

**UNIVERSITE DE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté de Technologies**

Département de Génie des Procédés

**MEMOIRE DE MASTER**

Spécialité : Génie de l'Environnement

SYNTHESE D'UNE NOUVELLE GENERATION DE BILLES  
MAGNETIQUES POREUSES ET RENFORCEES :  
APPLICATION A L'ADSORPTION DES IONS  $Cd^{2+}$  /  $Pb^{2+}$

Par

**Salim BOUDJETTOU et Hiba BENAMOR**

**Encadré par :**

Professeur Omar BOURAS

Mme Ahlem HATTALI

**2018/2019**

## ملخص

تم تصنيع الكريات المغناطيسية المدعمة و المسامية بنجاح من خلال دمج الفيروفلويد على أساس الجسيمات النانوية من معدن الميغامت، ألجينات الصوديوم، الطين المعمد بالألومنيوم ، و كحول البولي فينيل وكربونات الكالسيوم لإعداد عدة فئات من الكرات المركبة

تم تمييز مختلف الكرات المتحصل عليها بواسطة التحليل الطيفي رامان، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، قياسات المغنطة و القياسات الفيزيوكيميائية ( قياس محتوى الماء، الكثافة و حجم الكرات بالإضافة إلى الإستقرار الكيميائي)

تم تطبيق هذه الكريات لإزالة أيونات الرصاص و الكاديوم عن طريق الامتزاز المتواصل في المحاليل المائية. إن حركية الامتصاص و ازوتارم الامتزاز لأيونات الكاديوم و الرصاص على هذه الكريات المركبة الجديدة موصوفة جيدا ، من خلال نموذج الدرجة الثانية و نموذج فروندليش و لونغمير على التوالي

كشفت النتائج أن كريات الطين المغطى بالألمنيوم و القائمة على الجينات الصوديوم لديه قدرة امتصاص أفضل لأيونات الكاديوم و الرصاص بمعدل إزالة 96.5 و 99.9 بالمئة في درجة حموضة 9 و 6 على التوالي

**الكلمات المفتاحية :** الجسيمات النانوية المغناطيسية ، ألجينات، الطين المعمد بالألومنيوم، الكبسلة، الامتزاز ، كاديوم، رصاص

## ABSTRACT

Reinforced and porous magnetic beads have been successfully synthesized by incorporating ferrofluids based on nanoparticles of maghemite (Y-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sodium alginate (AS), aluminum bridged clay (AP-Al), citrated ferrofluid (FF) polyvinyl alcohol (PVA) and calcium carbonate (CC) to prepare several classes of composite beads.

The beads obtained were characterized by Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), magnetization measurements and physicochemical measurements (water content, density, log size, chemical stability).

These beads were used in the removal of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions by batch adsorption in aqueous solutions. The kinetics and adsorption isotherms of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions on these new composite beads are well described by the second order model and the Langmuir and Freundlich models respectively.

The results revealed that the beads based on AP-Al and AS constituents proved very effective against Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions with removal rates of around 96.5 and 99.9% at 9 and 6 respectively.

**Keywords:** Magnetic nanoparticle, Aluminium pillared clay, Encapsulation, Adsorption, Cadmium, Lead.

## RESUME

Une série des billes magnétiques renforcées et poreuses a été synthétisée avec succès en incorporant des ferrofluides à base de nanoparticules de maghémite (Y-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), d'alginate de sodium (AS), d'argile pontée à aluminium (AP-Al), de polyvinyl alcool (PVA) et de carbonate de calcium (CC) pour préparer plusieurs classes de billes composites.

Les billes obtenues ont été caractérisées par la spectroscopie Raman, la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), les mesures d'aimantation et par les mesures physico-chimiques (Teneur en eau ; Densité ; Taille des billes ; Stabilité chimique).

Ces billes ont été utilisées dans l'élimination des ions Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> par adsorption discontinu en solutions aqueuses. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption des ions Cd<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> sur ces nouvelles billes composites sont bien décrites par le modèle du deuxième ordre et par les modèles de Langmuir et Freundlich respectivement.

Les résultats ont révélé que les billes à base de constituants AP-Al et AS s'avèrent très efficaces envers les ions Cd<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> avec des taux d'élimination de de l'ordre de 96,5 et 99,9 % aux pH de 9 et 6 respectivement.

**Mots clés :** Nanoparticule magnétique, Alginate, Argile pontée à l'aluminium, Encapsulation, Adsorption, Cadmium, Plomb.

## REMERCIEMENTS

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

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

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à Monsieur Omar BOURAS, Professeur à l'Université de Blida 1 qui a accepté de nous encadrer dans ce mémoire et en nous soutenant tout au long de son élaboration. Nous le remercions pour le temps qu'il a accepté de nous consacrer aux nombreux problèmes qui se sont posés tout au long de ce travail. Merci pour la confiance que vous nous avez accordé malgré toutes les difficultés rencontrées et merci surtout pour votre patience.

Nous remercions également notre Co-promotrice Mme HATTALI Ahlem, pour ses précieux conseils et son aide durant-toute la période de notre travail.

Nos remerciements s'adressent également à CHAIBI Samir pour son aide précieuse, ses encouragements et ses suggestions qu'il nous a fait pour l'amélioration de ce travail.

Nous souhaitons également remercier madame ARABI Malika qu'elle a accepté d'ouvrir les portes de son laboratoire pour effectuer les analyses d'absorption atomique au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

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

Sans oublier de remercier tous les techniciens et toute l'équipe administrative du Département de Génie des Procédés de l'Université de Blida 1.

Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à nos PARENTS, AMIS et tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste mémoire.

## SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX .....	08
INTRODUCTION.....	10
CHAPITRE I SYNTHES BIBLIOGRAPHIQUE.....	12
I.1. Le cadmium .....	12
I.1.1. Généralités et sources .....	12
I.1.2. L'utilisation du Cd par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité .....	13
I.2. Le Plomb (Pb) .....	14
I.2.1. Généralités et sources .....	14
I.2.2 L'utilisation du Pb par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité .....	16
I.3. Ferrofluide .....	17
I.3.1. Introduction.....	17
I.3.2. Effet du pH sur la stabilité des ferrofluides.....	18
I.3.3. Adsorption par les nanoparticules magnétiques.....	19
I.4. Les argiles.....	20
I.4.1. Définition de l'Argile.....	20
I.4.2. Structure de minéraux argileux.....	20
I.4.3. Classification des argiles.....	22
I.4.4. Bentonite.....	22
I.4.5. La montmorillonite .....	23
I.4.5.1. Structure de la montmorillonite .....	23
I.4.5.2. Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	24
I.4.5.3. La capacité d'échange cationique CEC.....	24
I.4.5.4. La surface spécifique.....	24
I.4.5.5. Propriétés de gonflement.....	25
I.4.6. Applications des argiles dans le domaine d'adsorption.....	25
I.4.7. Les argiles modifiées .....	26
I.4.7.1. Activation chimique.....	27
I.4.7.2. Intercalation et pontage.....	28
I.5. Les alginates .....	30
I.5.1. Historique.....	30
I.5.2. Structure.....	30
I.5.3. Gélification .....	31
I.5.3.1. Généralités.....	31

I.5.3.2. Gel d'alginate.....	32
I.5.3.3. Propriétés des gels d'alginate.....	33
I.5.3.3.1. Solubilité .....	33
I.5.3.3.2 Stabilité .....	33
I.6. Encapsulation .....	35
I.6.1. Introduction.....	35
I.6.2. Application des matériaux encapsulés dans l'adsorption.....	36
CHAPITRE II PARTIE EXPERIMENTALE ET MATERIAUX.....	39
II.1. Préparation des billes gélifiées et magnétique.....	39
II.1.1. Matériaux utilisés.....	39
II.1.1.1. Bentonite.....	39
1. Purification de l'argile.....	40
2. Préparation la solution (PCBA).....	40
3. Préparation des adsorbants inorgano-argileux (Mt-Al).....	41
II.1.1.2. Préparation du Ferrofluide.....	42
II.1.1.3. Alginate .....	43
II.1.2. Préparation des billes .....	43
II.1.2.1. Protocole expérimental de préparation des billes.....	43
II.2. Préparation des solutions du cadmium et du plomb.....	45
II.3. Techniques de caractérisation .....	46
II.3.1. Spectrométrie d'absorption atomique .....	46
II.3.2. Analyse spectroscopie Raman .....	46
II.3.3. Mesure de magnétisme.....	47
II.3.3.1. Magnétomètre vibrant.....	47
II.4. Caractérisation des billes gélifiées .....	47
II.4.1. Diamètre des billes .....	47
II.4.2. Taux d'humidité.....	47
II.4.3. La densité des billes.....	48
II.4.4. Etude par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	48

II.4.5 Détermination de pH <sub>pzc</sub> .....	48
II.4.6. Etude de l'effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées.....	50
II.5. Application à l'adsorption .....	50
II.5.1. Cinétique d'adsorption .....	50
II.5.2. Effet du pH .....	52
II.5.3. Isothermes d'adsorption.....	52
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION.....	53
III.1. Analyse spectroscopie Raman.....	53
III.2. Propriétés superparamagnétiques.....	54
III.3. Préparation des billes magnétiques et non magnétiques.....	55
III.4. Caractérisation des billes magnétiques et non magnétiques .....	56
III.5. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	57
III.6. Propriétés acido-basiques de surface (pH <sub>pzc</sub> ).....	59
III.7. Effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées.....	60
III.8. Résultat d'adsorption.....	62
III.8.1 Cinétique d'adsorption .....	65
III.8.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption .....	64
III.8.3. Application des modèles de diffusion interne et externe .....	67
III.9. Effet du pH sur l'adsorption.....	70
III.10. Isothermes d'adsorption.....	72
III.11. Modélisation des équilibres d'adsorption.....	73
CONCLUSION .....	76
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	78
LISTE DES ABREVEATIONS.....	89

## LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure I.1 : Spéciation du Cd dans les eaux naturelles .....	13
Figure I.2 : Champs de stabilité des minéraux de Pb.....	14
Figure I.3 : Spéciation du Pb dans les eaux naturelles .....	15
Figure I.4 : Effet de pH sur la stabilité du ferrofluide .....	19
Figure I.5 : Structure de la couche tétraédrique.....	21
Figure I.6 : Structure de la couche octaédrique.....	21
Figure I.7 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	24
Figure I.8 : Présentation d'une structure d'alginate .....	31
Figure I.9 : gélification de l'alginate par des ions calcium.....	32
Figure II.1 : Organigramme montrant les différentes méthodes expérimentales de traitement et de modification de la bentonite utilisée.....	41
Figure II.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes.....	44
Figure II.3 : photo du secoueur utilisé.....	51
Figure III.1 : Analyse spectroscopie Raman de la maghémite (a) et la magnétite (b).....	53
Figure III.2 : Boucle d'hystérésis de nanoparticules de maghémite superparamagnétiques... 54	54
Figure III.3 : Des photographies numériques des billes magnétique et non magnétique humides.....	55
Figure III.4: Photographies numériques montrant les diamètres des différentes formules des billes étudiées.....	56
Figure III.5. Spectres IRTF des différentes billes gélifiées étudiées.....	57
Figure III.6 : Courbes potentiométriques des différentes billes magnétiques et non magnétique.....	59
Figure III.7 : Effet de pH sur la stabilité chimique des billes.....	59
Figure III.8 : Cinétiques d'adsorption du Cd (a) et Pb (b) sur les différentes formules des billes .....	61

Figure III.9 : Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre pour le Cd <sup>2+</sup> (a) et le (Pb <sup>2+</sup> ) sur les différentes formules des billes.....	62
Figure III.10 : Application de Modèle de diffusion externe du Cd <sup>2+</sup> .....	68
Figure III.11 : Figure III.11. Application de modèle de diffusion externe du Pb <sup>2+</sup> .....	69
Figure III.12. Application de modèle de diffusion interne pour le Cd <sup>2+</sup> (a) et le Pb <sup>2+</sup> (b) .....	69
Figure III.13. Effet du pH sur l'adsorption du Cd (a) et du Pb (b) par les différentes billes magnétiques et non magnétiques à T=25°C , C <sub>0</sub> = 10mg/L et t <sub>eq</sub> = 24h .....	70
Figure III.14 : Isothermes d'adsorption du cadmium (a) et du plomb (b) sur les différents supports adsorbants.....	72
Tableau I.1 : Application des argiles modifiées dans l'adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques.....	27
Tableau I.2 : Exemples des argiles modifiées par intercalation et pontage pour adsorption des polluants organique et inorganique .....	29
Tableau I.3 : Différents travaux sur l'adsorption par les différents matériaux encapsulés par l'alginate.....	38
Tableau II.1: Caractéristiques de la bentonite brute.....	39
Tableau II.2 : Conditions de préparation des argiles pontées.....	42
Tableau II.3 : Variation des masses initiales des constituants formant les billes gélifiées à base du support AP-Al.....	45
Tableau III.1 : Caractéristiques des différentes billes étudiées.....	56
Tableau III.2 : Valeurs expérimentales des pH <sub>pzc</sub> des différentes billes gélifiées.....	60
Tableau III.3 : Comparaison des paramètres d'adsorption du Cd <sup>2+</sup> et Pb <sup>2+</sup> de cette étude avec d'autres travaux.....	64
Tableau III.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de Cd <sup>2+</sup> et Pb <sup>2+</sup> sur les différents types de billes.....	67
Tableau III.5 : Paramètres des modèles Freundlich et Langmuir relatifs à l'adsorption des ions Cd <sup>2+</sup> .....	75
Tableau III.6 : Paramètres des modèles Freundlich, Langmuir relatifs à l'adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> .....	75

## INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques industrielles (hydrocarbures, phénols, colorants, métaux, ... etc.) ou agricoles (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle planétaire.

La prise de conscience du problème des métaux lourds dans les eaux potables a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus sévères. Ces métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et/ou végétal [1].

Parmi ces cations métalliques, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination de deux métaux lourds (le plomb et le cadmium) très toxiques et cancérigènes. Ce sont des poisons cumulatifs très toxiques qui inhibent la respiration cellulaire et beaucoup de mécanismes enzymatiques [2].

Les seuils de toxicité du cadmium ne peuvent être encore évalués de façon précise car l'accord entre les chercheurs et entre les différents pays est loin de régner à ce sujet [3].

Cependant, les teneurs en cadmium et plomb maximales admissibles dans les eaux potables sont successivement de 5 et 0,4 µg/L selon les normes européennes, américaines et l'organisation mondiale de la santé OMS [4].

Afin de satisfaire à ces différentes normes, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution (procédés membranaires, précipitation chimique, floculation, échange d'ions, électrolyse et adsorption) se sont développées au cours de ces dernières années.

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

Les argiles sont des matériaux peu onéreux et facilement accessibles qui présentent d'excellentes propriétés d'échanges ioniques et qui peuvent être utilisées pour adsorber des contaminants.

Certains problèmes se posent néanmoins lorsque ces matériaux veulent être utilisés comme adsorbant et en particulier dans leur mise en œuvre avec une difficulté de séparation

vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymères permet de pallier à ce problème.

L'alginate est l'un des polymères les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse. En plus de sa capacité d'adsorption, il se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents notamment en présence d'ions calcium.

Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la l'immobilisation des particules adsorbantes par encapsulation et la réalisation de nouvelles formes de matériaux pouvant être mis en œuvre dans des procédés du traitement des eaux.

Pour élargir le champ des applications, des microcapsules incorporant des matériaux magnétiques ont été préparées puisque la séparation magnétique s'est avérée prometteuse. C'est ainsi que des nanoparticules magnétiques à base d'alginate ont été fabriquées pour résoudre le problème de la séparation en introduisant du magnétisme [5].

L'objectif de ce travail, qui fait suite à plusieurs autres travaux effectués dans le laboratoire Eau Environnement et Développement Durable EEDD, consiste à préparer plusieurs formules des billes gélifiées à base d'une bentonite algérienne modifiée pontée à l'aluminium et/ou au Ferrofluide citraté encapsulées dans de l'alginate. Le but est de les utiliser dans l'adsorption de certains cations métalliques  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ .

Ce travail sera divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique regroupant les différents résultats d'adsorption des deux ETM ciblés par les argiles, les ferrofluides et les différentes billes gélifiées élaborées.

Le deuxième chapitre décrit la partie expérimentale et les différents protocoles suivis pour la préparation et la caractérisation des matrices adsorbantes ainsi que les conditions opératoires des cinétiques et isothermes d'adsorption.

Le troisième et dernier chapitre regroupe tous les résultats obtenus ainsi que leurs discussions interprétations

Enfin, nous terminerons par une conclusion.

# CHAPITRE I

## SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES

### I. Généralités sur les métaux lourds :

Les métaux lourds sont connus comme étant des éléments traces métalliques avec l'arsenic As. Les éléments traces sont ainsi nommés parce qu'ils se trouvent en faibles concentrations dans la croûte terrestre.

Selon Callender [6], les métaux lourds sont ceux dont la densité est supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup> : mercure, plomb, cadmium, cuivre, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Ils forment avec l'arsenic la famille des éléments de traces métalliques ETM. Parmi eux, le plomb, le cadmium et le mercure sont classés très toxiques.

#### I.1. Le cadmium :

##### I.1.1. Généralités et sources :

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48 [7]. Il fut découvert en 1808 par Magnus Martin Pontin, mais c'est en 1817 que l'allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois [7].

Le nom de cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc. Il a été extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français *Cadmée* [8].

Le cadmium est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air [6] et n'existe pas à l'état natif. Son minerai, (CdS, voir Eq. I.), est très rare et inexploité [9-10].



Dans les eaux naturelles, l'ion Cd<sup>2+</sup> prédomine au-dessous de pH = 8. L'espèce CdCO<sub>3</sub> est prédominante entre les pH de 8 à 10 unités [11].

Dans sa spéciation, il est généralement considéré comme dissous, seules les rivières très riches en matières en suspension ou des eaux proches du fond des rivières, peuvent présenter du Cd adsorbé à la fraction solide [12].

L'adsorption du Cd dans la fraction solide est considérée comme étant un enjeu majeur pour expliquer la concentration de cet élément dans les eaux naturelles [13].

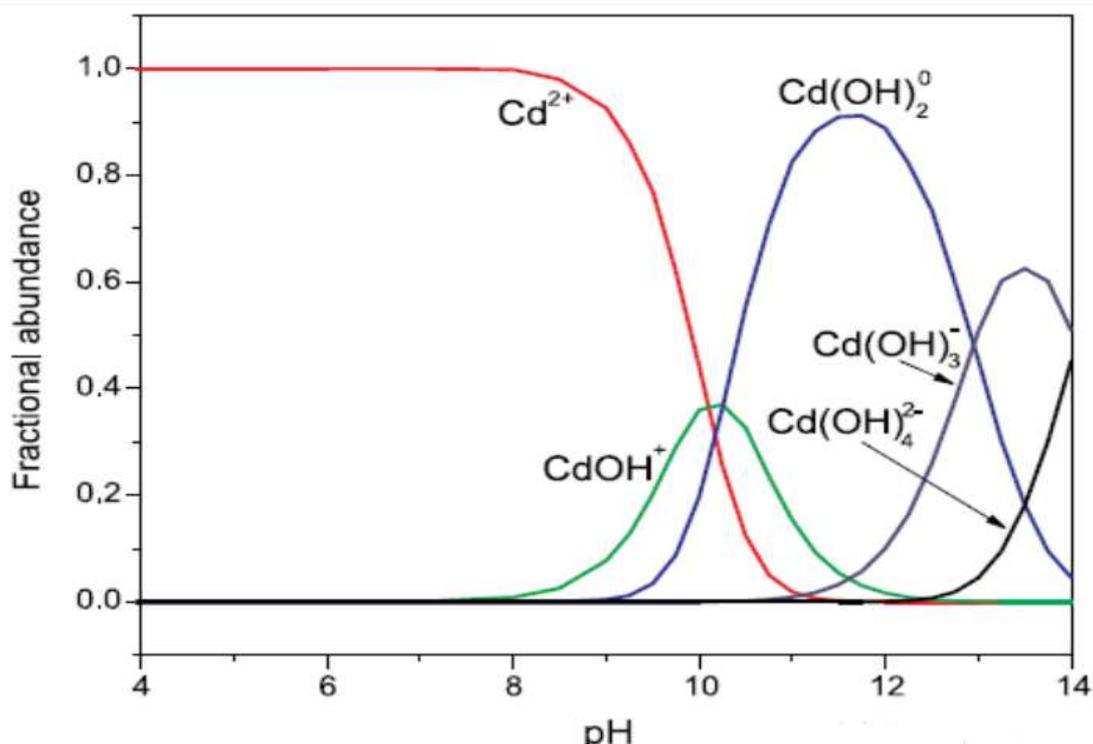


Figure I.1 : Spéciation du Cd dans les eaux naturelles [14].

### I.1.2. Utilisation et toxicité du Cd dans les cycles biologiques :

Le cadmium a de multiples utilisations dans l'industrie. On le trouve sous différentes formes dans les domaines suivants :

- Ecrans de télévision,
- Barres de contrôles des réacteurs nucléaires,
- Colorants (émail, glaçure),
- Nombreux alliages à bas point de fusion (soudures, brasures),
- Batteries d'accumulateurs [8],

Ses principales utilisations sont celles de ces composés qui concernent les revêtements anticorrosion (appliqué sur l'acier par cadmiage. En effet, le cadmium protège contre la corrosion, en particulier saline, ou encore la fabrication de pigments de couleurs (jaune et rouge).

Il est très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques) et sa toxicité est connue depuis les années cinquante.

Le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut donc éviter son contact avec les aliments.

Chez l'Homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension [15]. Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux [16].

## I.2. Le Plomb (Pb) :

### I.2.1. Généralités et sources :

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. C'est un produit naturel de la désintégration de l'uranium [7].

Le Pb natif est rare à cause de son caractère chalcophile. Il est associé au gisement de sulfures et on l'extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86.6% en poids, mais aussi des minerais associés aux Zn (la sphalérite), à l'argent et le plus abondamment au cuivre [9].

D'autres variétés communes sont la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) et l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>). La stabilité de ces minéraux est régie par les conditions environnementales (Fig. I.2).

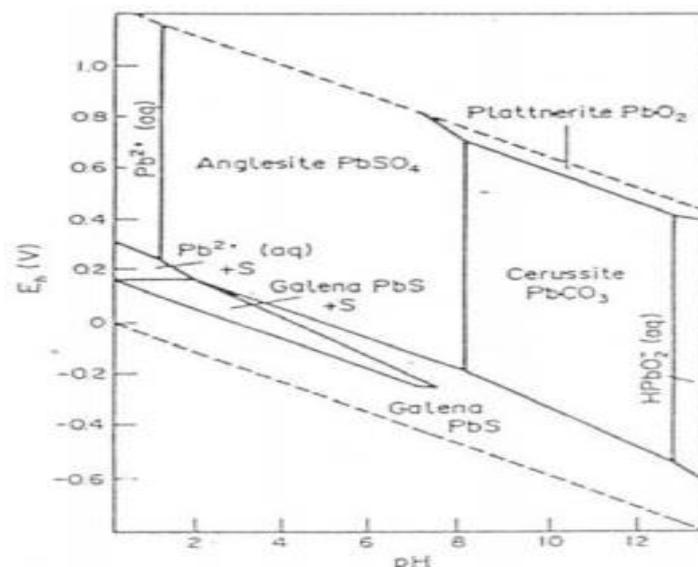
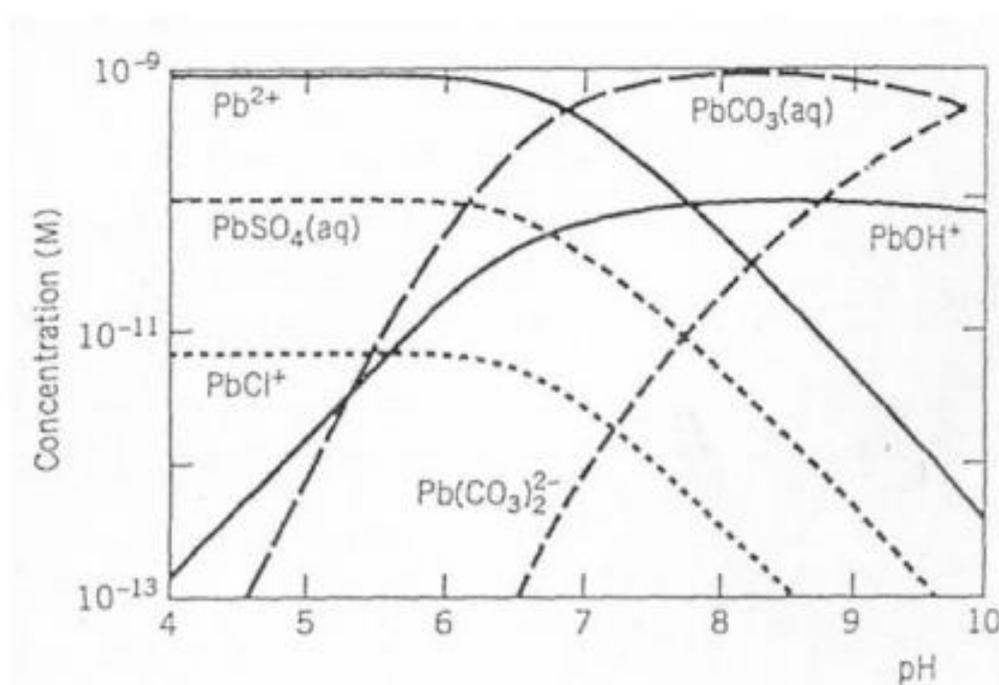


Figure I.2 : Champs de stabilité des minéraux de Pb [23].

Le Pb a deux états d'oxydation 2<sup>+</sup> et 4<sup>+</sup>. L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement. En revanche, l'état divalent est le plus stable dans l'environnement [6].

Comme les eaux se trouvent en général dans un domaine de pH entre 6 à 8 unités, les ions  $\text{Pb}^{2+}$ , en solution dans les eaux naturelles, forment des complexes par les carbonates, [17]. Toutefois, dans les eaux acides, les ions  $\text{Pb}^{2+}$  s'associent aux sulfates ( $\text{PbSO}_4$ , voir Eq. I.2), alors qu'en milieu très basiques (supérieur à 8), ils existent sous forme de complexes avec des hydroxydes (Fig. I.3).

La spéciation peut varier de manière importante en fonction des concentrations en chlore et phosphore [18].



**Figure I.3 : Spéciation du Pb dans les eaux naturelles [23].**

Les apports naturels de plomb dans l'environnement ne représentent qu'environ 4% des émissions totales et se font essentiellement sous forme inorganique [19, 20].

Les émissions de cet élément sont donc notamment liées à des activités anthropiques, l'industrie minière, la métallurgie et la sidérurgie représentant environ 80% des émissions de Pb dans l'environnement [20-22].

### **I.2.2 Utilisation et toxicité du Pb dans les cycles biologiques:**

L'homme utilise le plomb depuis plus de 7000 ans en raison de sa grande diffusion, sa facilité d'extraction, sa grande malléabilité et son bas point de fusion. Il a été utilisé lors de l'âge du bronze avec l'antimoine et l'arsenic et il est très facile à fondre et à mettre en forme.

Il a notamment été utilisé pour la plomberie dans l'Antiquité. Lors du Moyen Âge, les alchimistes croyaient que le plomb était le métal le plus ancien et l'associaient à la planète Saturne. En alliage avec l'étain et l'antimoine, il a été utilisé pour la fabrication des caractères d'imprimerie [9].

Actuellement, on l'utilise dans de nombreux domaines bien que beaucoup d'applications historiques du plomb ont maintenant été proscrites en raison de sa toxicité lorsqu'il est absorbé par les organismes vivants [9, 23].

Le plomb avec l'arsenic et l'antimoine sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse [9].

Aussi, il est utilisé dans l'industrie du verre et il est d'une grande utilité pour construire des protections pour atténuer les rayons  $\gamma$ , les rayons X.

Les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb [9, 23].

En 2004, les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentaient 72 % de la consommation de plomb.

Les pigments et autres composés chimiques représentent 12 % de la consommation [9]. A la différence d'As et Zn, le Pb n'est pas un oligo-élément et il possède un caractère toxique bien connu [19].

Les formes organiques et inorganiques du Pb ont des effets toxiques chez l'homme. Cependant, la toxicité des espèces organiques est beaucoup plus grande que celle des espèces inorganiques. Son passage privilégié chez l'homme l'est par la chaîne alimentaire [24].

L'Organisation Mondiale de la Santé OMS signale aussi le risque grave produit par la forme de Pb inorganique introduite dans l'homme par la voie de la consommation de l'eau.

Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques [15, 23].

Les premiers produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine).

Chez l'enfant le plomb peut remplacer le Ca dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies.

Enfin, des cas de stérilité ont été aussi détectés quand l'exposition a été prolongée au Pb [26]. Chez la femme enceinte, le Pb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus [27].

### **I.3.Ferrofluide :**

#### **I.3.1. Introduction :**

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

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

Les ferrofluides sont des liquides dont les propriétés physiques peuvent changer lors de l'application d'un champ magnétique. Ces liquides sont des suspensions colloïdales de particules magnétiques ultrafines.

Ce type de fluide a la particularité de rester à l'état liquide même sous l'action d'un fort champ magnétique [28,29]. Ce comportement provient de leur composition et de la taille de leurs particules magnétiques.

Rosensweig et ses collègues ont utilisé la méthode de broyage de Papell pour préparer les ferrofluides et ont étudié de manière approfondie leurs propriétés physiques [30], thermiques [31] et hydrodynamiques [32, 33].

Au cours des dernières années, la méthode de réduction de taille (broyage) a été utilisée pour préparer des ferrofluides stables. En effet, Kaiser et al. [34] ont publié leurs travaux sur la préparation et les propriétés du ferrofluide stable préparé selon la même technique. Ces auteurs ont cité les travaux les plus importants qui ont été utilisés dans le broyage pour la préparation de ferrofluides.

La recherche et le développement dans le domaine des ferrofluides ont fortement attiré les chercheurs et l'industrie, ce qui ressort clairement du nombre d'articles et de brevets publiés, entre 1986 et 1990. En effet, plus de 1000 brevets et 1900 articles ont été publiés dans ce domaine de recherches [35].

Il est à noter que 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.

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 effet, cette combinaison au sein d'un même matériau de propriétés magnétiques et de propriétés adsorbants est un défi intéressant qui pourrait permettre de surmonter les problèmes de récupération des adsorbants chargés en polluants.

### **I.3.2. Effet du pH sur la stabilité des ferrofluides :**

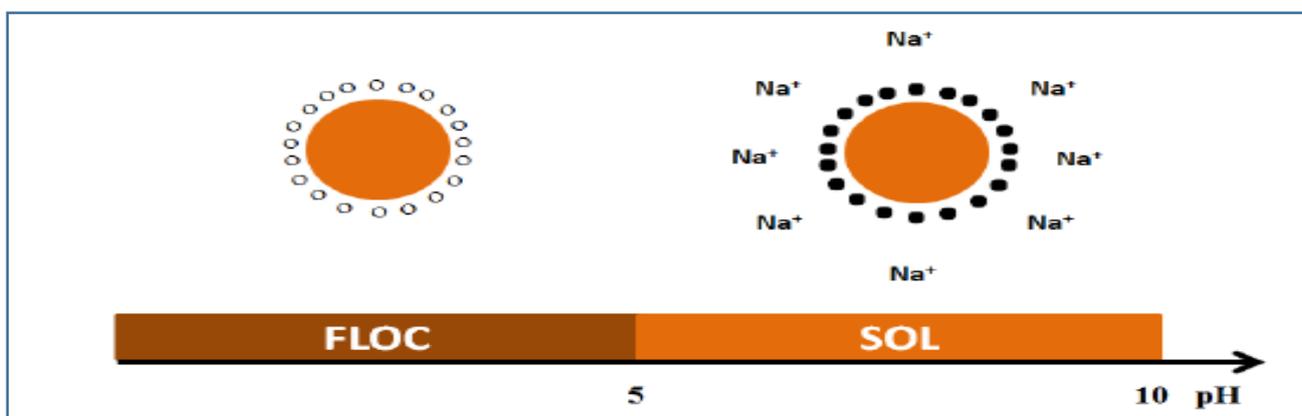
Le domaine de stabilité des ferrofluides en fonction du pH est profondément modifié lorsque les particules sont fonctionnalisées par des molécules organiques ionisables comme par exemple, les ions citrate. Dans ce cas, le ferrofluide sera nommé « ferrofluide citraté ».

Les ions citrate s'adsorbent à la surface des particules et leurs fonctions carboxylate complexent le fer superficiel. Il reste en moyenne une à deux fonctions carboxylate libres par ion citrate qui assurent la charge des nanoparticules [36].

En milieu acide ( $\text{pH} < 5$ ), les groupements carboxylates se protonent la charge de surface s'annule et le ferrofluide se précipite.

Aux  $\text{pH}$  supérieurs à 5, la surface des nanoparticules fonctionnalisées par les ions citrate se charge négativement avec des contre-ions  $\text{Na}^+$ . Ceci assure donc la stabilité colloïdale du ferrofluide (figure I.4).

En particulier, le ferrofluide est stable à un  $\text{pH}$  voisin de 7 et peut ainsi former une dispersion stable en milieu alginate.



**Figure I.4 : Effet du  $\text{pH}$  sur la stabilité d'un ferrofluide à base de nanoparticules fonctionnalisées par des ions citrate ( $\text{COOH}$  et  $\text{COO}^-$ ).**

### I.3.3. Adsorption par les nanoparticules magnétiques :

Dans le domaine de la dépollution des eaux, Oliveira et al. En 2004 [37] ont rajouté de l'oxyde de fer à une zéolite afin d'acquérir des propriétés magnétiques permettant d'enlever les métaux ferreux alors que la zéolite, minéral microporeux, offre des capacités d'adsorption importantes pour l'extraction de cations métalliques.

En 2014, Cecilia Magnet [38] a effectué une étude sur l'efficacité de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées en les utilisant dans la purification de l'eau polluée par les ions  $\text{Ni}^{2+}$ . Ces particules ferrofluides ont été utilisées, par la suite, dans l'élimination des métaux lourds.

Une année plus tard, Ghannoum obeid [39] a étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les nanoparticules fonctionnalisées par les ions citrate. La quantité de bleu de méthylène adsorbé de l'ordre de 97 % est obtenue sur une gamme de pH étendue (4,2 à 10,3). En milieu acide, par contre, la quantité retenue a diminué de façon drastique jusqu'à atteindre 2% à pH 2.

Dans un autre laboratoire, Amir Hatamie et al. [40], en 2016, ont prouvé l'effet coagulant de nanoferrofluides dans le traitement de l'eau. D'après les résultats obtenus, les fluides magnétiques avaient une capacité acceptable de diminuer la turbidité de l'eau et d'éliminer les cations et les anions dangereux.

Une année plus tard, Hassan Yadaei et son équipe [41] ont étudié l'adsorption du cadmium en utilisant un nanohybride carbone-chitosane mésoporeux magnétique. Les résultats correspondants ont montré que la capacité d'adsorption du cadmium maximale de 251,9 mg/g.

D'autre part, D. Talbot et al. (2018) [42] ont utilisé une solution d'alginate de sodium et ferrofluide afin d'obtenir un nouveau nanocomposite magnétique pour adsorber du bleu de méthylène. Les résultats obtenus ont montré que la capacité d'adsorption du colorant est plus élevée (273mg/g).

## **I.4. Les argiles :**

### **I.4.1. Définition de l'Argile :**

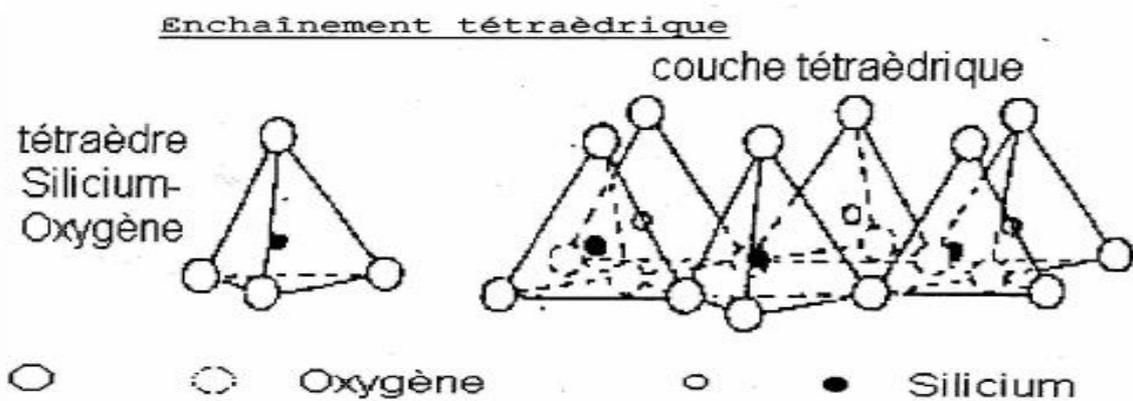
Le terme « Argile » dérive selon les grecs de « Agros » qui signifie matière blanche. En terme minéralogique, ce sont des particules dont le diamètre est inférieur à  $2\mu\text{m}$ , elles s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins susceptibles de donner une pâte avec l'eau [43].

### **I.4.2. Structure de minéraux argileux :**

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés dont la taille est de l'ordre du micron. Chaque particule d'argile est un assemblage de feuillets, eux-mêmes constitués de deux types de couches élémentaires, de composition variable qui sont la couche tétraédrique (ou couche T) et la couche octaédrique (ou couche O).

- **LA COUCHE TETRAEDRIQUE (OU COUCHE T) :**

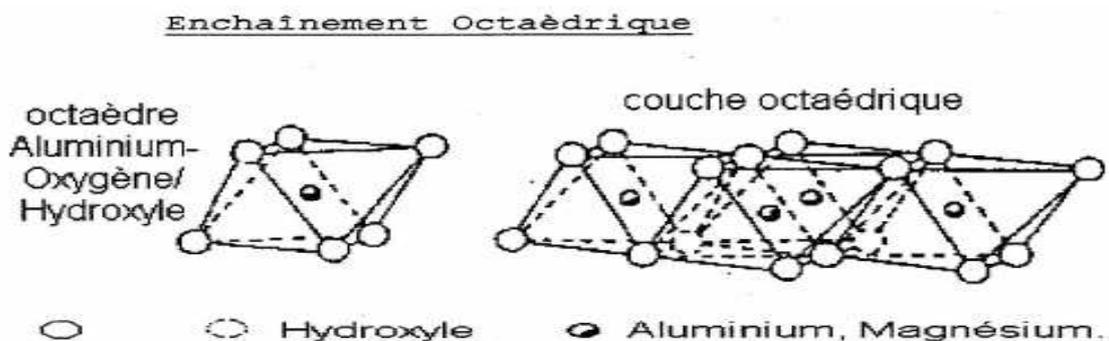
Les tétraèdres, constitués d'un atome de silice entouré de quatre groupes hydroxyle ou anions  $O^{2-}$ , délimitent une cavité hexagonale. Ils sont liés les uns aux autres par la mise en commun de trois sommets sur quatre et forment une couche tétraédrique (figure I.5).



**Figure I.5 : Structure de la couche tétraédrique.**

- **LA COUCHE OCTAEDRIQUE (OU COUCHE O) :**

Les octaèdres sont constitués d'un cation central (généralement aluminium ou magnésium) entouré de six groupes hydroxyle ou anions  $O^{2-}$ . Ils sont couchés sur une face triangulaire et liés entre eux par la mise en commun de leurs six sommets et forme une couche octaédrique (figure I.6).



**Figure I.6 : Structure de la couche octaédrique.**

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, L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) et /ou octaédrique ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+}$ ,  $Li^{+}$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

#### **I.4.3. Classification des argiles :**

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres telle que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, .....).

Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles. Ainsi donc, on distingue deux grandes classes [44] suivantes :

- Les argiles phylliteuses.
- Les argiles fibreuses.

#### **I.4.4. Bentonite :**

La Bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knghit qui a publié déjà une étude très complète.

Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvétat [44].

La bentonite est un minéral friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite (Plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la kaolinite, l'illite, le chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbonates [44].

Les bentonites ont de larges applications dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [45-47].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent à l'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [48].

#### **I.4.5. La montmorillonite :**

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , et appartenant au groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates. Elle est appelée aussi terre de Sommières.

##### **I.4.5.1. Structure de la montmorillonite :**

La montmorillonite est une smectite avec des feuillets élémentaires de type 2/1 séparées par des molécules d'eau. Les paramètres de la maille dépendent par ailleurs de la nature des cations octaédriques. Le cristal est monoclinique :

$$a = 5,18 \text{ \AA}; b = 8,95 \text{ \AA}; c = 5,12 \text{ \AA}; \beta = 90^\circ.$$

Sa formule simplifiée est :  $4 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

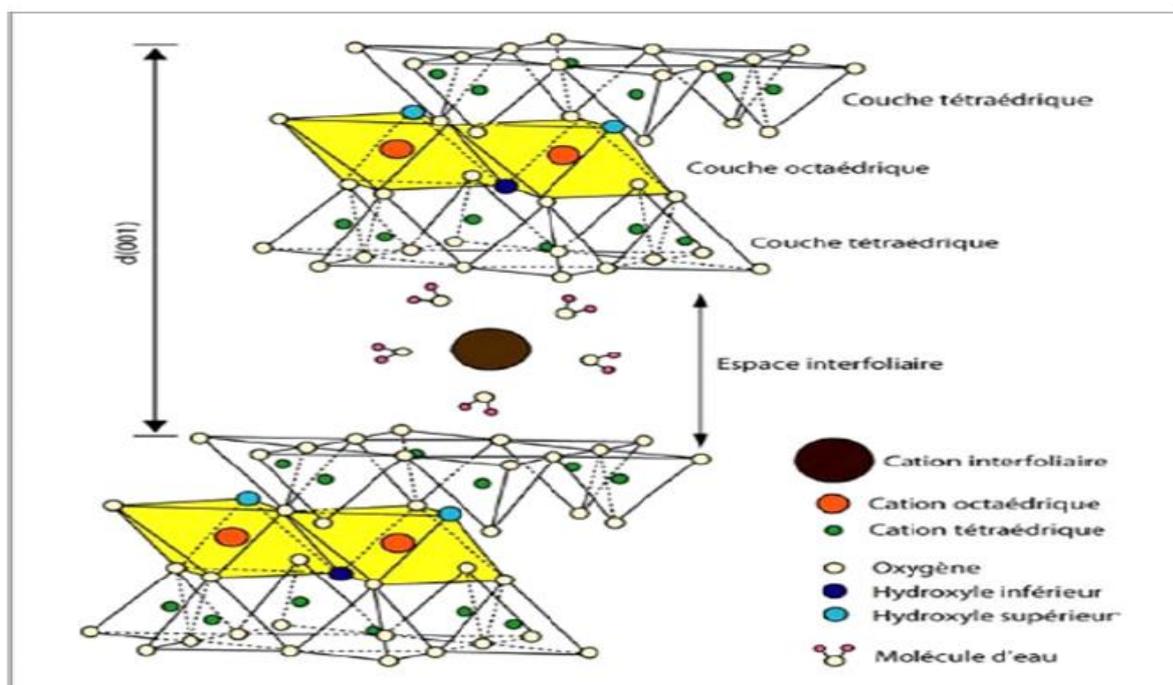


Figure I.7 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite. [49]

#### I.4.5.2. Caractéristiques physiques des montmorillonites :

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales :

- Leurs multiples possibilités d'échanges ioniques ;
- Leurs capacités d'adsorption d'eau et de gonflement ;
- Leurs formes et leur surface spécifique.

#### I.4.5.3. La capacité d'échange cationique CEC :

La capacité d'échange cationique (CEC) indique la capacité d'une argile à échanger des cations interfoliaires. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile (meq/100g). La capacité d'échange cationique de la montmorillonite oscille entre 70 et 120 meq/100 grammes.

#### I.4.5.4. Surface spécifique :

Les montmorillonites possèdent des surfaces très importantes couplées à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de

changer son caractère initial hydrophile en caractère hydrophobe et organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement de montmorillonites.

#### **I.4.5.5. Propriétés de gonflement :**

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets avec l'eau jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée.

La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [50].

#### **I.4.6. Applications des argiles dans le domaine d'adsorption :**

Plusieurs études ont été publiées concernant l'emploi des argiles dans l'adsorption des éléments traces métalliques. Les résultats obtenus concernant l'élimination des métaux lourds par les argiles, notamment la kaolinite et la montmorillonite, sont résumés ci-dessous.

L'élimination du Cr (III) et Cr (VI) par la bentonite a été étudiée par Khan et al. En 1995 [51] et ont constaté que l'adsorption de Cr (VI) au pH = 2 est très rapide par rapport à celle du Cr (III).

Deux années plus tard, Mellah et Chegrouche en 1998 [52] ont utilisé une bentonite naturelle algérienne dans l'adsorption de Zn (II). Les résultats correspondants ont constaté de fortes adsorptions de Zn (II) lorsque la vitesse d'agitation dépasse 200 tours/minute.

Angove et al. [53] ont étudié l'influence de la température (de 283 à 343 K) dans l'adsorption du Cd (II) sur une kaolinite. Les isothermes d'adsorption obtenues concordent parfaitement avec le modèle de Langmuir notamment au pH 5,5.

Dans un autre laboratoire, Naseem et Tahir 2001 [54] ont obtenu de fortes adsorption du Pb (II) par une bentonite. Il a été constaté que cette adsorption augmente de 30 à 94,5% lorsque le pH de la solution augmente de 1,4 à 3,4 et diminue à 40% à pH 5,0.

La capacité d'adsorption de Langmuir pour les interactions Pb (II) -bentonite s'est avérée être de 52,6 mg g<sup>-1</sup>.

En 2002, A.M'leyeh et al. [55] ont étudié la fixation des métaux lourds « Cu, Zn et Cd » seuls et en compétition par une argile brute de la décharge municipale de Borj Chekir à

Tunisie; la fixation des métaux sur cette argile a montré une certaine sélectivité apparente selon l'ordre séquentiel:  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ .

L'étude menée par R. Donat et son équipe [56] en 2005 sur le comportement des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  envers une bentonite naturelle en fonction de plusieurs paramètres (pH, concentration initiale, temps de contact et la température) a montré que les isothermes d'adsorption obéissent aux modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich.

Les résultats correspondants suggèrent que la bentonite naturelle convient en tant que matériau sorbant pour la rétention les ions métalliques des solutions aqueuses.

Dans le même contexte, Bourliva Anna et al. [57] ont effectué en 2014 des tests d'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  en utilisant une-bentonite naturelle calcique. Les capacités d'adsorption obtenues des ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  en systèmes monosolutés simples ont été respectivement de l'ordre 31, 32, 26 et 85mg/g.

En 2016, LianguoYan et al. [58] ont étudié l'adsorption des cations  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  par un composite à base d'une bentonite naturelle et de particules nanocomposites de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les résultats ont montré que l'équilibre d'adsorption est atteint en 30 minutes et les capacités maximales d'adsorption sont respectivement de l'ordre de de 81, 22 et 20 mg/g pour  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . De plus, Il a été montré que la matrice magnétique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ ) peut être rapidement et facilement séparé en utilisant un aimant avant et après le processus d'adsorption.

Dans un autre laboratoire, Guorui Feng et son équipe [59] ont synthétisé, en 2018, des composites magnétiques à base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan et bentonite pour remédier au drainage minier acide (DMA) et éliminer des métaux lourds. Ces auteurs ont constaté que ces composites présentaient un bon magnétisme, une grande stabilité et de bonnes performances pour éliminer le Cr (VI) dans les solutions aqueuses synthétiques.

#### **I.4.7. Les 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. Globalement, les argiles modifiées peuvent être préparées par différentes méthodes chimiques à savoir : Intercalation, Pontage et Activation chimique

### I.4.7.1. Activation chimique :

L'attaque acide est une méthode utile pour modifier les matériaux argileux et préparer des catalyseurs. Cette attaque commence par l'adsorption des protons de l'acide sur la surface du solide à travers la substitution des ions échangeables par des protons. Ces derniers pourront se diffuser ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  par les ions  $H^+$ ). Ce traitement chimique crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [60].

Le Tableau I.2 montre quelques études basées sur l'activation chimique et la préparation des argiles modifiées :

**Tableau I.1 : Application des argiles modifiées dans l'adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques**

Argile modifiée	Agent modificateur	Adsorbat	Référence
Bentonite	Acide sulfurique	Aniline	N. Seghair et al. [61], 2003,
Bentonite	Acide sulfurique	Colorant	AS Özcan et al., 2004 [62]
Bentonite	Acide chlorhydrique	Méthylène blue	M. Hajjaji et al., 2009 [63]
Bentonite	Oxyde de manganèse	Violet Cristal (CV <sup>+</sup> )	Eren et al., (2009) [64]
Montmorillonite	HCl et peroxyde d'hydrogène température (100-500 °C)	Chlorobenzène	Sennour et al., (2009) [65]
Montmorillonite	Acide sulfurique	$Cd^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , Ni	Bhattacharyya et al., (2009) [66]
Montmorillonite	Acide sulfurique	Zn, Cu, Mn, Cd, Pb, Ni	Kovo G. Akpomie et al. 2016 [67]

#### I.4.7.2. Intercalation et pontage :

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

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

- ✓ **Les composés inorgano-argileux** dans lesquels sont intercalés des polycations hydrox ymétalliques 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 fait 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/ou inorganiques

**Tableau I.2 : Exemples des argiles modifiées par intercalation et pontage pour adsorption des polluants organique et inorganique**

Argile modifiée	Type de modification	Agent modificateur	Adsorbat	Référence
Montmorillonite	Pontage et Fixation des Tensioactifs	Polycations de fer (Cetyltriméthylammonium chloride).	Colorant Textile anionique sec (SAP)	O. Bouras et al [69]
Bentonite	Insertion des Tensioactifs	Dodécylammonium	p-chloropnol, 4-nitrophénol	Akçay et al. (2004)[70]
Montmorillonite	Pontage et fixation des tensioactifs cationiques	Polycations hydroxy métalliques ( $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Ti^{4+}$ )	p-chlorophénol, diuron, méthylparathion	Bouras, (2003)[71]
Smectite	Insertion des tensioactifs par échange cationique	Benzyltriméthylammonium (BTMA) et hexadécyltriméthylammonium (HDTMA)	Phénol	Shen, (2004)[72]
Kaolinite	pontage	Poly (oxo zirconium) et le tetrabutylammonium (TBA)	$Cu^{2+}$	Bhattacharyya et al.,(2006)[73]
Montmorillonite	Pontage	Polycations de fer	4-nitrophenol (4NP) (acide faible) et le jaune basique 28 (Basic Yellow 28) (BY28)	Zermane et al.2010 [74]
Bentonite	Insertion des Tensioactifs	Bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium (CTMAB)	$Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Co^{2+}$	P. Kumararaja et al 2016 [75]

## **I.5. Les alginates :**

### **I.5.1. Historique :**

Les alginates sont connus et utilisés depuis plus de cinquante ans dans les applications alimentaires, mais c'est en 1883 que l'anglais Stanford isola ce qu'il appela "algine" de *Laminaria digita* ; il ajouta de la soude à un résidu d'algues, filtra le liquide, le concentra puis passa en milieu acide et obtint un précipité gélatineux blanchâtre.

La substance prit le nom d'acide alginique en 1907 quand on s'aperçut qu'elle libérait des ions  $H^+$  (comme les acides).

Les premiers brevets concernant l'acide alginique ont été déposés par la Kelco Production et l'Algine Corporation of America. C'est en 1927 que le Docteur Thornley utilisa pour la première fois cet extrait pour agglutiner sous forme de briques des poussières de charbon. Suite à cette expérience, il mit en place en Californie, la Kelco Company, usine destinée à extraire l'acide alginique de *Macrocystis pyrifera* [76,77].

### **I.5.2. Structure :**

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide  $\beta$ -D-mannuronique et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique [78]. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type  $\beta$ -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (figure I.7).

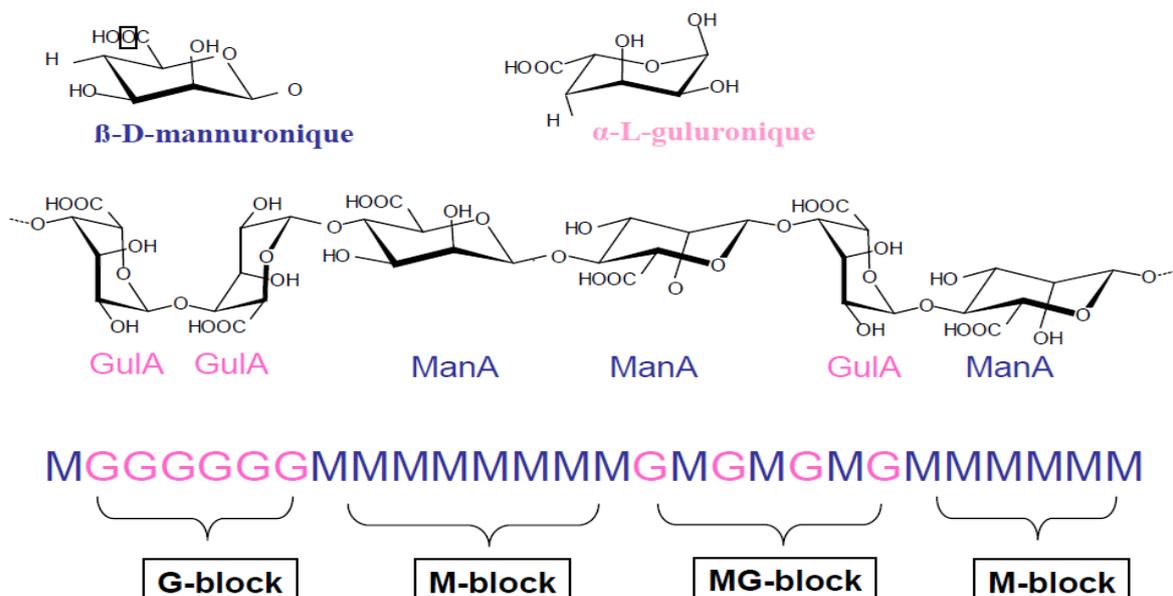


Figure I.8 : Présentation d'une structure d'alginate [78].

### I.5.3. Gélification :

#### I.5.3.1. Généralités :

Les gels sont en fait des états intermédiaires entre l'état solide et l'état liquide; par conséquent, leur classification est difficile. L'origine de la dénomination gel a été attribuée à T. Graham vers 1850. Le phénomène de gélification est la conséquence de l'association intermoléculaire, le rôle des constituants mineurs est essentiel car ils permettent de modifier, à la fois, les propriétés mécaniques et physiques du gel.

Dans le cas des alginates, la gélification conduit à des textures très variées selon le nombre de jonctions entre les macromolécules. Toutefois, elle ne peut se faire sans l'intervention des réactifs susceptibles de neutraliser les charges répulsives des carboxylates [79]. La structure de gel produit une résistance au cisaillement et cette viscosité des alginates dépend de plusieurs facteurs tels que le degré de polymérisation, la concentration, la température, le pH et la présence des ions bivalents ou trivalents.

Globalement, la viscosité croît rapidement, à la fois, avec la concentration et avec la longueur de la molécule et diminue rapidement avec l'augmentation de la température.

### I.5.3.2. Gel d'alginate :

La gélification des alginates, 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  $\text{Ca}^{2+}$  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" dans laquelle les œufs sont représentés par l'ion.

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 permettant pas de complexer le calcium. Les ions calcium se lient donc préférentiellement aux blocs G, et il a été démontré que ce phénomène est facilité si le bloc guluronate excède 20 résidus. Pour ce qui est des blocs mannuronate, aucune coopérativité ou changement conformationnel n'ont été mis en évidence quelle que soit la longueur de la chaîne [80,81].

Pour former un gel ionotropique d'alginate, les cations se logent dans les cavités des blocs G de deux chaînes d'alginate voisines [82], donnent lieu à la formation d'un réseau à trois dimensions, et donc d'un hydrogel physique [83].

Un schéma de la gélification ionotropique de l'alginate est représenté sur la figure.5.

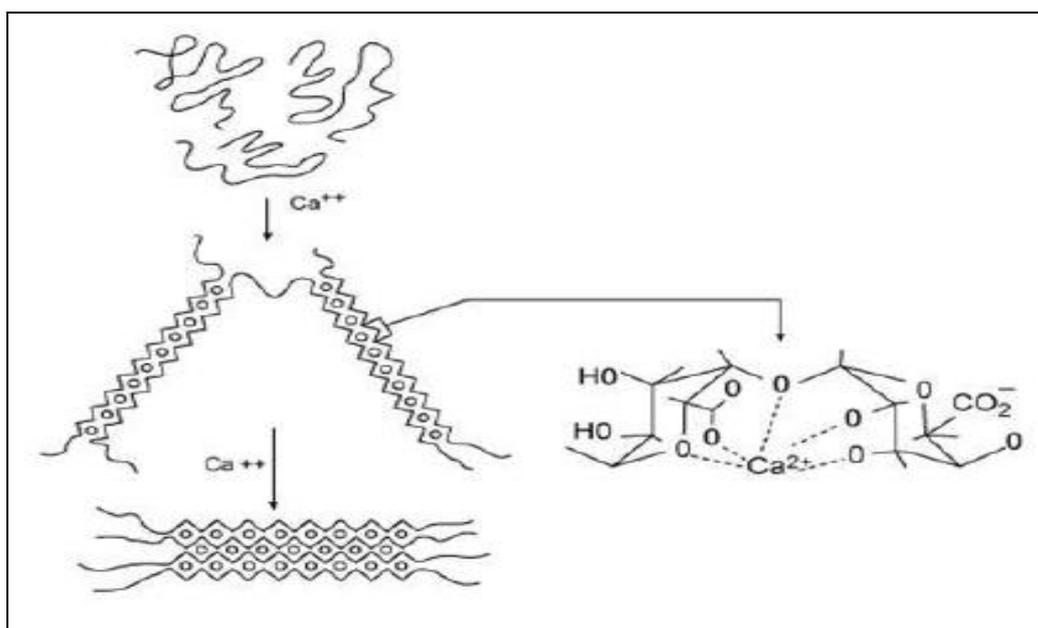


Figure I.9 : Gélification de l'alginate par des ions de calcium[83]

### **I.5.3.3. Propriétés des gels d'alginate :**

#### **I.5.3.3.1. Solubilité :**

Les alginate 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 bien qu'insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques. Cependant, la solubilité est inversement proportionnelle à la longueur des chaînes. Trois paramètres essentiels déterminent et limitent la solubilité des alginate dans l'eau.

- Le pH du solvant: Les constantes de dissociation des monomères d'acide mannuronique et guluronique sont respectivement 3,38 et 3,65. La valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisine de ces valeurs mesurées pour les monomères. 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
- La force ionique du milieu: Tout changement de la force ionique d'une solution d'alginate a un effet sur le comportement du polymère, plus particulièrement sur le déploiement de la pelote statistique mais aussi sur la viscosité de la solution. Pour des forces ioniques très importantes, la solubilité va également être affectée.
- La présence ou non d'ions favorisant la gélification: la dureté de l'eau (reflétant la charge en ions calcium) a ainsi une grande importance. En dessous d'une certaine teneur en ions calcium, seuls 1 à 3% des alginate vont être retrouvés en solution. Dans les milieux riches en calcium libre, la dissolution nécessitera alors la présence d'un agent complexant.

L'acide alginique et les sels de métaux divalents (alginate de calcium) ou trivalents sont insolubles, excepté l'alginate de magnésium. Les alginate de sodium, potassium, ammonium sont solubles à froid.

#### **I.5.3.3.2 Stabilité :**

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 alginat 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.

Pour ce qui est du pH, la dégradation est minimale autour de la neutralité. Néanmoins, même autour de la neutralité, la dégradation peut être observée: la plupart des algues brunes contiennent des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginat. Ceux-ci représentent une contamination dans la plupart des alginates commerciaux.

La dégradation des alginates en solutions peut être diminuée en réduisant la quantité de phénols présents: ceci est possible en les rendant insolubles avant extraction par ajout de formaldéhyde.

a. Influence de la température :

Les gels d'alginates sont thermoréversibles et la viscosité des solutions d'alginat diminue quand la température augmente. En revanche si la haute température n'est pas maintenue longtemps, ce phénomène sera réversible.

La dépolymérisation partielle est observée si les solutions sont exposées à une température excessive ou une température plus modérée pendant une longue période. Les alginates dépolymérisés ont alors un comportement rhéologique presque Newtonien (tension de cisaillement proportionnelle à la vitesse de cisaillement; viscosité constante quelque soit le cisaillement)

b. 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'alginat de sodium forme un gel. L'alginat de propylène glycol est soluble et stable entre pH 2 et 3 mais pas au-dessus de pH 6,5.

## **I.6. Encapsulation**

### **I.6.1. Introduction**

C'est en 1931 que deux chimistes Bungenburg de Jong et Kaas découvrirent la coacervation, un phénomène physique permettant de réaliser des systèmes colloïdaux. Ceux-ci ont permis d'effectuer les premiers essais d'encapsulation.

Le développement de cette technique de l'échelle du laboratoire à la production industrielle aura duré une vingtaine d'années. Durant cette époque, la technologie a été constamment améliorée, modifiée et adaptée.

L'encapsulation devint alors un domaine dans lequel les connaissances scientifiques s'accumulèrent à l'image du nombre croissant d'articles scientifiques et de brevets publiés dans ce domaine [84]. Il existe à ce jour une très grande variété de méthodes d'encapsulation [85].

L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère permet la combinaison d'adsorbants. Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution.

Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosan, l'agarose. Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels.

L'utilisation des polymères biodégradables et biocompatibles, pour l'immobilisation et l'encapsulation de molécules biologiques actives permet d'éviter un certain nombre de problèmes rencontrés avec des macromolécules synthétiques.

C'est ainsi que l'alginate, polysaccharide linéaire anionique biocompatible a été largement utilisé sous forme de matrices réticulées, films ou billes gélifiées.

L'alginate de sodium utilisé en tant qu'agent encapsulant requiert des concentrations de 1 à 3% dans la solution.

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.

Récemment, plusieurs études ont été menées pour encapsuler des adsorbants dans une matrice polymère en vue de leur utilisation dans le domaine de dépollution.

### **I.6.2. Application des matériaux encapsulés dans l'adsorption :**

Différents travaux antérieurs ont montré que les argiles modifiées en poudre et ferrofluides se sont avérées très efficaces dans l'adsorption de différents polluants. Néanmoins, elles restaient toujours confrontées aux difficultés de séparation solide-liquide.

L'encapsulation des poudres fines solides au sein des billes sphériques gélifiées hydrophobes sont apparues efficaces et présentent l'avantage d'être séparées facilement par une simple filtration.

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

En 2005 Lazaridis et al. [86] ont mis en place un matériau adsorbant sous forme de billes composites alginate-goethite. Il a été constaté que les quantités adsorbées de Cr (III) et Cr (VI) est proportionnelle à la teneur en goethite dans les billes et à la concentration des adsorbats en solution. En revanche elle est inversement proportionnelle à la taille des billes.

Une année plus tard, Audrey-Flore Ngomsik et al. [87] ont étudié le potentiel de microcapsules d'alginate contenant des nanoparticules magnétiques ( $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dans l'adsorption du nickel (II). Les résultats obtenus ont montré que la capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de  $0,42 \text{ mmol g}^{-1}$  à pH 8.

En 2011, Ely et al. [88] ont utilisé des argiles mauritaniennes encapsulées par l'alginate pour éliminer le cuivre et le 4-nitrophénol contenus dans les eaux usées. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus avec de la bentonite et du charbon actif commercial. Ces travaux ont mis au point une méthode simple, respectueuse de l'environnement et pratique pour la production de billes composites (argile / alginate) et pouvant être utilisée pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques.

Dans un autre laboratoire, Layaly Obeid et al. [89] ont encapsulé des nanoparticules fonctionnalisées magnétiques dans des billes à base de calcium et d'alginate. Les résultats de l'adsorption d'ions du chlorure de cétypyridinium (CPC) ont montré que ces billes

magnétiques sont efficaces. L'adsorption maximale étant obtenue dans une large plage de pH (3,2 à 12).

Une année plus tard, Vedia Nüket Tirtom et al. [90] ont préparé des billes composites de chitosan et d'argile qu'ils ont utilisé dans l'élimination des ions Pb (II) en solution aqueuse. La capacité maximale d'adsorption de Pb (II) de 8 mg/g a été observée à pH 4,5 et à 25 °C.

Deux années plus tard, Tan, W.S. et al. [91] ont immobilisée les particules d'une bentonite sur l'alginate pour éliminer les ions Cu (II). Les résultats ont révélé que la bentonite immobilisée présentait une efficacité de sorption significativement supérieure à celle des billes d'alginate.

De leur part, Layaly et al. [92] a encapsulé des particules d'une argile organophyle dans des billes d'alginate et ont étudié les propriétés d'adsorption du système alginate/argile vis-à-vis du p-nitrophenol.

En 2016, Gholam Reza et al. [93] ont étudié l'adsorption de sérum albumine bovine (BSA) par des billes d'hydrogel magnétiques à double réticulation physique. Ces billes ont été développées par une méthode simple, comprenant le mélange en solution d'alginate de sodium et d'alcool polyvinylique (PVA) et de la laponite RD (dispersion rapide) magnétique. Les résultats correspondants ont montré que la capacité maximale d'adsorption est de l'ordre de 127 mg/g obtenue à 308 K.

Dans le même contexte, Görkem Polat et al. [94] en 2019 ont synthétisé des sphères hybrides d'alginate (ALG) et de nanotubes d'halloysite magnétiques (MHNT) pour éliminer les ions Pb (II) des solutions aqueuses. Les résultats ont montré que les isothermes d'adsorption obéissent au modèle Langmuir de type I et II, du modèle de Freundlich et du modèle de Redlich – Peterson.

Le tableau 1.3 présente les différents travaux à l'emploi de supports à base de différents matériaux biologiques ou synthétiques encapsulés par l'alginate et utilisés dans le traitement des eaux contaminées par les polluants métalliques.

**Tableau 1.3 : Différents travaux sur l'adsorption par les différents matériaux encapsulés par l'alginate.**

<b>Adsorbants</b>	<b>Adsorbats</b>	<b>Capacité maximum d'adsorption (mg.g-1)</b>	<b>Références</b>
Billes alginate/ charbon actif (CAS).	Cu (II) et Pb (II)	64,90 / 166,31	Ming, Let al. 2013 [95]
Composite AS/PVA/Chitosan/CaCO <sub>3</sub>	Cu <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>	238.45/166.44 74.18/126.06	Xiaoli Li a et al. 2011 [96]
Spirulina platensis immobilisée sur gel d'alginate et gel de silice	Cd <sup>2+</sup>	70,92 et 36,63	N. Rangsayatorn et al. 2004 [97]
Billes AS/Charbon actif	Cd <sup>2+</sup>	13,369	Hoon Roh et al. 2015 [98]
AS/Biomasse bactérienne ( <i>Lentinus sajor-caju</i> )	Cd <sup>2+</sup>	104.8	Gulay Bayramoglu et al., 2001 [99]
AS/PVA/Gelatin	Pb <sup>2+</sup>	211.86	Bing Hui et al., 2015 [100]

## CHAPITRE II

### PARTIE EXPERIMENTALE

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

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

Ce chapitre aborde les matériaux utilisés pour préparer ces billes, le protocole de leur préparation ainsi que les techniques de leurs caractérisations et la technique d'élimination du Cd et Pb.

#### II.1. Préparation des billes gélifiées et magnétique :

##### II.1.1. Matériaux utilisés :

###### II.1.1.1. Bentonite :

L'argile brute utilisée provient d'un lot de bentonite naturelle d'origine volcanique (gisement de Maghnia à l'ouest d'Algérie) fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux). Cette bentonite a été déjà caractérisée antérieurement par Bouras [101] et Khalaf et al. [102].

**Tableau II.1: Caractéristiques de la bentonite brute**

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	PAF
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF représente la perte au feu à 900°C.

#### II.1.1.1.1. Purification de l'argile :

Le traitement préliminaire de la bentonite consiste à effectuer les étapes suivantes :

- ✓ Homoionisation sodique par traitements répétés avec une solution de NaCl (1M).
- ✓ Elimination des phases cristallines et des sels résiduels par centrifugations et lavages successifs à l'eau ultra-pure.
- ✓ Récupération de la fraction homoionique sodique ( $< 2 \mu\text{m}$ ) par sédimentation. Elle est désignée par la suite par « Mt-Na » [103-105].

#### II.1.1.1.2. Préparation de la solution intercalante à base d'aluminium (PCBA) :

La préparation de la solution pontante fournissant les polymères d'hydroxyde d'aluminium consiste à titrer, par une pompe péristaltique, une solution de chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99 % Acros) par la soude caustique 0,225 M (NaOH, p.a.- Fluka) selon les conditions suivantes optimisées antérieurement par Bouras [101] :

- $\text{Al} / \text{Mt-Na} = 5 \text{ mmol/g}$ ;
- $[\text{Al}]_f = 0,1 \text{ mol /L}$ ;
- $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,5 \text{ mol/L}$ ;
- $\text{OH} / \text{Al} = 1,8$  ;
- $[\text{NaOH}] = 0,225 \text{ mol /L}$ ;
- La suspension argileuse : 0,5 %;
- Débit = 1,5 mL/min.

Au cours de la préparation de la solution pontante, l'agitation vigoureuse est indispensable afin d'éviter la suralcalinité locale et d'empêcher la formation des éventuels précipités  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

La solution obtenue à la fin de titration doit être soumise à des fortes agitations pour encore un certain temps afin d'assurer l'homogénéisation totale. Cette solution est gardée à l'obscurité pour maturation pendant 48h.

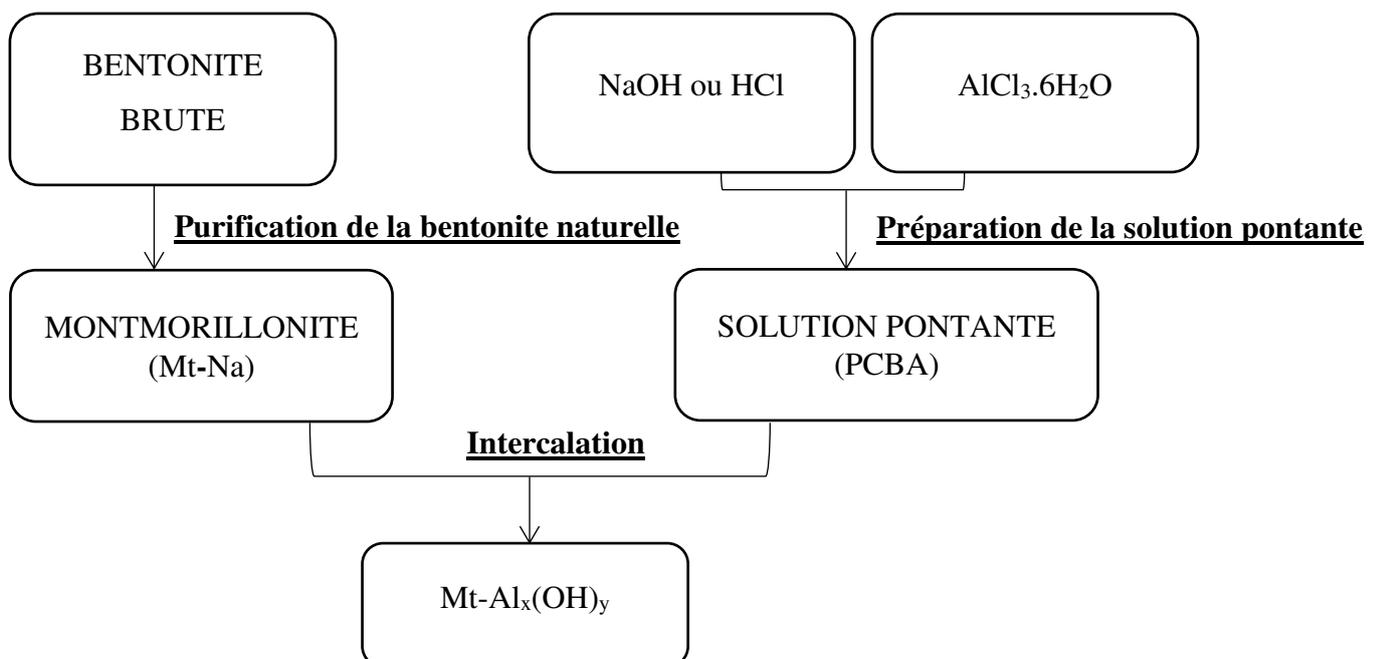
### II.1.1.1.3. Préparation des adsorbants inorgano-argileux (Mt-Al) :

Des suspensions de Mt-Na de concentrations généralement égales à 0,5 % [101], initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte (8,1 mL.min<sup>-1</sup>) à l'aide d'une pompe péristaltique, par la solution pontante (PCBA) sous agitation rapide et permanente. L'objectif étant, non seulement, d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir davantage leurs distances basales, mais aussi, de créer des pores dans le plan de ce minéral.

A la fin de la titration, les montmorillonites sont laissées en contact avec les polycations métalliques pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion.

Après plusieurs lavages à l'eau distillée et filtration sous vide, les solides obtenus appelés complexes inorgano-montmorillonites CIM sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

L'ensemble du protocole de préparation d'argile pontée est résumé dans l'organigramme suivant :



**Figure II.1 : Organigramme montrant les différentes méthodes expérimentales de traitement et de modification de la bentonite utilisée.**

Les conditions opératoires adoptées pour la préparation des complexes Mt-Mex(OH)<sub>y</sub> (Bouras, 1992; Khalaf et al., 1997) sont présentées dans le Tableau II.2 suivant :

**Tableau II.2 : Conditions de préparation des argiles pontées**

Matrice	Mt-Alx(OH) <sub>y</sub>
Me/Mt-Na (mmol/g)	4
[Me] <sub>f</sub> (mol/L)	0,1
Concentration de la suspension (% en poids)	0,5
Temps de maturation (h)	48

### II.1.1.2. Préparation du Ferrofluide :

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

- 3 L d'une solution de chlorure ferrique sont préparées en ajoutant 715 mL de FeCl<sub>3</sub> (2,17 mol/L) dans de l'eau distillée.
- On introduit une solution obtenue à partir de 180 g de FeCl<sub>2</sub> (1,42 mol) fraîchement dissous dans un mélange contenant 100 mL d'acide chlorhydrique concentré (12,1 mol/L) et 500 mL d'eau distillée.
- Une solution d'ammoniaque concentrée (1 L, 11 mol/L) est ajoutée rapidement au mélange. La Co précipitation alcaline conduit à un précipité noir de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), les particules sont chargées négativement. Cette étape conditionne le rendement de la synthèse et la taille des particules.
- L'ensemble est agité fortement (400 tr/min) pendant 30 min puis soumis à une décantation sur une plaque magnétique (aimant).

Le précipité obtenu est soumis aux opérations suivantes :

- Lavage à l'eau distillée.
- Ajout d'une solution d'acide nitrique concentrée (V= 360 mL ; C = 11 mol/L) et de l'eau distillée jusqu'à 2 L.
- Après 30 min d'agitation, l'ensemble est à nouveau décanté sur plaques magnétiques

- Ajout d'une solution de nitrate ferrique bouillante  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (323 g, 800 mL, 1.67 mol/L) au précipité. L'ensemble est agité à ébullition pendant 30 min puis décanté sur plaque magnétiques.
- Le précipité est repris avec 2 L d'une solution d'acide nitrique (1,98 mol/L). Après 10min d'agitation, la solution est décantée sur plaques magnétiques.
- Lavage du précipité 3 fois à l'acétone et 2 fois l'éther avant d'être dispersé dans 1 L d'eau distillée. L'éther résiduel est éliminé en chauffant à 40°C au bain-marie.
- 28 g ( $9,52 \cdot 10^{-2}$  mol) de citrate de sodium sont ajoutés à 600 mL de ferrofluide précurseur acide.
- Chauffage à 80 °C et agitation pendant 30 min, puis décantation sur plaques magnétiques à température ambiante.
- Lavage du précipité avec 300 mL d'acétone et agité pendant 10 minutes puis à nouveau décanté sur plaques magnétiques.
- Le processus est répété 3 fois, le dernier lavage étant effectué avec de l'éther.
- Séchage du précipité dans une étuve à 50 degré pendant 3 jours.

### II.1.1.3. Alginate :

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

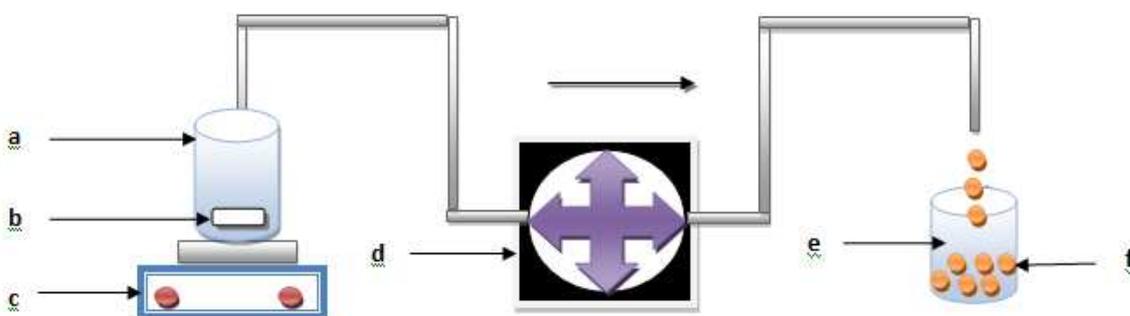
### II.1.2. Préparation des billes :

#### II.1.2.1 Protocole expérimental de préparation des billes :

- 1.3 g d'alginate de sodium sont dissous dans 50 mL d'eau distillée. Le mélange est agité avec un agitateur mécanique (moteur réglé à une vitesse de 450 tr.min<sup>-1</sup>) jusqu'à dissolution complète du solide. La solution alginate obtenue est translucide et visqueuse.
- Par la suite, des masses d'argile pontée AP-Al, ferrofluide citraté et/ou de  $\text{CaCO}_3$  en poudres sont alors ajoutées séparément et lentement dans la solution initiale AS. Les

mélanges obtenus restent maintenus sous agitation rapide pendant une durée d'une heure.

- Une masse de PVA est ajoutée dans 50 ml d'eau distillée est chauffé à une température de  $80 \pm 2$  °C, sous agitation magnétique pendant 30 min, la solution obtenue est refroidie à l'air libre.
- Aux mélanges (AS/CaCO<sub>3</sub>), (AS/AP-Al/CaCO<sub>3</sub>) ou (AS/AP-Al/F/CaCO<sub>3</sub>), sous agitation magnétique moyenne d'environ une heure à la température ambiante ( $20 \pm 2$  °C), des solutions de PVA sont ajoutés goutte à goutte.
- La formation des billes consiste à introduire ces mélanges, goutte à goutte (débit de 5 mL.min<sup>-1</sup>), à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M ; 100 mL) et d'acide borique (6 % m/v ; 100 mL) sous une faible agitation magnétique.
- Les billes gélifiées ainsi obtenues sont laissées au repos dans le bain constitué d'un mélange de chlorure de calcium et d'acide borique pendant un temps de maturation de 24 heures (temps jugé suffisant pour la gélification totale). Les solutions de chlorure de calcium et d'acide borique sont remplacées par des solutions de HCl (1 M ; 200 mL) afin de dissoudre les carbonates et de pouvoir créer une structure poreuse dans les différentes billes gélifiées obtenues.
- A la fin, les systèmes (billes avec la solution de Cd ou Pb) sont soumis à des filtrations sur un Büchner et les billes ainsi obtenues sont rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de l'acide HCl.



**Figure II.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes.**

Avec :

- (a) : Mélange de (AS/M-AL/ CaCO<sub>3</sub>/ PVA).(AS/CaCO<sub>3</sub>/PVA),(AS/FF/M-AL/CaCO<sub>3</sub>/PVA)
- (b) : Barreau magnétique.
- (c) : Agitateur magnétique.
- (d) : Pompe péristaltique.
- (e) : Solution de (CaCl<sub>2</sub> et acide borique).
- (f) : Billes gélifiées.

Le Tableau II.3 suivant montre les différentes masses utilisées dans la préparation de ces différentes billes gélifiées :

**Tableau II.3 : Variation des masses initiales des constituants formant les billes gélifiées à base du support AP-Al [L.Chabane, 2017]**

Echantillon	AS (g)	AP-Al (g)	F (g)	CaCO <sub>3</sub> (g)	PVA (g)
F1	1,3	0	0	0,25	1
F2	1,3	0	0	1,27	0,25
F3	1,3	3	0	0,25	1
F4	1,3	2,5	0	1,27	0,25
F5	1,3	0	1,3	0,25	1
F6	1,3	1,3	1,3	0,25	1

## II.2. Préparation des solutions du cadmium et du plomb :

Les concentrations des solutions mères de cadmium et de plomb préparées sont égales à 1g/L de en faisant dissoudre 1,631 g de chlorure de cadmium CdCl<sub>2</sub> à 99% de pureté et 1,59 g de nitrate de plomb à 99,5% dans un litre d'eau distillée.

Cette solution a été utilisée pour des dilutions successives soit pour établir l'étalonnage de l'électrode spécifique au cadmium, soit pour la préparation des solutions synthétiques de cadmium et plomb utilisées dans le cadre des essais.

L'eau distillée que nous avons utilisée au cours de nos essais aussi bien pour la préparation des réactifs que des solutions, est caractérisée par un pH variant entre 6,3 et 6,8.

### **II.3. Techniques de caractérisation :**

#### **II.3.1. Spectrométrie d'absorption atomique :**

Les analyses ont été effectuées par un spectrophotomètre d'absorption atomique de type : iCE3500 AA System.

Les conditions d'analyses sont:

Pour Cd:

- Longueur d'onde: 228.8nm.
- Fente: 0.5nm.
- Courant de la lampe: 50%.
- Correction de fond: Quadline.
- Flamme: Air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.
- Débit combustible 1.1 L/min.

Pour Pb :

- Longueur d'onde: 217.0nm.
- Fente: 0.5nm.
- Courant de la lampe: 75%.
- Correction de fond: non.
- Flamme: Air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.
- Débit combustible 1.0 L/min.

#### **II.3.2. Analyse spectroscopie Raman :**

Les analyses ont été effectuées par le biais d'un Hariba (Lab. Ram) Raman spectroscope au Centre du Développement Technologie Avancée á baba Hassen, Alger

Avec des paramètres :

- Spot (1µm)
- Puissance laser de 0,7mw
- Un filtre de 10 %
- Longueur d'onde de 633 nm.

### II.3.3. Mesure de magnétisme :

#### II.3.3.1. Magnétomètre vibrant :

Les mesures du magnétisme du ferrofluide sont effectuées par un Magnétomètre vibrant. Les résultats donnent la variation d'aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  ainsi que des informations sur la taille des particules, leur fraction volumique et les interactions magnétiques entre particules.

L'analyse est réalisée par «MicroSense EasyVSM Software version EasyVsm 20160209-01 » en plaçant l'échantillon dans un magnétomètre vibrant monté au centre de recherche de technologie industriel au Cheraga avec des paramètres :

- Température = 25 °.
- Les champs osted (-22000,22000).
- Vibration de l'échantillon 75hz.

### II.4. Caractérisation des billes gélifiées :

#### II.4.1. Diamètre des billes :

Le diamètre des billes de chaque famille a été déterminé en prenant une population de 6 billes. Les mesures des diamètres moyens de cette population sont effectuées à l'aide d'un instrument de pied à coulisse digital.

Tous les systèmes étudiés sont filtrés sur un filtre Büchner, et toutes les billes humides obtenues sont séchées préalablement sur un papier absorbant afin d'éliminer l'excès d'eau distillée.

#### II.4.2. 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.

Pour chaque type de billes gélifiées, plusieurs pesées sont effectuées.

Le Taux d'Humidité (TH) est déterminé selon la formule ci-dessous :

$$TH (\%) = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Eq.II.1.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$m_h$  : Masse initiale des billes humides en g.

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

#### II.4.3. Densité des billes :

La masse volumique moyenne des billes gélifiées  $\rho_{bille}$  a été déterminée à partir d'une moyenne de trois expériences par gravimétrie à l'aide d'une balance analytique et des éprouvettes. La procédure consiste à mettre 1g de billes gélifiées dans chaque éprouvette de volume V (10 mL).

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

$$P_{bille} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} \times \rho_{liquide} \quad \text{avec} \quad \rho_{liquide} = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{E.II.2.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

- $M_1$  : Masse de l'éprouvette vide de 10 mL en g.
- $M_2$  : Masse de l'éprouvette pleine de liquide (eau distillée) jusqu'au trait de jauge en g.
- $M_3$  : Masse de l'éprouvette contenant l'eau distillée et les billes en g.
- $M_4$  : Masse de l'éprouvette contenant l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et les billes en g.

#### II.4.4. Etude par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Les spectres d'absorption sont réalisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette préparation consiste à mélanger quelques milligrammes (environ 2 mg) de billes séchées préalablement à 105 °C puis broyés finement avec 200 mg de KBr, le mélange est compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse.

#### II.4.5 Détermination de pH<sub>pzc</sub> :

Les propriétés acido-basiques des billes gélifiées ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1981)[118].

Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique HCl (0,01 M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M). La solution à titrer (50 mL d'eau distillée contenant des billes gélifiées) est dosé ensuite par HCl ou NaOH. Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre.

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

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



Avec:

$$Ka1 = [H^+].[SOH]/[S - OH_2^+] \quad \text{Eq.II.2.}$$

$$Ka2 = [H^+].[SO^-]/[S - OH] \quad \text{Eq.II.3.}$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[S]_{\text{tot}} = [S-OH_2^+] + [S-OH] + [S-O^-] \quad \text{Eq.II.4}$$

Il est alors possible de déterminer le pH<sub>pzc</sub> qui est le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle.

$$\text{pHpzc} = \frac{1}{2} (\text{pKa1} + \text{pKa2}) \quad \text{Eq.II.5.}$$

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

$$Q = \frac{c_a - c_b + [OH^-] - [H^+]}{m} \quad \text{Eq.II.6.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : Charge de surface en mol.g<sup>-1</sup> ;

Ca : Concentration d'acide ajoutée en mol.L<sup>-1</sup> ;

Cb : Concentration de base ajoutée en mol.L<sup>-1</sup> ;

m : Prise d'essai en g.

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

$$Q = \frac{C_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{m} \quad \text{Eq.II.7.}$$

$$Q = \frac{-C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{m} \quad \text{Eq.II.8.}$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH. [222, 223].

#### II.4.6. Etude de l'effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées :

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

Des échantillons [quantité égale à 1 g de billes différentes gélifiées] sont immergés séparément dans des flacons contenant 50 mL de solutions d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium.

Le pH est ajusté à la valeur désirée dans la gamme 1-13 en ajoutant quelques gouttes de solutions diluées d'hydroxyde de sodium ou celles d'acide chlorhydrique. L'ensemble est laissé au repos, sans agitation, durant une semaine à la température ambiante de  $20 \pm 2$  °C.

Les billes gélifiées sont ensuite filtrées sur un Büchner et rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée.

Après plusieurs lavages à l'eau distillée et séchage dans un dessiccateur, les billes sont soumises à une succession de pesées jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La perte de masse est calculée en utilisant la formule suivante :

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100 \quad \text{Eq.II.9}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$M_0$  : Masse initiale des billes humides en g.

$M_f$  : Masse finale des billes séchées en g.

### II.5. Application à l'adsorption :

#### II.5.1. Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption est réalisée dans une série de flacons (capacité : 250 mL protégés contre la lumière) 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 du cadmium ( $\text{pH} = 5,8$ ) ou du plomb ( $\text{pH} = 7$ ) de concentration initiale ( $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$ ).

Les flacons ont subis les mêmes oscillations horizontales de 225 cps/min à l'aide d'un secoueur de type « Edmund Bühler GmbH» (figure II.3) à une température ambiante de  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure II.3: Photographies numériques montrant la photo du secoueur utilisé.**

Les prélèvements permettant de suivre les cinétiques d'adsorption sont effectués à différents intervalles de temps de contact allant de 1 minute à 7 heures.

Les échantillons des solutions prélevés après séparation des mélanges (billes gélifiées/solution) sont filtrés à l'aide d'une membrane à  $0,45 \mu\text{m}$  de porosité puis analysés par un spectrophotomètre d'absorption atomique de type : iCE3500 AA System.

La concentration en adsorbat ( $C_e$ ) dans la phase liquide étant connue, la quantité adsorbée ( $q_e$ ) à la surface de l'adsorbant peut être calculée par le bilan de matière de la solution en équilibre :

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad \text{Eq.II.10.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$m$ : représente la masse d'adsorbant en (g)

$V$ : le volume de la solution polluante en (L)

### **II.5.2. Effet du pH :**

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

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

Dans la présente étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de Cd et Pb sur chaque catégorie des billes magnétiques et non magnétiques [ F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>, F<sub>4</sub>, F<sub>5</sub> et F<sub>6</sub>]. L'étude a été effectuée pour une concentration initiale de 10 mg/L et avec un temps de 24 h.

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

### **II.5.3. Isothermes d'adsorption :**

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues dans les mêmes conditions de température et de vitesse d'agitation, et de la même façon que la cinétique d'adsorption.

Dans des flacons sombres et fermés à bouchons, nous avons mis des masses d'adsorbant variant de 0,2 à 2,5 mg auxquelles nous avons ajouté les mêmes volumes de polluant (50 ml du cadmium et du plomb, C<sub>0</sub> = 10 mg. L<sup>-1</sup>). Ces flacons sont soumis à la même agitation de 225 cps/min pendant une durée de 24 heures afin de s'assurer de l'équilibre.

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous regroupons les interprétations des résultats de caractérisation des billes à base d'alginate, montmorillonite pontée en aluminium et ferrofluide citaté utilisées dans l'adsorption des polluants métalliques [ $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ ]. L'objectif primordial étant d'examiner et d'étudier leurs capacités d'adsorption en système batch.

#### III.1. Analyse spectroscopie Raman :

Durant le processus de la fabrication de la maghemite (ferrofluide) nous avons synthétisé la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , l'analyse Raman nous a permis de confirmer la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnétite avant de l'utiliser dans la synthèse de ferrofluide.

Les spectres Raman obtenus lors de l'analyse de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) présentés dans la figure III.1.b révèlent des pics phononiques qui correspondent aux déplacements suivants : ( $390, 520, 625, 1300 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces pics concordent parfaitement avec ceux obtenus antérieurement par K.S. K. Varadwaj et al. [108].

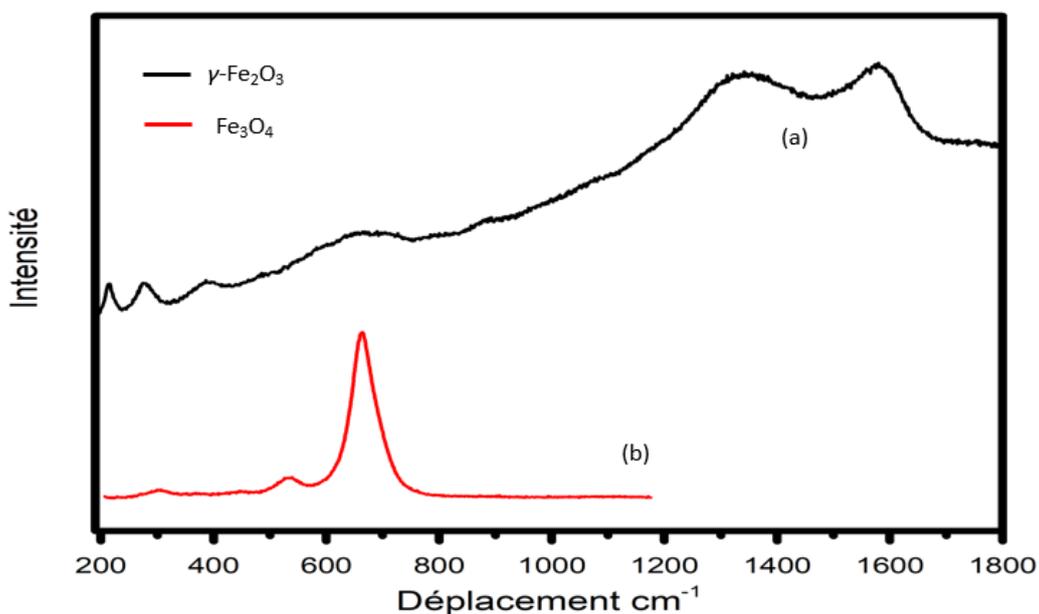
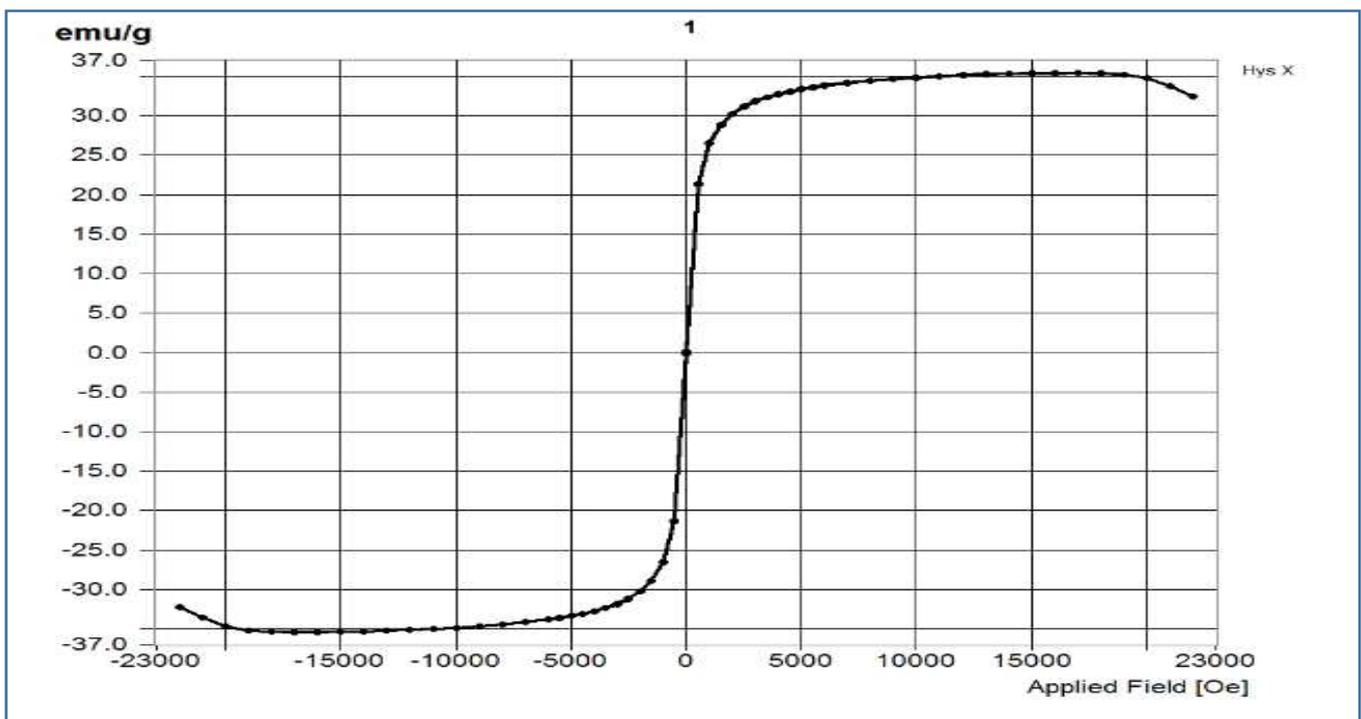


Figure III.1 : Analyse spectroscopie Raman de la maghemite (a) et la magnétite (b).

L'examen des courbes présentées dans la Figure III.1 a fait apparaître le minéral maghémite. Nous expliquons ceci par le fait que la décomposition de l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite) par l'ajout du nitrate ferrique lors de la synthèse du ferrofluide provoque l'apparition de la maghémite.

### III.2. Propriétés Superparamagnétiques :

L'emploi de la méthode de vibration magnétique du ferrofluide citraté nous permis d'avoir la courbe courbe de magnétisation où la boucle d'hystérésis (Figure III.2) signifie la saturation de la magnétisation indiquant le comportement superparamagnétique des nanoparticules de maghémite.



**Figure III.2 Boucle d'hystérésis de nanoparticules de maghémite superparamagnétiques.**

L'examen de cette courbe a donné les informations suivantes :

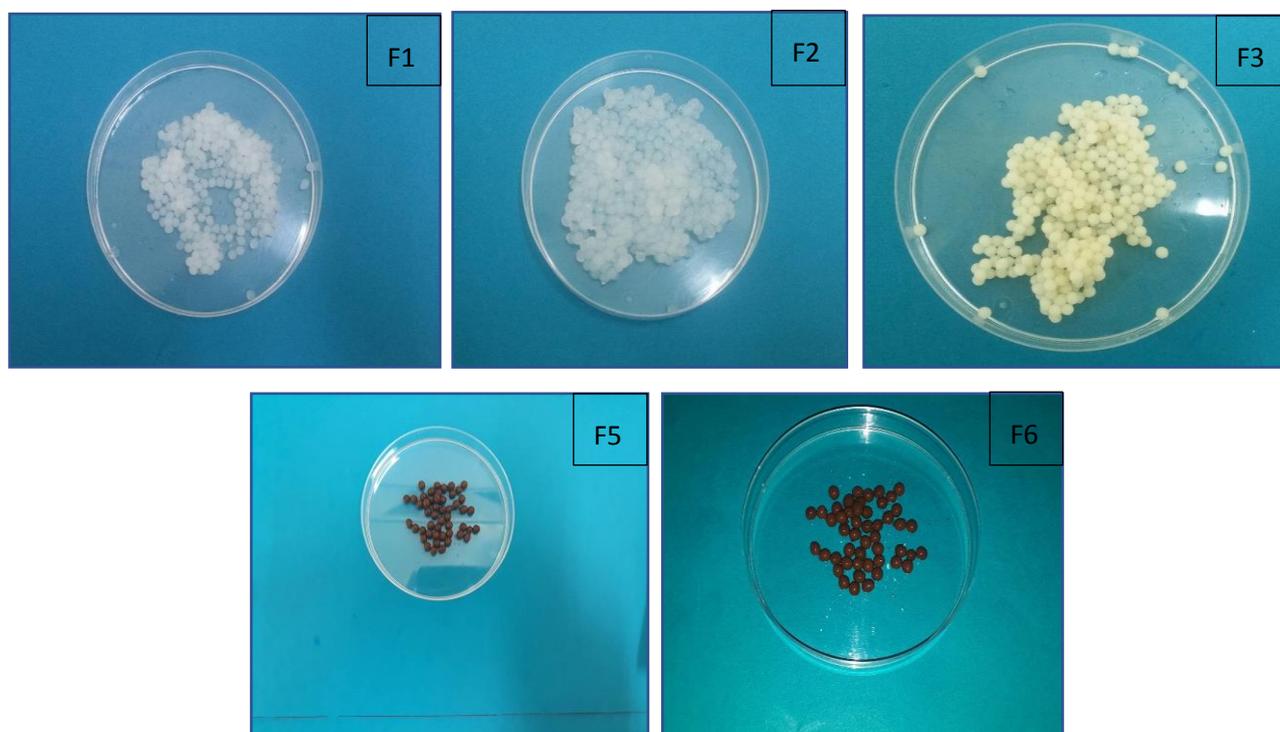
- La magnétisation à saturation des nanoparticules synthétisées à partir de la boucle d'hystérésis mesurée à partir de VSM s'est révélée être de 35,4 emu / g.
- Les valeurs de la coercivité ( $H_c$ ) et de la rémanence sont 4,90 Oe et 0,21 ému / g respectivement.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Ani Idris [109] qui a travaillé sur l'utilisation avec d'autres types de billes gélifiées magnétiques. Cet auteur a montré que l'ajout du citrate dans la formulation diminue le magnétisme.

### III.3. Préparation des billes magnétiques et non magnétiques

L'objectif initial de cette présente étude est de préparer six grandes catégories des billes composites magnétiques:

La Figure III.3 montre des photographies numériques des billes magnétique et non magnétique humides.



**Figure III.3. Photographies numériques montrant des billes magnétiques et non magnétiques humides.**

### III.4. Caractérisation des billes magnétiques et non magnétiques :

Les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées poreuses et renforcées magnétiques et non magnétiques en terme de densité, teneur en eau et diamètre sont présentés dans le tableau III.1 :

Billes	Diamètre (mm)	Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Teneur en eau (%)
F1	3,48	1,30	95,46
F2	3,16	1,08	97
F3	2,94	1,42	87,2
F4	3,31	1.24	93,2
F5	3,16	1.35	92,59
F6	3,18	1,44	91

**Tableau III.1 : Caractéristiques des différentes billes étudiées.**

Nous représentons dans la Figure III.4 les photographies numériques montrant les diamètres des billes (AS/PVA/ $\text{CaCO}_3$ ), (AS/AP-Al/PVA/ $\text{CaCO}_3$ ), (AS/FF/PVA/ $\text{CaCO}_3$ ) et (AS/AP-Al/FF).



**Figure III.4 : Photographies numériques montrant les diamètres des différentes formules des billes étudiées.**

### III.5. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées de types (AS/PVA/CaCO<sub>3</sub>), (AS/AP-AI/PVA/CaCO<sub>3</sub>), (AS/FF/PVA/CaCO<sub>3</sub>) et (AS/AP-AI/FF/PVA/CaCO<sub>3</sub>).

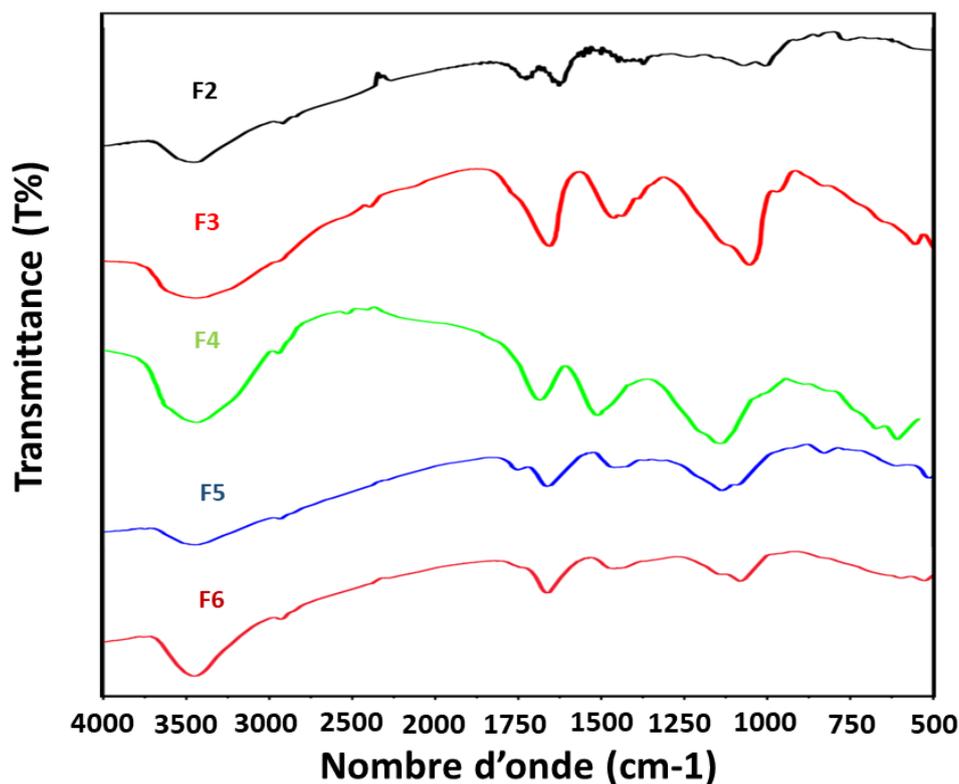


Figure III.5. Spectres IRTF des différentes billes gélifiées étudiées. ( F2, F3. F4, F5 et F6).

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes [119-125].:

Bande D'absorption (cm-1)	Attribution de la bande et du groupement fonctionnel correspondant	Etat de la bande dans le spectre IRTF
[2800-3000]	vibrations d'élongation des groupements CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> .	F <sub>2</sub> ,F <sub>3</sub> ,F <sub>4</sub> ,F <sub>5</sub> ,F <sub>6</sub>
[1300-1600]	Anion carbonate	F <sub>2</sub> ,F <sub>3</sub> ,F <sub>4</sub>
931	vibrations de valence de la liaison Si-O.	F <sub>2</sub>

460,96 et 457,46	vibrations de déformation de la liaison $-Si-O-Mg^{VI}$	F <sub>3</sub> ,F <sub>4</sub>
[1730-1750]	vibrations d'élongation des groupements ester C=O.	F <sub>5</sub> ,F <sub>6</sub>
1429,15 et 1417,58	Vibrations de déformation des groupements CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>	F <sub>5</sub>
1033,77	vibrations de valence de la liaison C-O dans les groupements C-OH.	F <sub>6</sub>

### III.6. Propriétés acido-basiques de surface (pH<sub>pzc</sub>) :

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre. Dans notre cas, la connaissance du pH<sub>pzc</sub> des différentes billes gélifiées optimisées permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques. Les courbes QS = f (pH) de toutes les billes étudiées sont présentés dans la Figure III.6 ainsi que les valeurs de pH<sub>pzc</sub> sont rassemblées dans le Tableau III.2.

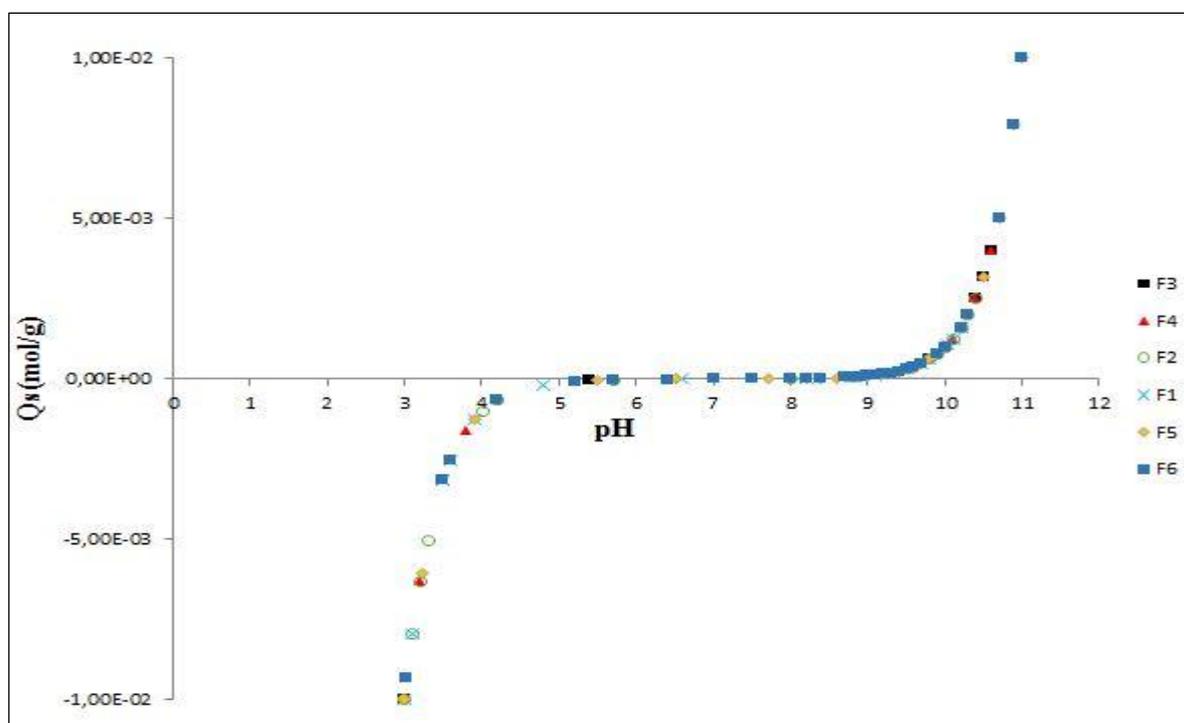


Figure III.6 : Courbes potentiométriques des différentes billes magnétiques et non magnétique.

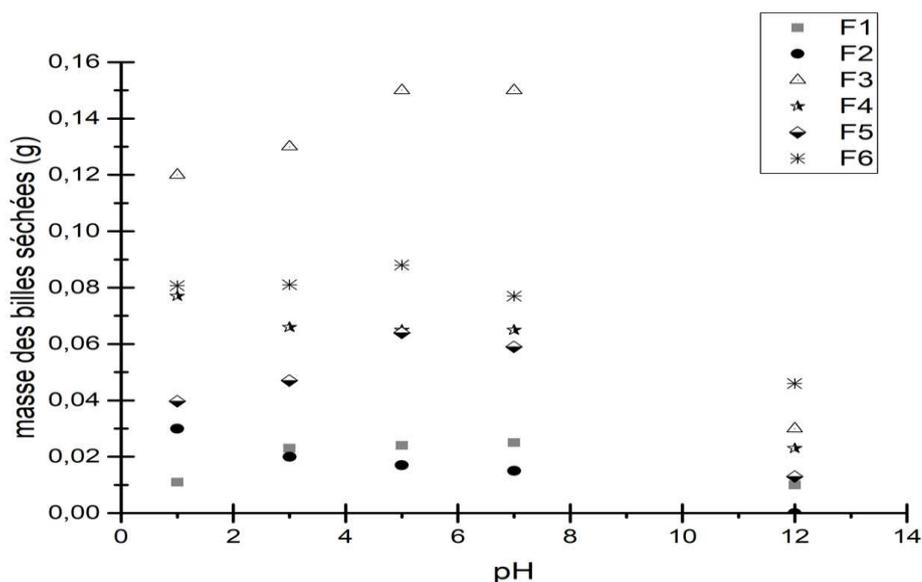
**Tableau III.2 : Valeurs expérimentales des  $pH_{pzc}$  des différentes billes gélifiées.**

<b>Echantillon</b>	<b><math>pH_{pzc}</math></b>
F1	6,5 à 8
F2	6 à 8
F3	6 à 7.5
F4	7 à 8,5
F5	6,5 à 8
F6	6 à 8

L'examen de cette Figure montre que l'évolution de la charge de surface des adsorbants en fonction du pH donne des valeurs de  $pH_{pzc}$  entre 6 et 8,5 ( $pH_{pzc} \approx 7$ ). Ceci signifie que les charges de surface sont négatives au-dessus de cette valeur et positives lorsque le pH est inférieur à cette valeur.

### **III.7. Effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées :**

Avant toute étude d'adsorption, il est important de s'assurer de la stabilité des billes étudiées (d'alginates à base d'argile pontée en Al et ferrofluide citraté) dans des milieux à pH différents. Nous avons, de ce fait, étudié le comportement des billes dans des solutions aqueuses de pH variables. La Figure III.7 présente les pertes en masses des différentes billes gélifiées séchées en fonction du pH.



**Figure III.7 : Effet de pH sur la stabilité chimique des billes.**

En se basant sur ces résultats, nous pouvons donc conclure que :

- Les billes gélifiées sont stables chimiquement dans toute la gamme de pH allant de 1 à 7.
- Pour des pH très basiques et supérieurs à 9, les billes deviennent instables chimiquement. Elles s'effondrent et deviennent friables et non utilisables non seulement pour les analyses mais aussi en tant qu'adsorbants. Ceci s'explique par le fait qu'en milieu basique, il se produit un échange ionique entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et les ions  $\text{Na}^+$  de la base NaOH. Le gel étant bien réversible, selon la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  ajoutés, les liaisons entre les chaînes qui sont assurées par le calcium sont rompues. De telles modifications dans la structure entraîneraient la destruction en partie du réseau d'alginate [115].

### III.8. Résultats d'adsorption :

#### III.8.1. Cinétique d'adsorption :

Une série de tests d'adsorption du Pb et Cd, en mode discontinu, sur chaque catégorie de billes gélifiées humides, a été effectuée afin de sélectionner les billes les plus efficaces.

Les résultats des cinétiques d'adsorption des différentes formules des billes (AS/PVA/CaCO<sub>3</sub>), (AS/AP-Al/PVA/ CaCO<sub>3</sub>), (AS/FF/) et (AS/AP-Al/FF) sont présentés respectivement dans la Figure III.8.

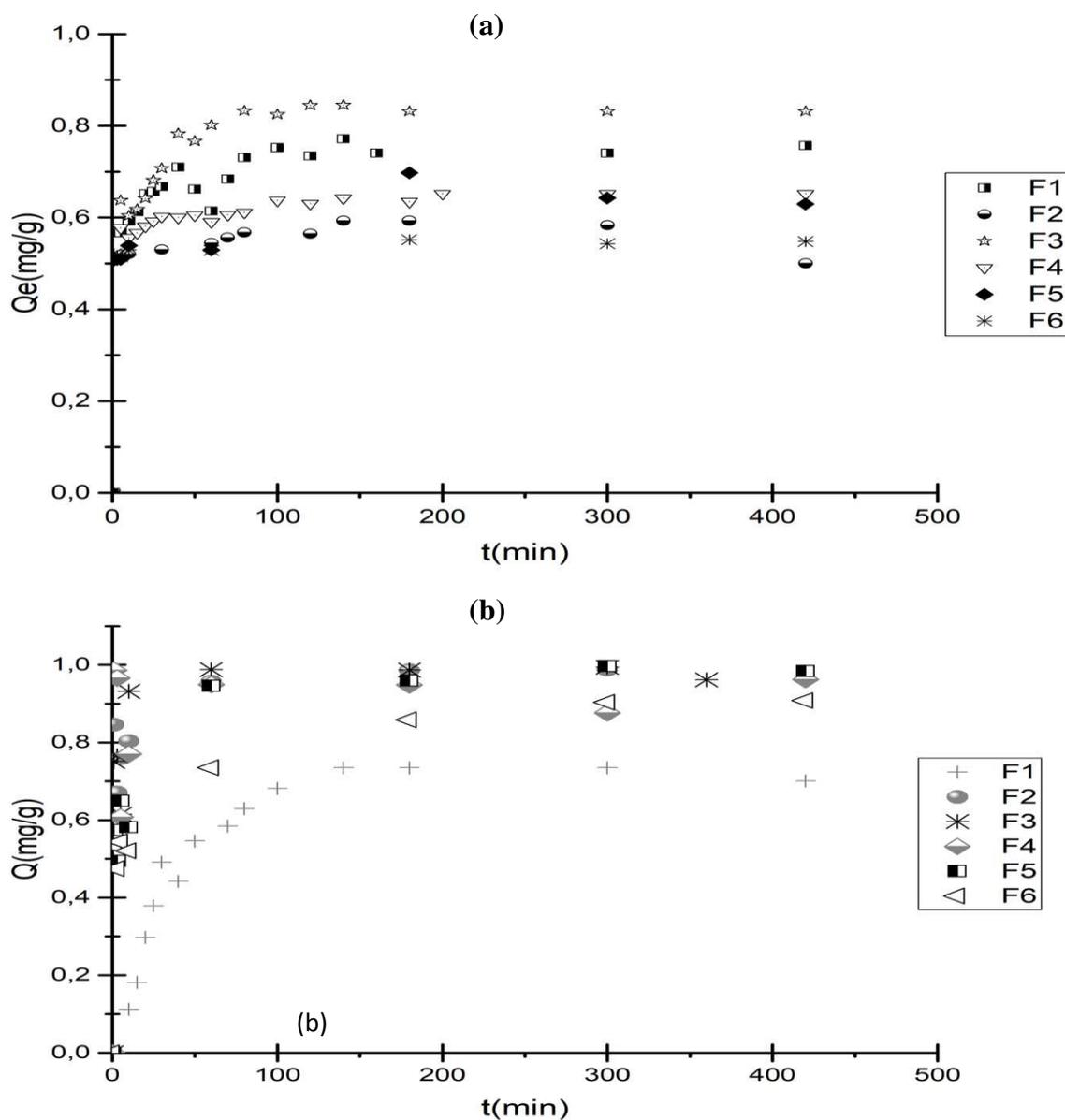
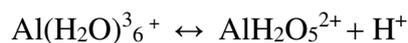


Figure III.8 : Cinétiques d'adsorption du Cd (a) et Pb (b) sur les différentes formules des billes à T=20°C, pH du milieu et C0=10mg/L.

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

- Les cinétiques de fixation du cadmium sont plus rapides que celles du plomb alors que les taux d'élimination du plomb sont plus élevés par rapport au cadmium.
- Pour l'ensemble des billes composites gélifiées magnétiques et non magnétiques, les allures des courbes  $q_t = f(t)$  permettent de mettre en évidence deux étapes bien distinctes : D'abord une rétention très rapide au début de l'adsorption jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant à l'état d'équilibre suivie par une saturation des sites de l'adsorbant.
- Une augmentation du temps de contact entraîne une augmentation de la vitesse d'élimination des ions  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ . Ce type d'adsorption a été bien rapporté dans plusieurs travaux effectués sur l'adsorption des métaux lourds [110,111]. La phase rapide était probablement due à la disponibilité abondante de sites actifs sur l'adsorbant initialement. Lors de l'occupation progressive de ces sites, l'adsorption devient moins efficace, ce qui est décrit par la phase la plus lente du palier.
- Les capacités maximales de l'adsorption des cations  $Cd^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  de l'ordre de 96,5 et 99 % sont obtenues respectivement par les billes (AS/AP-Al/PVA/ $CaCO_3$ ) de l'échantillon F3 confirment donc la grande efficacité de ces billes composites. Cet aspect peut s'expliquer par le fait que les argiles sont capables d'adsorber certains cations et de les fixer sous forme échangeable ultérieurement.
- Le pH pourrait jouer un rôle important dans le déplacement de l'équilibre. En effet, nous avons pu observer, tout au long de l'agitation, et pour tous les essais, une diminution du pH entre 1 minutes jusqu'à 7 heures. Cette diminution du pH des suspensions argileuses pourrait s'expliquer par une migration d'ions  $H^+$  de la phase solide argileuse vers la suspension. De même, le passage d'ions  $Al^{3+}$  en solution peut expliquer également la baisse du pH engendrée par la réaction d'hydrolyse :



- Le pH pourrait donc notablement influencer la fixation des ions  $Cd^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  sur les argiles comme l'ont signalé d'autres métaux effectués sur le zinc [2] ou le cuivre [112].

**Tableau III.3 : Comparaison des paramètres d'adsorption du Cd<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> de cette étude avec d'autres travaux.**

Adsorbants	Capacité maximale d'adsorption (%)		Le temps d'équilibre		Concentration initial du polluants	pH		Références
	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	
( AS,PVA,CaCO <sub>3</sub> ) F1	77	99	1h	70min	10mg/L	7	8	Cette étude
( AS,PVA,CaCO <sub>3</sub> ) F2	78,7	99,3	1h		10mg/L	9	8	Cette étude
(AS/AP-AL/PVA/CaCO <sub>3</sub> ), F3	96,5	99,9	1h		10mg/L	9	6	Cette étude
(AS/AP-AL/PVA /CaCO <sub>3</sub> ), F4	88,2	99,9	70min	1h	10mg/L	9	8	Cette étude
(AS/FF/PVA/CaCO <sub>3</sub> ) F5	66,8	98,4	3h , 1h	1h	10mg/L	9	7	Cette étude
(AS/APAL/FF/PVA/CaCO <sub>3</sub> ) F6	76	77	10 min , 5h	5h	10mg/L	9	7	Cette étude
billes d'alginate de calcium (AC)	42	/	2h	/	10mg/L	6	/	Lezehari [115]
l'argile pontée en poudre non encapsulée CIMP-Al	92	/	150 min	/	10mg/L	6	/	Lezehari [115]
billes CIME-Al	83	/	240 min	/	10mg/L	6	/	Lezehari [115]
Billes d'alginate magnétique	/	95,2	/	2h	400 mg/L	/	7	Ani Idris et al. 2012 [ 109 ]
bentonite calcique	92	/	20 min	/	20 mg /L	7	/	S.Achour, l.youcef [116]
bentonites sodique	79	/	20 min	/	20 mg /L	7	/	S.Achour, I.Youcef[116]

### III.8.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption :

Les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption du cadmium et du plomb sur les différents supports adsorbants utilisés ont été modélisés en appliquant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo second ordre.

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (généralement les 20 à 30 premières minutes). Il est décrit par l'équation de Lagergren de la forme :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq III.1}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$q_e$  et  $q_t$  : représentent respectivement les quantités des polluants adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » en (mg/g).

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

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [107].

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

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

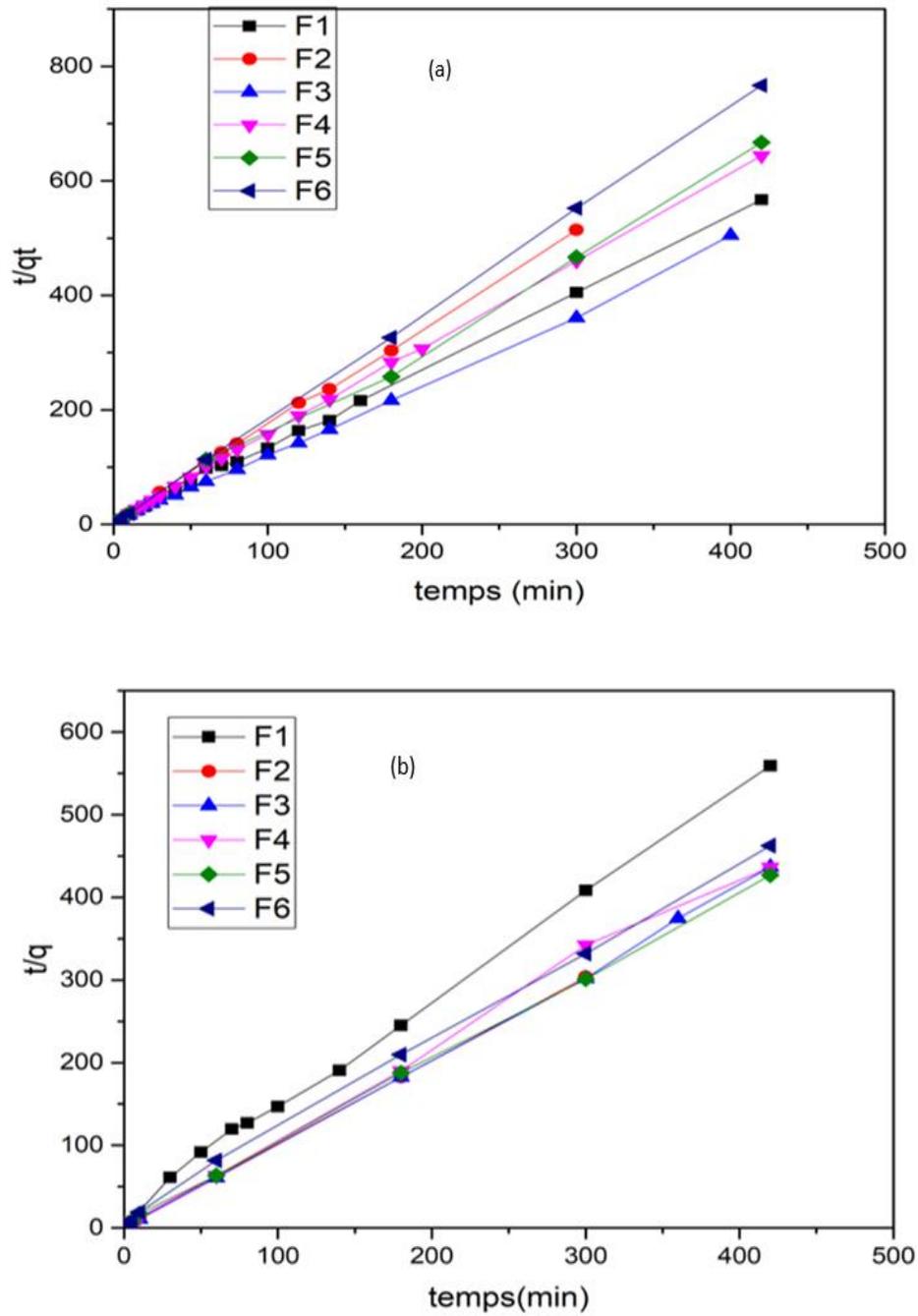
$$q_t = \frac{q_e k_2 t}{1 + (q_e k_2 t)} \quad \text{Eq III.2.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$K_2$  : représente la constante cinétique d'ordre 2 de la réaction chimique en mg.g<sup>-1</sup>.temps<sup>-1</sup>.

Le tracé de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction de temps pour le modèle pseudo premier ordre ou  $t/q$  en fonction de temps pour le modèle pseudo second ordre nous permet de savoir l'ordre de la cinétique d'adsorption.

La plupart des études antérieures sur l'adsorption de différents ions métalliques [66,67,96] montrent que le modèle pseudo second ordre est plus fiable pour décrire la cinétique de l'adsorption. En effet, l'application de modèle pseudo-second ordre aux résultats expérimentaux d'adsorption a donné des droites avec des coefficients de corrélation très élevés (>0,99). En revanche, l'application de modèle pseudo premier ordre n'a pas donné des formes linéaires. Figure III.9.



**Figure III.9 : Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre pour le Cd<sup>2+</sup> (a) et le Pb<sup>2+</sup> sur les différentes formules des billes.**

Les paramètres de modèle pseudo second ordre sont regroupés dans le tableau 4.5.

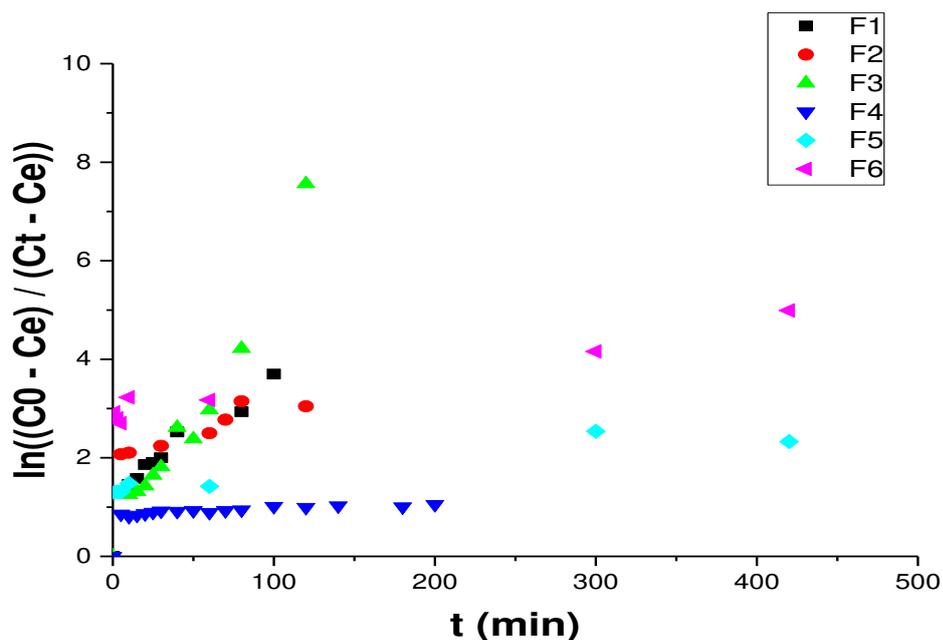
**Tableau III.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de Cd<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> sur les différents types de billes**

Adsorbant		R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	q expérimentale (mg/g)	q théorique (mg/g)
F1	Cd	0,9990	0,3872	0,77181	0,75007
	Pb	0,9933	0,0383	0,73474	0,83319
F2	Cd	0,9994	0,6362	0,59328	0,59112
	Pb	0,9999	0,6767	0,98784	0,99255
F3	Cd	0,9996	0,3437	0,84467	0,84309
	Pb	0,9995	2,3619	0,99375	0,97761
F4	Cd	0,9998	0,4325	0,65214	0,65681
	Pb	0,9970	0,6663	0,98609	0,93817
F5	Cd	0,9977	1,3705	0,69781	0,64110
	Pb	0,9997	0,2876	0,99664	0,99532
F6	Cd	0,9999	3,9996	0,55171	0,54746
	Pb	0,9991	0,1763	0,90802	0,91633

Les résultats de modélisation montrent clairement une légère différence entre les valeurs expérimentales des quantités adsorbées et les valeurs théoriques obtenues par le modèle pseudo second ordre, ceci confirme encore que la cinétique d'adsorption des deux ions métalliques est de deuxième ordre.

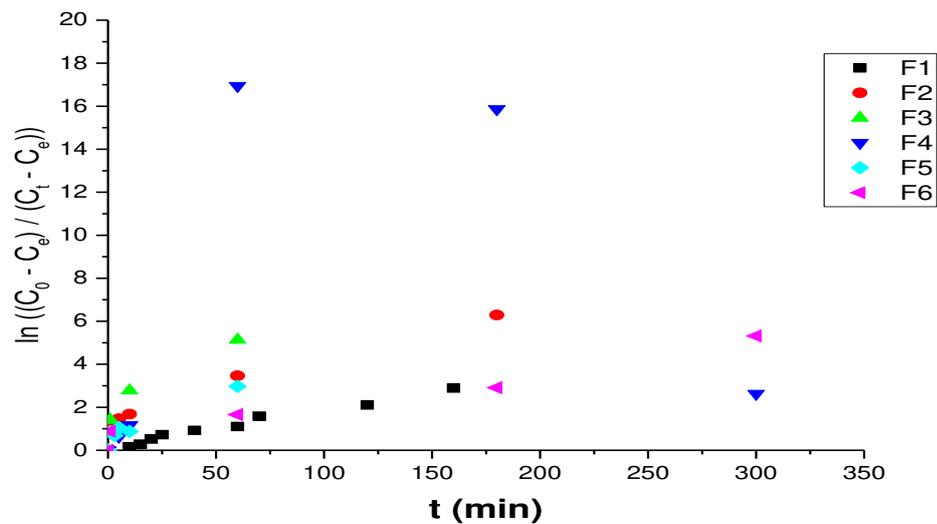
### III.8.3. Application des modèles de diffusion interne et externe :

Dans le but de déterminer l'étape limitant l'adsorption des 2 solutés nous avons appliqué les modèles de diffusion externe et de diffusion interne.



**Figure III.10. Application de Modèle de diffusion externe du Cd<sup>2+</sup>**

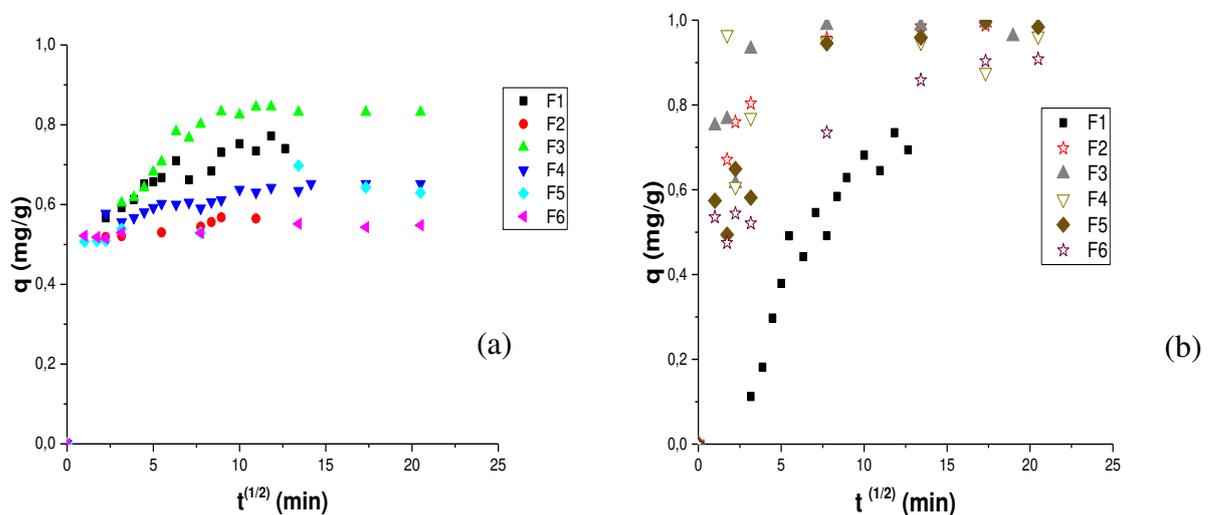
Cette figure présente l'application de modèle de diffusion externe sur les résultats de la cinétique d'adsorption de Cd sur les différents supports préparés. Les allures obtenues montrent clairement que la cinétique peut être contrôlée par la diffusion externe du soluté dans le film liquide de la solution. Les courbes ne passent pas par l'origine indiquant que la diffusion externe n'est pas le seul mécanisme contrôlant le processus d'adsorption.



**Figure III.11. Application de modèle de diffusion externe du  $Pb^{2+}$**

C'est pareil pour le plomb, donc l'application de modèle de diffusion extraparticulaire a donné des droites qui passent par l'origine mis à part la formule 4.

Les résultats expérimentaux d'adsorption ont été ainsi modélisés par le modèle de diffusion interne.



**Figure III.12. Application de modèle de diffusion interne pour le  $Cd^{2+}$  (a) et le  $Pb^{2+}$  (b)**

L'application de ce modèle pour les deux solutés sur les différentes matrices présente des allures de deux sections, une droite correspondant à la diffusion interne de polluant à l'intérieur des pores et un palier où la diffusion est très faible à cause de la faible concentration de soluté dans la solution.

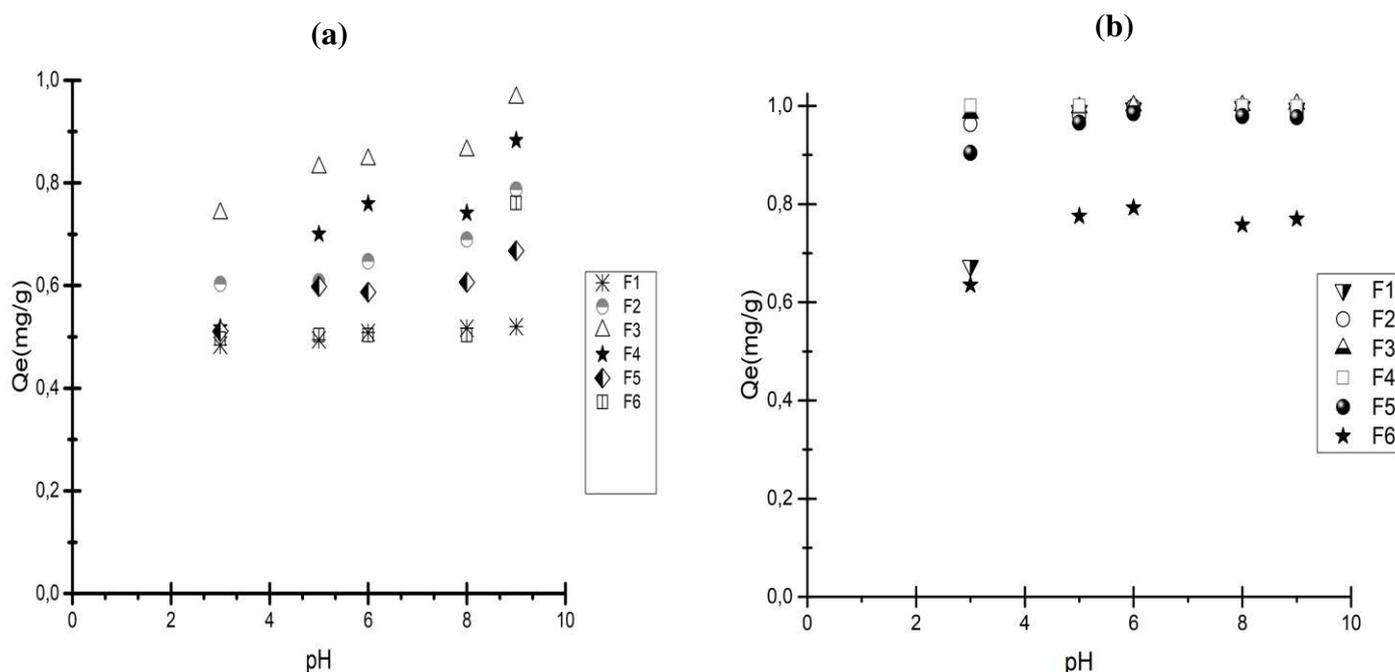
L'allure de la formule 1 ne passe pas par l'origine et donc il existe un autre mécanisme influençant le processus d'adsorption.

### III.9. Effet du pH sur l'adsorption :

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

Dans la littérature et d'après plusieurs travaux, les cations métalliques s'adsorbent très facilement sur ces matrices argileuses par échange ionique. En effet, les argiles présentent des capacités d'échanges cationiques élevées et des sélectivités importantes envers les métaux lourds [117].

La figure III.10 représente l'évolution de la quantité adsorbée des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et du  $\text{Pb}^{2+}$  en fonction du pH de la suspension.



**Figure III.13 Effet du pH sur l'adsorption du Cd (a) et du Pb (b) par les différentes billes magnétiques et non magnétiques à  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $C_0=10\text{mg/L}$  et  $t_{eq}=24\text{h}$ .**

Pour toute la gamme de pH étudiée, il apparaît clairement que la rétention du  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  augmente légèrement avec le pH. Ainsi donc, les matrices F1, F2, F3, F4, F5 et F6 montrent une évolution de la quantité adsorbée du  $\text{Cd}^{2+}$  de 48 à 51, de 60 à 78, de 74 à 96, de 51 à 88, de 51 à 66 et de 49 à 67 mg/g respectivement.

Pour les ions  $Pb^{2+}$ , figure III.8.b l'adsorption augmente de 67 à 99, de 96 à 98, de 98 à 100 et de 97 à 99, mg/g respectivement avec les matrices F1, F2, F3 et F4.

Nous expliquons ceci de la manière suivante :

Une diminution du pH à travers l'ajout des cations  $H^+$  dans le milieu entraînerait, à la fois, la neutralisation des charges négatives de la surface de l'argile pontée donc il y'a compétition entre les ions  $H^+$  en solution et les ions  $Cd^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ . Ce sont les  $H^+$  qui sont préférentiellement fixés. Il y aurait également compétition entre les ions  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  relargués par les sites octaédriques de l'argile en solution acide [2]. Ainsi que la protonation des groupements carboxylates ( $-COO^-$ ) de l'alginate. Dans de telles conditions, l'adsorption des ions en cadmium sera défavorisée à cause des forces répulsives.

En revanche, une augmentation du pH entraînerait une diminution des cations  $H^+$ . Il y'aurait accroissement du nombre de sites tels que les hydroxydes des minéraux argileux [113]. D'après Cousin [2], les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente. Ceci aura pour conséquence d'accroître le nombre de charges négatives et les groupements carboxylates sont déprotonés. Ceci favoriserait davantage l'adsorption de cadmium et du plomb à travers des interactions de types électrostatiques.

Par contre), la capacité 'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur des billes à base de ferrofluide/alginate, ferrofluide-alginate/argile pontée augmente régulièrement avec le pH jusqu'à atteindre une valeur de pH égale à 6,5. Dans de telles conditions, l'adsorption des ions de  $Pb^{2+}$  est maximale.

Cela peut s'expliquer par le fait qu'en milieu acide, plus de protons ( $H^+$ ) sont disponibles pour les groupes carboxyles qui réduisent les sites de liaisons disponibles dans la molécule d'alginate. Cependant, une diminution frappante de la capacité d'absorption à des valeurs de pH supérieures à 9. Ceci est justifié par les polysaccharides instables et la formation insoluble d'hydroxyde de  $Pb^{2+}$  qui rendaient difficile l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  via le mécanisme d'échange d'ions. [109].

Plusieurs chercheurs [19, 20] ont découvert précédemment que l'affinité de l'alginate avec les ions  $Pb^{2+}$  est très supérieure à celle avec  $Ca^{2+}$ ; Il en résulte un processus d'échange

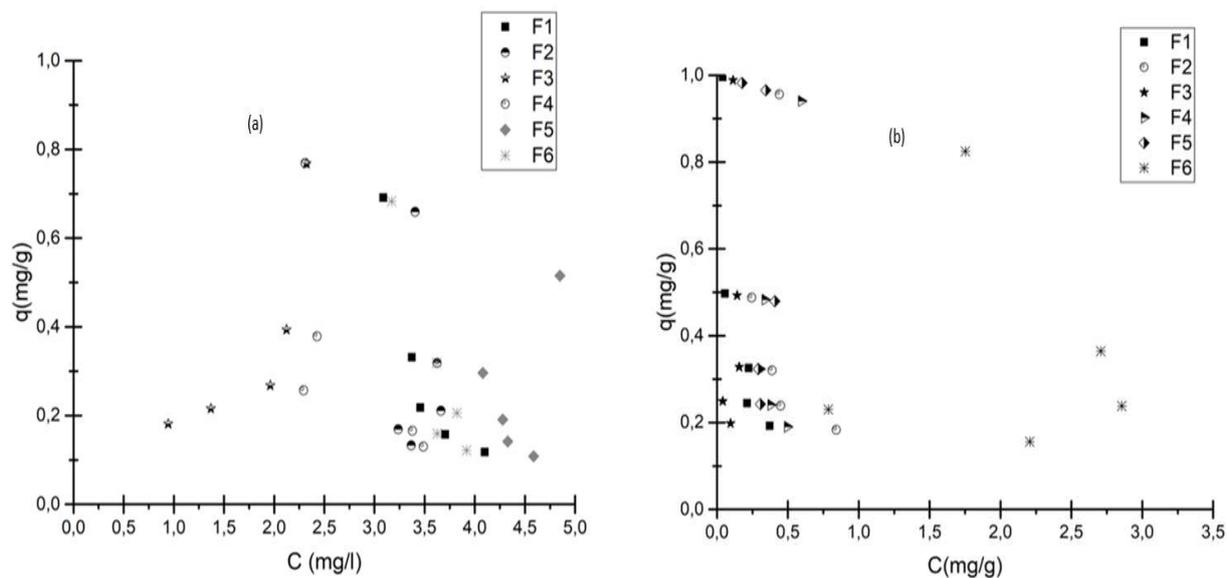
ionique dans lequel les ions  $\text{Ca}^{2+}$  de faibles tailles s'échangent facilement avec ceux des ions  $\text{Pb}^{2+}$  plus volumineux.

Dans notre cas, les billes d'alginate magnétiques ou alginate-argiles magnétiques pourraient efficacement adsorber les ions  $\text{Pb}^{2+}$  à un pH de 7. Des résultats similaires sont obtenus par Ani Idris et al [109] qui ont constaté que l'adsorption maximale est obtenue à pH neutre 7, avec un taux de rétention de 92,5% ainsi qu'aux conclusions de Ngomsik et al. [10] où l'adsorption maximale des cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par des billes magnétiques encapsulées dans de l'alginate est obtenue à un pH voisin de 7,5.

Dans la gamme de pH utilisée, aucune libération des particules magnétiques n'a été mesurée. Ainsi, les propriétés magnétiques des microcapsules ne sont pas perdues.

### III.11. Isothermes d'adsorptions :

Les isothermes d'adsorption des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  représentant la quantité adsorbée de métal en fonction de sa concentration sur les différentes billes sont présentées dans la figure III.11 :



**Figure III.14 : Isothermes d'adsorption du cadmium (a) et du plomb (b) sur les différents supports adsorbants.**

L'examen de ces isothermes qui présente presque la même allure montre clairement qu'elles s'approchent de l'isotherme de la classe S selon la classification de Gilles et rassemble au type III selon la classification de BET.

Les billes montrent une certaine sélectivité vis-à-vis les deux ions métalliques selon l'ordre suivant :

➤  $F3 > F4 > F1 > F2 > F6 > F5$  pour le cadmium;

et

➤  $F3 > F1 > F2 > F5 > F4 > F6$  pour le plomb.

### III.12. Modélisation des équilibres d'adsorption :

Pour la modélisation des isothermes d'adsorption, nous avons appliqué le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich ; les modèles fréquemment utilisés dans la littérature.

#### a. Isotherme de Langmuir :

C'est le plus ancien modèle utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des polluants en solution aqueuse. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée);
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre les molécules adsorbées).

A une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Eq.III.3}$$

#### b. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience

montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [11]. Elle se présente sous la forme:

$$Q = K C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.III.4})$$

Où les paramètres suivants représentent :

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).

Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich calculés sont regroupés dans le tableau III.5 :

**Tableau III.5 : Paramètres des modèles Freundlich et Langmuir relatifs à l'adsorption des ions Cd<sup>2+</sup>**

Echantillon		Matrice					
		F1	F2	F3	F4	F5	F6
Freundlich	R <sup>2</sup>	0,914	0,05	0,834	0,924	0,93	0,94
	K <sub>f</sub> (mg <sup>-1/n</sup> .l <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	635,75	0,008	0,169	12,450	55938,4 4	4241,61 7
	1/n	-6,227	2,718	1,434	-3,617	-8,681	-0,503
Langmuir	R <sup>2</sup>	0,99	-	0,85	0,96	0,96	0,68
	K <sub>L</sub> (mg <sup>-1/n</sup> .l <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	-0,340	-	0,246	-0,473	-0,260	-0,328
	q <sub>m</sub>	0,033	-	0,927	0,055	0,017	0,032

**Tableau III.6 : Paramètres des modèles Freundlich, Langmuir relatifs à l'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup>**

Echantillons		Matrice					
		F1	F2	F3	F4	F5	F6
Freundlich	R <sup>2</sup>	0,96	0,93	/	/	/	0,94
	K <sub>f</sub> (mg <sup>-1/n</sup> .l <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,093	0,14	/	/	/	3,031
	1/n	-0,731	-0,794	/	/	/	-2,2877
Langmuir	R <sup>2</sup>	0,97	0,94	/	/	/	/
	K <sub>L</sub> (mg <sup>-1/n</sup> .l <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	-24,43	-5,655	/	/	/	/
	q <sub>m</sub>	0,189	0,149	/	/	/	/

D'après ces résultats nous remarquons que l'application des deux modèles Freundlich et Langmuir n'ont pas donné des bons résultats, Ceci est probablement dû à des erreurs commises lors de la manipulation, surtout celle du plomb. Nous devons donc faire attention à cela, surtout lors du lavage des tubes à essai.

## CONCLUSION

Dans le cadre de ce travail, nous avons préparé une nouvelle génération des billes gélifiées composites, magnétiques et hydrophobes dans le but de les utiliser dans la décontamination des eaux polluées.

Plusieurs séries et catégories des billes à base d'alginate de sodium, d'argiles pontées à l'aluminium et des nanoparticules magnétiques (ferrofluides) avec des différentes variations des masses de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  et de polyvinyl d'alcool PVA ont été préparés.

La caractérisation de ces différentes billes gélifiées a été réalisée par différentes méthodes ; Les résultats correspondant ont conduit aux conclusions suivantes :

- Les billes renforcées poreuses, BRP se caractérisent par une bonne sphéricité, avec des tailles allant de 2,8 à 3,5 mm pour les billes humides et de 0,85 à 1 mm pour les billes sèches.
- 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.
- La densité des billes augmente en fonction de la quantité d'argile pontée et du ferrofluide encapsulé dans les gels d'alginate de sodium AS.
- Les billes gélifiées magnétiques et non magnétiques sont stables chimiquement dans l'intervalle de pH [3 – 8] notamment pour les billes à base de l'argile pontée renforcées par le PVA (BR).

Les cinétiques d'adsorption des deux polluants choisis (cadmium et plomb) sur les billes à base d'alginate seul, d'argile pontée et du ferrofluide citraté permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Les temps de pseudo-équilibre d'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par les billes étudiées (10 min à 3 heures) sont inférieurs par rapport à l'adsorption des ions  $\text{Pb}^{2+}$  qui sont de l'ordre de 70 min à 5 heures.
- Les meilleures rétentions des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  ont été obtenues par les billes composites poreuses à base d'argile pontée surtout avec les billes renforcées

de type(AS/Al-AP/CaCO<sub>3</sub>/PVA), avec un temps d'équilibre de 1h et un taux d'élimination de 96 et 99,9 respectivement.

- Pour toute la gamme de pH étudiée, la rétention du Cd<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> augmente légèrement avec le pH.
- Les résultats de modélisation montrent que la cinétique d'adsorption des ions Cd<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> est du pseudo deuxième ordre.

A travers ces résultats obtenus, nous pouvons établir l'ordre séquentiel des capacités d'adsorption des supports adsorbants comme suit :

- F6<F2<F5<F4<F1<F3 pour les ions du Cd<sup>2+</sup>
- F6<F1<F4<F5<F2<F3 pour les ions Pb<sup>2+</sup>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. INRA (1995). Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles de stations d'épuration urbaines, Institut de la Recherche Agronomique, France. MASSCHELEIN W.J. (1996). Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Ed. Cebedoc, Liège.
2. COUSIN S. (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation – décantation, Thèse de Doctorat 3ème Cycle, Université Paris V, France.
3. DUCHAUFOR P. (1995). Pédologie – Sol, végétation, environnement, Ed. Masson, Paris.
4. Rodier J., Legube B. & Merlet N., 2009. L'analyse de l'eau. Ed. Dunod. 1526p.
5. Pankhurst, Q.A., Connoly, J., Jones, S.K., Dobson, J., 2003. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D Appl. Phys.* 36, R167–R181.
6. Callender, E., 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67- 105.
7. Mahan, B.H., 1987. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A.
8. Anonyme, 2007. Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 pp.
9. Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C., 1982. *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp.
10. Wedepohl, H.K., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232.
11. Hem, J.D., 1972. Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and ground water. *Water Resources Research*, 8: 661-679.
12. Li, Y.-H., Burkhardt, L. et Teraoka, H., 1984. Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(10): 1879-1884.

13. Lum, R.R., 1987. Cadmium in freshwaters: the Great Lakes and St. Lawrence River. In: J.O. Nriagu et J.B. Sprague (Eds.), *Cadmium in the Aquatic Environment*. Wiley, New York, pp. 35-50
14. Scorzelli, I.B., Fragomeni, A.L., Torem, M.L., 1999. Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation. *Minerals Engineering* 12 (8), 905–917.
15. Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310.
16. Benito, V., Devesa, V., Munoz, O., Suner, M.A., Montoro, R., Baos, R., Hiraldo, F., Ferrer, M., Fernandez, M. et Gonzalez, M.J., 1999. Trace elements in blood collected from birds feeding in the area around Donana National Park affected by the toxic spill from the Aznalcollar mine. *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 309-323
17. Hem, J.D., 1976. Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(6): 599-609.
18. Nriagu, J.O., 1974. Lead orthophosphates--IV Formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(6): 887-898.
19. Nriagu, J.O., 1978. *The biogeochemistry of lead in the environment*. Elsevier, Amsterdam, 1011 pp
20. Nriagu, J.O., 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279: 404-411.
21. Nriagu, J.O., 1996. A History of Global metal Pollution. *Science*, 272(april): 223-224.
22. O.-P.-S., 1987. *Guías para la Calidad del Agua Potable. Criterios relativos a la salud y otra información de base*. Publicación científica 506. Organización Panamericana de la Salud, Washington, 350 pp.
23. Nriagu, J.O., 1991. Human influence on the global cycling of trace metals. In: J.D. Farmer (Ed.), *Heavy Metals in the Environment*. CEP Consultants, Edinburgh, pp. 1-5.
24. Fergusson, J.E., 1990. *The heavy elements:chemistry, environmental impact and health effects*, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.
25. Grandjean, P., 1984. *Biological effects of organolead compounds*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, United States, Pages: 288 pp.
26. Cotran, R.S., Kumar, V. et Robbins, S.L., 1990. *Patología ambiental, Patología Estructural y Funcional*. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546.

26. Goyer, R.A. et Clarkson, T.W., 2001. Toxic effects of metals. In: D.C. Klassen (Ed.), Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons. McGraw-Hill, New York, pp. 811–868.
27. Goyer, R.A., 1990. Transplacental transport of lead. *Environmental Health Perspectives*, 89: Pages: 101- 105
28. R.E. Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, 1985.
29. B. Abou. *Instabilité interfaciale d'une couche de ferrofluide sous champ magnétique normal ; Etude de la transition hexagones-carrés*. PhD thesis, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (ESPCI), 1999.
30. Boudouvis, A. G., Puchalla, J. L., Scriven, L. E. & Rosensweig, R. E. Normal field instability and patterns in pools of ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 65, 307–310 (1987).
31. Rosensweig, R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252, 370–374 (2002)
32. Rosensweig, R. ., Kaiser, R. & Miskolczy, G. Viscosity of magnetic fluid in a magnetic field. *Journal of Colloid and Interface Science* 29, 680–686 (1969).
33. Neuringer, J. L. & Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics*. *Physics of Fluids* 7, 1927– 1937 (1964).
34. Blūms, E., Ozols, R. & Rosensweig, R. E. Introduction to the magnetic fluids bibliography. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 85, 303–304 (1990).
35. N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J. N. Pons, *Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium, Progress in Colloid & Polymer Science* **1996**, 100, 212.
36. Lazaridis, N. K. and Charalambous C. (2005). "Sorptive removal of trivalent and hexavalent
37. Luiz C.A. Oliveira Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water 2004 .
38. M.Cecilia, Blanco<sup>a</sup>uan ,M.De Paoli · SergioCeppi « Synthesis, structural characterization and magnetic properties of the monoclinic ordered double perovskites BaLaMSbO<sub>6</sub>, with M = Mn, Co and Ni » Journal of Alloys and Compounds 2014, 139-148

39. these «Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux» Layaly GHANNOUM OBEID 2014.
40. Amir Hatamie « Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for surface water treatment »2016 Journal of Molecular Liquids 694-702.
41. HassanYadaeiabMostafa ,HosseiniBeykia ,FarzanehShemiran « Ferrofluid mediated chitosan@mesoporous carbon nanohybrid for green adsorption/preconcentration of toxic Cd(II): Modeling, kinetic and isotherm study» Reactive and Functional Polymers Volume 122, January 2018, Pages 85-97
42. DelphineTalbot SébastienAbramson « pH-sensitive magnetic alginate/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for adsorption/desorption of a cationic dye from water » Journal of Water Process Engineering Volume 25, October 2018, Pages 301-308.
43. Jozja, N. (2003). "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité " Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.
44. M'bodj O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin.2004 « Plastic and elasticproperties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha J. Colloid InterfaceSci. 273, 675 684 ».
45. C.Jouenne: Traité de céramique et matériaux minéraux. Tome II, (1964), p 40.
46. H.Chambley: Clay sedimentology, (1989), p 36.
47. G.Didier: Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France, (1972), 217p.
48. A.Decarreau: Matériaux argileux. Structures, propriétés et applications, (1990), 179p
49. M.K. Purkait, D.S. Gusain, S. DasGupta, S.De.2004 « Adsorption behavior of chrysoïdine dye on activated charcoal and its regeneration characteristics using different surfactants. Sep. Sien. Technol 39 (10) 2419-2440».
50. CeydaBilgic, « Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate mineral », Journal of colloid and Interface Science ; 281, 33-38, 2005.
51. : Hennig C, Reich T, Dahn R, Scheidegger AM. Radiochim Acta 2002;90:653.
52. A.MellahS.Chegrouche The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite 1997.

53. Michael J. Angove et al. The Influence of Temperature on the Adsorption of Cadmium(II) and Cobalt(II) on Kaolinite 1998.
54. nassem et tahir \_Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent 2001
55. A. M'leyeh et al Fixation des métaux lourds par les argiles de l décharge municipale de Borj Chekir (SW de Tunis).
56. R. Donat Thermodynamics of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions 2005.
57. Bourliva Anna Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems 2014.
58. Ran-ran, ShanLiang-guo Yan « Adsorption of Cd(II) by Mg–Al–CO<sub>3</sub>- and magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg–Al–CO<sub>3</sub>-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies» Journal of Hazardous Materials Volume 299, 15 December 2015, Pages 42-49.
59. Guorui Feng Magnetic natural composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage 2018.
60. Ur Rehman, M.S., Munir, M., Ashraq, M., Rashid, N., Nazar, M.F., Danish, M. and Han, J.I., "Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay", Chemical Engineering Journal, V. 228, (2013), 54 – 62.
61. N. Seghairi., S. Achour., "Influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de L'aniline", Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin 2003, p. 115-125.
62. AS Özcan et al Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite 2004.
63. M. Hajjaji et al Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco 2009.
64. Eren, E. and Afsin B. (2009). "Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples." Journal of Hazardous Materials 166(2-3): 830-835.
65. Sennour, R., Mimane G., Benghalem A. and Taleb S. (2009). "Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite." Applied Clay Science 43(3-4): 503-506.

66. Bhattacharyya, K. G. and Gupta S. S. (2009). "Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) ions from water onto Kaolinite: Influence of acid activation." *Adsorption Science and Technology* 27(1): 47-68.
67. Kovo G. Akpomie Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent 2016.
68. 53. K. Sang-Mo., D.J. Boris., "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene", *Applied Clay science* (2000) p. 111-122.
69. O. Bouras., T. Chami., M. Houari., H. Khalaf., J.C. Bollinger., M. audet., "Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant – modified Ti-pillared montmorillonite", *Environmental Technology*, (2001), p—405-411.
70. Akçay, M. and Akçay G. (2004). "The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite." *Journal of Hazardous Materials* **113**(1-3): 189-193.
71. Bouras, O. (2003). "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles synthèse et caractérisation. Thèse Université de Limoges ".
72. Shen, Y. H. (2004). "Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 232(2-3): 143-149.
73. Bhattacharyya, K. G. and Gupta S. S. (2006). "Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution." *Separation and Purification Technology* 50(3): 388-397.
74. F. Zermane., O. Bouras., M. Baudu., J. Philippe Basly., "Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo inorgano pillared montmorillonite clay", *Journal of Colloid and Interface Science* 350 (2010) p. 315–319.
75. Runhong Zhu Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment 2016.
76. Perez R. La culture des algues marines dans le monde Ifremer 1992 p 16 à 60 chapitre 1 : Acide alginique et alginates.

77. Pérez R. Ces algues qui nous entourent: conception actuelle, rôle dans la biosphère, utilisations, culture Editions IFREMER, 1997.
78. Diliiana, D. S. (2004). "Arsenic oxidation of *Cenibacterium arsenoxidans*: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I Et de l'Université de Sofia "St. Kliment Ohridsky."
79. P. Del Gaudio, P. Colombo, G. Colombo, P. Russo, F. Sonvico, Mechanisms of formation and disintegration of alginate beads obtained by prilling, *International Journal of Pharmaceutics* 2005, 302, 1.
80. Lapasin R., Prid S. Rheology of industrial polysaccharides; Theory and applications Blackie Academic & Professional, 1995
81. Koelwel C., Lohmann C.P., Goepferich A. Protein delivery to the eye : inserts for dry eyes syndrom therapy In 4th Meeting on Pharmaceutics, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology Florence, 8-11 Avril 2002.
82. S. Peretz, O. Cinteza, *Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 319, 165.
83. [http://biochim-agro.univ-lille1.fr/polysaccharides/co/Contenu\\_7\\_2.html](http://biochim-agro.univ-lille1.fr/polysaccharides/co/Contenu_7_2.html)
84. Boh B. " Développement et application industrielle des micocapsules". Edition Tec et Doc, Lavoisier, (2007), pp 9-22.
85. Gouin S. " Microencapsulation: industriel appraisal of existing technologies and trends". *Trends in Food Sci. and Technol.* 15, (2007), 330- 347.
86. Lazaridis, N. K. and Charalambous C. (2005). "Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads." *Water Research* 39(18): 4385-4396.
87. Audrey-Flore Ngomsik , Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant 2006.
88. AbdelhahiElyab MichelBaudu« Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads» *Chemical Engineering Journal* Volume 178, 15 December 2011, Pages 168-174.

89. Layaly Obeid « Adsorption of a cationic surfactant by a magsorbent based on magnetic alginate beads» *Journal of Colloid and Interface Science* 432 (2014) 182–189.
90. Vedia Nüket Tirtom « Removal of lead (II) ions from aqueous solution by using crosslinked chitosan-clay beads » Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Celal Bayar University, 45140, Manisa, Turkey.
91. Wei Shang Tan « Alginate-immobilized bentonite clay: Adsorption efficacy and reusability for Cu(II) removal from aqueous solution » *Bioresource Technology* Volume 160, May 2014, Pages 115-118.
92. Obeid, Cetylpyridinium chloride/magnetic alginate beads: an efficient system to remove p-nitrophenol from wastewater 2014.
93. Gholam RezaMahdavinia « Magnetic hydrogel beads based on PVA/sodium alginate/laponite RD and studying their BSA adsorption» *Carbohydrate Polymers* Volume 147, 20 August 2016, Pages 379-391.
94. Görkem Polat Yeşim Sağ Açıke « Synthesis and Characterization of Magnetic Halloysite–Alginate Beads for the Removal of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions» 2019 *Journal of Polymers and the Environment* pp 1–17.
95. Ming, L., Yun-guo, L., Xin-jiang, H., Yue, B., Xiao-xia, Z., Ting-ting, L. and Hui, W., “Competitive adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by Caalginate immobilized activated carbon and *Saccharomyces cerevisiae*”, *J. Cent. South Univ*, V. 20, (2013), 2478 – 2488.
96. Li, X., Li, Y. and Ye, Z., “Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly(vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution”, *Chemical Engineering Journal*, V. 178, (2011), 60 – 68.
97. Rangsayatorn, N., Pokethitiyook, P., Upatham, E.S. and Lanz, G.R., “Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel”, *Environment International*, V. 30, (2004), 57 – 63.
98. Roh, H., Yu, M.R., Yakkala, K., Koduru, J.R., Yang, J.K. and Chang, Y.Y., “Removal studies of Cd(II) and explosive compounds using buffalo weed biocharalginate Beads”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 26, (2015), 226 –233.

99. Bayramoglu, G., Denizli, A., Bektas, S. and Arica, M.Y., "Entrapment of *Lentinus sajor-caju* into Ca-alginate gel beads for removal of Cd(II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis", *Microchemical Journal*, V. 72, (2002), 63 –76.
100. Hui, B., Zhang, Y. and Ye, L., "Structure of PVA/gelatin hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced Pb(II) removal", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 21, (2015), 868 – 876.
101. O. Bouras., "Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes", thèse de magister, institut de chimie industrielle, université de Blida (Algérie). (1992).
102. H. Khalaf., O. Bouras., V. Perrichon., "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite", *microporous materials* 8(1997) 141-150.
103. B. Cheknane., "Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte: Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique", thèse de doctorat, université de Blida. (2010).
104. F. Zermane., "Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'influent contenant des métaux dans une matrice organique", thèse de doctorat, université de Blida. (2010).
105. O. Bouras., "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation", thèse de doctorat, université de Limoges N° d'ordre : 02 – 2003 (2003).
106. O. Ferrandon., H. Bouabane., et M. Mazet., "Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif", *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 8, n° 2, 1995, p. 183-200.
107. Ho, Y.S. et McKay, G., "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Process Safety and Environmental Protection*, V. 76 B, (1998), 332 – 340.

108. K.S.K.Varadwaj « Effect of capping and particle size on Raman laser-induced degradation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles » *Journal of Solid State Chemistry* Volume 177, Issue 11, November 2004, Pages 4286-4292.
109. Ani Idris « Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution » *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 1582–1589.
110. A.F. Ngomsik, A. Bee, J.M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, *Water Research* 40 (2006) 1848.
111. N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martinez, N. Miralles, J. Poch, J. Serrarlos, *Separation and Purification Technology* 50 (2006) 132.
112. STEGER H.F. (1973). On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite, *Clays and Clays minerals*, 21, 429 – 436.
113. SERPAUD B., AL – SHUKRY R., CASTEIGNEAU M. (1994). Adsorption des métaux lourds par les sédiments superficiels d'un cours d'eau, *Rev. Sci. Eau*, 7, 4, 343 – 365.
114. ABDELOUAHAB C., AÏT AMMAR H., OBRETENOV T.Z., GAÏD A.(1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles – Ces du Cd et du Zn, *Rev. Int. Sci. Eau*, 3, 2,33 – 40.
115. Thèse Lezehari « Préparation et caractérisation de supports adsorbants a base d'argiles pontées et d'alginate :application à l'adsorption des composés organiques et métaux lourds» 2011.
116. S. ACHOUR, L. YUCEF «Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique» *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin 2003, pp. 68-81.
117. L. Bergaoui., J.F. Lambert., H. Suquet., M. Che., "Etudes des propriétés d'une argile pontée vis-à-vis Cu<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> en fonction de pH", *J Chim Phys* (1995) 92, 1486-1505.
118. Kummert, R. and Stumm, W., "The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -alumina", *J. Colloid Interface Sci*, V. 75, (1980), 373 – 385.

119. Peretz, S., Anghel, D.F., Vasilescu, E., Florea-Spiroiu, M., Stoian, C. and Zgherea, G., “Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate porous beads”, *Polymer Bulletin*, V. 72, n° 12, (2015) 3169 – 3182.
120. Sudhamania, S.R., Prasada, M.S. and Udaya Sankarb, K., “DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films”, *Food Hydrocolloids*, V. 17, (2003), 245 – 250.
121. Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N. and Mansur, A. A.P., “FTIR.
122. spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde”, *Materials Science and Engineering*, V. C 28, (2008), 539 – 548.
123. Labidi, N.S. and Djebaili, A., “Studies of The Mechanism of Polyvinyl Alcohol Adsorption on The Calcite/Water Interface in The Presence of Sodium Oleate”, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, V. 7, n° 2, (2008), 147 – 161.
124. Tomul, F. and Balci, S., “Synthesis and Characterization of Al-Pillared Interlayered Bentonites”, *G.U. Journal of Science*, V. 21, n° 1, (2007), 21 – 31.
125. Qiusheng, Z., Xiaoyan, L., Jin, Q., Jing, W. and Xuegang, L., “Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions”, *RSC Adv.*, V. 5, (2015), 2100 – 2112.

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

### Liste des symboles

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

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

CEC : Capacité d'échange cationique ( $\text{meq}/100\text{g}$ ).

$d_{\text{billes}}$  : Diamètre des billes (mm).

$d_{\text{moy}}$  : Diamètre moyen des billes (mm)..

$k$  : Constante cinétique de la réaction chimique ( $\text{min}^{-1}$ ).

$k, 1/n$  : Paramètres de Freundlich

$K'$  : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$ ).

$K_L$  : Constante d'équilibre d'adsorption ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$m$  : Masse de solide adsorbant (g).

$m_h$  : Masse initiale des billes humides (g).

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

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

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

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

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

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

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

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

$T$  : Température °C

### Liste des abréviations

AS : Alginate de sodium.

AP : Argile pontée.

AP-Al : Argile pontée à aluminium.

PVA : Polyvinyl alcool.

CC : Carbonate de calcium.

Cd : Cadmium.

Pb : Plomb.

IRTF : Infra rouge à transformée de Fouier.

ENOF : Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux.

Mt-Al : Montmorillonite pontée en aluminium.

Mt-Na : Montmorillonite sodique.

PZC : Point de charge nulle.