de concentrations généralement égales à 0,5 % (Bouras, 1992 [7]), initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à

goutte ($8,1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à l'aide d'une pompe péristaltique, par des solutions pontantes (PCBA, PCBF) sous agitation rapide et permanente.

- A la fin de la titration, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion.
- Après plusieurs lavages à l'eau MilliQ et filtration sous vide, les complexes inorgano-montmorillonites CIM sont séchés dans une étuve à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

2.4 Préparation des billes

➤ Préparation des billes d'alginate

La solution d'alginate à 1% est soumise à une agitation magnétique (forte agitation pendant 4h).

Cette solution est introduite goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de $3,3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ces gouttes tombent dans 200 mL d'une solution de chlorure de calcium CaCl_2 à 0,1M avec une hauteur de chute de 6,5 cm (de la sortie du tube à la solution CaCl_2) pour que les billes soient bien sphériques.

Après leurs formations, les billes contenant des bulles d'air flottent à la surface et sont donc facilement éliminables. C'est pourquoi le mélange (CaCl_2 + billes) reste maintenu sous une faible agitation. Les billes obtenues sont laissées dans le bain de CaCl_2 pendant une durée totale de 24h.

➤ Préparation des billes mixtes alginate/Mt-Al

Pour cette préparation, 2,5 g Mt-Al sont ajoutées à une solution d'alginate à 1% préalablement préparée.

Après homogénéisation du mélange, soumis initialement à une agitation pendant 2 h, cette suspension reste maintenue toujours sous agitation tout au long de son passage à travers la pompe péristaltique et donc de son introduction dans la solution de CaCl_2 .

➤ **Préparation des billes gélifiées magnétiques**

Une masse de 0,3 g de ferrofluide et une solution d'alginate à 1% préalablement préparée ont été maintenus sous agitation pendant 2h puis introduite dans du CaCl₂ de la même manière mais sous l'influence, cette fois-ci, d'un aimant néodyme.

L'opération consiste à placer, près du bain de calcium, cet aimant afin d'attirer les billes et éviter leur coalescence lors de la gélification.

➤ **Préparation des billes composites magnétiques**

Des masses de 2,5g Mt-Al et 0.3g de ferrofluide, sous forme de poudres, sont ajoutées à une solution d'alginate de sodium (1%) préalablement préparée.

Le mélange final qui reste maintenu sous une forte agitation pendant une période de deux heures et soumis à la même procédure citée précédemment.

Les billes composites magnétiques à base de Mt-Fe sont préparées en utilisant ce même protocole expérimental.

- Toutes les billes ainsi obtenues sont soumises aux opérations successives suivantes :
- Trois lavages successifs avec environ 250 mL d'eau distillée et agitation pendant 1h30min. Pesage
- Conservation dans l'eau distillée dans des flacons teintés avant leurs utilisations.

2.5 Caractérisation des billes :

2.5.1 Taux d'Humidité :

Les billes humides sont séchées avec du papier absorbant et pesées (m_H), avant d'être mises dans une étuve à 105 °C pendant 48h.

- La masse m_s est obtenue après pesage des billes sèches.
- Le Taux d'Humidité TH est calculé et exprimé en % selon l'équation suivante :

$$\%TH = \frac{m_H - m_s}{m_H} * 100$$

Avec :

m_H : la masse de billes humides

m_s : la masse de billes sèches

2.5.2 Etudes par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF de type Jasco type 4100.

La préparation des échantillons consiste à mélanger quelques milligrammes (environ 2 mg) de billes séchées préalablement à 105°C et finement broyées avec 200 mg de KBr. Le mélange est compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse.

2.5.3 Diamètre des billes

Le diamètre des billes de chaque matrice a été déterminé en prenant une population de 6 billes, mesurer leurs diamètres à l'aide d'une règle graduée et calculer le diamètre moyen de cette population.

2.6 Application à l'adsorption

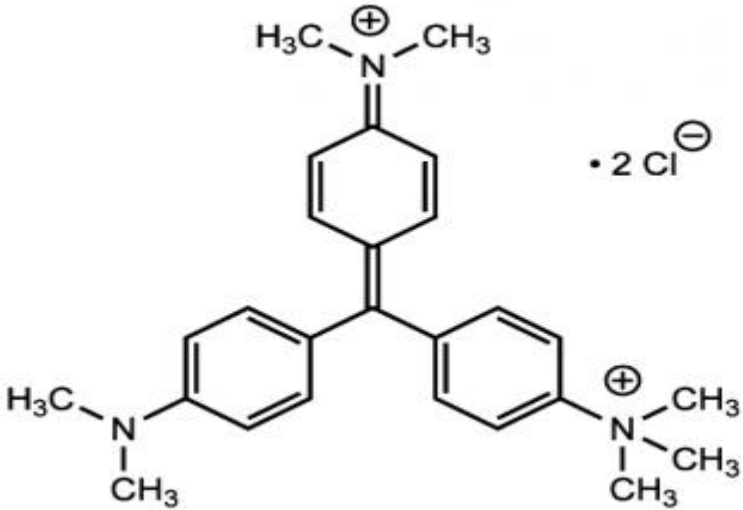
Pour déterminer les capacités d'adsorption des billes, nous avons choisi de travailler avec le colorant modèle suivant : le vert de méthyle (VM) très utilisé dans l'industrie chimique.

Ce colorant a été choisi du fait de sa solubilité élevée dans l'eau et de sa simplicité à être rapidement analysé par spectrométrie UV-visible.

Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le Tableau 2.1 ci-après.

L'étude de son spectre UV-Visible à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre type UV-1700 phamaspec Shimadzu, a permis de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale (correspondant au maximum d'absorbance) $\lambda_{\max} = 626$ nm.

Tableau 2.1 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de méthyle utilisé

	Vert de méthyle
Structure chimique	
absorbance maximale λ_{\max} (nm)	626
M (masse molaire) (g.mol ⁻¹)	458.47
pKa	11,5
Solubilité	Soluble

2.6.1 Courbe d'étalonnage

Plusieurs solutions filles (ou étalons) sont préparées dans des fioles de 50 mL, par dilutions successives, à partir d'une solution mère vert de méthyle de concentration initiale égale à 1g.L⁻¹.

La courbe d'étalonnage, présentée dans la Figure 2.1 est obtenue en traçant l'évolution de la densité optique DO en fonction de la concentration C : DO = f(C).

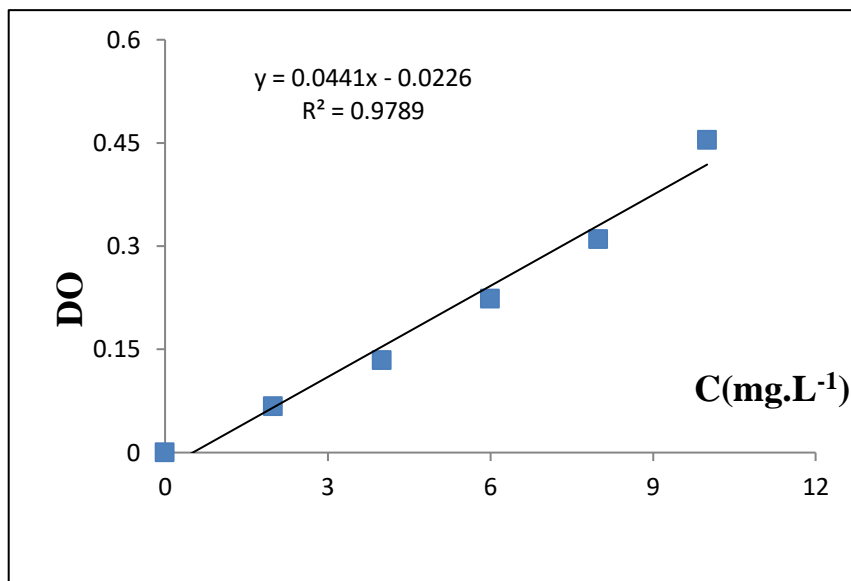


Fig. 2.1 : Courbe d'étalonnage du vert de méthyle

2.6.2 Préparation et analyse des échantillons

Des lots de chaque catégorie de billes préparées sont d'abord séchées délicatement avec un papier absorbant pour éliminer l'excès d'eau puis pesées (en g) avant de les introduire dans les solutions du colorant vert de méthyle ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 50 \text{ mL}$).

2.6.3 Cinétiques d'adsorption

Dans une série de flacons (capacité : 250 mL) en verre, fermés à bouchons, sont introduites des masses identiques ($m = 0,5 \text{ g}$) de billes gélifiées auxquelles sont ajoutés séparément des volumes identiques ($V = 50 \text{ mL}$) de la solution VM de concentration initiale ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$).

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

L'ensemble (Echantillons/Table oscillante Ikalabortechnik KS 501) est soumis à des agitations de 250 cpm (coups par minute) à la température ambiante ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps allant de 0 à 3 heures de contact.

Les solutions de vert de méthyle ainsi obtenues après séparation des mélanges (billes gélifiées/solution) sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée λ_{\max} (nm) = 626 nm .

Les quantités adsorbées aux différents temps t (Q_t) sont calculées à partir de l'équation du bilan de matière suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q_t : Quantité de polluant par unité de masse (en mg.g⁻¹).

C_0 : Concentration initiale (mg.L⁻¹)

C_t : Concentrations résiduelles à l'équilibre (mg.L⁻¹)

V : Volume de l'adsorbat (L)

m_b : masse de l'adsorbant (bille) (g)

$$m_b = m_H * (1 - \%TH)$$

2.6.4 Isothermes d'adsorption

Les tests d'adsorption du vert de méthyle ont été effectués sur les billes magnétiques préparées dont le protocole adopté est le suivant :

Des masses de billes gélifiées sélectionnées variant de 0,5 à 2,5 mg sont mélangées avec des mêmes volumes de la solution de Vert de méthyle ($V = 100$ mL; $C_0 = 10$ mg.L⁻¹) dans des flacons en verre fermés à bouchons. Ceux-ci sont placés sur un agitateur à oscillations horizontales (Ikalabortechnik KS 501) fonctionnant avec une vitesse d'agitation 250 cpm pendant un temps de contact allant jusqu'à une durée de 3 heures.

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

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

2.6.5 Effet du pH

Des masses de 0,25 g de billes sont mises dans des tubes à essai puis mélangées avec des mêmes volumes de la solution de VM (10 mg.L⁻¹).

L'effet de pH est étudié en examinant les quantités adsorbées à différents pH de ces mélanges billes/solutions VM. Toutes les solutions obtenues après équilibre sont analysées par la spectrophotométrie UV-Vis. A la même longueur d'onde d'absorption suscitée.

3.1 Caractérisation physico-chimique

3.1.1 Taux d'humidité et diamètre des billes

Nous représentons dans la Figure 3.1 les photographies numériques montrant les diamètres des billes d'alginate de sodium seuls (billes simples BS), d'alginate de sodium/Mt pontée à l'aluminium (AS/Mt-Al) et d'alginate de sodium/ Mt pontée à l'aluminium/Magnétique (AS/Mt-Al/Magnétique).

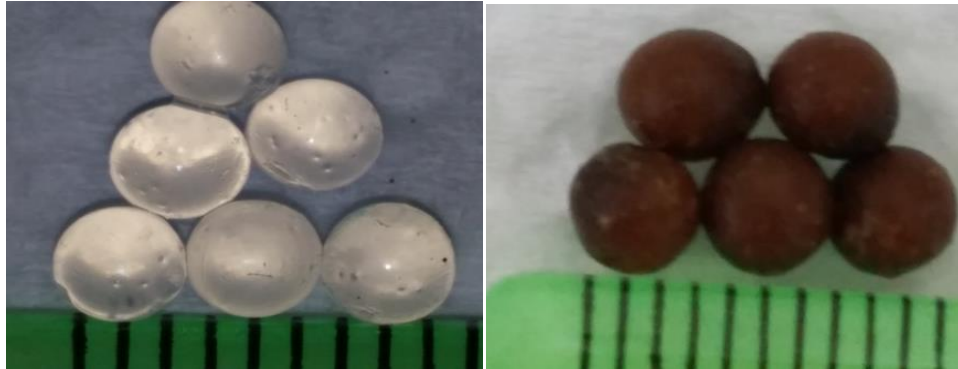


Fig. 3.1 : photographie numérique de la détermination des diamètres des billes d'alginate de sodium seuls (AS) et d'AS/ Mt pontée à l'aluminium/Magnétique (AS/Mt-Al/Magnétique).

Les résultats correspondants sont rassemblés dans le Tableau 3.1 suivant.

Tableau 3.1 : taux d'humidité et diamètre des billes

Billes	Diamètre des billes humides (mm)	TH (%)
AS	3	97
AS/Mt-Fe	3,5	94
AS/Mt-Fe+F	3,5	94
AS/ Mt-Al+F	3,5	94
AS/Mt-Al	3,5	95
AS/F	3	95

- L'examen de ces photographies montre les phénomènes suivants :
- Les billes sont généralement sphériques
- Les tailles sont de l'ordre de 3 à 3,5 mm pour les billes humides et de 1 mm pour les billes sèches.
- Les billes gélifiées augmentent de taille en fonction de la quantité de matériaux encapsulés dans le gel d'alginate de sodium
- Les taux d'humidité diminuent dans les billes composites contenant de l'argile pontée et dans les billes magnétiques en comparaison avec les billes simples AS.

Ce même constat a été évoqué antérieurement par plusieurs auteurs (Ely et al. [2] ; Layaly et al. [24]) dans leurs études sur l'encapsulation de quelques argiles dans les gels d'alginate.

Vincent Rocher et al. [39], quant à eux, montrent que le taux d'humidité des billes d'alginate magnétique est de l'ordre de $94,5 \pm 0,5 \%$ et qu'il varie peu avec la composition des billes et le mode de réticulation.

3.1.2. Analyse infrarouge IRTF

Les spectres IRTF relatifs aux différents échantillons étudiés sont présentés dans la Figure 3.2 ci-après.

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

Bandes d'adsorption de l'alginate :

3384-3439 cm⁻¹ : Elles sont bien observées dans le cas des billes simples AS, billes composites AS/Mt pontée et billes magnétiques AS/Mt pontée/F.

Elles correspondent à la vibration de valence des groupements –OH caractéristiques des Polysaccharides naturels [2] et à la vibration de déformation des molécules H₂O. [7].

1613-1634 cm⁻¹ : Bande caractéristique des groupements carboxylate COO- asymétriques/symétrique.

1032-1083 cm⁻¹ : Bande caractéristique des liaisons C-O-C.

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

Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse

➤ Liaisons Si-O

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

- la bande intense située entre 900-1200 correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (Mt-Na), elle est située vers 1030 cm^{-1} entre 1115 et 1020 cm^{-1}
- les bandes situées à 525, 468 et 425 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl^{VI} , SiOMg^{VI} et Si-O-Fe.
- Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} .

D'après les résultats, tous les groupements fonctionnels caractéristiques des différents matériaux sont présents. Nous pouvons donc déduire qu'il n'y a pas d'interaction directe entre les différents constituants des billes à savoir l'alginate AS, les ferrofluides et les montmorillonites pontées.

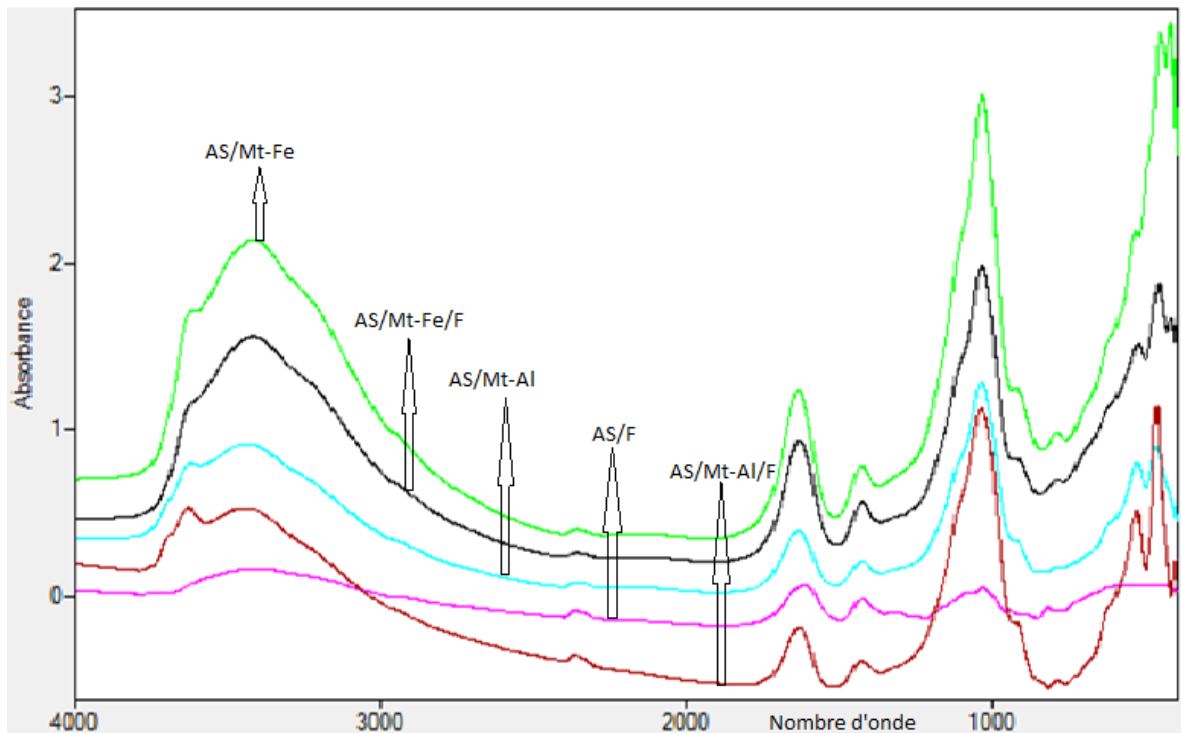


Fig.3.2 : spectres infrarouge des différentes billes gélifiées étudiées.

3.3 Etude de l'adsorption en système discontinu :

3.3.1 Cinétiques d'adsorption :

Les courbes représentent la quantité de vert de méthyle VM adsorbée sur les différentes billes gélifiées en fonction du temps pour une concentration initiale de 10 mg.L^{-1} sont illustrées dans les Figures 3.3 et 3.4 et 3.4 ci-dessous.

Comme le montre la Figure 3.3, l'adsorption est très rapide dès les premières minutes avec des rendements d'élimination à l'équilibre de l'ordre de 97,6 et 96,94% obtenus par les billes AS et AS/F respectivement.

Pour les billes composites à base d'argiles intercalées (AS/Mt-Al et AS/Mt-Fe), les rendements d'élimination obtenus sont de 99,77 et 99,69% respectivement au bout d'un temps pseudo-d'équilibre d'environ de 60 minutes (Fig 3.4).

Des rendements de 99,76 et 99,75% obtenus par les billes magnétiques (AS/Mt-Al/F et AS/Mt-Fe/F) respectivement au bout d'un temps pseudo-d'équilibre de 75 minutes (Fig 3.5).

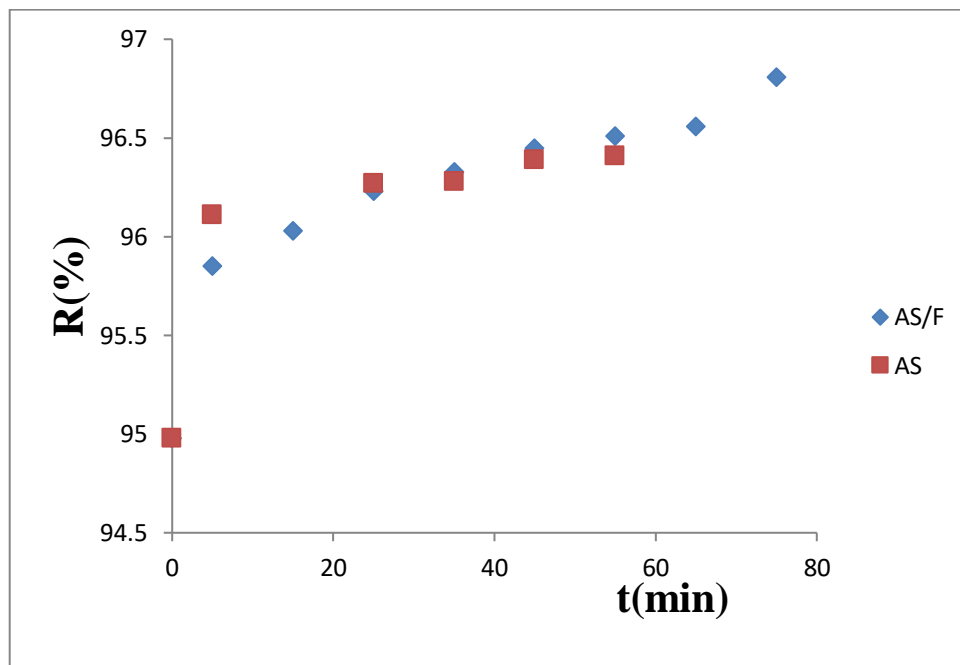


Fig. 3.3 : Cinétiques d'adsorption du VM sur les billes humides simples AS et magnétiques à $T=25^{\circ}\text{C}$, pH du milieu et $C_0=10\text{mg/L}$.

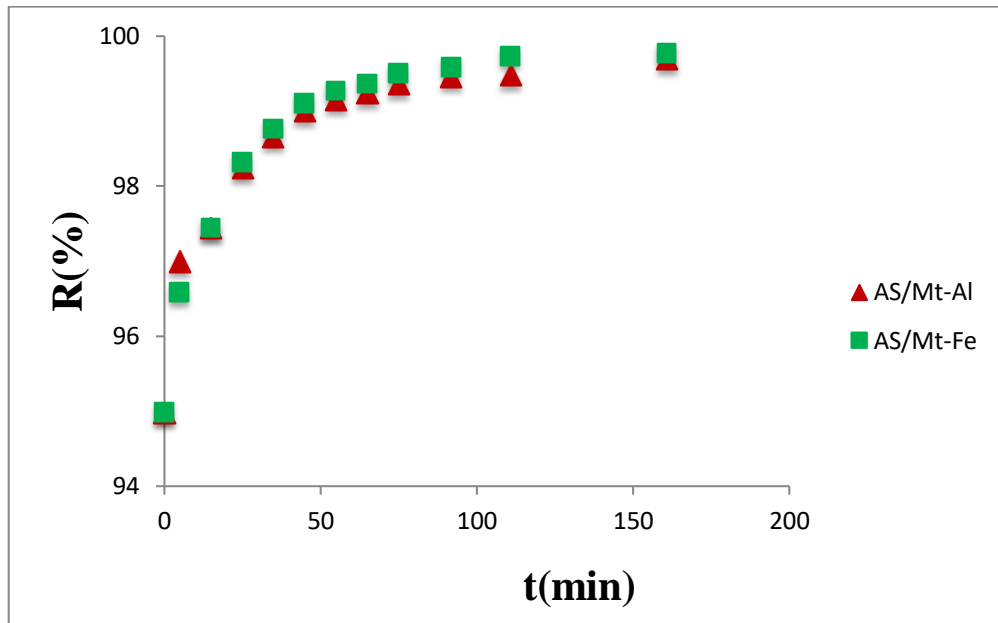


Figure 3.4 : Cinétiques du VM sur billes humides composites à base de montmorillonite pontée à l'aluminium et au fer à $T=25^{\circ}\text{C}$, pH du milieu et $C_0=10\text{mg/L}$.

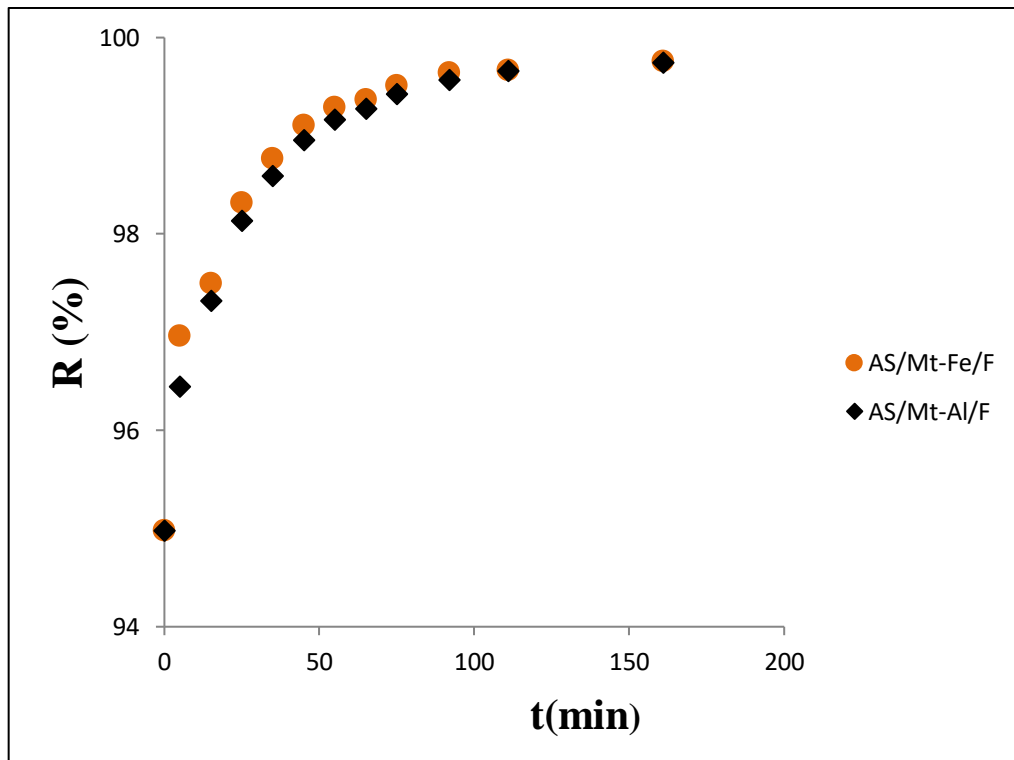


Fig. 3.5 : Cinétiques du VM sur billes humides AS/Mt-Al/F magnétiques et AS/ Mt-Fe/F à $T=25^{\circ}\text{C}$, pH du milieu et $C_0=10\text{mg/L}$.

Les photographies numériques des Figures 3.6 et 3.7 ci-dessous montrent l'aspect de la couleur des eaux et les billes avant et après adsorption.

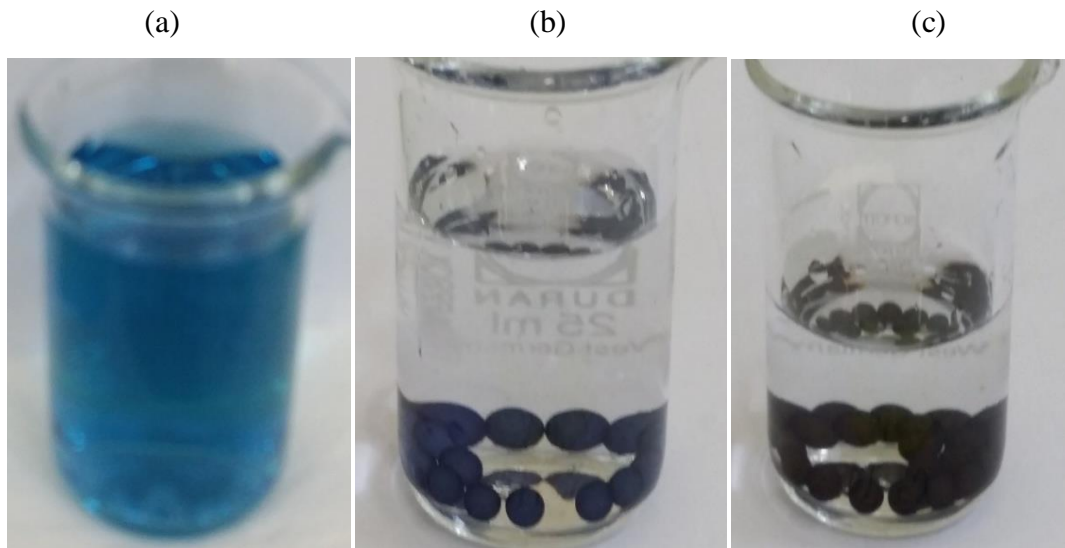


Fig. 3.6 : photographies numériques montrant la décoloration totale des eaux synthétiques étudiées.

(a) : solution colorée avant adsorption ; (b) : Solution décolorée après adsorption sur billes AS/Mt-Al ; (d) : Solution décolorée après adsorption sur billes AS/Mt-Fe

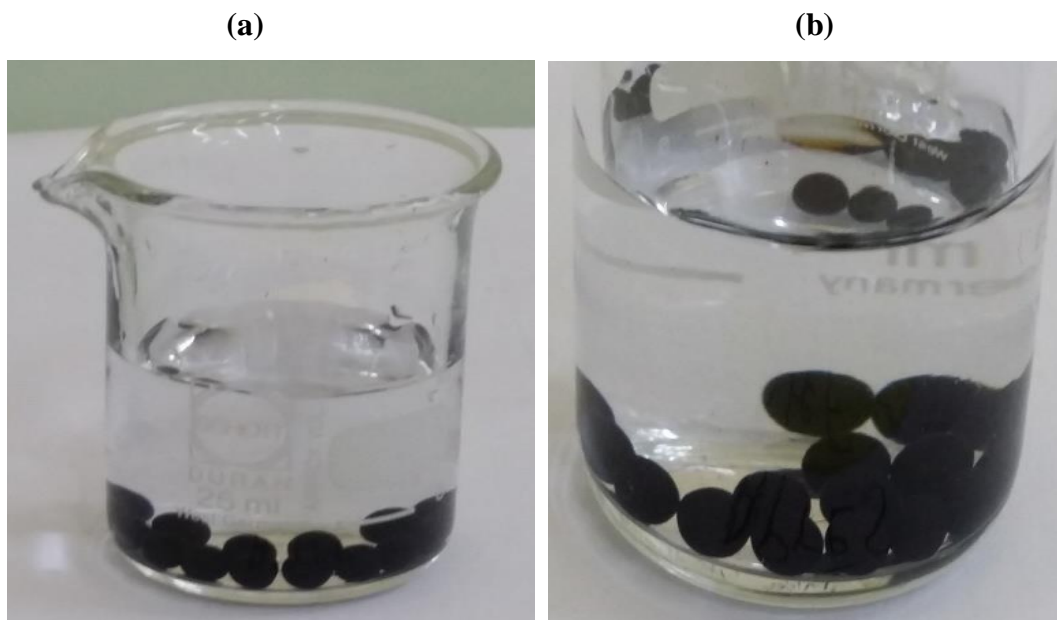


Fig. 3.7 : Photographies numériques montrant la décoloration totale des eaux synthétiques étudiées par l'emploi de billes magnétiques. (a): AS/Mt-Al/F ; (b) : AS/Mt-Fe/F

3.3.2 Isothermes d'adsorption

Les Figures 3.8 ; 3.9 et 3.10 représentent l'évolution de la quantité du colorant adsorbée par les différentes billes (AS/Mt-Al, AS/Mt-Al/F, AS/Mt-Fe, AS/Mt-Fe/F) à l'équilibre en fonction de la concentration du VM à l'équilibre.

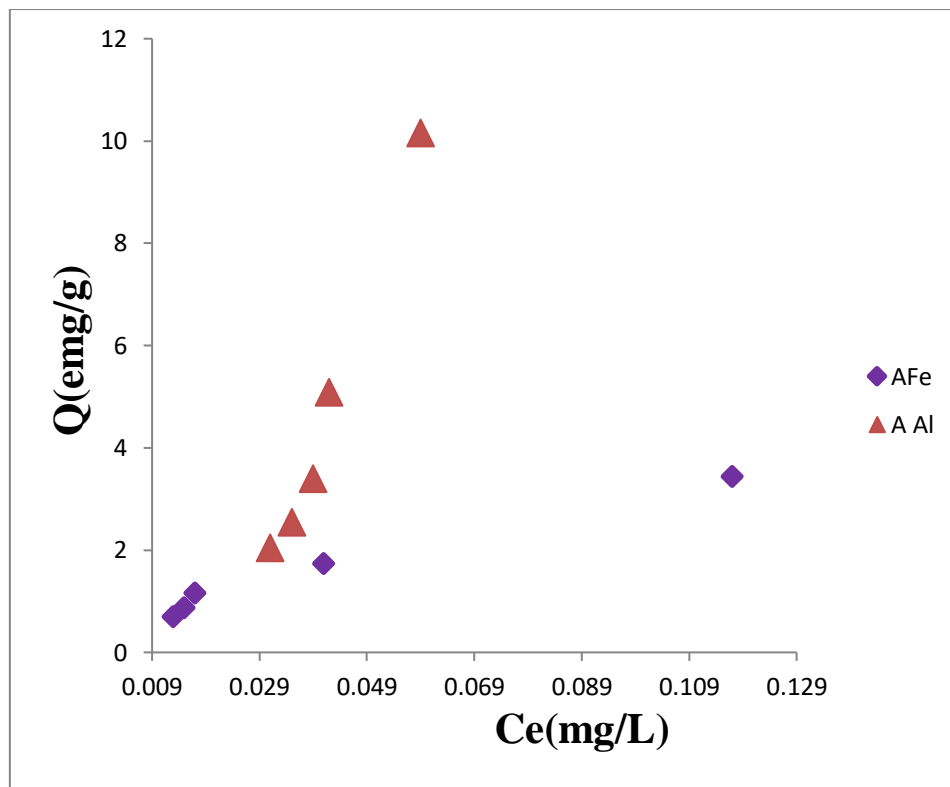


Fig. 3. 8 : Isothermes d'adsorption du VM sur les billes composites non magnétiques à T=25°C, pH du milieu et C₀=10mg/L.

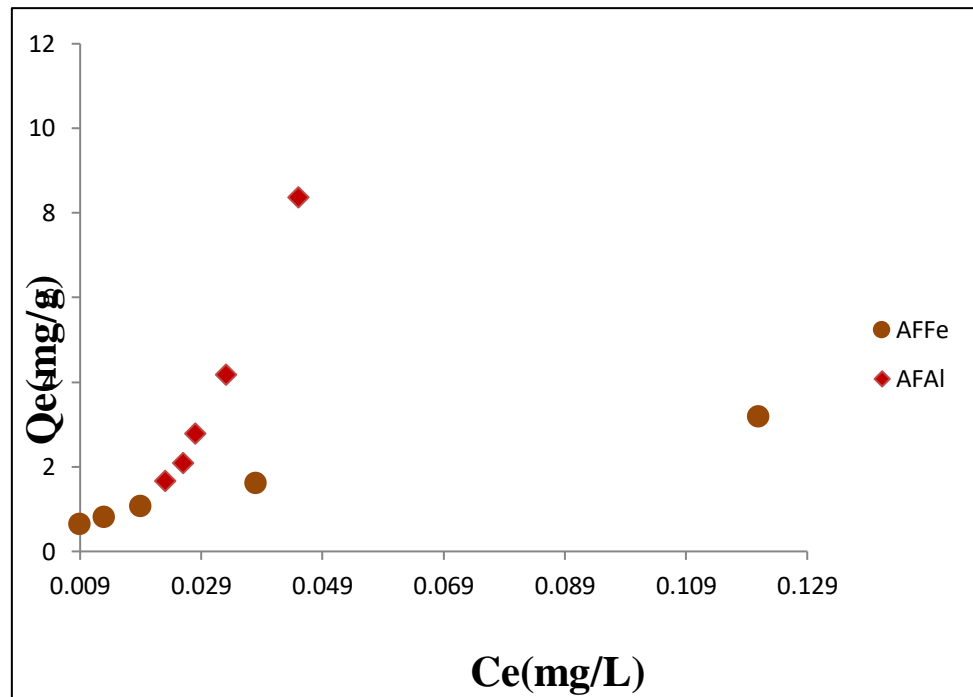


Fig. 3. 9 : Isothermes d'adsorption du VM sur les billes composites magnétiques à $T=25^{\circ}\text{C}$, pH du milieu et $C_0=10\text{mg/L}$.

L'examen de ces figures montre qu'au fur et à mesure que la concentration de VM à l'équilibre augmente, la quantité adsorbée du colorant augmente continuellement. Ces isothermes sont de type L selon la classification de Gill et al [42].

Les billes composites de type AS/Mt-Al et/ou AS/Mt-Fe ainsi que les billes composites magnétiques AS/Mt-Al/F (ou AS/Mt-Fe/F) s'avèrent très efficace dans la décoloration des eaux polluées par le vert méthyle à titre d'exemple pour une concentration de VM à l'équilibre de l'ordre de $0,059\text{mg/L}$ les quantités adsorbées à l'équilibre sont de 2 et 5 mg/g respectivement pour les billes magnétiques et les billes à d'argiles pontées.

L'allure de toutes les isothermes obtenues est de forme L suggérant ainsi une adsorption progressive en monocouche selon le modèle de Langmuir.

(a) : Billes composites AS/Mt/Al ou AS/Mt-Fe

(b): Billes composites magnétiques AS/Mt/Al/F ou AS/Mt-Fe/F.

Avec une $C_0=25\text{mg.g}^{-1}$ le maximum d'adsorption est atteint à 10 et 8,6 pour les billes AS/Mt-Al et AS/Mt-Fe et de 8,37 et 8 pour AS/Mt-Al et AS/Mt-Fe magnétiques respectivement, donc l'augmentation de la concentration initiale de 10 à 25mg.L^{-1} a eu un

effet considérable sur les matrices AS/Mt-Fe et AS/Mt-Fe magnétiques et un effet presque négligeable sur AS/Mt-Al magnétique ou non.

Les isothermes expérimentaux sont de types « L » selon la classification de Gilles et al. Ce type correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.

Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

3.3.2.1 Effet du pH sur l'adsorption :

Pour compléter l'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption du vert de méthyle par les différentes billes composites magnétiques, nous avons étudié l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption.

La figure 3.10 représente l'évolution de la quantité adsorbée du colorant en fonction du pH de la solution.

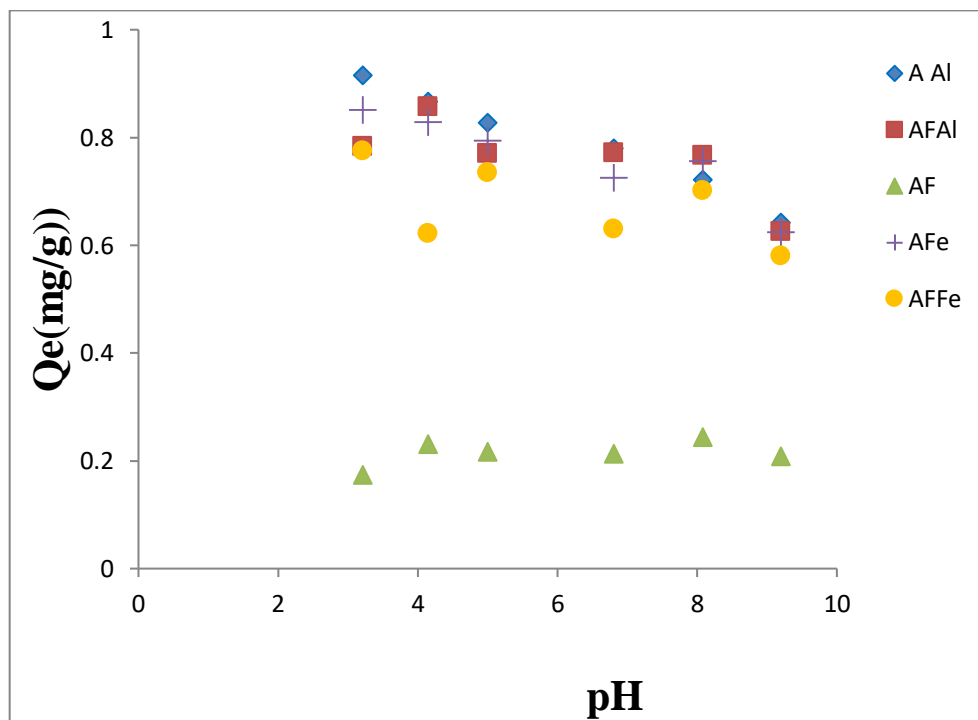


Fig. 3.11: Effet du pH sur l'adsorption du colorant par les différentes billes magnétiques et non magnétiques à $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 10\text{mg/L}$ et $t_{eq} = 3\text{h}$.

Globalement et pour les pH des milieux étudiés allant de 3 à 9 ($\text{pH} < \text{pK}_a$), ces courbes montrent clairement les phénomènes suivants :

- Des éliminations complètes du colorant VM par les billes composites magnétiques
- De fortes rétentions de molécules VM notamment en milieux acides et qui diminuent légèrement aux milieux basiques.

pH_{pzc} :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbant est nulle. [13]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide de le déterminer est de :

- Prélever 100 ml d'eau distillée dans un bécher puis ajouter une masse 0.5g de solide (absorbant). La solution est S1
- Remplir la burette par la solution d'acide nitrique HNO₃ (0.01M)
- Déterminer le pH initial de la solution S1
- Doser la solution S1 goutte à goutte par la solution d'acide nitrique HNO₃ (0.01 M) et noter la variation du pH selon le volume d'acide nitrique ajouté jusqu'à la stabilisation totale de la valeur du pH
- Répéter les mêmes étapes pour la solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.01 M)

On calcule la charge de surface en utilisant la formule suivante :

$$Q = \frac{C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{m}$$

Q : charge de surface en mol.g⁻¹

C_a : concentration d'acide en mol.L⁻¹

C_b : concentration de base en mol.L⁻¹

[H⁺] : concentration d'acide ajoutée en mol.L⁻¹

[OH⁻] : concentration de base ajoutée en mol.L⁻¹

m : prise d'essai en g

Puis on trace la courbe d Q en fonction du pH et déduire de la courbe le pH_{pzc} c'est là où la courbe coupe l'axe des abscisses.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-après.

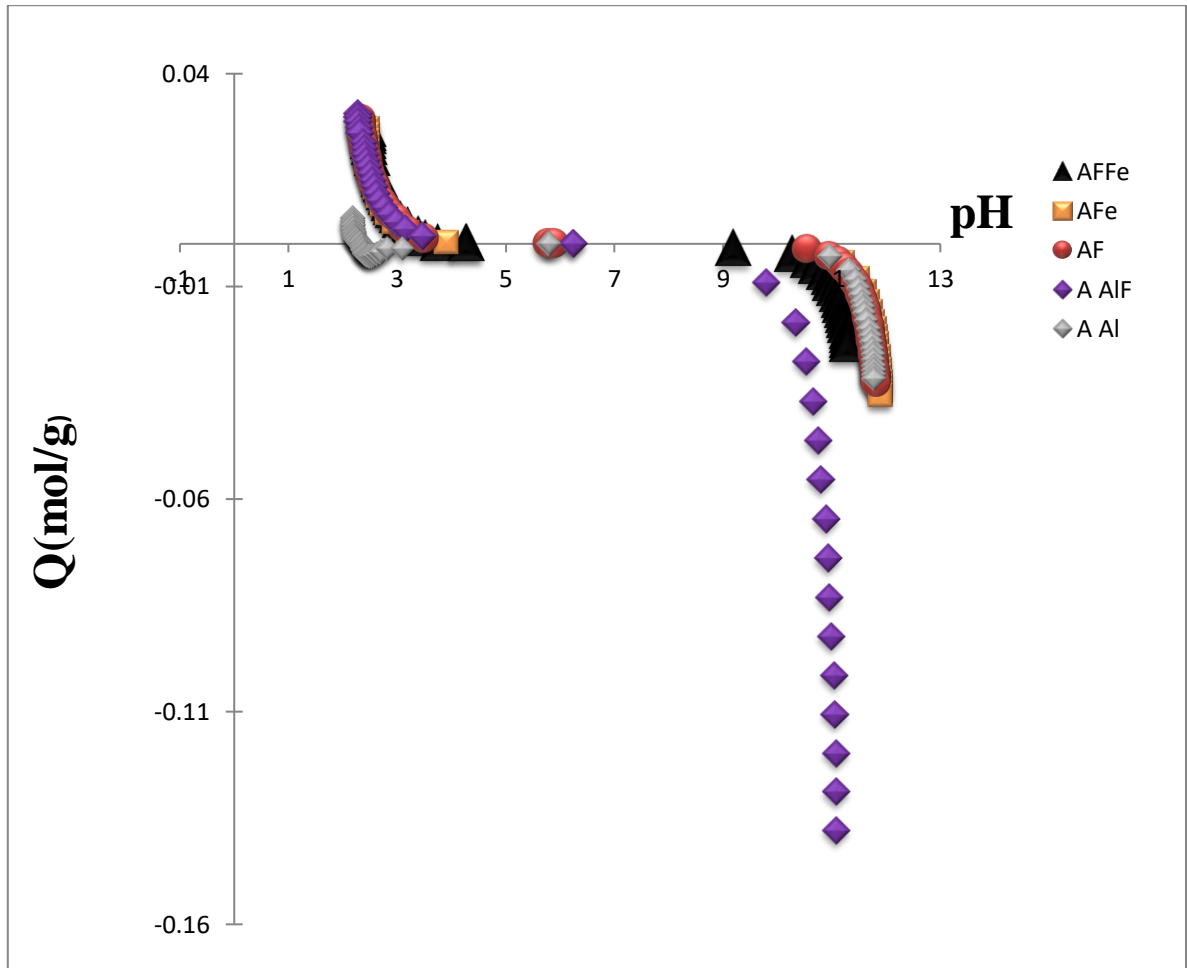


Fig. 3.12 : pH_{pzc} des différentes matrices. AAl : alginate/Mt-Al ($pH_{pzc}=11,4$), AAlF : alginate/Mt-Al magnétique($pH_{pzc}=6,6$), AFe :alginate/Mt-Fe($pH_{pzc}=4,5$), AFFe : alginate/Mt-Fe magnétique($pH_{pzc}=7,1$) et AF :alginate magnétique($pH_{pzc}=8,3$).

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Dans le cas contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution donc

le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant).

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Dans le cas contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant).

Conclusion

L'objectif primordial de ce présent travail est de préparer une nouvelle matrice de billes gélifiées composites et magnétiques afin de les utiliser dans la décontamination des eaux polluées par les polluants organiques et/ou inorganiques.

Une série de plusieurs catégories de billes magnétiques à base d'alginate de sodium, d'argiles pontées à l'aluminium ou au fer (Mt-Al et Mt-Fe) et des nanoparticules magnétiques ou ferrofluides.

Les propriétés d'adsorption à l'équilibre de ces adsorbants ont été évaluées en établissant des courbes cinétiques et des isothermes d'adsorption du vert de méthyle représentant de la catégorie des colorants polluants très utilisé dans les milieux industriels.

Les études comparatives effectuées à différentes concentrations initiales ($C_0=10$ et 25 mg.L^{-1}) et à différents pH (3 à 9) ont confirmé la grande efficacité de cette nouvelle génération de billes magnétiques envers les colorants industriels et les polluants organiques en général à deux concentrations.

Au vu des qualités que peuvent présenter ces nouvelles billes magnétiques, des études encore plus approfondies seront recommandées et méritent qu'on s'y intéresse encore plus afin de développer de nouvelles applications dans le domaine de dépollution des eaux.

