



HAL
open science

Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate

Lulu Zhao

► **To cite this version:**

Lulu Zhao. Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate. Sciences de la Terre. Université de Limoges, 2016. Français. NNT : 2016LIMO0105 . tel-01508515

HAL Id: tel-01508515

<https://theses.hal.science/tel-01508515v1>

Submitted on 14 Apr 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Limoges

École Doctorale Gay Lussac - Sciences pour l'Environnement (ED 523)

Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, EA 4330

Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges
Discipline / Spécialité : Sciences pour l'Environnement / Eau, sol, environnement

Présentée et soutenue par
Lulu ZHAO

Le 20 décembre 2016

**Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux
adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes
Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate**

Thèse dirigée par :
Pr. Michel BAUDU et Dr. Jean-Philippe BASLY

JURY :

Rapporteurs

Mme. Isabel VILLAESCUSA, Professeur, POLITÈCNICA I, Universitat de Girona
M. Dominique WOLBERT, Professeur, ENSCR-Rennes

Examineurs

Mme. Agnès BEE, Maître de Conférences, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6
Mme. Véronique DELUCHAT, Professeur, GRESE, Université de Limoges
M. Michel BAUDU, Professeur, GRESE, Université de Limoges
M. Jean-Philippe BASLY, Maître de Conférences-HDR, Université de Limoges

A mes parents

A ma famille...

致我敬爱的父母

致所有我爱的家人...

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire du Groupement Eau Sol Environnement de l'Université de Limoges.

L'aboutissement de ce travail de thèse a été possible grâce au soutien financier apporté par la région Limousin et de nombreux échanges avec des personnes de différents horizons. Sans leur aide, et la richesse de leurs expériences, ce travail n'aurait pu être réalisé.

Je commence par remercier la présidente de l'Université de Limoges, Professeur Hélène Pauliat.

Au terme de cette étude, je tiens à exprimer mon plus profond remerciement à Monsieur le Professeur Michel BAUDU, directeur de Laboratoire GRESE, qui m'a accueilli dans son laboratoire pour effectuer ce travail et je le merci infiniment pour son encadrement et son aide ainsi que les précieux conseils qu'il m'a apportés tout au long de la thèse.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur le Docteur Jean-Philippe Basly pour m'avoir encadrée et conseillée au long de ma thèse et pour m'avoir faite bénéficier de ses précieuses idées et de ses connaissances scientifiques.

J'adresse un grand merci à Madame. Isabel Villaescusa, Professeur de l'Universitat de Girona et Monsieur. Dominique Wolbert, Professeur de l'ENSCR de Rennes pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'être rapporteurs de ce travail et de le juger.

Mes remerciements s'adressent également à Madame. Véronique Deluchat, Professeur du laboratoire à l'Université de Limoges, pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je tiens à remercier Madame. Agnès BEE, Maître de Conférences à l'Université Pierre et Marie Curie qui a accepté de juger mon travail de thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à tout le personnel du Laboratoire du GRESE (Enseignant, chercheurs, techniciens, secrétaire) qui m'ont permis une parfaite intégration et pour l'aide qu'ils m'ont apportée pendant ces trois ans de travail.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tous mes collègues de travail devenus des amis : Feishu, Chen, Asmaa, Nathalie, Anne, Franck, Delphine, Robin, Jimmy, Camille, Hélène, Xiao, shuwei, yuepeng, Omar. Merci pour la bonne et formidable ambiance dans le

Laboratoire ainsi que l'aide et les encouragements qu'ils m'ont apportés tout au long de la thèse.

Je remercie aussi tous mes amis extérieurs au Laboratoire : Tong, Nan, Li, Qian, Liang, Dian, merci à toutes vos aides morales pendant mon séjour en France.

Enfin, mes remerciements s'adressent à ma famille, surtout à mes parents que je remercie infiniment pour leur soutien pour mon travail et ma vie quotidienne.

Liste des publications et communications liées à cette thèse

Revue internationale :

Lulu Zhao, Jean-philippe Basly, Michel Baudu (2016), Macroporous alginate/ferrhydrite hybrid beads used to remove anionic dye in batch and fixed-bed reactors. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (JTICE-D-16-01386), accepted with revision.

Lulu Zhao, Jean-philippe Basly, Michel Baudu (2016) Sorption of anionic dye by hybrid hydrotalcite/alginate beads. Soumis à Water Science and Technology.

Communications internationales :

Lulu Zhao, Jean-philippe Basly, Michel Baudu. Development of LDH/alginate hybrid beads for the adsorption of anionic contaminants, poster to 10th GRUTTEE conference on Priority and emerging contaminants in environment: quantification, behavior, treatment, Limoges (France), October 29-31 2014.

Lulu Zhao, Jean-philippe Basly, Michel Baudu. Hybrid ferrhydrite/alginate beads for the removal of anionic dyes, conference to 13th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, Jerez de la frontera (Spain), June 13-16 2016.

Liste des abréviations

| Abréviation | Nom complet |
|-----------------------------|---|
| AS | Alginate |
| ASA | Acide salicylique |
| AS-Ba | Bille d'alginate réticulée par baryum |
| AS-Ca | Bille d'alginate réticulée par calcium |
| AS-Fe/Ba | Billes alginate réticulée par les ions fer et baryum |
| BNEN _{Fh} -Ba | Billes ferrihydrite non poreuse encapsulation réticulée par baryum |
| BNSI _{Fh} -Ba | Bille ferrihydrite non poreuse avec synthèse interne réticulée par baryum |
| BPEN _{Fh} -Ba | Billes ferrihydrite poreuse encapsulation réticulée par baryum |
| BPSI _{Fh} -Ba | Bille ferrihydrite poreuse avec synthèse interne réticulée par baryum |
| BNEN _{HDL,2,9} -Ba | Bille HDL (Mg/Al=3) non poreuse encapsulation avec un diamètre de 2,9 mm, réticulée par baryum |
| BNEN _{HDL,2,9} -Ca | Bille HDL (Mg/Al=3) non poreuse encapsulation avec un diamètre de 2,9 mm, réticulée par calcium |
| BNEN _{HDL,4,6} -Ca | Bille HDL (Mg/Al=3) non poreuse encapsulation avec un diamètre de 4,6 mm, réticulée par calcium |
| BNSI _{HDL} -Ba | Bille normale HDL avec synthèse interne réticulée par baryum |
| BPSI _{HDL} -Ba | Bille poreuse HDL avec synthèse interne réticulée par baryum |
| CHDL | Calcination d'HDL Mg/Al de rapport 3/1 |
| CHDL-MO | HDL Mg/Al de rapport 3/1 calciné après adsorption du MO |
| C ₀ | Concentration initiale |
| C _e | Concentration à l'équilibre |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| Fh | Ferrihydrite deux-lignes |
| H | Hauteur du lit |
| HDL | Hydroxydes Doubles Lamellaires |
| IRTF | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| k _F | Constante de Freundlich |
| k _L | Constante de Langmuir |
| K _{th} | Constante de Thomas |
| k ₁ | Constante du pseudo premier ordre |
| k ₂ | Constante du pseudo second ordre |
| LDH | Layered Double Hydroxide |
| L1 | HDL avec le rapport molaire Mg/Al de 1/1 |
| L2 | HDL avec le rapport molaire Mg/Al de 2/1 |
| L3 | HDL avec le rapport molaire Mg/Al de 3/1 |
| L4 | HDL avec le rapport molaire Mg/Al de 4/1 |
| L1-MO | HDL Mg/Al de rapport 1/1 après adsorption du MO |
| L2-MO | HDL Mg/Al de rapport 2/1 après adsorption du MO |
| L3-MO | HDL Mg/Al de rapport 3/1 après adsorption du MO |
| L4-MO | HDL Mg/Al de rapport 4/1 après adsorption du MO |

| | |
|-----------|-------------------------------------|
| m | Masse |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| MO | Méthyl Orange |
| Q | Débit |
| q_d | Quantité désorbée |
| q_e | Quantité adsorbée à l'équilibre |
| q_m | Quantité adsorbée maximum |
| q_0 | Quantité adsorbée dans la colonne |
| t_e | Temps d'épuisement |
| t_p | Temps de percée |
| v | Vitesse d'alimentation en colonne |
| V_{sol} | Volume de la solution |
| V_p | Volume de pores dans la colonne |
| V_T | Volume totale du réacteur |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 11 |
| Chapitre 1 : Synthèse bibliographique | 16 |
| 1.1. Adsorption | 17 |
| 1.1.1. Généralités et mécanisme d'adsorption | 17 |
| 1.1.2. Adsorption des anions sur les matériaux adsorbants | 18 |
| 1.1.2.1. Le Charbon actif | 18 |
| 1.1.2.2. Les Argiles modifiées | 19 |
| 1.1.2.3. Les Résines échangeuses d'ions | 20 |
| 1.1.2.4. Les Biosorbants | 21 |
| 1.2. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) | 21 |
| 1.2.1. Généralités | 21 |
| 1.2.2. Structure et propriétés | 22 |
| 1.2.3. Synthèse | 23 |
| 1.2.3.1. Co-précipitation directe | 23 |
| 1.2.3.2. Echange anionique | 23 |
| 1.2.4. Applications | 24 |
| 1.2.4.1. Application en adsorption ou échange ionique | 24 |
| 1.2.4.2. Bio-applications | 26 |
| 1.3. Les oxyhydroxydes de Fer | 26 |
| 1.3.1. Généralités | 26 |
| 1.3.2. Les différents types d'oxyhydroxydes de fer et leurs applications | 27 |
| 1.3.3. La ferrihydrite | 28 |
| 1.3.3.1. Structure et propriétés | 28 |
| 1.3.3.2. Synthèse de la ferrihydrite | 30 |
| 1.3.3.3. Applications | 30 |
| 1.4. Mise en forme | 32 |
| 1.4.1. Granulation | 32 |
| 1.4.2. Encapsulation | 33 |
| 1.4.2.1. Méthode d'encapsulation et synthèse de billes | 33 |
| 1.4.2.2. Choix des biomatériaux pour l'encapsulation | 34 |
| 1.4.3. Les alginates | 34 |
| 1.4.3.1. Structure des alginates | 34 |
| 1.4.3.2. Mécanisme de la gélification | 35 |
| 1.4.3.3. Stabilité des hydrogels | 36 |
| 1.4.3.4. Propriétés mécaniques des gels d'alginate | 37 |
| 1.4.3.5. Propriété de diffusion | 37 |
| 1.4.3.6. Création des porosités sur les gels d'alginate | 38 |
| 1.4.3.7. Applications de matériaux composites alginate/adsorbant | 38 |
| 1.5. Adsorption dynamique en système ouvert | 41 |

| | |
|--|-----------|
| 1.5.1. Généralités | 41 |
| 1.5.1.1. Adsorption en lit fluidisé | 41 |
| 1.5.1.2. Adsorption en lit fixe | 41 |
| 1.5.2. Modèles d'adsorption dynamique en lit fixe | 42 |
| 1.5.2.1. Modèle de Thomas | 42 |
| 1.5.2.2. Modèle de Clark | 43 |
| 1.5.3. Applications de l'adsorption en lit fixe | 43 |
| 1.6. Conclusion | 44 |
| Chapitre 2 : Matériels et méthodes | 46 |
| 2.1. Synthèse des adsorbants | 47 |
| 2.1.1. Préparation des matériaux bruts | 47 |
| 2.1.1.1. Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) | 47 |
| 2.1.1.2. Synthèse de la ferrihydrite | 47 |
| 2.1.2. Préparation de billes par encapsulation | 48 |
| 2.1.2.1. Synthèse des billes d'alginate | 48 |
| 2.1.2.2. Préparation des billes de matériaux composite | 48 |
| 2.1.3. Préparation des billes par synthèse interne | 49 |
| 2.1.3.1. HDL | 49 |
| 2.1.3.2. Ferrihydrite | 49 |
| 2.1.4. Création de billes macroporeuses | 50 |
| 2.1.4.1. Synthèse des billes ferrihydrite/alginate macroporeuse | 50 |
| 2.1.4.2. Préparation de billes poreuses HDL/alginate | 51 |
| 2.2. Caractérisation des Adsorbants | 52 |
| 2.2.1. Caractérisation des solide HDLs et ferrihydrite | 52 |
| 2.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) | 52 |
| 2.2.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) | 52 |
| 2.2.1.3. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB) | 52 |
| 2.2.1.4. Analyses granulométrie | 53 |
| 2.2.1.5. Mesure du potentiel zêta | 53 |
| 2.2.2. Caractérisation des billes | 53 |
| 2.2.2.1. Mesure du taux d'humidité des billes | 53 |
| 2.2.2.2. Diamètre et densité des billes | 53 |
| 2.2.2.3. Détermination des quantités de HDL et de ferrihydrite dans les billes | 54 |
| 2.3. Les composés anioniques | 54 |
| 2.3.1. Nature des anions | 54 |
| 2.3.2. Dosage des anions | 55 |
| 2.4. Mise en œuvre de l'adsorption | 56 |
| 2.4.1 Adsorption en batch | 56 |
| 2.4.1.1. Cinétique d'adsorption | 56 |
| 2.4.1.2. Isotherme d'adsorption | 57 |
| 2.4.1.3. Calcul des quantités adsorbées | 59 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.1.4. Adsorption multicomposés _____ | 59 |
| 2.4.2. Mise en œuvre en réacteur ouvert _____ | 60 |
| 2.4.3. Réversibilité de l'adsorption du MO sur BPEN _{Fh} -Ba _____ | 61 |
| 2.5. La modélisation _____ | 61 |
| 2.5.1. Modélisation d'adsorption en batch _____ | 61 |
| 2.5.1.1. Les modèles cinétiques d'adsorption _____ | 61 |
| 2.5.1.2. Modélisation des isothermes d'adsorption _____ | 63 |
| 2.5.2. Modélisation en réacteur ouvert (Modèle de Thomas) _____ | 64 |
| Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants _____ | 66 |
| 3.1. Introduction _____ | 67 |
| 3.2. Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) _____ | 67 |
| 3.2.1. Caractérisation structurale _____ | 67 |
| 3.2.1.1. Diffraction des Rayons X _____ | 68 |
| 3.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) _____ | 69 |
| 3.2.1.3. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) _____ | 70 |
| 3.2.1.4. Caractérisation par granulométrie _____ | 71 |
| 3.2.1.5. Caractérisation par Zétamétrie _____ | 71 |
| 3.2.2. Influence du rapport molaire de Mg/Al et de la calcination sur l'adsorption du Méthyl Orange _____ | 71 |
| 3.2.3. Propriétés des billes HDL(L3)/alginate _____ | 75 |
| 3.2.3.1. Choix de la méthode de préparation des billes poreuses _____ | 75 |
| 3.2.3.2. Caractérisation des matériaux préparés _____ | 76 |
| 3.2.4. Adsorption du MO sur les différents matériaux _____ | 78 |
| 3.2.4.1. Adsorption sur l'alginate seul _____ | 78 |
| 3.2.4.2. Influence de la taille des billes _____ | 78 |
| 3.2.4.3. Influence du rapport massique HDL/alginate (AS) dans les billes _____ | 81 |
| 3.2.4.4. Influence du mode de préparation, du réticulant utilisé et de la macroporosité _____ | 83 |
| 3.2.4.5. Conclusion _____ | 86 |
| 3.3. La ferrihydrite _____ | 87 |
| 3.3.1. Caractérisation de la ferrihydrite _____ | 87 |
| 3.3.1.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) _____ | 87 |
| 3.3.1.2. Diffraction des Rayons X _____ | 87 |
| 3.3.1.3. Granulométrie _____ | 88 |
| 3.3.1.4. Caractérisation par zétamétrie _____ | 88 |
| 3.3.2. Caractéristique des différents types de billes ferrihydrite/alginate _____ | 89 |
| 3.3.2.1. Paramètres physico-chimique des billes _____ | 89 |
| 3.3.2.2. Analyse DRX des billes _____ | 90 |
| 3.3.3. Adsorption du MO sur les différents matériaux de ferrihydrite _____ | 92 |
| 3.3.3.1. Influence du réticulant utilisé _____ | 92 |

| | |
|---|------------|
| 3.3.3.2. Influence de la macroporosité et du mode préparatoire des billes sur l'adsorption | 94 |
| 3.4. Conclusion | 96 |
| Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch | 99 |
| 4.1. Introduction | 100 |
| 4.2. Adsorption d'acide salicylique | 101 |
| 4.2.1 Généralités | 101 |
| 4.2.2. Propriétés d'adsorption d'HDL et de la Ferrihydrite vis à vis de l'acide salicylique | 101 |
| 4.2.3. Adsorption de l'acide salicylique par les billes hybrides ferrihydrite/alginate | 104 |
| 4.2.4. Conclusion | 107 |
| 4.3. Adsorption des ions phosphates | 108 |
| 4.3.1 Généralités | 108 |
| 4.3.2. Propriétés d'adsorption de l'HDL et de la Ferrihydrite vis à vis de l'ion phosphate | 108 |
| 4.3.3. Influence du pH sur l'adsorption de l'ion phosphate sur la ferrihydrite | 111 |
| 4.3.4. Adsorption des ions phosphates par les billes hybrides ferrihydrite/alginate | 112 |
| 4.3.5. Conclusion | 117 |
| 4.4. Adsorption des chromates et arsénates | 117 |
| 4.4.1. Effet du pH sur l'adsorption du chromate et arsénate | 117 |
| 4.4.2. Cinétique d'adsorption du chromate et arsénate | 119 |
| 4.4.3. Isothermes d'adsorption des chromates et des arsénates | 122 |
| 4.4.4. Adsorption des anions inorganiques sur AS-Fe/Ba | 126 |
| 4.4.5. Conclusion | 127 |
| 4.5. Adsorption compétitive d'anions | 129 |
| 4.5.1. Adsorption compétitive entre deux anions organiques | 129 |
| 4.5.1.1. Effet du méthyl orange sur l'adsorption de l'acide salicylique | 129 |
| 4.5.1.2. Effet de l'acide salicylique sur l'adsorption du méthyl orange | 130 |
| 4.5.2. Compétition arsénates/chromates | 131 |
| 4.5.2.1. Compétition des chromates sur l'adsorption des arsénates | 131 |
| 4.5.2.2. Compétition des arsénates sur l'adsorption des chromates | 132 |
| 4.6. Conclusion | 134 |
| Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe | 136 |
| 5.1. Introduction | 137 |
| 5.2. Adsorption du Méthyl Orange sur $\text{BNEN}_{\text{HDL};2,9}\text{-Ca}$ | 137 |
| 5.2.1. Influence de la hauteur du lit | 137 |
| 5.2.2. Influence de la vitesse d'alimentation | 138 |
| 5.2.3. Influence de la concentration initiale | 139 |
| 5.2.4. Modélisation des courbes de percée | 140 |

| | |
|--|------------|
| 5.3. Adsorption du Méthyl Orange par les billes ferrihydrite/Alginate | 143 |
| 5.3.1. Influence de la macroporosité | 143 |
| 5.3.2. Influence de la vitesse d'alimentation et de la concentration | 145 |
| 5.4. Réversibilité de l'adsorption du MO | 147 |
| 5.4.1. Effet du solvant | 148 |
| 5.4.2. Cinétique de désorption du MO | 149 |
| 5.4.3. Cycle désorption/réadsorption. | 151 |
| 5.5. Conclusion | 152 |
| <i>Chapitre 6 : Discussion générale, conclusion et perspectives</i> | 154 |
| 6.1. Discussion générale et conclusion | 155 |
| 6.2. Perspectives | 161 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 162 |

Introduction générale

Introduction générale

Liés aux activités anthropiques, la dissémination de composés chimiques dans l'environnement peut être une source de nuisance pour la santé humaine ainsi que pour l'écosystème. Trouver des méthodes et des procédés de dépollution efficaces et à faible coût constituent toujours un enjeu important pour une approche globale de lutte contre la dispersion de contaminants. De nombreuses techniques sont utilisées aujourd'hui pour la décontamination des eaux polluées, par exemple l'oxydation, l'extraction par solvant, la séparation membranaire ou l'adsorption. Parmi les méthodes d'élimination de ces contaminants dans les effluents aqueux, l'adsorption est considérée comme l'une des technologies les plus attractives. Dans les études présentes dans la littérature, les matériaux permettant l'élimination des anions sont relativement moins nombreux que ceux pouvant fixer des molécules neutres ou cationiques. Le développement d'adsorbants anioniques, à faible coût de production et avec une efficacité comparable à des supports totalement synthétiques, peut être une réponse pour une mise en œuvre systématique d'unités de traitement de rejets très variés. Ainsi, nous avons concentré notre travail sur l'élimination par transfert sur une phase solide de contaminants anioniques en solution.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) et plus précisément les HDL du groupe hydrotalcite sont représentés généralement par la formule $[M^{II}_{1-y}L^{III}_y(OH)_2]^{y+} [X^n]_{y/n} \cdot zH_2O$. Ils sont facilement produits en grandes quantités avec des réactifs accessibles. Les HDLs ont une capacité à piéger les anions en raison de la flexibilité de l'espace interfeuillet par un mécanisme d'échange anionique (Extremera et al., 2012; Wan et al., 2015) et cette propriété est vérifiée sur les HDL Mg/Al correspondant aux hydrotalcites naturelles (Goh et al., 2008). C'est pourquoi ces matériaux ont été largement étudiés en termes d'adsorbant anionique notamment vis-à-vis des nitrates dans les sols (Halajnia et al., 2012) ou bien pour l'adsorption de contaminants des eaux (Goh et al., 2008).

L'abondance généralisée des oxy/hydroxydes de fer a été à l'origine de nombreuses études sur leur réactivité de surface dans les milieux aqueux. Ces minéraux sont présents dans de nombreuses phases et de compositions très différentes (Guo and Barnard, 2012). Leur charge de surface positive constitue un paramètre important pour une adsorption efficace de polluants anioniques (Marsac et al., 2016). La ferrihydrite 2-lignes est un oxy/hydroxyde de fer ayant une structure faiblement cristalline (Smith et al., 2012). Elle a souvent été utilisée comme adsorbant vis-à-vis de nombreux anions grâce à sa grande surface spécifique et à sa structure amorphe (Meng et al., 2014).

Introduction générale

Malgré la bonne performance de ces matériaux dans l'adsorption des anions en système discontinu, leur taille particulière du nanomètre au micromètre constitue une limite à leur utilisation dans les réacteurs continus. De plus, ces matériaux finement divisés engendrent des difficultés de séparation dans un procédé pour le traitement des eaux. Par conséquent, la mise en forme des matériaux adsorbants (HDL ou ferrihydrite) afin d'obtenir des agrégats plus grossiers et de tailles uniformes est un enjeu important et une étape pratiquement indispensable dans leur utilisation industrielle en traitement.

L'encapsulation est un procédé économique et écologique pour immobiliser un matériau dans une matrice d'hydrogel, tout en conservant leurs propriétés d'adsorption. Ces billes gélifiées de tailles uniformes offrent des avantages liés non seulement à la teneur élevée en composants actifs, mais aussi leur facilité d'utilisation en réacteur. Les matériaux encapsulés peuvent être, après usage et saturation, récupérés par une simple séparation dans le cas de réacteur batch ou régénérés in situ s'ils sont mis en œuvre sous la forme de filtres dans un réacteur ouvert.

Les alginates sont des polysaccharides très abondants dans la nature, et ils ont été largement utilisés comme adsorbants dans des solutions aqueuses grâce à leur faible coût de préparation, leur biodégradabilité et l'absence de toxicité (Errais et al., 2012). En plus de leur capacité d'adsorption non négligeable, les alginates se révèlent intéressants en raison de leurs propriétés à former des gels en présence de cations divalents tels que les ions calcium ou baryum (Bierhalz et al., 2014). Les billes composites avec adsorbant/alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate dans les divers procédés d'adsorption.

Les propriétés d'adsorption des matériaux composites sont influencées par plusieurs facteurs, tels que le pH, la concentration des effluents, le temps de contact entre les effluents et l'adsorbant, mais aussi de manière importante par la porosité des matériaux (Sun and Fugetsu, 2014). Pour cette dernière raison, les études actuelles sont aussi orientées vers la création de macroporosités dans les gels d'alginate.

Dans ce contexte, nous nous sommes fixés comme principal objectif de thèse le développement de matériaux composites à base de HDL Mg/Al ou de ferrihydrite intégrés dans un gel d'alginate pour l'élimination des contaminants anioniques. La méthodologie suivante a été utilisée pour réaliser ce travail :

Introduction générale

- Préparation et caractérisation des matériaux HDL Mg/Al ou ferrihydrite et mise en forme dans un gel d'alginate.
- Création d'une macroporosité dans les billes composites synthétisées et déterminer les caractéristiques physico-chimiques des matériaux composites.
- Évaluation des propriétés de fixation de contaminants anioniques inorganiques et organiques en système discontinu.
- Optimisation des matériaux obtenus et sélection de ceux qui présentent les meilleures performances.
- Mises en œuvre des matériaux les plus performants en réacteur continu (lit fixe) et évaluation de l'influence de divers paramètres.

Ce travail est restitué en six chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui nous permettra de mieux positionner notre problématique. Dans cette partie, des généralités sur l'adsorption et les différents types d'adsorbants sont rapportées dans un premier temps. Les études sur les matériaux HDL et sur des oxyde/hydroxydes de fer incluant la ferrihydrite sont ensuite présentées. Une dernière partie est consacrée aux différentes méthodes de mise en forme des matériaux, notamment dans des gels d'alginate ainsi que leur mise en œuvre en réacteur continu.

Le second chapitre présente les matériaux utilisés et les méthodologies sélectionnées pour la préparation et la caractérisation des différents adsorbants ainsi que les protocoles expérimentaux pour les études d'adsorption en batch et en colonne.

Les trois chapitres suivants sont consacrés aux résultats expérimentaux et à leur interprétation.

Le troisième chapitre rassemble les résultats concernant les caractérisations des adsorbants synthétisés. Une comparaison des matériaux a également été effectuée dans ce chapitre à l'aide des résultats d'adsorption du méthyl orange en réacteur discontinu afin de faire des choix parmi les matériaux préparés.

Le quatrième chapitre est consacré à l'adsorption de différents anions (salicylate, phosphate, chromate et arséniate) en batch par les matériaux choisis. Une autre partie importante dans ce chapitre est consacrée aux études de l'adsorption d'un mélange de deux anions organique et inorganique.

Introduction générale

Dans un dernier, nous nous sommes intéressés à la validation d'un procédé basé sur un réacteur d'adsorption ouvert de type filtrant. Des essais avec une variation de différents paramètres seront menés jusqu'à la saturation du lit filtrant par le méthyle orange. Une première étude sur la régénération de l'adsorbant est présentée à la fin de ce chapitre.

Ce mémoire est conclu par une discussion générale et la présentation de perspectives.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1.1. Adsorption

1.1.1. Généralités et mécanisme d'adsorption

L'adsorption est une méthode simple qui permet de séparer des polluants solubles des effluents. Cette technique de séparation constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés comme par exemple, le domaine environnemental et pharmaceutique. (SUN et Meunier, 2013).

La séparation par adsorption sur des supports solides est possible grâce à des interactions qui peuvent être parfois spécifiques entre la surface des adsorbants et les molécules adsorbées. De nombreux types de matériaux actifs peuvent être envisagés dans des applications industrielles variées (Rocher, 2008).

Généralement on distingue dans l'adsorption deux types différents de mécanismes : physique et chimique. L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée à des forces non spécifiques ou électrostatiques entre les substances en solution et la surface du solide. Dans le premier cas, il s'agit d'interactions liées aux forces de Van Der Waals et dans l'autre cas d'interaction entre dipôles permanents ou induits et des liaisons hydrogènes. L'adsorption chimique (ou chimisorption) est relative à des liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées (échange de matière). En comparaison, la physisorption est plus rapide et partiellement réversible, mais la discrimination entre ces deux types de mécanismes dans une réaction est difficile avec des énergies mises en jeu qui peuvent être très proches.

La réaction d'adsorption d'un soluté peut être réalisée en plusieurs étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans certaines conditions. Supposons que l'adsorption soit effectuée sur un adsorbant poreux, l'adsorption du soluté dans ce cas s'effectue en 4 étapes principales (Cheknane, 2011) :

- le transport du soluté jusqu'au voisinage de la surface externe de l'adsorbant. Cette étape résulte d'un phénomène de diffusion moléculaire.
- le transfert de la matière de l'extérieur de l'adsorbant à l'intérieur des pores.
- la fixation du soluté à la surface de l'adsorbant. Cette étape est souvent très rapide et n'influe pas sur le processus global.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

- le transfert du soluté sur la surface de régions de concentration en phase adsorbée élevée vers des zones de faible concentration. Cette étape est appelée diffusion interne dans le solide ou migration de surface.

1.1.2. Adsorption des anions sur les matériaux adsorbants

La pollution des eaux constitue actuellement une préoccupation majeure aussi bien en santé humaine que vis-à-vis de l'environnement. De nombreux anions organiques ou inorganiques peuvent contaminer les eaux, telles que les colorants anioniques, l'acide salicylique, l'acide benzoïque, les fluorures, perchlorates, chromates et arsénates etc. Un grand nombre de travaux est consacré à l'adsorption des polluants cationiques, mais les supports adaptés pour interagir avec les contaminants anioniques sont relativement moins étudiés. Certains types des matériaux adsorbants ainsi que leurs applications en adsorption d'anions sont présentés dans cette partie.

Normalement, tous les solides ont des propriétés d'adsorbants, tandis que seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les surfaces spécifiques des adsorbants industriels sont généralement supérieures à 100 m²/g. L'adsorbant industriel qui est le plus utilisé est le charbon actif. Cependant, l'utilisation de biomatériaux tels que le chitosan, les alginates ou des déchets agricoles tend à se développer grâce à des coûts de matière première très faibles et la possibilité de préparation à partir de sources renouvelables.

1.1.2.1. Le Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une grande surface de contact avec le milieu extérieur (Rocher, 2008).

Le charbon actif peut être obtenu par pyrolyse du bois, de la noix de coco, de la lignine, du charbon, etc. Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, surface spécifique) jouent un rôle important dans les capacités et les cinétiques d'adsorption. Les pores peuvent être classés par leur taille en trois catégories : les macropores, les mésopores et les micropores. Les macropores possèdent un rayon supérieur à 500 Å et peuvent atteindre 20000 Å. Le rayon moyen des mésopores est compris entre 20 et 500 Å et entre 18 et 20 Å pour des micropores (Mardini, 2008).

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

L'adsorption de molécules organiques par le charbon actif est réalisée par l'intermédiaire d'interactions faibles de type Van der Waals entre les électrons π délocalisés de la structure graphène de la surface carbonée et les nuages électroniques des solutés. La capacité d'adsorption du charbon actif dépend alors de sa surface spécifique. L'adsorption sur charbon actif est aussi fortement liée à la propriété du soluté. Par exemple, l'adsorption est fortement influencée par la solubilité des molécules, plus celle-ci est faible (hydrophobicité), plus l'adsorption sera forte. L'affinité vis à vis des matériaux adsorbants est également influencée par la taille du soluté. L'augmentation de la taille du soluté peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les plus petits pores. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande, plus l'adsorption du composé est facile (Mardini, 2008; Rocher, 2008).

Zhang et al ont utilisé le charbon actif à base d'écorce de bambou pour éliminer les ions chromates avec une capacité d'adsorption de 18.94 mg.g^{-1} à pH 4 (Zhang et al., 2015). Ils ont montré que la présence d'acide humique augmente cette capacité d'adsorption. Le pH a aussi un effet sur l'adsorption ; la quantité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH. L'adsorption du chromate sur un charbon actif synthétisé à partir de graines de longane a été étudiée par Yang et al (2015b). L'augmentation de la température expérimentale favorise l'adsorption du chromate qui est respectivement de $21,39 \text{ mg.g}^{-1}$ à la température ambiante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) et de $35,02 \text{ mg.g}^{-1}$ à $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Le charbon actif permet aussi d'éliminer de nombreux anions inorganiques, tels que les chlorates (Sorlini et Collivignarelli, 2005), les nitrates (Afkhami et al., 2007), les perchlorates (Lin et al., 2013) ainsi que des anions organiques comme l'acide salicylique ou l'acide benzoïque (Mazet et al., 1994).

1.1.2.2. Les Argiles modifiées

Les propriétés adsorbantes des argiles naturelles et modifiées ont été largement étudiées. Les argiles naturelles sont utilisées souvent comme matériaux adsorbants en raison de leur faible coût de conditionnement, leur abondance sur tous les continents, leur propriété d'échange d'ions et leur surface spécifique élevée (Ely, 2010).

Afin d'améliorer les propriétés adsorbantes, les minéraux argileux peuvent être modifiés. Ces modifications peuvent être réalisées par voie physicochimique ou thermique et les propriétés des matériaux produits sont variables selon le type de modifications. Par exemple, la modification d'une bentonite par une activation alcaline permet d'augmenter la distance interfoliaire et donc d'augmenter la surface spécifique. L'activation de bentonite par

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

des acides va augmenter la porosité par la solubilisation des carbonates. Une autre technique largement utilisée pour modifier l'argile est le pontage par intercalation entre les feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes ; cette méthode permet d'obtenir des matériaux microporeux, une structure rigide avec un grand espacement interfoliaire et une structure thermiquement très stable. La modification de montmorillonites par un tensioactif gémini a été réalisée par Luo et al., (2015). Cette argile modifiée permet d'adsorber le méthyl orange avec une capacité pouvant atteindre plus de 200 mg.g⁻¹. Ren et al. (2014) ont rapporté l'utilisation d'une montmorillonite avec l'intercalation de polycation Fe et de bromure de cetyltriméthylammonium (CTMAB) pour éliminer les ions As(V) et As(III). La modification par Fe améliore la capacité d'adsorption plus largement que la modification par CTMAB, la quantité adsorbée est respectivement de 15,15 mg.g⁻¹ pour As(V), et 16,58 pour As(III). L'utilisation de l'argile modifiée pour l'élimination d'autres anions tels que les fluorures, perchlorates, chromates, nitrates, phosphates etc. a été proposée par différents auteurs (Bajda et Kłapyta, 2013; Reitzel et al., 2013; Sun et al., 2011; Xi et al., 2010; Yang et al., 2013).

1.1.2.3. Les Résines échangeuses d'ions

Les résines synthétiques sont aussi largement utilisées comme matériaux adsorbants grâce à leur propriété d'échange d'ions (Shuang et al., 2015; Wołowicz et Hubicki, 2009; Zhu et al., 2015). L'échange d'ions est une technique de purification dans laquelle les ions présents dans une solution sont adsorbés sur un support solide (résine) et remplacés par une quantité identique d'un ion de même charge électrique libérée par le solide. Elles sont appelées résines cationiques si les ions échangés sont de charge positive, et anioniques si la charge est négative (Laforest et al., 2006; Park et al., 2008). Les résines anioniques sont souvent utilisées pour éliminer spécifiquement des anions, tels que des colorants anioniques, les ions chromates, perchlorates, phosphates et nitrates etc. (Hu et al., 2013; Lin et Juang, 2009; Marshall et Wartelle, 2006; Nur et al., 2014a; Xu et al., 2012; Zhu et al., 2015). La synthèse des résines est généralement réalisée par polymérisation de styrène ou à partir d'un squelette acrylique ou méthacrylique avec une variation du pourcentage d'agent de réticulation divinylbenzène (DVB). Le taux de DVB est compris entre 2 et 15 % et plus ce taux est élevé plus la résine est rigide (Lu, 2010). Il existe deux types de matrices : les résines de type gel et les résines macroporeuses. Les résines sous forme de gel se présentent généralement en petites billes transparentes. Ces résines ne possèdent pas une vraie porosité, et les ions à échanger doivent traverser la structure gel. Par rapport au résine de type gel, les résines macroporeuses présentent plusieurs avantages. Elle permet d'éliminer les ions ayant

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

une masse moléculaire élevée et la cinétique d'adsorption devient plus rapide car les ions à échanger peuvent diffuser plus rapidement jusqu'aux sites actifs de la résine.

1.1.2.4. Les Biosorbants

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable (Rocher, 2008).

Les adsorbants utilisés peuvent être des restes de productions agricoles. Les déchets agricoles comme par exemple la peau de banane, les déchets de thé vert (Park et al., 2008), la balle de riz (Chuah et al., 2005), ont été utilisés pour éliminer des métaux lourds et des colorants en solution aqueuse. Des chercheurs ont montré que la sciure de pin permettaient de fixer l'ion nitrate (Keränen et al., 2015). Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO₂ liés à l'activation de la surface du charbon.

De nombreuses études concernent l'usage du chitosan. Il s'agit d'un polysaccharide obtenu par N-déacétylation d'un polymère naturel abondant, la chitine, extrait des carapaces de crustacés tels que les crevettes et les crabes (Payet et al., 2005). Les chaînes de chitosan ont été utilisées comme un support pour éliminer différents anions inorganiques et des colorants organiques (Hu et al., 2016; Iqbal et al., 2011; Kahu et al., 2016; Liu et Zhang, 2015).

1.2. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

1.2.1. Généralités

Les hydroxydes doubles lamellaires, également nommés argiles anioniques, sont des matériaux peu abondants à l'état naturel, mais facilement synthétisables en laboratoire (Géraud, 2006). Ils sont l'objet de beaucoup d'études en raison de leurs propriétés d'échange anionique, leurs capacités d'adsorption, leur utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutiques (Tao et al., 2006; Vaysse, 2001).

1.2.2. Structure et propriétés

La formule générale d'un HDL est : $[M^{II}_{1-y}L^{III}_y(OH)_2]^{y+}[X^{n-}_{y/n} \cdot zH_2O]$. Il s'apparente à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacés par des cations aluminium trivalents.

La structure des HDL est de type brucite $(M,L)(OH)_2$. Les cations métalliques entourés de six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles forment des octaèdres $(M, L)(OH)_6$. La substitution partielle des cations trivalents L aux cations divalents M génère un excès de charges positives sur les feuillets. Afin de compenser cet excès de charges, des anions accompagnés de molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice (Vaysse, 2001; Vial, 2005).

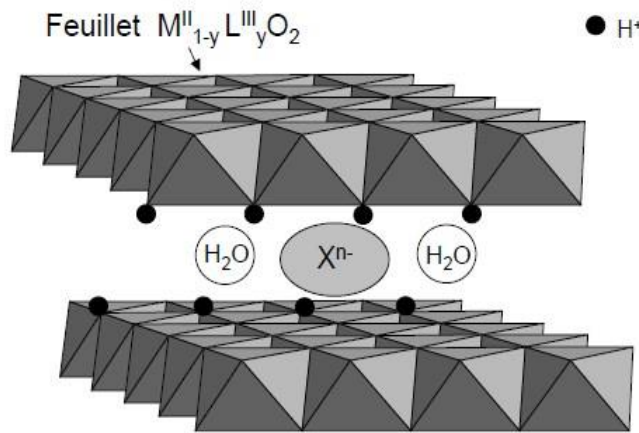


Figure 1.1 : représentation schématique de la structure d'un HDL (Vaysse, 2001)

Une grande diversité de composés Hydroxydes Doubles Lamellaires peut être synthétisée en faisant varier :

- La composition chimique du feuillet,
- L'anion intercalé.

La composition chimique du feuillet correspond à la formule abrégée $[M^{II}_{1-y}L^{III}_y]$. Il est alors possible de jouer sur la nature des cations métalliques. De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent former les feuillets de HDL. Les feuillets les plus souvent synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Mais d'autres métaux peuvent être également utilisés :

- Métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...
- Métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} ...

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

A priori, il n'existe aucune limitation dans l'intercalation d'anions. Cependant il faut que les anions soient stables dans les conditions expérimentales et qu'il n'y ait pas de contraintes stériques ou géométriques. Une grande diversité d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillet (Rives et al., 2014):

- Oxo-anions non métalliques (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- ...)
 - Halogénures (F^- , Cl^- ; Br^- , I^-)
 - Anions oxométallates (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} ; MnO_4^- ; $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$)
 - Cyanocomplexes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
 - Anions organiques (CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO}^-$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$...)
 - Polymère anioniques (polyacrylate, polystyrène sulfonâtes, brins d'ADN ...)
- (Desigaux et al., 2006)

1.2.3. Synthèse

Il existe deux méthodes principales pour la synthèse des HDL, la co-précipitation directe et l'échange anionique.

1.2.3.1. Co-précipitation directe

La Co-précipitation directe est la méthode la plus utilisée pour synthétiser un HDL. Elle consiste à ajouter une espèce basique à une solution de sel qui contient des cations métalliques divalents et trivalents afin d'obtenir la précipitation simultanée de ces cations métalliques (Bocher et al., 2004; Tao et al., 2006).

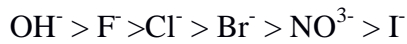
L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de contrôler plusieurs paramètres pendant la synthèse comme, le rapport molaire des cations métalliques divalents et trivalents, la concentration des sels métalliques, le pH de la réaction et les espèces anioniques engagées (Olf et al., 2009). Cependant, certains HDL ne peuvent pas être préparés par co-précipitation à cause de la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. Dans ce cas-là, une autre voie, l'échange anionique, peut être utilisée pour la synthèse d'un HDL (Vaysse, 2001).

1.2.3.2. Echange anionique

C'est une méthode de synthèse de grande importance, elle peut être la seule voie possible afin d'obtenir de nouveaux HDL. Elle utilise une des principales propriétés des HDL, i.e. l'échange ionique (Mostarih, 2006). Le principe de cette méthode est de remplacer

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

l'espèce anionique intercalée par une autre espèce qui possède une affinité plus grande que celle de l'anion de départ (Géraud, 2006). Un ordre d'affinité décroissante pour les anions mono- et divalents est proposé par Vial (2005) :



La synthèse est réalisée par dispersion du précurseur dans la solution contenant l'anion à échanger en excès avec une agitation sous température ambiante.

1.2.4. Applications

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent faire l'objet de nombreuses applications grâce à leur composition variable, leur faible coût de synthèse, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée.

1.2.4.1. Application en adsorption ou échange ionique

Les HDL, en raison de leur surface spécifique élevée et de la flexibilité de l'espace interfeuillet, ont la capacité de piéger les anions par adsorption de surface et/ou par échange anionique. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion présent dans l'interfeuillet et également de la densité de charge des feuillets, c'est-à-dire du rapport molaire $\text{M}^{\text{II}}/\text{L}^{\text{III}}$.

Cette aptitude à adsorber des anions est utilisable dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux. De nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur l'adsorption de colorants en solution aqueuse (Extremera et al., 2012; de Sá et al., 2013). Leurs capacités d'élimination des anions simples (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) et des anions complexes (ClO_4^- , BF_4^- , CrO_4^- , SO_4^-) sont également démontrées dans la littérature (Châtelet et al., 1996; Theiss et al., 2014). Le **Tableau 1.1** regroupe un certain nombre de références bibliographiques concernant l'adsorption d'anions.

Tableau 1.1. Adsorption des anions par différents HDL

| Adsorbat | Adsorbant | Référence |
|----------|--------------|------------------------------|
| Fluorure | HDL Mg/Al | (Jiménez-Núñez et al., 2012) |
| | HDL Mg/Al | (Wan et al., 2015) |
| | HDL Co/Al | (Zhao et al., 2015) |
| | HDL Mg/Cr/Cl | (Mandal et al., 2013) |

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

| | | |
|-----------|---|--------------------------------|
| | HDL Mg/Fe/La | (Wang et al., 2015a) |
| | HDL-Mg/Fe modifié par CeO ₂ | (Zhang et al., 2013b) |
| | HDL Zn/Cr | (Koilaraj et Kannan, 2013) |
| Phosphate | HDL/kaolin | (Deng et Shi, 2015) |
| | ZnAl-HDL intercalé par l'acide pyroméllitique | (Yu et al., 2015) |
| | Composite Fe ₃ O ₄ /HDL | (Yan et al., 2015) |
| | Composite HDL-Zn/biocéramique | (Zhang et al., 2016) |
| | HDL Mg/Al | (Novillo et al., 2014) |
| | Fe ₃ O ₄ /HDL Mg/Al/NO ₃ | (Koilaraj et Sasaki, 2016) |
| | Particules superparamagnétiques modifié par HDL | (Drenkova-Tuhtan et al., 2013) |
| | Composite HDL Mg/Al et biochar | (Islam et Patel, 2011) |
| | HDL Zn/Al et Mg/Al | (Yang et al., 2014) |
| Nitrate | HDL Mg/Al | (Halajnia et al., 2013) |
| | HDL Mg/Fe modifié par paille blé | (Xue et al., 2016) |
| | HDL Mg/Fe et Mg/Al | (Halajnia et al., 2012) |
| | HDL Ca/Al/Cl | (Islam et Patel, 2011) |
| | HDL Zn/Al | (Islam et Patel, 2010) |
| | HDL Mg/Al | (Wan et al., 2012) |
| Chromate | Composite HDL Mg/Al et SiO ₂ | (Pérez et al., 2015) |
| | HDL Mg/Al | (Wang et al., 2014b) |
| | HDL-Ni/Fe | (Lu et al., 2016) |
| | HDL Mg/Al | (Khitous et al., 2015) |
| | HDL Ca-Al | (Li et al., 2013) |
| | HDL Mg/Al/Cl | (Yue et al., 2016) |
| | HDL Co/Bi | (Jaiswal et al., 2015) |
| | HDL Mg/Al | (Zhang et al., 2014) |
| | Graphène/HDL Mg/Al | (Yuan et al., 2013) |
| | Différents Composés de type HDL Mg/Al ou Mg/Zn/Al | (Dudek et al., 2012) |
| Arséniate | Hydrotalcite-Fe | (Türk et al., 2009) |
| | HDL Mg/Al | (Duan et al., 2016) |

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

| | | |
|--|---------------------------|---------------------------|
| | HDL Zn/Fe | (Lu et al., 2015) |
| | HDL Mg/Fe | (Kang et al., 2013) |
| | HDL Zn/Al | (Meng et al., 2016) |
| | HDL Mg/Al nanocristalline | (Wu et al., 2013) |
| | HDL Cu/Mg/Fe/La | (Guo et al., 2012) |
| | HDL Mg/Al et Mg/Fe | (Yoshida et al., 2015) |
| | HDL Zn/Al/SO ₄ | (Bagherifam et al., 2014) |
| | HDL Mg/Fe | (Caporale et al., 2013) |
| | HDL Cu/Mg/Fe | (Guo et al., 2013) |

1.2.4.2. Bio-applications

Les hydroxydes doubles lamellaires possèdent des propriétés permettant l'immobilisation de molécules biologiques. Ils présentent une structure ouverte en raison de leur caractère bidimensionnel favorable à l'intercalation d'une grande diversité de molécules organiques ou de macromolécules. La charge positive d'HDL permet l'immobilisation de molécules dont les propriétés électriques sont compatibles avec les feuillettes.

De nombreux médicaments ont pu être intercalés dans les HDL (Rives et al., 2014; San Román et al., 2013). Ces molécules sont stabilisées dans la zone interlamellaire sans perdre leurs propriétés chimiques ni leurs activité biologique. De plus, elles peuvent par la suite être libérées par dissolution de la matrice inorganique dans un milieu acide ou par échange anionique.

Les vitamines A (acide rétinoïque), C (acide ascorbique) et E (tocophérol) ont été intercalées dans un HDL (Choy et al., 2007; Gao et al., 2013). Cette intercalation permet d'obtenir une stabilité des vitamines vis-à-vis de la lumière, de la chaleur et de l'oxygène qu'elles n'ont pas quand elles sont mises directement en solution.

1.3. Les oxyhydroxydes de Fer

1.3.1. Généralités

Les oxyhydroxydes de fer sont très répandus dans la nature (sol, lacs, rivières, sédiments, et aérosols) (Das et al., 2015). Ils ont été étudiés au travers des disciplines très différentes comme l'électrochimie (corrosion), la médecine, les sciences du sol, le traitement

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

des eaux...(Jiang et al., 2015; Webb et al., 1999). Les oxyhydroxydes de fer regroupent une grande diversité de phases oxydes, hydroxydes cristallisés ou amorphes.

Les oxyhydroxydes de fer peuvent posséder une grande surface spécifique grâce à leur taille réduite, ils contribuent largement aux propriétés adsorbantes des sédiments (Meng et al, 2014 ; Belzile and Tessier, 1990; Fortin et al., 1993). Lorsque les oxyhydroxydes de fer sont présents dans le milieu aquatique, ils possèdent en surface des groupements hydroxyles (-OH). (Stumm, 1992) (**Figure 1.2**).

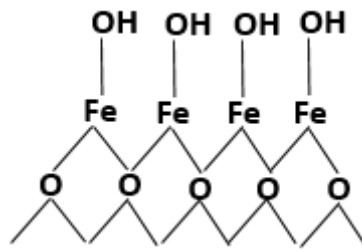


Figure 1.2 : Exemple d'un oxyhydroxyde de fer.

Les oxyhydroxydes de fer peuvent limiter la concentration de certains cations et anions par adsorption grâce à des liaisons covalentes ou des interactions électrostatiques entre les groupements hydroxyles (-OH) et les cations et/ou anions. Cette propriété est fortement influencée par le pH du milieu, la concentration initiale de l'élément à éliminer, la présence d'interférents ainsi que la taille des particules des matériaux de fixation (Liu et al., 2016; Sajih et al., 2014).

1.3.2. Les différents types d'oxyhydroxydes de fer et leurs applications

Il existe plusieurs types d'oxyhydroxydes de fer dans l'environnement. Les principaux types sont présentés dans le **Tableau 1.2**.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Tableau 1.2 : Diversité de types d'oxyhydroxydes de fer (Barthelemy, 2012; Cornell et Schwertmann, 2003).

| Oxyde de fer | Couleur | Structure cristalline | Surface spécifique (m ² /g) |
|--|------------|-----------------------|--|
| Goethite (α -FeOOH) | Jaune-brun | Orthorhombique | 8-200 |
| Hématite (α -Fe ₂ O ₃) | Rouge | Rhomboédrique | 10-90 |
| Magnétite (Fe ₃ O ₄) | Noir | Cubique | 4-100 |
| Maghémite (γ -Fe ₂ O ₃) | Rouge-brun | Trigonal | 8-130 |
| Ferrihydrite | Rouge-brun | Amorphe | 100-700 |
| Lépidocrocite γ -FeOOH | Orange | Orthorhombique | 15-260 |
| Akaganeite β -FeOOH | Jaune-brun | Orthorhombique | 20-150 |

Les formes les plus rencontrées dans l'environnement sont la goethite, l'hématite et la ferrihydrite. La goethite et l'hématite sont les plus répandues dans les sédiments et sols, et thermodynamiquement stables en milieu oxique. La goethite se retrouve plutôt en surface de nombreux sols et sédiment et l'hématite est normalement observée dans des régions tropicales ou subtropicales. La synthèse de la goethite peut être réalisée par une précipitation directe, tandis que l'hématite se forme à partir de la ferrihydrite par un mécanisme de déshydratation/réarrangement (Dehou, 2011).

1.3.3. La ferrihydrite

1.3.3.1. Structure et propriétés

La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer (III) nanoparticulaire (2 à 6 nm) rencontré couramment dans le milieu naturel (eau, sols, sédiments) (Adra, 2014). Elle est un adsorbant important vis-à-vis de nombreux anions comme les nitrates, les phosphates, les perchlorates, les arsénates etc. (Antelo et al., 2015; Jambor and Dutrizac, 1998) et des éléments traces métalliques (Liu et al., 2016). La ferrihydrite est également utilisée comme le précurseur d'autres oxyhydroxydes de fer cristallisés. Les deux principaux types de ferrihydrite connus dans la littérature sont dénommés par rapport au nombre de raies de diffraction observés sur leur diffractogramme de rayons X : ce sont la ferrihydrite 2 lignes et 6 lignes (Jambor et

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Dutrizac, 1998). D'après Dehou (2011), la ferrihydrite se dégrade rapidement avec une diminution du pH, mais la transformation de la ferrihydrite est lente à des pH voisins de la neutralité. Le taux de transformation de la ferrihydrite (Fe_0) en goethite et/ou hématisite selon du temps et du pH sont présentés dans la **Figure 1.4**.

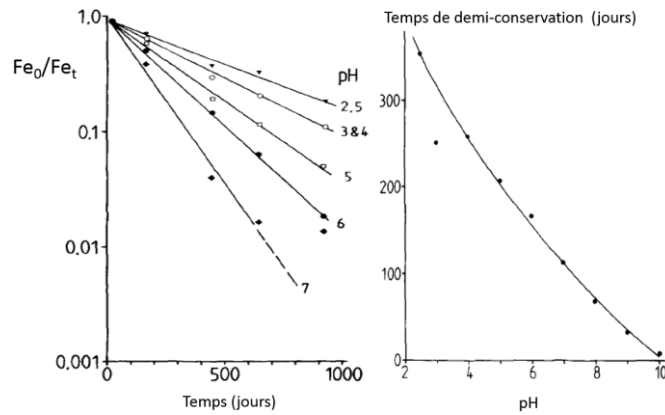


Figure 1.3 : Transformation de la ferrihydrite en fonction du temps et du pH ainsi que le temps de demi-conservation en fonction du pH. (Fe_t correspond à la ferrihydrite total)
(Schwertmann and Murad, 1983).

La **Figure 1.3** montre que la ferrihydrite se dégrade rapidement avec l'augmentation du pH et le temps de demi-conservation de la ferrihydrite décroît avec l'augmentation du pH (100 jours à pH neutre).

La structure de la ferrihydrite peut être représentée par un modèle monophasé avec un groupe d'espace hexagonal $p6_3mc$ et une maille avec des dimensions moyennes de $a = 5,95 \text{ \AA}$, $c = 9,06 \text{ \AA}$ (Michel et al., 2007). Vingt pour cent de fer en structure tétraédrique et 80 pour cent en structure octaédrique sont contenus dans une forme de ferrihydrite idéale. La Figure 1.4 présente une maille hexagonale de la ferrihydrite.

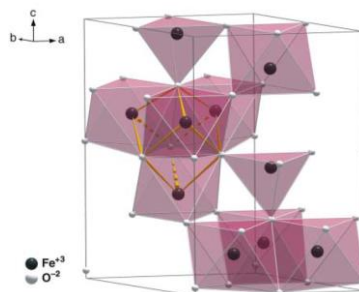


Figure 1.4 : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite (Michel et al., 2007).

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

La structure exacte de la ferrihydrite est encore actuellement discutée. Les principales formes déterminées sont $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Towe et Bradley, 1967); $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (Russell, 1979); $\text{Fe}_6(\text{O}_4\text{H}_3)_3$ (Chukhrov, 1973); $\text{Fe}_{4,5}(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_{12}$ (Eggleton et Fitzpatrick, 1988) et $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Schwertmann et Cornell, 1991). Cette dernière est la plus souvent proposée dans les publications.

1.3.3.2. Synthèse de la ferrihydrite

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la synthèse de la ferrihydrite. La neutralisation rapide est probablement la méthode la plus simple et la plus souvent utilisée. Cette méthode est basée sur une neutralisation d'une solution de fer (III) (par exemple $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) par la soude (Antelo et al., 2015). L'oxydation rapide est une méthode aussi largement utilisée pour la synthèse de la ferrihydrite. Cette méthode est souvent réalisée par une oxydation de solution de fer (II) (par exemple FeCl_2) par le dioxygène dissous (Wang et al., 2015b). Il existe aussi d'autres possibilités pour synthétiser la ferrihydrite, qui sont résumées dans le **Tableau 1.3**.

| Réactif | Protocole principale | Référence |
|---|--|-----------------------|
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | Décomposition thermique de pentacarbonyle de fer. | (Barthelemy, 2012) |
| Solution de Fe(III) Na_2CO_3 | Réaction entre une solution de Na_2CO_3 et de Fe(III) | (Seehra et al., 2010) |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ | Broyage de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et NH_4HCO_3 , et séchage à 100 C° | (Smith et al., 2012) |
| $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Dissolution $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 180 °C dans un autoclave | (Wu et al., 2008) |

Tableau 1.3 : Différentes méthodes pour synthétiser la ferrihydrite.

1.3.3.3. Applications

Une application très courante de la ferrihydrite est l'adsorption de contaminants en solution grâce à la grande surface spécifique et aux propriétés chimiques de ce support. La ferrihydrite amorphe possède généralement une capacité d'adsorption plus importante que la ferrihydrite cristallisé. Elle permet d'adsorber de nombreux anions. L'adsorption de l'arsenic par la ferrihydrite a été largement étudiée. De nombreuses études montrent que la ferrihydrite

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

présente une grande capacité de piégeage de l'arsenic, cette capacité à fixer les arsénates augmentant avec la diminution du pH en raison d'une augmentation de la protonation de surface (Yu et al., 2013). La ferrihydrite est aussi souvent utilisé comme adsorbant de pesticides (Tanaka et al., 2014), des ions phosphates, nitrates, fluorures etc. (**Tableau 1.4**). Une autre propriété de la ferrihydrite est sa réactivité et son utilisation comme précurseur d'oxyhydroxyde de fer cristallisés comme la goethite et l'hématite (Liu et al., 2005). L'utilisation d'autres oxy/hydroxydes de fer en tant qu'adsorbant présente aussi un grand intérêt et de nombreuses études ont concerné des contaminants anioniques.

Tableau 1.4 : Adsorption des anions par oxy/hydroxyde de fer

| Anions adsorbé | Adsorbant | Référence |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Fluorure | Magnétite modifié par Al et La | (García-Sánchez et al., 2016) |
| | Composite ferrihydrite/bayerite | (Jia et al., 2015) |
| | Ferrihydrite dopé par Mg | (Mohapatra et al., 2012) |
| | Oxyde de fer/alginate | (Sujana et al., 2013) |
| Phosphate | Rouilles verte | (Barthelemy, 2012) |
| | ferrihydrite | (Mallet et al., 2013) |
| | Ferrihydrite, goethite | (Krumina et al., 2016) |
| | Gel d'acrylamide/ferrihydrite | (Rumhayati et al., 2012) |
| | ferrihydrite | (Liu et al., 2016) |
| | Ferrihydrite/acide humique | (WANG et al., 2015) |
| | Limaille de fer | (Sleiman et al., 20016) |
| Goethite, akaganeite, lepidocrocite | (Kim et al., 2011) | |
| Nitrate | Gel d'acrylamide/ferrihydrite | (Rumhayati et al., 2012) |
| | Fe ⁰ /alginate | (Lee et al., 2016) |
| | Complexe de fer | (Wang et al., 2014a) |
| | Fer de valence zéro | (Khalil et al., 2016) |
| Arséniate | goethite | (Lee et al., 2015) |
| | Ferrihydrite 6 lignes | (Muller et al., 2015) |
| | ferrihydrite | (Neupane et al., 2014) |
| | Fe(OH) _x /ferrihydrite | (Sannino et al., 2009) |
| | Zr-β-FeOOH | (Sun et al., 2013) |
| | ferrihydrite | (Antelo et al., 2015) |

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

| | | |
|----------|--|---------------------------------|
| Chromate | Nanofibre Fe ₂ O ₃ | (Nalbandian et al., 2016) |
| | Fe(OH) _x /ferrihydrite | (Sannino et al., 2009) |
| | goethite | (Xie et al., 2015) |
| | γ-Fe ₂ O ₃ | (Suh et al., 2015) |
| | hématite | (Johnston et Chrysochoou, 2014) |

1.4. Mise en forme

1.4.1. Granulation

La granulation est un procédé qui permet d'associer de petites particules pour former des agglomérats solides dans lesquels les particules d'origine peuvent toujours être identifiées (Parikh, 1997). L'objectif principal de la granulation est d'améliorer des propriétés physiques des matériaux. Ce procédé est largement utilisé dans différents domaines comme par exemple l'industrie pharmaceutique, l'agroalimentaire et le traitement des eaux (Cheknane et al., 2010; Parikh, 1997). Les procédés de granulation peuvent être divisés en deux grandes catégories, la granulation humide et la granulation par voie sèche. Un liquide va être utilisé comme phase liante pendant la granulation humide afin de faciliter l'agglomération des particules. Dans le procédé de la granulation sèche, aucun liquide n'est utilisé, les particules de poudre sèche sont agglomérées par compression à l'aide d'une presse ou un rouleau (Cheknane, 2011; Gauthier, 2003). Parmi ces méthodes de granulation, la granulation humide est le procédé le plus souvent utilisé.

Les applications les plus importantes de la granulation sont le domaine pharmaceutique. La granulation est largement utilisée pour préparer des comprimés et des gélules car elle permet d'améliorer les propriétés physiques des matériaux telle que les propriétés d'écoulement, la compressibilité, la densification du mélange ainsi que l'uniformité des médicaments (Kulinowski et al., 2016). La granulation est aussi utilisée dans l'industrie agroalimentaire afin d'améliorer les propriétés physiques ou mécaniques de certains aliments transformés (Franceschinis et al., 2014; Tikhonova et al., 2014). L'immobilisation des adsorbants de taille nanométrique est une autre application importante de la granulation afin de faciliter la mise en œuvre et améliorer les propriétés physiques des adsorbants. Par exemple, Chen et al (2011) a granulé des nanoparticules de Fe-Al-Ce pour éliminer les fluorures. L'adsorption de colorants basiques par des argile pontées granulées a été étudiée

par Cheknane et al (2010). Ren et al (2015) ont adsorbé des phosphates en solution aqueuse avec des oxydes de fer granulés.

1.4.2. Encapsulation

L'encapsulation est un procédé qui permet de piéger un composé solide dispersé afin d'assurer son immobilisation, le contrôle de son transfert, sa protection et sa structure (Lezehari, 2011).

1.4.2.1. Méthode d'encapsulation et synthèse de billes

L'encapsulation peut être réalisée sous forme de film (Alboofetileh et al., 2013) ou de billes (Campañone et al., 2014). Nous nous intéresserons exclusivement aux méthodes de synthèse de billes. Différentes méthodes de synthèse de billes ont été décrites dans la littérature. Ces synthèses sont développées à partir de solutions colloïdales, et font appel aux méthodes d'extrusion (Chan et al., 2011) ou d'émulsification (Paques et al., 2013).

Dans l'extrusion, la solution (à base de biopolymères) et le matériau encapsulé sont mélangés pour obtenir une suspension ou une solution colloïdale. Le mélange obtenu est introduit goutte à goutte dans la solution réticulante à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Les diamètres des billes dépendent du diamètre de l'aiguille (Krasaekoopt et al., 2003).

Dans le cas d'une émulsification, le mélange qui contient le matériau à encapsuler (phase discontinue) est émulsionné dans une huile végétale (phase continue). L'émulsion d'eau dans l'huile est continuellement homogénéisée par agitation (Shima et al., 2006).

Il existe plusieurs différences entre les deux techniques. L'extrusion génère des gouttes gélifiées appelées généralement billes, tandis que l'émulsification donne des gouttelettes huileuses ou aqueuses, appelées capsules. Les capsules ont des tailles très inférieures à celles des billes mais la répartition de tailles des capsules est moins homogène que celles des billes (Poncelet et al., 1999). De plus, l'extrusion est une méthode plus simple à réaliser que l'émulsification. En termes de coût, l'extrusion est moins onéreuse que l'émulsification car ce dernier procédé nécessite plus de matières premières comme l'huile végétale, ou des tensioactifs utilisés pour stabiliser l'émulsion (Krasaekoopt et al., 2003).

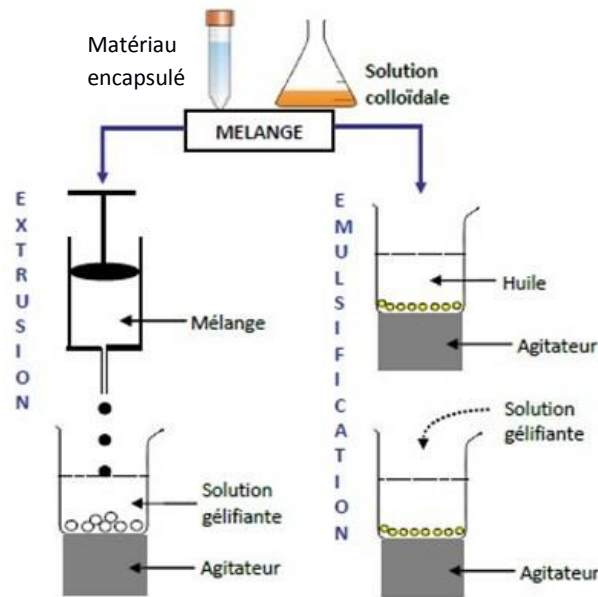


Figure 1.5 : Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification (Krasaekoopt et al., 2003)

1.4.2.2. Choix des biomatériaux pour l'encapsulation

Le terme de biomatériaux est défini de diverses façons. Une définition proposée dans les domaines de la biologie et de la médecine est « *tout matériau naturel ou non, qui est en contact direct avec une structure vivante et qui est destiné à agir avec des systèmes biologiques* » (Gentile et al., 1995). Les biomatériaux contiennent des alliages métalliques, des céramiques, et des biopolymères. L'alginate de sodium est un matériau largement utilisé dans les domaines alimentaires, pharmaceutiques (Tuğcu-Demiröz et al., 2007) et le traitement des eaux usées.

1.4.3. Les alginates

1.4.3.1. Structure des alginates

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il est extrait à partir d'algues brunes. Les premières expériences sur l'extraction des alginates ont été réalisées par le pharmacien Britannique E.C. Stanford en 1881 (Ely 2010). L'alginate est largement utilisé en raison de son faible coût de production, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et l'absence de toxicité (Errais et al., 2012; Tuğcu-Demiröz et al., 2007).

L'acide alginique est constitué de deux chaînes linéaires de l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G) (Grasdalen et al., 1981; Rafiee et al., 2014). Les

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

motifs M et G sont principalement organisés en blocs, et forment des séquences répétitives. Il existe trois types de blocs : les blocs M et blocs G, qui sont constitués respectivement par uniquement le monomère M et G. Le troisième type de bloc est le bloc MG constitué d'une alternance de blocs M et G. Les propriétés physiques des alginate vont être influencées par la composition en monomères M et G (Smidsrød, 1974).

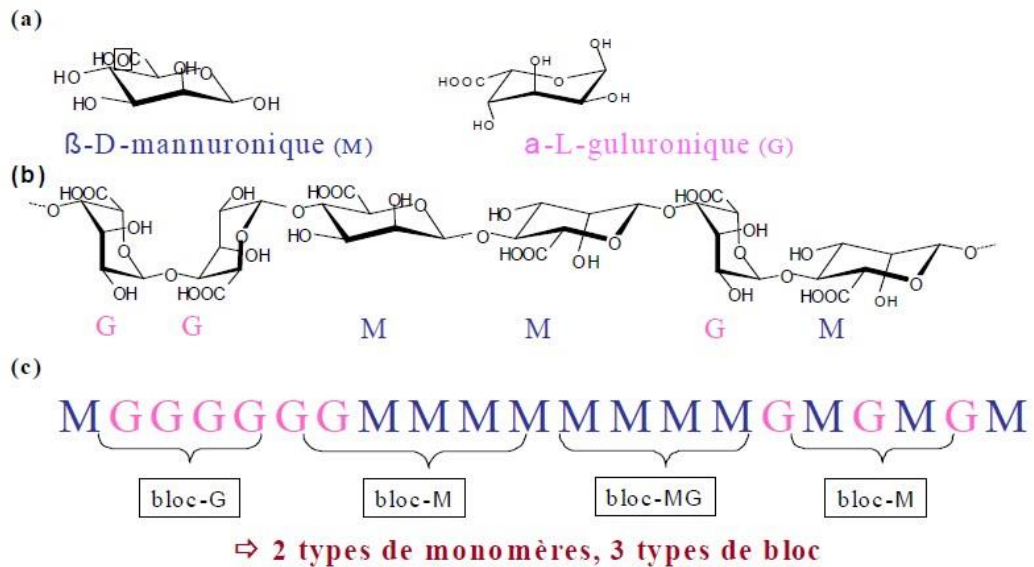


Figure 1.6 : Structure des alginate: a) monomères M et G ; b) polymère-guluroniques GG et mannuronique MM ; c) enchaînement des blocs GG, MM et MG dans une chaîne d'alginate (Draget et al., 2006)

1.4.3.2. Mécanisme de la gélification

Les alginate sont majoritairement utilisés sous forme de gel. Ils peuvent former des hydrogels au contact de cations divalents ou trivalents. Cette réaction de gélification est réalisée par des interactions entre les cations et les fonctions carboxylates portées par les monomères mannuronates (M) ou guluronates (G) des chaînes d'alginate. Plusieurs cations peuvent être utilisés pour la gélification, tel que Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} ... (Agulhon et al., 2014; Bierhalz et al., 2014; Das et al., 2014; Kaklamani et al., 2014). Parmi ces cations, le cation Ca^{2+} est le plus souvent employé. Plusieurs études approfondies ont concerné la nature des interactions entre les ions calcium et les chaînes d'alginate. Les analyses par diffraction aux rayons X et de dichroïsme circulaire ont indiqué que les ions calcium réagissent préférentiellement avec les blocs guluroniques que mannuroniques. Afin d'observer la conformation des chaînes de polysaccharides en présence ou en absence de cations calcium, l'interaction calcium/alginate a été simulée par des modèles de dynamique

moléculaire (Braccini et al., 1999). Le mécanisme de gélification des alginates est décrit en **Figure 1.7**.

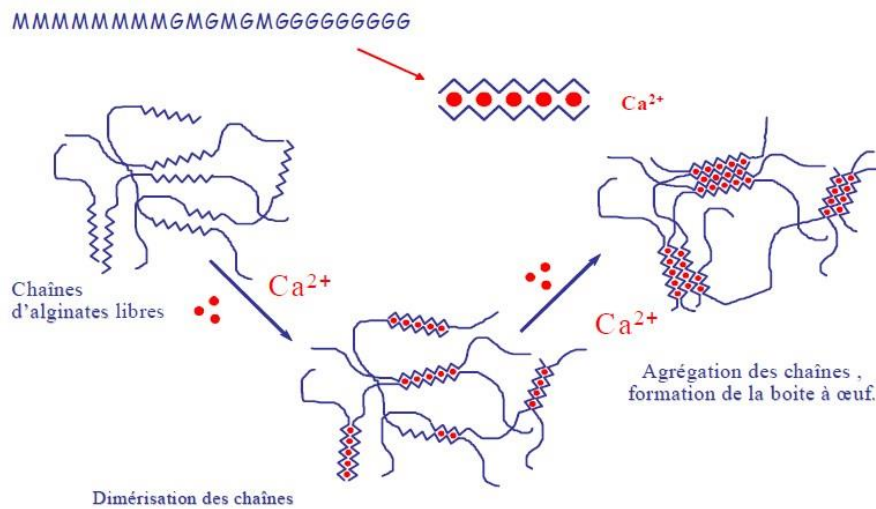


Figure 1.7 : Mécanisme de gélification des alginates : la formation de « egg-boxs » (Fang et al., 2007)

A partir de ce mécanisme, il peut se former un empilement régulier de blocs guluroniques encageant ainsi les ions calcium, cette structure étant appelée boîte à œufs ou « egg-boxs ». Dans cette conformation, les blocs M-G ne servent que de liens entre les différents éléments et ils ne participent pas directement au phénomène de gélification (Ely, 2010).

1.4.3.3. Stabilité des hydrogels

La formation d'hydrogel est réalisée à partir des interactions électrostatiques entre les ions bivalents (par exemple Ca^{2+}) et les groupes carboxylates. Les gels d'alginate de calcium sont généralement insolubles car la barrière énergétique pour défaire les liaisons Ca-alginate est trop élevée dans l'eau pure. Cependant, la présence d'un ion chélatant permet d'abaisser cette barrière énergétique et casser ces liaisons électrostatiques. Par exemple, un gel d'alginate de calcium peut être dissous dans une solution complexante d'EDTA, de citrate de sodium ou de phosphates ou encore dans des solutions à forte concentration en Na^+ ou Mg^{2+} .

La stabilité du gel d'alginate dépend aussi du pH de la solution. Lezehari (2011) a trouvé que les billes d'alginate sont stables pour un pH compris entre 3 à 9. Quand le pH est supérieur à 12, les billes deviennent non utilisables, cela peut s'expliquer par un échange ionique entre les ions Ca^{2+} et les ions Na^+ (Lezehari, 2011).

1.4.3.4. Propriétés mécaniques des gels d'alginate

La propriété mécanique est un paramètre important pour l'utilisation du gel d'alginate comme phase adsorbante ; il est généralement étudié à travers des tests de compression (Palluault, 2010). Cette propriété élastique est influencée par la quantité du réticulant utilisée, la concentration et la masse molaire de l'alginate, ainsi que sa composition. L'augmentation de la quantité de cations ou de la concentration d'alginate permet d'améliorer le comportement élastique de gel d'alginate car le nombre de chaînes entre des ions divalents et alginate est augmenté.

Le degré d'affinité avec l'alginate variant d'un réticulant à l'autre, le gel formé aura des propriétés structurelles différentes selon le réticulant. L'affinité entre les ions divalents et les alginates est variable et se présente dans l'ordre décroissant suivant : $Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Co$ (Bierhalz et al., 2014).

La composition de l'alginate a un effet direct sur la propriété mécanique du gel formé, car les jonctions entre les différents blocs (MM, GG, MG) ont des propriétés différentes. Le bloc GG permettent la formation d'un gel d'alginate rigide, les blocs G et MG ou MG et MG l'obtention d'un gel souple et élastique, tandis que le bloc MM ne permet pas la formation d'un gel (Donati et al., 2005; Mørch et al., 2006).

La structure du gel d'alginate devient plus compacte pendant le séchage d'un gel, cela entraîne une amélioration de sa propriété mécanique. Cette modification de la structure serait due à la création de nouvelles liaisons hydrogènes entre les groupes carboxylates des polymères (Fundueanu et al., 1999).

1.4.3.5. Propriété de diffusion

Lors de la formation du gel d'alginate par le calcium, si la concentration en calcium est suffisamment grande, il y a la formation de multimères par association des dimères. C'est cette association qui permet de créer une structure à pores ouverts. La taille et la distribution des pores du gel influent directement sur la propriété de diffusion des espèces au travers de l'hydrogel. Le gel d'alginate réticulé avec le calcium possède une taille des pores compris entre 50 et 1500 Å (Andresen et al., 1977).

Pathak et al (2010) ont montré que la concentration du calcium a un effet sur la porosité du gel d'alginate, une augmentation de la concentration en calcium entraîne une diminution de la porosité car le gel formé est plus compact. Les études effectués par Mørch et

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

al (2006) indique que le type de cation divalent utilisé n'a pas d'influence significative sur la porosité.

La diffusion des molécules dépend aussi de leur masse molaire. La diffusion de petites molécules comme le glucose et l'éthanol est peu affectée par la structure hydrogel, leur coefficient de diffusion dans le gel étant de l'ordre de 90% de leur valeur dans l'eau (Tanaka et al., 1984). Tandis que pour les grosses molécules, telles que les protéines, la diffusion est relativement moins aisée.

1.4.3.6. Création des porosités sur les gels d'alginate

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des matériaux composites encapsulés par des alginates, différents auteurs ont recherché des méthodes pour créer de la porosité. La méthode la plus souvent utilisée est basée sur la formation puis la dissolution d'un précipité dans les billes. La dissolution de ce précipité permet de créer des zones sans gel et développer de cette façon une macroporosité. Basé sur ce principe et lorsque la réticulation de l'alginate est réalisée par des ions Ca^{2+} , un précipité de carbonate de calcium est ensuite dissous par une solution de HCl (0.5 M) (Zhang et al., 2008). C'est une méthode simple et respectueuse de l'environnement.

Zhang et al (2013c) proposent de précipiter un sulfate de calcium au sein du gel. Les billes d'alginate/ Na_2SO_4 réticulé par Ca^{2+} sont tout d'abord synthétisées. Un précipité de CaSO_4 se forme au moment de la réticulation. Le réticulant Ca^{2+} est ensuite partiellement remplacé par des molécules d'épichlorohydrine. Cette substitution permet de conserver la structure du gel au cours de l'étape suivante. Le précipité de CaSO_4 , est dissous dans une solution d'EDTA afin de créer la porosité. Par rapport à la méthode précédemment citée, cette méthode est plus complexe et impacte l'environnement à cause de la toxicité de l'épichlorohydrine.

1.4.3.7. Applications de matériaux composites alginate/adsorbant

L'utilisation pour le traitement des eaux usées de matériaux composites adsorbants à base de biosorbants, d'alginate ou de chitosan a fait l'objet de nombreuses études. Les matériaux composites permettent d'associer les propriétés spécifiques des supports encapsulés avec celles du biopolymère. Des matériaux plus complexes peuvent être envisagés en intégrant des solides de propriétés différentes dans un gel. L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère permet d'éviter la mise en contact direct du matériau avec l'eau à

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

traiter mais surtout, de conserver les propriétés du solide tout en lui donnant une forme qui facilitera sa mise en œuvre. L'alginate est un des polymères les plus utilisés pour préparer des adsorbants composites pour l'élimination de contaminants des eaux. La plupart du temps, l'efficacité d'un matériau composite pour éliminer les polluants provient non seulement du matériau encapsulé, mais également de la matrice polymère par la présence de sites actifs. Quelques exemples d'applications d'alginate pour l'adsorption des anions sont présentés dans le **Tableau 1.5**.

Tableau 1.5 : Applications du gel d'alginate pour élimination des anions

| Anion adsorbé | Composites | Référence |
|----------------------|---|-------------------------------|
| Nitrate | HDL-alginate/PVA (8% wt HDL) | (Kim Phuong, 2014) |
| | Alginate/nanoparticule de fer | (Lee et al., 2016) |
| Fluorure | Alginate/Oxyde de fer | (Sujana et al., 2013) |
| | Alginate/oxyde de Fe(III) et Zr (IV) | (Swain et al., 2013) |
| | Billes alginate/lanthane | (Huo et al., 2011) |
| | Alginate/zirconium | (Prabhu et Meenakshi, 2015) |
| | Alginate/hydroxalcite Zn/Al et Mg/Al | (Mandal et al., 2012) |
| | Alginate/nano-hydroxyapatite | (Pandi et Viswanathan, 2015) |
| | Particule d'alginate/Al (III) | (Zhou et al., 2014) |
| | Alginate/hydroxyapatite | (Pandi and Viswanathan, 2014) |
| Phosphate | Granulation alginate/hydroxyapatite | (Sarker et al., 2015) |
| | Alginate/HDL Mg/Al | (Han et al., 2012) |
| | Alginate-Al/ N-isopropylacrylamide | (Wan et al., 2016) |
| | Alginate/cerium (III) | (Yang et al., 2015a) |
| | Composite volcanique/alginate | (Chen et al., 2014) |
| | Alginate/HDL Mg/Al | (Lee et Kim, 2013) |
| | Granulation d'alginate/biocharbon | (Jung et al., 2016) |
| Chromate | Nanofibre d'Alginate/polyaniline | (Karthik et Meenakshi, 2015) |

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

| | | |
|-----------|--|-------------------------------------|
| | Biocomposite alumine/alginate | (Gopalakannan et al., 2016) |
| | Composite d'alginate/gélatine | (Gopalakannan et Viswanathan, 2016) |
| | Alginate/goethite | (van Beinum et al., 2006) |
| | Alginate/HDL | (Lee et al., 2013) |
| | Alginate/oxyde de fer | (Agrawal et Bajpai, 2011) |
| | Alginate/déchet de raisin | (Šillerová et al., 2015) |
| | Alginate/Fe (III) | (Huang et al., 2016) |
| | Fe ₃ O ₄ -alginate en Ce ³⁺ | (Gopalakannan et Viswanathan, 2015) |
| Arséniate | Alginate/goethite | (Lee et al., 2015) |
| | Alginate/goethite | (Basu et al., 2015) |
| | Alginate/oxyde de fer | (Sigdel et al., 2016) |
| | Alginate/Fe(III) | (Singh et al., 2014) |
| | Alginate dopé par Fe(III) | (Banerjee et al., 2007) |
| | Alginate/hydr(oxyde) métallique | (Garlaschelli et al., 2013) |
| | Alginate/charbon actif | (Hassan et al., 2014) |

Encapsuler et immobiliser des molécules biologiques actives à l'aide des polymères biodégradables et biocompatibles permet d'éviter certains problèmes rencontrés avec des macromolécules synthétiques. C'est une autre utilisation importante des alginates. Ce polysaccharide linéaire anionique biocompatible a été employé sous forme de matrices réticulées, de films ou de billes gélifiées pour la délivrance de protéines bioréactives et de médicaments par voie orale (George et Abraham, 2007). L'alginate est également appliqué en biologie pour immobiliser des cellules (Gobbetti et Rossi, 1994) ou des enzymes (Pal et Khanum, 2011).

1.5. Adsorption dynamique en système ouvert

1.5.1. Généralités

L'adsorption dynamique peut être réalisée dans plusieurs types de réacteurs. Les procédés les plus souvent utilisés sont le lit fixe filtrant et le lit fluidisé.

1.5.1.1. Adsorption en lit fluidisé

Les adsorbants dans cette technique sont maintenus dans un état fluidifié par le flux gazeux, le liquide étant généralement introduit en continu à la base du réacteur. Par rapport au lit fixe, cette technique permet d'agiter les adsorbants ainsi d'améliorer le coefficient de transfert, mais l'adsorbant se doit de posséder une bonne résistance à l'agitation et à l'abrasion. Kalaruban et al (2016) ont utilisé cette technique afin de réduire la présence de nitrates dans une solution aqueuse. L'adsorption du phénol sur des granules de charbon actif contenues dans un lit fluidisé a été étudié par Kulkarni et al (2013).

1.5.1.2. Adsorption en lit fixe

C'est une des techniques les plus utilisées pour réaliser une opération d'adsorption. Les colonnes d'adsorption sont généralement de forme cylindrique et placée verticalement avec une hauteur de lit généralement comprise entre 0,5 et 3,0 m. L'écoulement de l'eau à traiter peut être gravitaire ou forcé par une pompe avec un flux ascendant ou descendant à travers les adsorbants. La courbe de percée est souvent utilisée pour décrire la performance d'un lit fixe, elle est généralement représentée par le suivi de la concentration en sortie du lit en fonction du temps. Le temps de percée (temps à partir duquel la concentration à la sortie atteint plus de 5% de la concentration initiale) et le temps d'épuisement (le temps auquel la concentration à la sortie atteint 95% de la concentration initiale) sont des caractéristiques importantes pour l'appréciation du fonctionnement d'une colonne d'adsorption (Lezehari et al., 2012).

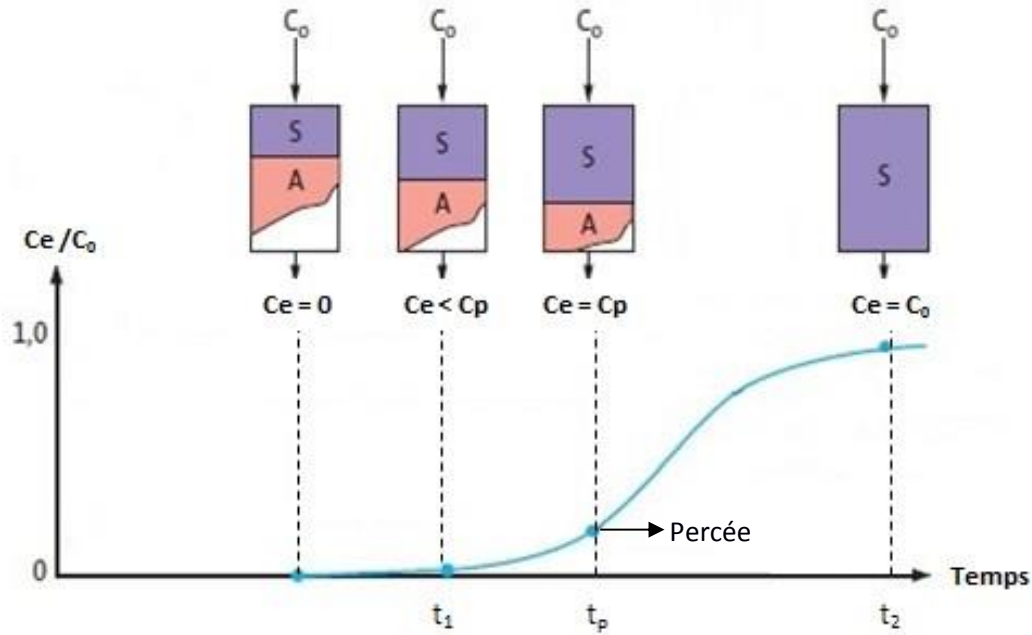


Figure 1.8 : Epuisement pendant l’adsorption en lit fixe ; t_p = temps de percée ; $t_1 < t_p$; t_2 = temps de la saturation de la colonne, C_p = concentration de percée = 5% de C_0 (Chekane, 2011).

L’évolution de la courbe de percée est liée à plusieurs facteurs tels que l’équilibre d’adsorption, la cinétique d’adsorption et les paramètres hydrodynamiques du réacteur susceptibles de modifier les constantes thermodynamiques et cinétiques.

1.5.2. Modèles d’adsorption dynamique en lit fixe

1.5.2.1. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est très souvent utilisé pour décrire les performances d’un réacteur filtrant (Paudyal et al., 2013). C’est un modèle basé sur l’isotherme de Langmuir et une cinétique de second ordre (Han et al., 2008). Dans ce cas, la vitesse d’adsorption est limitée par le transfert externe. Le modèle s’exprime de la manière suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th}q_0^m}{Q} - K_{th}C_0t\right)} \tag{Eq 1.1}$$

Où le K_{th} est la constante de Thomas ($L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$), m est la masse d’adsorbant dans la colonne (g), q_0 est la capacité d’adsorption maximale en phase solide ($mg \cdot g^{-1}$), C_t et C_0 les concentrations respectivement dans l’effluent et dans le flux d’alimentation. La forme linéaire du modèle de Thomas est la suivante :

$$\text{Ln} \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{th} Q_e m}{Q} - K_{th} C_0 t \quad \text{Eq 1.2}$$

1.5.2.2. Modèle de Clark

Ce modèle est aussi largement utilisé pour décrire les processus de l'adsorption en lit fixe. Il combine un concept de transfert de masse avec une description des équilibres isothermes par le modèle de Freundlich. L'équation de Clark peut s'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{-K_T}{U} (C - C_e) \quad \text{Eq 1.3}$$

$$\text{Avec} \left(\frac{C_0^{n-1}}{1 + \left[\left(\frac{C_0^{n-1}}{C_p^{n-1}} - 1 \right) \exp(-rt) \right] \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} = C \quad \text{Eq 1.4}$$

Où K_T correspond au coefficient du transfert de masse (min^{-1})

La résolution des équations donne l'équation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad \text{Eq 1.5}$$

$$\text{Avec } A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_p^{n-1}} - 1 \right) \exp(rt_p) ; r = R (n-1) ; R = \frac{K_{cl}}{U_0} v \text{ et } v = \frac{U_0}{N_0 + C_0}$$

Où n , C_p et t_p représente respectivement la constante de Freundlich, la concentration au moment de la percée du filtre et le temps de percée. La détermination des valeurs de A et r est effectuée par corrélation des résultats expérimentaux de la courbe de percée avec l'équation (3).

1.5.3. Applications de l'adsorption en lit fixe

Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour éliminer les contaminants, tels que la précipitation, l'extraction, la filtration membranaire ou l'adsorption. Parmi ces procédés, l'adsorption est une méthode efficace et facile à mettre en œuvre (Demarchi et al., 2013; Jain et al., 2013). Le **Tableau 1.6** montre quelques exemples d'adsorption d'anions en lits filtrants.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Tableau 1.6 : L'adsorption dynamique des anions en lit fixe

| Adsorbant | | Adsorbat | Référence |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| Charbon actif | Composite charbon actif et chitosan | Acide Bleu 29 | (Auta et Hameed, 2013) |
| Argile modifié | Bentonite acidifié | fluorure | (Ma et al., 2011) |
| | Bentonite pontée | Acide salicylique | (Cabrera-Lafaurie et al., 2015) |
| | Montmorillonite acidifié | Méthyl Orange | (Teng et Lin, 2006) |
| Biosorbant | Fe (III) réticulé par chitosan | chromate | (Demarchi et al., 2015) |
| Résine échangeuse | Résine SR-7 | Perchlorate | (Yoon et al., 2009) |
| | Amberlyst A21 | sulfate | (Guimarães et Leão, 2014) |
| Oxyde /hydroxyde métallique | Agglomération d'oxyde de Ce et Zr | fluorure | (Ghosh et al., 2015) |
| | Oxyde de fer | fluorure | (Nur et al., 2014b) |
| | Oxyde de fer modifié par aluminium | fluorure | (García-Sánchez et al., 2013) |
| | Oxyde de Fe et Mn | arsénite | (Ghosh et al., 2014) |
| | HDL Mg/Fe | Phosphate | (Sun et al., 2014) |
| | HDL/alginate | nitrate | (Kim Phuong, 2014) |

1.6. Conclusion

L'augmentation de la pollution de l'environnement est généralisée avec en cause les diverses activités humaines ainsi que les événements naturels. Cela entraîne une détérioration de la qualité des ressources en eau et complique la production de l'eau potable. L'élimination de polluants d'origines très variées dans les eaux devient alors de plus en plus nécessaire. Le coût de fonctionnement et la facilité de mise en œuvre sont deux paramètres essentiels pour le développement de procédés. L'adsorption est une technique qui apparaît souvent peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. La majorité des techniques d'adsorption s'appliquent à l'élimination des contaminants cationiques, tandis que de nombreux polluants sont sous forme anionique. Dans cette thèse, une attention a été apportée au développement de supports

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

adsorbants permettant d'éliminer des anions. L'étude bibliographique a montré que les HDL et les oxyhydroxydes de fer sont des adsorbants parfaitement adaptés pour interagir avec les contaminants anioniques. L'adsorption des anions a été étudiée sur différents types d'oxyhydroxydes de fer et parmi ces matériaux, la ferrihydrite apparaît comme un support qui a une capacité d'adsorption importante grâce à sa grande surface spécifique et sa structure amorphe. L'encapsulation dans les billes d'alginate permet de maintenir la propriété d'adsorption du matériau encapsulé et de faciliter sa mise en œuvre en réacteur continu. Pour le présent travail, l'HDL Mg/Al et la ferrihydrite ont été choisies comme phases adsorbantes et l'encapsulation des deux adsorbants sera réalisée par une méthode d'extrusion qui, comme le montre la littérature, permet la production de supports faciles à mettre en œuvre dans un lit filtrant.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les adsorbants utilisés ainsi que les protocoles de préparation des échantillons. Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont également décrites dans cette partie ainsi que les méthodes de dosage effectuées pour quantifier les polluants anioniques qui ont été choisis. Les études d'adsorption, en batch ou en réacteur ouvert seront présentées à la fin de ce chapitre.

2.1. Synthèse des adsorbants

2.1.1. Préparation des matériaux bruts

2.1.1.1. Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

La synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires (Mg/Al) est réalisée par la méthode de co-précipitation (Tao et al., 2006). Les précurseurs utilisés sont $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 38,463 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 18,762 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont mélangés dans 180 ml de l'eau MilliQ (Mg/Al : n/n =3), la solution obtenue est notée solution A. 13,64g NaOH et 11,31g Na_2CO_3 sont ensuite mélangés dans 80ml d'eau MilliQ, la solution finale est notée solution B. La solution B est ajoutée progressivement à la solution A sous une agitation magnétique vigoureuse jusqu'à la précipitation totale (**Figure 2.1 A**). Le solide est récupéré par une centrifugation de 15 min à $4000 \text{ trs.min}^{-1}$, puis lavé 3 fois par de l'eau MilliQ afin d'éliminer la soude en excès. Le produit est séché à 50°C dans une étuve pendant 48 h et ensuite broyé et tamisé à $315 \mu\text{m}$. Les rapport molaires de Mg/Al de 1 à 4 sont préparés parallèlement avec la même méthode en faisant varier la quantité des précurseurs. L1, L2, L3 et L4 représentent respectivement les HDLs avec un rapport molaire de Mg/Al de 1, 2, 3 et 4. Une partie du L3 est ensuite calciné à 550°C pendant 4 h, le produit finale est noté comme CHDL.

2.1.1.2. Synthèse de la ferrihydrite

La ferrihydrite deux-lignes (Fh) a été synthétisée par la méthode de neutralisation rapide d'une solution de nitrate de fer (III) (Jiang et al., 2015). 161,6 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans 500 mL d'eau MilliQ. Une solution de la soude (1 M) est additionnée progressivement dans la solution de nitrate de fer (III) sous une agitation magnétique vigoureuse jusqu'à un pH compris entre 7 et 8. Un précipite rouge-brun de ferrihydrite apparait (**Figure 2.1 B**). La suspension est ensuite centrifugée puis lavée trois fois avec de l'eau MilliQ. Le solide brun-rouge obtenu est placé au congélateur pendant 24 h avant lyophilisation. Le solide est ensuite broyé et tamisé à $315 \mu\text{m}$.

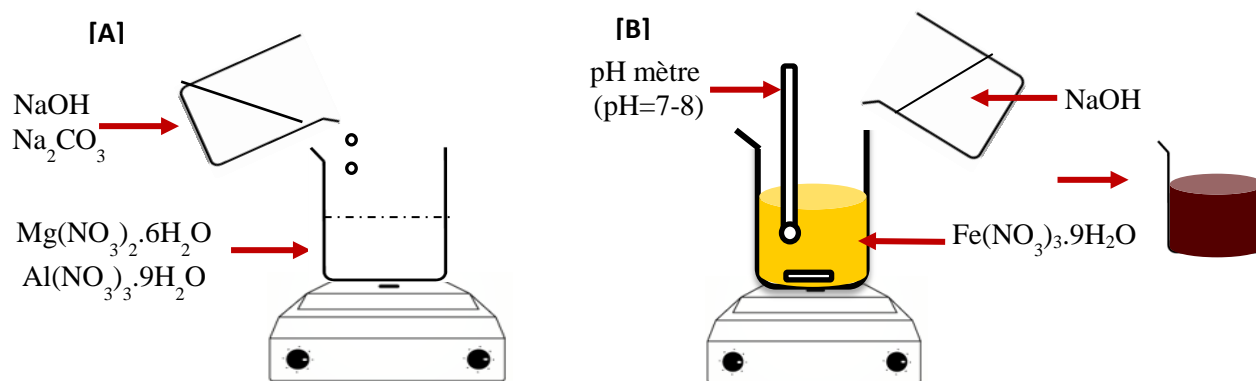


Figure 2.1 : Dispositif de la synthèse du HDL (A) et la ferrihydrite (B) par précipitation

2.1.2. Préparation de billes par encapsulation

2.1.2.1. Synthèse des billes d'alginate

1g d'alginate est versé progressivement dans 100 ml d'eau Milli-Q. La solution d'alginate est homogénéisée puis l'agitation est ensuite arrêtée quelques instants afin d'éliminer les bulles d'air dans la solution obtenue.

Une synthèse par extrusion a été utilisée pour la formation des billes (Ely, 2010). La solution d'alginate à travers des capillaires est introduite goutte à goutte dans 200 mL de chlorure de calcium CaCl_2 ou de chlorure de baryum BaCl_2 (0.1 M) par une point de pipette à l'aide d'une pompe péristaltique (Ismatec). La réaction rapide entre l'alginate et les ions divalents à la surface permet de former du gel sous forme sphérique. Les billes obtenues sont laissées au repos dans la solution de calcium ou baryum pendant 24h afin de réticuler complètement. Après 24h de réticulation, les billes sont filtrées puis rincées plusieurs fois avec de l'eau MilliQ et stockées dans de l'eau MilliQ. Les billes obtenues en utilisant le réticulant Ca^{2+} ou Ba^{2+} sont notées AS-Ca et AS-Ba.

2.1.2.2. Préparation des billes de matériaux composite

1 g du précurseur (HDL ou ferrihydrite) est ajoutée à 100 ml d'eau MilliQ, cette suspension est agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène ; 1 g d'alginate de sodium est ensuite ajouté progressivement dans cette suspension sous une agitation magnétique. Le mélange est ensuite introduit dans la solution de CaCl_2 ou BaCl_2 (0,1 M) avec la méthode décrite précédemment afin de produire les billes composites. La **Figure 2.2** présente un exemple sur la synthèse des billes alginate/ferrihydrite. La bille synthétisée par cette méthode est nommée $\text{BNEN}_{\text{HDL}}-(\text{Ca ou Ba})$ et $\text{BNEN}_{\text{FH}}-(\text{Ca ou Ba})$ pour les billes d'HDL et ferrihydrite en utilisant

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

le réticulant Ca^{2+} ou Ba^{2+} . Deux diamètres différents (3 mm et 4,6 mm) de billes HDL réticulées par Ca^{2+} ont été préparés en faisant varier le diamètre de pipette, les billes obtenues sont notées $\text{BNEN}_{\text{HDL},2,9}\text{-Ca}$ et $\text{BNEN}_{\text{HDL},4,6}\text{-Ca}$. Les billes HDL de rapport HDL/AS 1 à 4 ont été préparées en faisant varier la masse d'HDL.

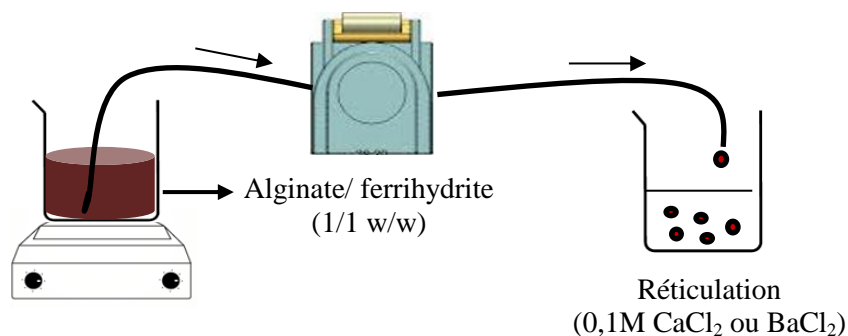


Figure 2.2 : Dispositif de la synthèse des billes composite par extrusion

2.1.3. Préparation des billes par synthèse interne

2.1.3.1. HDL

La synthèse interne (Touati, 2013) d'HDL a été réalisée sur des billes d'alginate non poreuses et macroporeuses (voir 2.1.4). Les billes d'alginate sont plongées dans 1L d'une solution contenant 106,24g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 50,625 g d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pendant 24 h pour que les ions Mg^{2+} et Al^{3+} puissent diffuser dans les billes d'alginate. Les billes sont ensuite lavées par de l'eau MilliQ. Les billes sont immergées dans 1 M de soude pendant 6 h afin d'obtenir la précipitation du HDL à l'intérieur des billes et sont ensuite replacées dans la solution de CaCl_2 et BaCl_2 (selon le réticulant utilisé) pendant 24 h pour renforcer la structure des billes. Les billes sont filtrées, lavées et stockées dans de l'eau MilliQ. Les billes non poreuses et macroporeuses préparées avec Ca^{2+} et Ba^{2+} sont nommées « Bille Non poreuse ou Poreuse, avec Synthèse Interne, réticulé par Ca ou Ba » ($\text{BNSI}_{\text{HDL-Ca/Ba}}$ et $\text{BPSI}_{\text{HDL-Ca/Ba}}$).

2.1.3.2. Ferrhydrite

Une autre méthode utilisée pour préparer des billes composite ferrhydrite/alginate consiste à synthétiser l'oxyde de fer directement dans le gel. Cette méthode sera appelée par la suite synthèse interne. Les billes d'alginate macroporeuses (cf 2.1.4) ou non poreuses réticulées par Ba^{2+} sont placées dans la solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,8 M) pendant 24 h pour que les ions Fe (III) puissent diffuser dans les billes. Les billes sont rincées par de l'eau Milli-Q et ces billes après rinçage sont notées billes d'alginate réticulées par Fe^{3+} et Ba^{2+} (AS-

Fe/Ba). Les billes AS-Fe/Ba sont ensuite trempées dans de l'eau MilliQ, et le pH de la solution après ajout des billes est remonté à $7,5 \pm 0,5$ par l'ajout de la soude (1 M) afin d'obtenir une précipitation de la ferrihydrite dans les billes. Après 4 h de réaction, ces billes sont lavées et stockées dans de l'eau MilliQ. Les billes sont nommées « Bille ferrihydrite Non poreuse ou Poreuse, avec Synthèse Interne et réticulée par Ba » ($BNSI_{Fh-Ba}$ ou $BPSI_{Fh-Ba}$).

2.1.4. Création de billes macroporeuses

2.1.4.1. Synthèse des billes ferrihydrite/alginate macroporeuse

Billes encapsulées

Les billes ferrihydrite macroporeuses ont été synthétisées par dissolution de carbonate de calcium dans les billes. Les suspensions d'un mélange alginate, ferrihydrite et $CaCO_3$ ($w/w/w=1/1/1$) sont agitées et introduites dans la solution de $CaCl_2$ ou de $BaCl_2$ selon le protocole décrit précédemment (2.1.2.2) pour obtenir les billes composites ferrihydrite/ $CaCO_3$ /alginate. Les billes obtenues sont ensuite placées dans une solution d'HCl (0,5M) pendant 30 min et les pores sont créés au moment de la dissolution du $CaCO_3$ par HCl. Pour renforcer la structure des billes poreuses, après la création de la macroporosité, les billes sont replacées dans la solution de réticulant correspondant ($CaCl_2$ et $BaCl_2$). Les billes synthétisées à la fin sont nommées à « Bille de ferrihydrite Poreuse Encapsulation avec une réticulation du gel au calcium ou au baryum » ($BPEN_{Fh-Ca}$ et $BPEN_{Fh-Ba}$). Le protocole est schématisé sur la **Figure 2.3**. Les billes d'alginate poreuses sont préparées selon le même protocole à partir d'une suspension alginate/ $CaCO_3$.

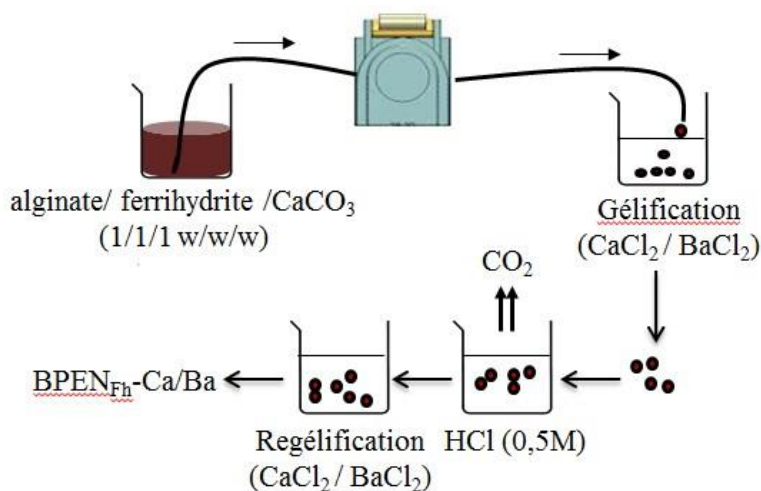


Figure 2.3 : Dispositif de la synthèse des billes ferrihydrite/alginate poreuse par encapsulation

Synthèse interne

Un autre protocole utilisé pour la création de macroporosités sur les billes ferrihydrite/alginate est effectué lors de la synthèse interne, (partie 2.1.3.2). Dans ce cas, la macroporosité est réalisée avant de faire la synthèse de l'oxyde de fer. Le protocole précédent est utilisé mais sur des billes d'alginate ne contenant que des carbonates.

2.1.4.2. Préparation de billes poreuses HDL/alginate

Synthèse interne

La création de billes poreuses contenant du HDL ne peut pas être envisagée comme précédemment par attaque acide après encapsulation sans engendrer une dégradation de l'hydroxyde formé. La synthèse est donc réalisée que sur des billes dont la porosité est déjà créée. Les billes d'alginate/CaCO₃ sont préparées de la même manière que précédemment avec le réticulant Ca²⁺ et Ba²⁺. Le solide HDL est ensuite produit à l'intérieur des billes d'alginate macroporeuses par la synthèse interne, protocole décrit dans la partie 2.1.3.1.

Création de macroporosité par l'épichlorohydrine

La création de macroporosités à partir d'épichlorohydrine a également été envisagée selon un protocole proposé par Zhang et al (2013c). Une masse de 1g d'alginate est mélangée avec 1g d' HDL synthétique et une quantité variable de Na₂SO₄ dans 100 ml de l'eau MilliQ. La masse choisie de Na₂SO₄ est 0,5 ; 1 et 2 g afin d'observer l'influence de la quantité de Na₂SO₄. La solution mélangée est ensuite introduite dans la solution de CaCl₂ (0.1 M) pour d'obtenir les billes composites d'alginate / HDL / Na₂SO₄. Après 24h de réticulation, les billes sont lavées par de l'eau MilliQ et stockées dans l'éthanol pendant 48h afin d'éliminer l'eau. Les billes sont ensuite sorties de l'éthanol, séchées et plongées dans 100 ml d'épichlorohydrine. 10 g de NaOH est ajouté progressivement dans l'épichlorohydrine et laissé à réagir pendant 8h pour que la réticulation puisse s'effectuer. Les billes sont placées dans la solution d'EDTA (1M). La réaction entre EDTA et Na₂SO₄ permet de créer la porosité dans les billes. Afin d'observer l'influence de l'épichlorohydrine, deux différents pourcentages d'épichlorohydrine sont utilisés : solution pure d'épichlorohydrine et une solution 60% d'épichlorohydrine/40% d'éthanol.

2.2. Caractérisation des Adsorbants

2.2.1. Caractérisation des solide HDLs et ferrihydrite

2.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristallisée des HDL avant et après adsorption du méthyl orange (MO) ainsi que les matériaux à base de ferrihydrite ont été caractérisés par DRX (SIEMENS D-5000). Des échantillons de l'ordre du gramme ont été broyés et tamisés à 315 μm et ensuite analysés par DRX en utilisant une anticathode de cuivre émettant des rayons de longueur d'onde $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été obtenus à partir de poudres désorientées (placées directement les solides dans un porte-échantillon classique) avec 2θ entre 5 à 70 ° et un pas de 0,03°.

2.2.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques.

Les différents HDL (L1 à L4) avant et après adsorption du méthyl orange ainsi que la ferrihydrite sont analysés par un spectrophotomètre à transformée de Fourier Perkin – Elmer Spectrum 65. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} après pastillage (KBr) avec une résolution de 4 cm^{-1} .

2.2.1.3. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une méthode d'analyse de surface des matériaux solides, en particulier pour la topographie des surfaces. Celui de « balayage » traduit le fait que c'est au cours du déplacement du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon que se construit l'image de l'échantillon sur l'écran, à l'échelle microscopique.

Pendant ce travail, les HDL calcinés et non calcinés sont analysés sur un appareil PHILIPS XL-30 en utilisant une tension d'accélération de 10 kV.

2.2.1.4. Analyses granulométrie

La taille des particules L3 et de la ferrihydrite synthétisée dans ce travail a été déterminée par voie sèche et humide à l'aide d'une granulométrie laser Beckman Coulter LS 13 320.

2.2.1.5. Mesure du potentiel zêta

Le potentiel zêta (ξ) des matériaux bruts permet d'estimer la charge de surface portée par les particules des matériaux.

Le zétamètre mesure le potentiel zêta en déterminant la mobilité électrophorétique i.e. le déplacement des particules dans un champ électrique connu. Les particules sont introduites dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments d'électrodes et d'une chambre de connexion. Un champ électrique uniforme est créé entre les deux électrodes et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. La vitesse du déplacement est alors proportionnelle à la charge des particules.

Dans ce travail, les mesures du potentiel zêta sont réalisées avec un appareil Zétaphoremeter 2, modèle Z3000. Un volume de 100 ml de suspension de HDL ou de ferrihydrite à 1 g.L^{-1} est préparé, et toutes les analyses sont réalisés à la température ambiante. Le point isoélectrique (PIE) de ferrihydrite a été déterminé à l'aide une série de mesures du potentiel zêta à différentes valeurs de pH. Le pH a été ajusté par l'ajout de NaOH (1 M) et/ou HCl (0,5 M) pour fixer une gamme de pH comprise entre 2 et 10.

2.2.2. Caractérisation des billes

2.2.2.1. Mesure du taux d'humidité des billes

Une masse de 2 g de chaque type des billes est pesée avec une balance de précision. Ces billes sont séchées dans une étuve à 40°C jusqu'à que les billes soient parfaitement sèches. Les billes sèches sont pesées et le taux d'humidité (TH) est calculé et exprimé en %.

2.2.2.2. Diamètre et densité des billes

La densité des billes a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre (AccuPyc 1330 pycnometer) et le diamètre moyen sur une trentaine des billes a été estimé par analyse d'image (logiciel image J).

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.2.2.3. Détermination des quantités de HDL et de ferrihydrite dans les billes

La quantité de Mg et Al a été déterminée par spectrométrie d'adsorption atomique flamme (SAA-flamme) afin d'estimer le rapport molaire de Mg/Al dans HDL ainsi que la masse de HDL dans les billes. Pour quantifier ces ions métalliques, la poudre ou les billes sont minéralisées dans un premier temps. La minéralisation est réalisée avec de l'eau régale (2/3 HCl et 1/3 HNO₃). Sous une hotte, la poudre et les billes d'alginate sont immergées dans 6 ml d'HCl (32%) et 3 ml d'HNO₃ (69%) pendant 24 h. Les échantillons sont ensuite chauffés dans un bain-marie à 90 °C pendant 4 h jusqu'à une dissolution complète des matériaux. Les solutions d'étalonnage du Mg et Al sont ensuite préparées à partir de la solution mère de Mg et Al à 1 g.L⁻¹ pour construire une gamme d'étalonnage de 0 à 0,4 mg.L⁻¹ pour le magnésium et de 0 à 80 mg.L⁻¹ pour l'aluminium. Une fois la minéralisation réalisée, les échantillons sont dilués pour rentrer dans la gamme d'étalonnage. Les échantillons après dilution sont filtrés à 0,45 µm et analysés par SAA-flamme Variant 220Fs. La quantité de Fe dans les billes a été mesurée par SAA-Flamme selon le même protocole que précédemment pour déterminer la quantité de ferrihydrite dans les billes ferrihydrite/alginate. La concentration des étalons utilisés sont 2, 4, 6, 8 mg.L⁻¹.

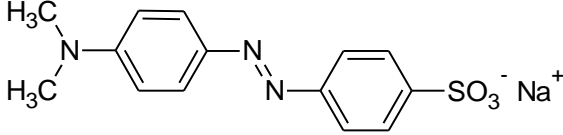
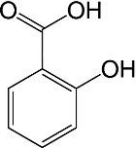
2.3. Les composés anioniques

2.3.1. Nature des anions

Le méthyl orange (MO) et l'acide salicylique (ASA) ont été choisis comme polluants organiques. Les phosphates (KH₂PO₄), les chromates (K₂Cr₂O₇) ainsi que les arsénates (Na₂HAsO₄.7H₂O) ont été utilisés comme polluants inorganiques. Les principales caractéristiques de ces anions sont regroupées dans le **Tableau 2.1**.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Tableau 2.1 : Propriétés des anions utilisées.

| Polluants | Structure/Formule moléculaire | λ_{\max} (nm) | Masse molaire (g.mol ⁻¹) | pKa |
|-------------------------|---|--------------------------|---|-----------------|
| Méthyl Orange (MO) |  | 465 | 327,3 | 3,4 |
| Acide salicylique (ASA) |  | 297 | 138,1 | 2,98/ 13,6 |
| Phosphate | KH_2PO_4 | 880 | 136 | 2,15/7,09/12,32 |
| Chromate | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 540 | 294,2 | 1,8/5,9 |
| Arséniate | $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 870 | 312 | 2,19/6,94/11,5 |

2.3.2. Dosage des anions

Les concentrations du méthyl orange et de l'acide salicylique ont été déterminées par spectrophotométrie UV-visible après une dilution adaptée. L'appareil utilisé est un VARIAN Cary 50 Probe. Les cuves en plastique ou en quartz ont un trajet optique de 1 cm et les mesures d'absorbances ont été effectuées à la longueur d'onde qui correspond aux maximums d'absorption (**Tableau 2.1**).

Les phosphates, chromates et arsénates sont également dosés par spectrophotométrie UV-visible (VARIAN Cary50 Probe) suivant une réaction colorimétrique.

A 10 ml de phosphates ou d'arsénates sont ajoutés 0,5 ml d'acide ascorbique et 2 ml d'une solution de réactifs combinés qui contient du tartrate de potassium et d'antimoine à 2,8 g.L⁻¹ et 40 g.L⁻¹ de solution molybdate d'ammonium dans une solution acide d'H₂SO₄ à 15%. Une coloration bleue est obtenue après 30 min de réaction.

La réaction colorée de 5 ml de chromates a été faite par l'ajout de 4 ml d'acide sulfurique (1 M), 0,2 ml d'une solution de 1,5-diphényl-carbazide (5 g.L⁻¹) et 0,8 ml de l'eau MilliQ. Une coloration violette est observée après 15 min de réaction. La **Figure 2.4** présente la droite d'étalonnage de différentes espèces.

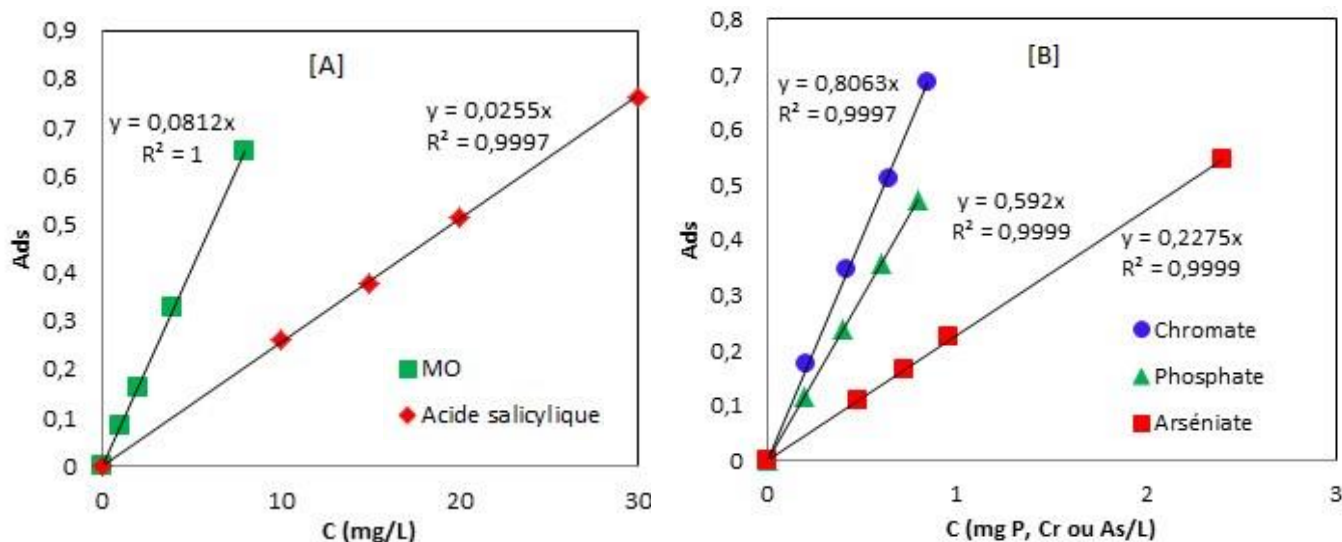


Figure 2.4 : Courbe d'étalonnage du méthyl orange, acide salicylique (A) ainsi que le chromate, phosphate et arséniate (B).

2.4. Mise en œuvre de l'adsorption

2.4.1 Adsorption en batch

2.4.1.1. Cinétique d'adsorption

Protocole

Les expériences sur la cinétique d'adsorption ont été réalisées à température ambiante pour différents anions et le pH est fixé par l'ajout d'une solution de NaOH (0,1 M) ou d'HCl (0,5 M). Une quantité fixée de l'adsorbant choisi ($0,10 \pm 0,01$ g de matériaux brut ou $2,0 \pm 0,1$ g des billes humides) est ajoutée dans la solution d'anions. La solution est agitée à $200 \text{ coups.min}^{-1}$ sur une table d'agitation, et les mesures sont effectuées après filtration à $0,45 \mu\text{m}$ à différents temps de contact : 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 10 h et 24 h.

Les différentes conditions pour l'étude cinétique d'adsorption des différents anions sont détaillées dans le **Tableau 2.2**.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Tableau 2.2 : Conditions générale de la cinétique d'adsorption des anions différents sur les matériaux à base d'HDL et/ou ferrihydrite (Fh).

| Anion | Base d'adsorbants | Concentration (mg.L ⁻¹) | Concentration (mmol.L ⁻¹) | pH initial |
|-----------|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------|
| MO | HDL | 200 | 0,61 | 5,5±0,2 |
| | Fh | | 0.61 | |
| ASA | HDL | 200 | 1,44 | 7,0±0,2 |
| | Fh | | | 4,5±0,2 |
| Phosphate | HDL | 100 mgP.L ⁻¹ | 3,23 mmolP.L ⁻¹ | 7,0±0,2 |
| | Fh | | | 4,5±0,2 |
| Chromate | Fh | 53 mgCr.L ⁻¹ | 1,02 mmolCr.L ⁻¹ | 4,5±0,2 |
| Arséniate | Fh | 72 mgAs.L ⁻¹ | 0,96 mmolAs.L ⁻¹ | 4,5±0,2 |

Effet de quelques paramètres sur la cinétique

Les effets de différents paramètres sur la cinétique d'adsorption du MO sont effectués en utilisant une concentration du MO de 200 mg.L⁻¹.

L'influence du diamètre des billes a été réalisée sur deux diamètres différents de billes HDL (BNEN_{HDL,2,9}-Ca et BNEN_{HDL,4,9}-Ca). L'effet des ions réticulant (Ca²⁺ et Ba²⁺) est étudié sur les billes HDL (BNEN_{HDL}-Ca, BNEN_{HDL}-Ba) et ferrihydrite (BNEN_{Fh}-Ca et BNEN_{HDL}-Ba).

L'effet du pH sur la quantité d'adsorption du phosphate, chromate et l'arséniate a été évalué sur la ferrihydrite. Le domaine du pH effectué est entre 2 à 9.

2.4.1.2. Isotherme d'adsorption

Protocole

Les isothermes d'adsorption décrivent la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre sur l'adsorbant (q_e : mg.g⁻¹) en fonction de la concentration résiduelle du polluant dans la solution (C_e : mg.L⁻¹). Les études concernant les isothermes d'adsorption des différents

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

anions ont été réalisées à température ambiante. Un volume de 100 ml de solution du polluant de concentration différente est introduit dans une série de flacon en plastique de 250 ml. Une masse de $2,0 \pm 0,1$ g de billes humides ou $0,10 \pm 0,01$ g des matériaux brut est ajoutée à chaque solution anionique. Les flacons fermés sont placés sur une table d'agitation et agités à $200 \text{ coups.min}^{-1}$ pendant un temps de contact nécessaire à l'équilibre. Après 24 h d'adsorption, les solutions sont ensuite filtrées à $0,45 \mu\text{m}$ et analysés par spectroscopie UV.

Les différentes conditions expérimentales des isothermes d'adsorption de chaque anion sur l'HDL et/ou ferrihydrite sont précisées dans le **Tableau 2.3**.

Tableau 2.3 : Conditions d'adsorption de différents polluants

| Polluant | Adsorbants | Concentration (mg.L^{-1}) | Concentration (mmol.L^{-1}) | pH |
|-----------|------------|---|---|---------------|
| MO | HDL | 0-1000 | 0-3,1 | $5,5 \pm 0,2$ |
| | Fh | 0-500 | 0-1,5 | |
| ASA | HDL | 0-800 | 0-5,8 | $7,0 \pm 0,5$ |
| | Fh | | | $4,5 \pm 0,5$ |
| Phosphate | HDL | 0-500 mgP.L^{-1} | 0-16,1 mmolP.L^{-1} | $7,0 \pm 0,5$ |
| | Fh | | | $4,5 \pm 0,5$ |
| Chromate | Fh | 0-180 mgCr.L^{-1} | 0-3,5 mmolCr.L^{-1} | $4,5 \pm 0,5$ |
| Arséniate | Fh | 0-120 mgAs.L^{-1} | 0-1,6 mmolAs.L^{-1} | $4,5 \pm 0,5$ |

Effets de quelques paramètres

Comme les études de cinétique, les différentes conditions d'adsorption des anions sur chaque matériau sont assemblées dans le **Tableau 2.3**. Les différents facteurs sont étudiés sur des matériaux et des anions différents le **Tableau 2.4** regroupe les conditions retenues.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Tableau 2.4 : Récapitulatif des paramètres étudiés

| Base de matériau | Effet étudié | Adsorbants utilisés | Anions utilisés |
|------------------|------------------|---|--|
| HDL | Rapport Mg/Al | L1 à L4 | MO |
| | Calcination | L3 ; CHDL | |
| | Rapport HDL/AS | Billes HDL/AS de 1 à 4 | |
| | Macroporosité | BNEN _{HDL} -Ba ; BPSI _{HDL} -Ba | |
| | Réticulant | BNEN _{HDL} -Ca ; BNEN _{HDL} -Ba | |
| HDL et Fh | Matériau brut | HDL ; Ferrihydrite | ASA ; phosphate |
| Fh | Réticulant | BNEN _{Fh} -Ca ; BNEN _{Fh} -Ba | MO |
| | pH | Ferrihydrite | Phosphate ; chromate ; arséniate |
| | Macroporosité | BNEN _{Fh} -Ba ; BPEN _{Fh} -Ba | MO ; ASA ; phosphate ; chromate ; arséniate |
| | Mode de synthèse | BN/BPEN _{Fh} -Ba ; BN/BPSI _{Fh} -Ba | |

2.4.1.3. Calcul des quantités adsorbées

Toutes les valeurs de quantités adsorbées seront représentées en mg.g⁻¹ de matériau contenu dans le gel (Equation 2.1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V_{sol}}{m_{adsorbant \text{ dans le gel}}} \quad \text{Eq 2.1}$$

2.4.1.4. Adsorption multicomposés

Les isothermes d'adsorption en mélange ont été effectuées pour différents rapports entre deux anions organiques ou inorganiques. Les deux anions organiques utilisés sont le méthyl orange et l'acide salicylique, avec des rapports massiques de MO/ASA en 1/1, 2/1 et 1/2 qui correspondent à des rapports molaires de 2,3, 4,7 et 1,2. Les deux anions inorganiques choisis sont les anions chromates et arséniate avec des rapports molaires Cr/As de 1/1, 2/1.

2.4.2. Mise en œuvre en réacteur ouvert

L'adsorption du méthyl orange en dynamique est réalisée dans une colonne filtrante. Les colonnes utilisées sont de forme cylindrique avec un diamètre interne de 2,5 cm. La solution est introduite en flux ascendant. La colonne est préalablement remplie de billes sur une hauteur (H) de 15 ou 30 cm. Les parties restantes sont complétées par des billes en verre. Les débits d'alimentation sont réglés et maintenus constants pendant toute la durée de l'expérience à l'aide d'une pompe péristaltique. Les solutions sont récupérées périodiquement à la sortie de la colonne à l'aide d'un collecteur à des intervalles de temps constants. Les échantillons sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$. Le montage expérimental utilisé est présenté sur la **Figure 2.5**.

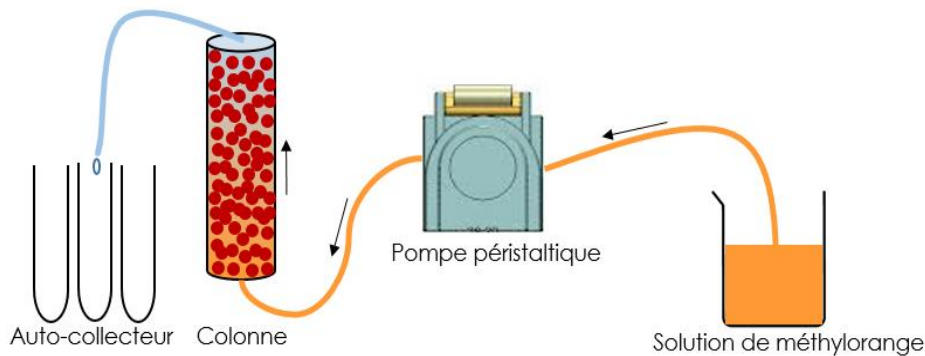


Figure 2.5 : Montage expérimental de l'adsorption dynamique du méthyl orange sur un réacteur fixe à base de billes gélifiées.

Dans cette partie, l'influence de la vitesse d'alimentation, la hauteur du lit et la concentration initiale a été étudiée selon le même protocole. Trois valeurs différentes sont utilisées pour l'étude de chaque paramètre. Les débits d'alimentation (Q) choisis sont 0,015 ; 0,025 et 0,05 L.h⁻¹, soit une vitesse (v) de 0,03 ; 0,05 et 0,1 m.h⁻¹. Les différentes hauteurs utilisées sont 15 ; 20 et 30 cm et la concentration initiale (C₀) est de 5 ; 7,5 et 10 mg.L⁻¹ pour les billes HDL/alginate et de 10 ; 15 et 20 mg.L⁻¹ pour les billes ferrihydrite/alginate. La porosité du lit a été estimée par ajout d'eau dans la colonne contenant les billes, et le volume de l'eau ajouté est considéré comme le volume de pores (V_p). La porosité (V_p/V_T) est ensuite déterminée (V_T = volume total du réacteur).

2.4.3. Réversibilité de l'adsorption du MO sur BPEN_{Fh}-Ba

La désorption du MO avec de l'eau ou une solution de NH_4Cl (500 mg.L^{-1}) a été étudiée sur les matériaux BPEN_{Fh}-Ba ayant préalablement adsorbé du méthyl orange. La concentration initiale en MO utilisé pour charger BPEN_{Fh}-Ba est de 100, 150, 200, 300 et 400 mg.L^{-1} . Les BPEN_{Fh}-Ba après l'étape d'adsorption sont filtrées et lavées avant de passer à l'étape de désorption. La solution de désorption a été prélevée et analysée par spectroscopie visible pour des temps de réaction compris entre 0 à 1440 min afin d'obtenir la cinétique de désorption du MO.

Les adsorbants après l'étape de la désorption sont récupérés et réutilisés pour une nouvelle étape d'adsorption. La concentration du MO utilisé est toujours de 100, 150, 200, 300 et 400 mg.L^{-1} . Le cycle désorption/réadsorption est ensuite répété 3 fois avec les mêmes conditions expérimentales (**Figure 2.6**).

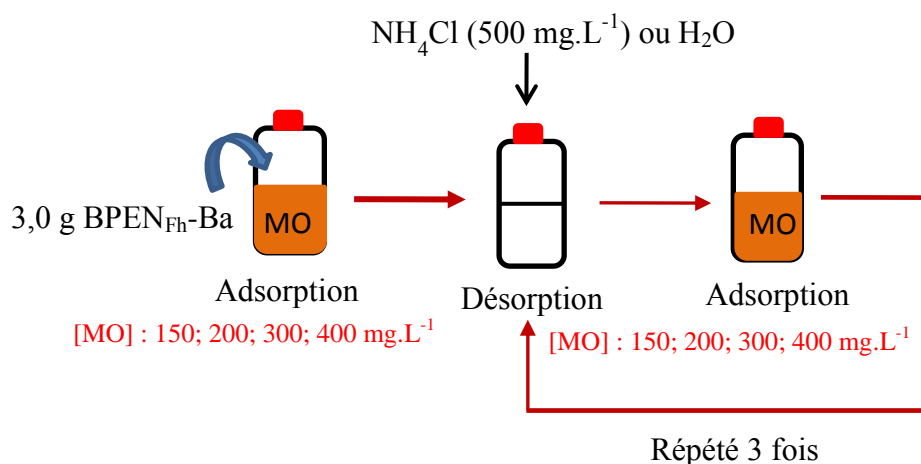


Figure 2.6 : Démarche de la désorption du MO sur BPEN_{Fh}-Ba.

2.5. La modélisation

2.5.1. Modélisation d'adsorption en batch

2.5.1.1. Les modèles cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont caractérisées par la vitesse de transfert d'un soluté en solution à la surface d'un adsorbant. L'ajustement des données expérimentales par des modèles cinétiques permet de prédire les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Il existe de nombreux modèles pour décrire l'adsorption au cours du temps, mais la majorité

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

de ceux-ci se basent sur des réactions de premier ordre ou de second ordre. Ce sont les deux modèles que nous avons choisis pour ce travail.

Le modèle du pseudo premier ordre

Ce modèle proposé par Lagergren (1898), est basé sur une relation proportionnelle entre la vitesse d'adsorption et la différence entre la quantité d'adsorption à l'équilibre et la quantité d'adsorption à l'instant t.

L'expression de ce modèle peut être exprimé par l'équation 2.2 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq 2.2}$$

Où k_1 constant cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1})

q_t capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g^{-1} d'adsorbant)

q_e capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1} d'adsorbant)

t temps de réaction (min)

L'expression de l'équation 2.2 peut être écrite sous une forme linéaire selon l'équation suivante :

$$\ln \frac{q_e - q_t}{q_e} = -k_1 t \quad \text{Eq 2.3}$$

Dans ce modèle, l'adsorption n'est réalisée que sous la forme d'une monocouche et un ion s'adsorbe uniquement sur un seul site de la surface de l'adsorbant (modèle de Langmuir). Dans la plupart des études réalisées, ce modèle n'est adapté qu'au début de l'adsorption (20 - 30 première minutes).

Le modèle du pseudo second ordre

Suite aux travaux de Lagergren, un modèle du pseudo second ordre a été développé par Ho et McKay (1999) afin d'approcher le plus possible du mécanisme réactionnel réel. L'équation cinétique peut être exprimée suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq 2.4}$$

Avec k_2 est la constante de vitesse de pseudo second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). L'intégration de l'équation 2.4 conduit à l'expression suivant :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} - \frac{1}{q_e} = k_2 t \quad \text{Eq 2.5}$$

L'équation 2.5 peut être aussi écrite sous forme suivant :

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e} \quad \text{Eq 2.6}$$

La différence générale entre ce modèle avec le pseudo premier ordre est la prise en considération de deux réactions différentes qui peuvent être associées à des sites de surface différents ou à des mécanismes différents (Barthelemy, 2012). Les vitesses de transfert se décomposent en deux phases, une première phase correspondant à la fixation rapide des adsorbants sur les sites les plus réactifs et une autre phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie (Ely, 2010). Ce modèle généralement permet une meilleure corrélation avec les données expérimentales.

2.5.1.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire l'isotherme d'adsorption ; parmi ces modèles, le modèle de Langmuir et de Freundlich sont les deux modèles les plus classiques et les plus utilisés.

Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1916) est un modèle basé sur les hypothèses que l'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant ; les molécules adsorbées ne possèdent pas une interaction entre elles et les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quelle que soit la quantité adsorbée.

L'expression de l'équation de Langmuir peut être exprimée :

$$q_e = q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Eq 2.7}$$

Où C_e correspond la concentration d'adsorbat à l'équilibre en solution (mg.L^{-1}), q_e est la quantité d'adsorption en équilibre (mg.g^{-1}), q_m est la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}) et k_L est la constante d'équilibre du modèle de Langmuir.

Le modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich (Freundlich, 1906) traduit une variation des énergies d'adsorption avec la quantité adsorbée et ne prévoit pas une limitation d'adsorption, il admet également l'existence d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich s'exprime suivant :

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Eq 2.8}$$

Avec k_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) et n représente la constante de Freundlich.

Le modèle Sheindorf - Rebuhn – Sheintuch

Le modèle de Sheindorf - Rebuhn - Sheintuch (SRS) a été choisi pour la modélisation des adsorptions en compétition. L'équation de ce modèle est décrite par l'équation 2.9 (Sheindorf et al., 1981).

$$q_{ei} = k_{Fi} c_{ei} (c_{ei} + a_{ij} c_{ej})^{(1/n_i - 1)} \quad \text{Eq 2.9}$$

Où q_{ei} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la capacité d'adsorption du composant i à l'équilibre dans le solide, C_{ei} et C_{ej} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) sont les concentrations de i et j à l'équilibre en solution ; k_{Fi} ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) et $1/n_i$ sont les constantes de Freundlich obtenues dans un système mono-composé i ; a_{ij} est le coefficient de compétition sur l'adsorption du composant i en présence du composant j .

2.5.2. Modélisation en réacteur ouvert (Modèle de Thomas)

La courbe de percée est utilisée pour décrire la performance du lit fixe dans une colonne. Le temps de percée et la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques importantes pour l'identification du fonctionnement et interpréter la réponse hydrodynamique et réactionnelle d'une colonne d'adsorption. Les paramètres qui permettent d'influer sur l'adsorption en colonne sont la hauteur du lit fixe, la concentration initiale du polluant à éliminer et le débit d'alimentation (Jain et al., 2013). La courbe de percée représente une évolution du rapport entre la concentration résiduelle et la concentration initiale en fonction du temps (t) ou du volume d'effluent. Le courbe de percée sera modélisé par le modèle de Thomas qui exprimé par l'équation 2.10 (Thomas, 1944).

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th} Q_e m}{Q} - K_{th} C_0 t\right)} \quad \text{Eq 2.10}$$

La forme linéaire du modèle de Thomas est la suivante :

$$\text{Ln} \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{th} Q_e m}{Q} - K_{th} C_0 t \quad \text{Eq 2.11}$$

**Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de
matériaux adsorbants**

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

3.1. Introduction

Après avoir synthétisé les différents matériaux adsorbants, nous nous intéresserons à leurs propriétés physicochimiques ainsi qu'à leur efficacité pour l'adsorption vis-à-vis d'un anion. Les colorants anioniques ont été utilisés dans de nombreuses industries telles que le textile, le papier et l'habillement (Tanhaei et al., 2015). Ce sont des toxiques pour l'environnement avec des risques vis-à-vis des populations aquatiques. Pour cette première approche, nous avons choisi le méthyl orange (MO), un colorant anionique, comme modèle de polluant organique afin d'évaluer et de comparer les matériaux adsorbants préparés.

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première partie concernant l'étude des HDL préparés : la caractérisation et l'influence du rapport Mg/Al (1 à 4) ainsi que la calcination d'HDL sur l'adsorption du MO. Les caractéristiques des billes HDL/alginat telles que le diamètre, la densité et l'humidité sont considérées comme des paramètres significatifs de la structure. L'influence de la taille des billes, de la quantité de HDL contenue dans la structure composite, du réticulant utilisé ainsi que de la macroporosité des billes est discutée à la fin de cette partie. La deuxième partie est consacrée aux matériaux à base de ferrihydrite. Comme pour la partie concernant les HDL, cette partie présente dans un premier temps les études de caractérisation de la ferrihydrite (DRX, IRTF, granulométries et zétamétrie) ainsi que des billes ferrihydrite/alginat (diamètre, densité et humidité). L'adsorption du MO sur la ferrihydrite et les billes ferrihydrites/alginat est ensuite envisagée, l'effet de différents paramètres telles que le réticulant utilisé, la macroporosité et le mode de préparation est étudié à la fin de cette partie.

3.2. Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

Cette partie regroupe la caractérisation et le choix des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) synthétisés. Une optimisation des matériaux composites préparés par encapsulation sera également évaluée vis à vis de l'adsorption du MO.

3.2.1. Caractérisation structurale

Pour mémoire, les différents Hydroxydes Double Lamellaires de ce chapitre sont présentés dans le **Tableau 3.1**.

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

Tableau 3.1. Hydroxydes Doubles Lamellaires.

| Rapport Mg/Al | 1 | 2 | 3 | 4 | 3 et calcination |
|------------------------|----|----|----|----|------------------|
| Matériau correspondant | L1 | L2 | L3 | L4 | CHDL |

3.2.1.1. Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des différents matériaux préparés sont présentés sur la **Figure 3.1**.

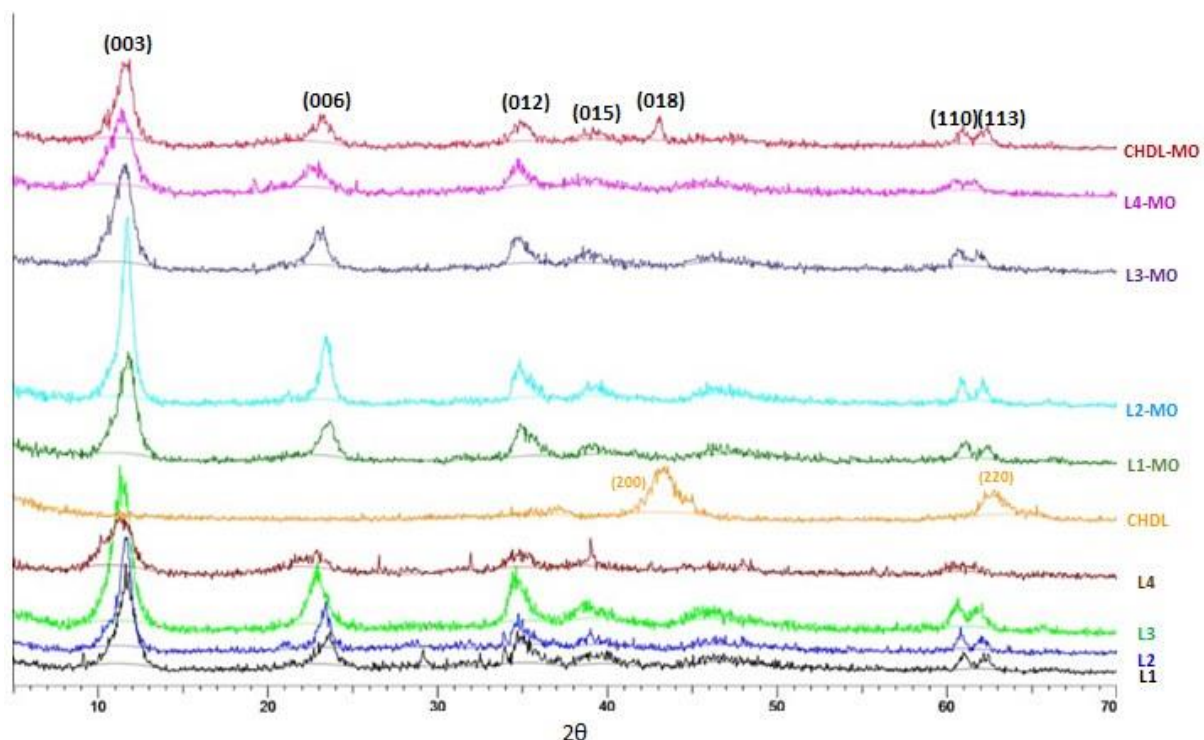


Figure 3.1 : Diagrammes de diffraction de rayons X de L1 - L4, CHDL ainsi que de ces produits après adsorption du MO (L1-MO, L2-MO, L3-MO, L4-MO et CHDL-MO).

Les réflexions $2\theta = 11,2$; $22,9$ et $34,6$ sont attribuées aux plans (003), (006) et (009) (Das et Das, 2008). Les plans (012), (015), (018), (110) et (113) avant traitement thermique sont caractéristiques d'une structure cristallisée typique d'un HDL (Zeng et al., 2014). La disparition des pics après le traitement thermique indique que la calcination modifie la structure HDL et la présence des plans (200) et (220) peut être attribuée à la formation d'oxyde de magnésium (Cherepanova et al., 2015). La structure HDL est retrouvée sur le diffractogramme après adsorption du méthyl orange sur la structure calcinée (CHDL-MO) ; un effet mémoire peut expliquer cette observation (Kowalik et al., 2013; Lin et al., 2014). Les paramètres de maille pour L3 ont été calculés pour une cellule unitaire hexagonale, sur la base

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

de la structure rhomboédrique 3R1. Le paramètre a ($a = 2 d_{110} = 0,35 \text{ nm}$) est lié à la distance entre cations dans la couche de analogue à la brucite, alors que le paramètre c ($c = 3d_{003} = 2,41 \text{ nm}$) est lié à l'épaisseur de la couche de brucite et à la distance entre les couches (Das and Das, 2008). Une distance interfeuillelet a été calculée par une soustraction de l'épaisseur d'un feuillet de brucite (0,48 nm) (Das and Das, 2008), et le résultat trouvé est de 0,324 nm. Les diffractogrammes des matériaux L1 à L4 avant et après adsorption ne présentent pas de différences marquées. La distance du pic (003) a été calculée et on observe que cette valeur passe de 7,69 à 8,04 Å avec l'augmentation du rapport Mg/Al (de 1 à 4), alors que la distance interfeuillelet varie de 0,289 à 0,324 nm. Le changement du rapport molaire Mg/Al n'influe pas sur la structure cristallisée des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Cependant, il y a un effet sur la distance interfeuillelet (Wan et al., 2015). La distance $d(003)$ du L3 passe de 8,04 à 8,12 Å après une adsorption du MO, et la distance inter-feuillelet augmente de 0,324 à 0,332 nm. Ces modifications sont probablement dûs à l'intercalation de molécules MO entre les feuillets de l'HDL par un échange anionique (Ling et al., 2016).

3.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Une analyse par spectroscopie infraRouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée sur les poudres avant et après adsorption du Méthyl Orange afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels. La **Figure 3.2** présente les spectres IRTF de L3 et CHDL avant et après adsorption.

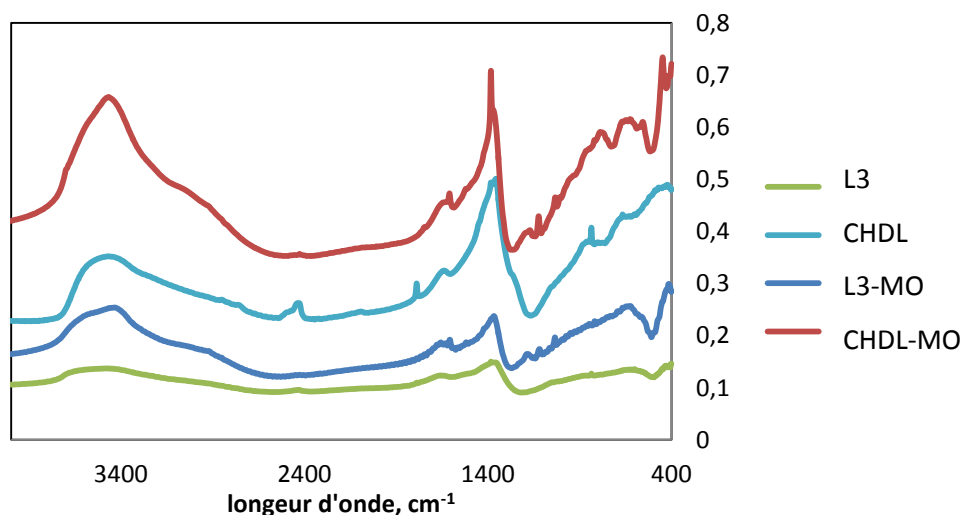


Figure 3.2. Spectres FTIR de L3 et L3 calciné (CHDL) avant et après adsorption du Méthyl Orange (CHDL-MO, L3-MO).

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

L'identification des différents pics a été effectuée à partir des données présentées dans la littérature. Aux alentours de 3420 et 1650 cm^{-1} , l'adsorption du rayonnement d'infrarouge est due aux vibrations $\nu(\text{OH})$ et $\delta(\text{OH})$ respectivement (Shan et al., 2014; Zeng et al., 2014). Les pics d'adsorption des ions carbonates sont trouvés à 1385 cm^{-1} , 665 cm^{-1} et 870 cm^{-1} , les pics à 555 cm^{-1} et 450 cm^{-1} sont dus aux phases Al-OH et AlO_6^{3-} respectivement (Del Arco et al., 1993; Zeng et al., 2014). Pour L3-MO et CHDL-MO, des pics à 1180 , 1115 et 995 cm^{-1} confirment la présence du Méthyl Orange et la faible intensité est probablement due à la faible concentration du Méthyl Orange en surface. Des spectres identiques sont observés pour les autres rapports Mg/Al (L1, L2 et L4).

3.2.1.3. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Une analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée sur les deux matériaux L3 (**Figure 3.3**).

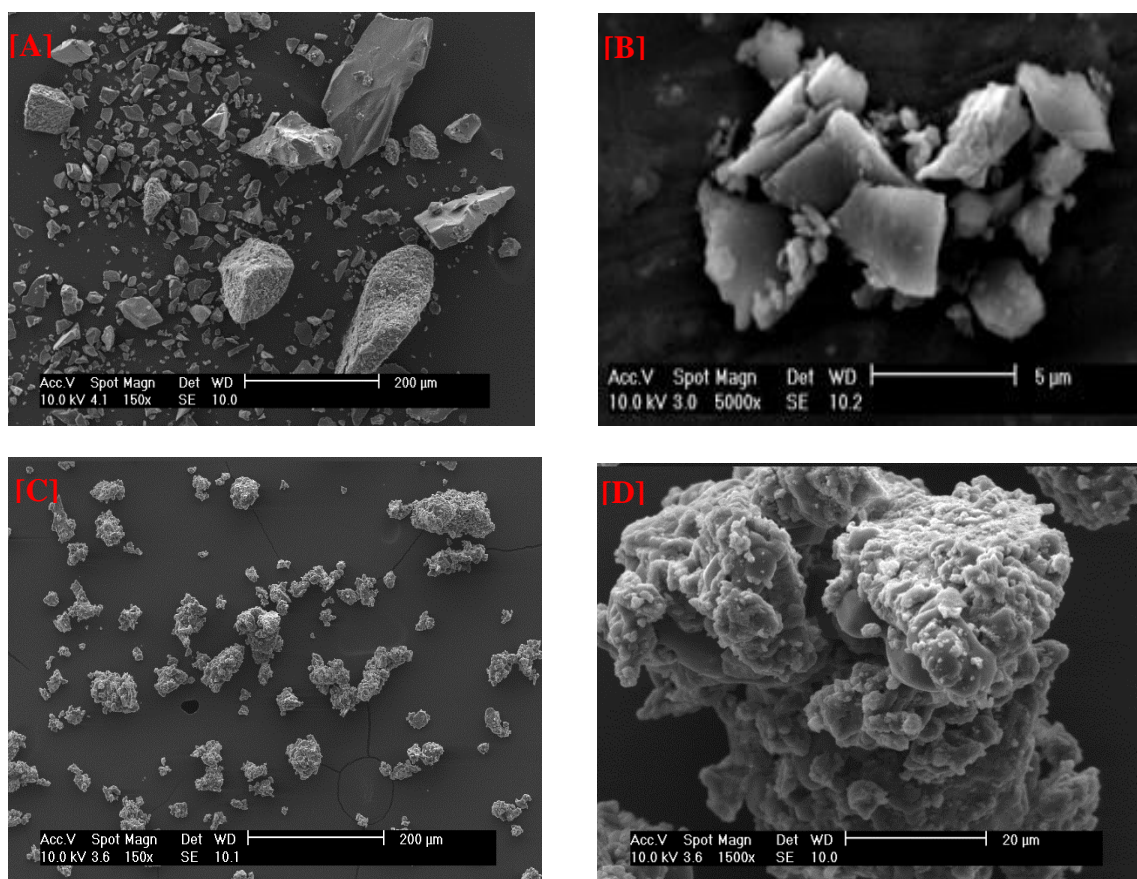


Figure 3.3 : Images MEB pour L3 (A et B) et CHDL (C et D).

Les particules après calcination sont devenues plus petites et plus homogènes (comparaison entre [A] et [C]). Pendant la calcination, les molécules d'eau restées dans la structure de l'Hydroxyde Double Lamellaire vont s'évaporer, la structure devient alors plus

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

compacte et cela entraîne une diminution de la taille des particules. L'image [B] confirme la structure en feuillet du HDL. Après calcination, la structure devient amorphe (disparition de la structure HDL), en cohérence avec le diffractogramme. En comparant les images [B] et [D], nous observons qu'après la calcination, le matériau est devenu plus poreux, en accord avec les résultats obtenus par Lin et al (2014).

3.2.1.4. Caractérisation par granulométrie

Les analyses de la distribution granulométrique des particules HDL donne un diamètre moyen de 0,68 et 154,1 μm en voie humide et sèche.

3.2.1.5. Caractérisation par Zétamétrie

Les potentiels zêta des différents Hydroxydes Doubles Lamellaires sont présentés dans le **Tableau 3.2**. Les valeurs montrent que les charges de surface des HDL sont positives sans ajustement du pH (pH final compris entre 7 à 8), et le potentiel zêta augmente avec le rapport Mg/Al. La calcination diminue le potentiel zêta en passant de 24,9 à 21,6 mV (L3 et CHDL).

Tableau 3.2 : Valeur du potentiel zêta sur les HDL.

| Echantillon | L1 | L2 | L3 | L4 | CHDL |
|---------------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Potentiel zêta (mV) | 3,5 \pm 0,1 | 4,4 \pm 0,5 | 24,9 \pm 0,5 | 24,7 \pm 0,6 | 21,6 \pm 0,1 |

3.2.2. Influence du rapport molaire de Mg/Al et de la calcination sur l'adsorption du Méthyl Orange

- Effet le rapport Mg/Al

Le rapport molaire expérimental de Mg/Al a été déterminé sur les différents matériaux par Spectrométrie d'Absorption Atomique Flamme. Les résultats (**Tableau 3.3**) montrent que les valeurs expérimentales sont cohérentes avec les valeurs théoriques.

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

Tableau 3.3 : Rapports molaires expérimentaux de Mg/Al dans les différents matériaux synthétisés.

| Matériels | L1 | L2 | L3 | L4 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Rapport Mg/Al (SAA-Flamme) | 0,9±0,2 | 1,8±0,1 | 2,9±0,1 | 3,7±0,1 |

Afin d'observer l'influence du rapport molaire de Mg/Al sur la capacité des matériaux à l'adsorption, le méthyl orange (MO) a été choisi comme polluant anionique modèle. Le diagramme de spéciation du MO (**Figure 3.4**) montre que la molécule est sous une forme de mono-anion pour un pH supérieur à 5.

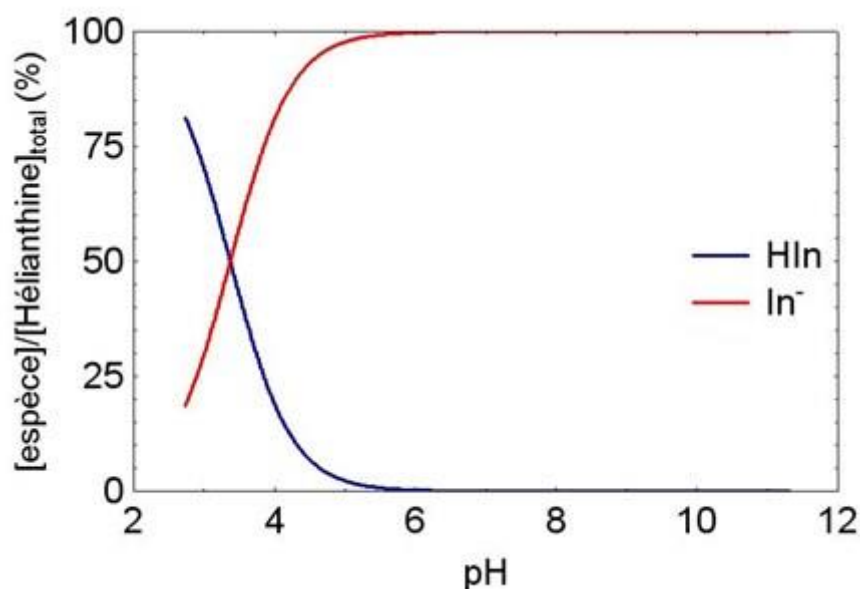


Figure 3.4 : Diagramme de spéciation du Méthyl Orange.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées sans ajustement du pH avec une concentration en MO variant entre 100 à 1000 mg.L⁻¹ (pH initial = 5,5). Les isothermes sont présentées sur la **Figure 3.5**.

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été choisis pour décrire sans linéarisation les résultats expérimentaux (**Tableau 3.4**). Les paramètres montrent que la capacité d'adsorption augmente avec le rapport molaire jusqu'au rapport 3, puis la capacité d'adsorption varie peu entre 3 et 4. Cette augmentation de capacité d'adsorption est probablement due à une augmentation de la distance entre les feuillets du HDL, ce qui est montré par analyse DRX (partie 3.2.1.1).

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

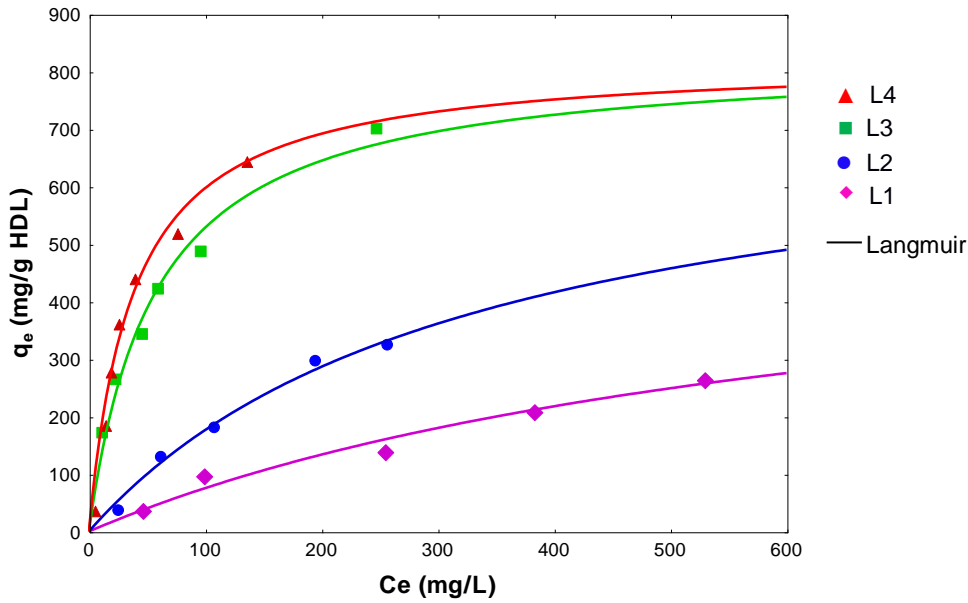


Figure 3.5 : Isotherme du MO sur les différents HDL (L1 – L4) ([MO] entre 100 à 1000 mg.L⁻¹ ; V_{sol} = 100ml ; m_{HDL} = 0,10± 0,01g).

Tableau 3.4: Paramètres d'isotherme d'adsorption du MO sur les HDL.

| Adsorbants | Paramètres de Langmuir | | | Paramètre de Freundlich | | |
|------------|--------------------------------------|---|----------------|-------------------------|--|----------------|
| | q _m (mg.g ⁻¹) | K _L ×10 ² (L.mg ⁻¹) | R ² | 1/n | K _F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹) | R ² |
| L1 | 587±215 | 0,2±0,1 | 0,98 | 0,7±0,1 | 3,0±1,5 | 0,99 |
| L2 | 760±147 | 0,3±0,1 | 0,98 | 0,7±0,1 | 5,7±2,4 | 0,99 |
| L3 | 827±62 | 1,8±0,3 | 0,98 | 0,40±0,02 | 77±7 | 0,99 |
| L4 | 822±68 | 2,7±0,5 | 0,99 | 0,5±0,1 | 66±21 | 0,96 |

Les mécanismes d'adsorption du MO sur HDL est réalisé par adsorption à la surface du HDL et aussi par un échange anionique avec les ions CO₃²⁻/OH⁻ présents entre les feuillets. La capacité d'adsorption va alors être augmentée avec l'espace entre les feuillets, mais également avec la valeur de potentiel zêta (**Tableau 3.2**). Comme pour nos résultats, Li et al (2016b) ont montré que le rapport Mg/Al est favorable à l'adsorption des phosphates. Le schéma qui est proposé par Ling et al., (2016) peut être considéré pour l'adsorption du méthyl orange (**Figure 3.6**).

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

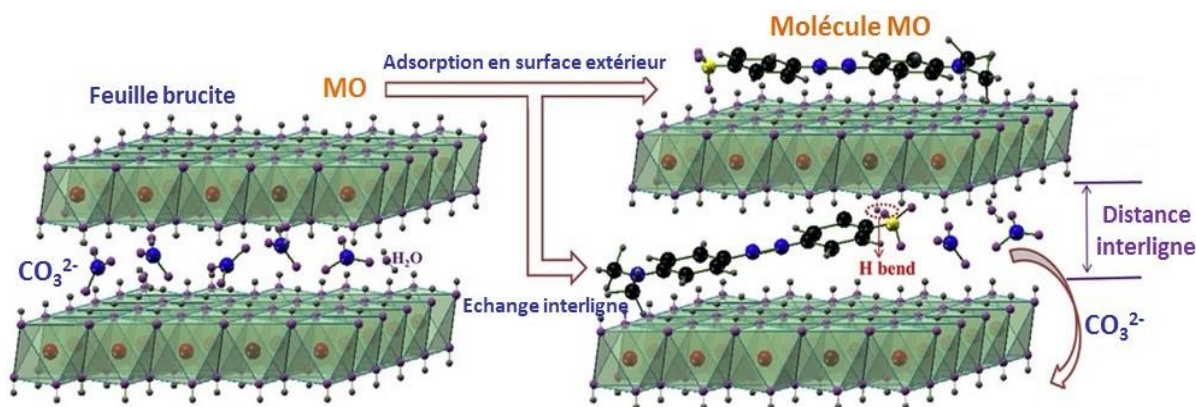


Figure 3.6 : Mécanisme d'adsorption du MO sur HDL (d'après Ling et al., 2016).

Les coefficients de corrélation de Langmuir (0,98 à 0,99) et de Freundlich (0,96 à 0,99) indiquent que les deux modèles sont bien adaptés. Le rapport molaire de Mg/Al = 3 (L3) semble être un rapport au-delà duquel l'adsorption du MO est maximale. Le matériau L3 a ainsi été choisi dans la suite de ce travail.

- Effet de la calcination

Après les études sur l'effet du rapport de Mg/Al, nous allons maintenant étudier l'effet de la calcination sur les propriétés d'adsorption. Les paramètres cinétiques d'adsorption du MO sur L3 et CHDL sont comparés dans le **Tableau 3.5**.

Tableau 3.5: Paramètres des cinétiques d'adsorption du MO sur L3 et CHDL.

| Adsorbant | Pseudo premier ordre | | Pseudo second ordre | |
|-----------|-------------------------------|-------|--|-------|
| | k_1 (min^{-1}) | R^2 | k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) | R^2 |
| L3 | $0,14 \pm 0,04$ | 0,96 | $(5,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ | 0,99 |
| CHDL | $(6,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ | 0,98 | $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,99 |

Nous remarquons que la constante cinétique de L3 est largement plus rapide que celle du CHDL. Cette diminution est probablement due à un effet mémoire du CHDL. Dans les analyses par DRX des CHDL après adsorption, nous observons que la structure du HDL est à nouveau observée. L'adsorption du MO sur CHDL commence après cette reconstitution de la structure HDL. Les molécules seront ensuite fixées sur cet adsorbant par un échange anionique. Li et al (2016a) ont observé le même phénomène dans leur étude.

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

Les résultats d'isothermes d'adsorption du MO présentés sur la **Figure 3.7** montrent que la calcination à 550°C durant 4 heures diminue la capacité d'adsorption, probablement en relation avec la disparition du carbonate entre les feuillets du HDL après la calcination. L'adsorption du MO sur HDL est probablement réalisée selon un mécanisme d'échange anionique (Ling et al., 2016). Une observation similaire a également été obtenue par Koilraj et al. (2016) sur l'adsorption du phosphate par HDL Mg/Al-NO₃, la capacité diminue de 45,3 à 11,5 mg.g⁻¹ après calcination. Le **Tableau 3.6** montre que le modèle de Freundlich donne un meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Le matériau choisi pour la suite de ce travail sera L3 non calciné.

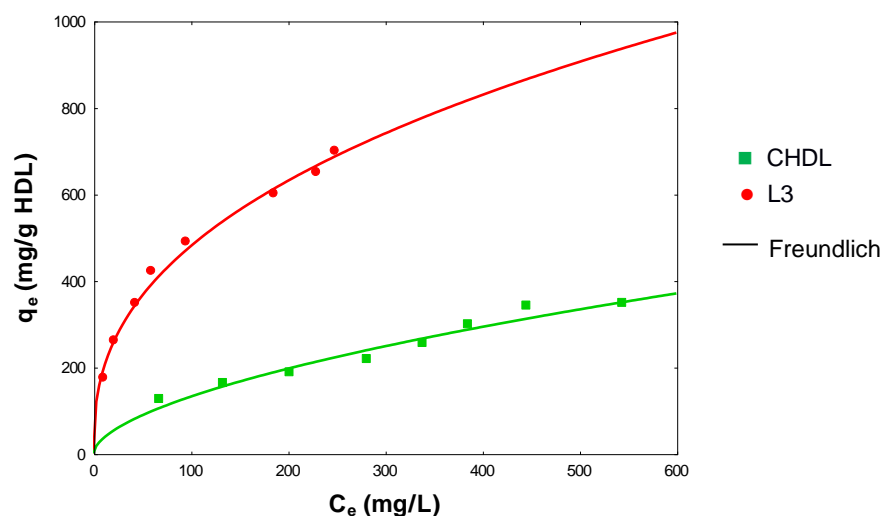


Figure 3.7 : Isothermes du MO sur HDL calciné et non calciné.

Tableau 3.6 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich sur L3 et CHDL.

| Adsorbants | Paramètres de Langmuir | | | Paramètre de Freundlich | | |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|-------------------------|---|-------|
| | q_m (mg.g ⁻¹) | K_L (L.mg ⁻¹) | R^2 | 1/n | K_F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹) | R^2 |
| L3 | 827±62 | (1,8±0,3).10 ⁻² | 0,98 | 0,40±0,02 | 77,4±7,5 | 0,99 |
| CHDL | 600±120 | (0,3±0,1).10 ⁻² | 0,98 | 0,58±0,06 | 9,1±3,2 | 0,98 |

3.2.3. Propriétés des billes HDL(L3)/alginate

3.2.3.1. Choix de la méthode de préparation des billes poreuses

Création de la macroporosité à partir d'épichlorohydrine

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

Différentes masses de Na_2SO_4 (0,5 ; 1 et 2 g) ont été testées. Nous observons que l'utilisation de 2 g de Na_2SO_4 ne permet pas d'obtenir des billes avec une gélification de bonne qualité. Cela est peut être expliqué par un échange ionique entre Na^+ et Ca^{2+} , le gel d'alginate devenant moins résistant quand la concentration en ions sodium devient importante (Lezehari, 2011). L'utilisation d'épichlorohydrine pure ou à 60% n'entraîne pas une modification apparente de la structure. Cependant, lorsque la soude est ajoutée, un changement de couleur a été observé, avec probablement une modification de la structure du HDL pendant cette étape. Cette méthode n'a finalement pas été retenue dans notre travail due à la possibilité de modifier l'HDL ainsi que la toxicité de la solution utilisé.

Synthèse interne

Pendant la synthèse interne, une destruction des billes réticulées par Ca^{2+} a été observée lors de la mise en contact avec NaOH , et donc pour ce mode de préparation, seuls les billes réticulées par le Ba^{2+} ($\text{BNSI}_{\text{HDL}}\text{-Ba}$ et $\text{BPSI}_{\text{HDL}}\text{-Ba}$) seront utilisées dans les parties suivantes.

3.2.3.2. Caractérisation des matériaux préparés

Une nomenclature des billes préparées avec les différentes conditions est indiquée dans le **Tableau 3.7**.

Tableau 3.7: nomenclature des billes HDL selon les différentes conditions de préparation.

| Nom des billes | Réticulant | HDL (L3) | CaCO_3 | Synthèse |
|--------------------------------------|------------------|----------|-----------------|------------------|
| AS-Ca | Ca^{2+} | Non | Non | Encapsulation |
| AS-Ba | Ba^{2+} | Non | Non | Encapsulation |
| BPAS-Ca | Ca^{2+} | Non | Oui | Encapsulation |
| BPAS-Ba | Ba^{2+} | Non | Oui | Encapsulation |
| $\text{BNEN}_{\text{HDL}}\text{-Ca}$ | Ca^{2+} | Oui | Non | Encapsulation |
| $\text{BNEN}_{\text{HDL}}\text{-Ba}$ | Ba^{2+} | Oui | Non | Encapsulation |
| $\text{BNSI}_{\text{HDL}}\text{-Ba}$ | Ba^{2+} | Oui | Non | Synthèse interne |
| $\text{BPSI}_{\text{HDL}}\text{-Ba}$ | Ba^{2+} | Oui | Oui | Synthèse interne |

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

Les caractéristiques générales des billes (diamètre, densité apparente et taux d'humidité) sont présentées dans le **Tableau 3.8**.

Tableau 3.8: Caractéristiques des billes (diamètre, densité apparente et taux d'humidité).

| Type de bille | Diamètre (mm) | Densité (g.cm ⁻³) | Taux d'humidité (%) |
|-----------------------------|---------------|-------------------------------|---------------------|
| AS-Ca | 2,30±0,05 | 1,01 | 98,0 |
| AS-Ba | 2,30±0,03 | 1,01 | 98,0 |
| BPAS-Ca | 2,50±0,11 | 1,01 | 98,1 |
| BPAS-Ba | 2,50±0,10 | 1,01 | 98,3 |
| BNEN _{HDL,2,9} -Ca | 2,90±0,12 | 1,02 | 96,1 |
| BNEN _{HDL,2,9} -Ba | 2,90±0,11 | 1,02 | 95,8 |
| BNEN _{HDL,4,6} -Ca | 4,60±0,15 | 1,01 | 97,2 |
| BNSI _{HDL} -Ba | 2,40±0,10 | 1,02 | 95,1 |
| BPSI _{HDL} -Ba | 2,50±0,10 | 1,02 | 95,5 |

La présence de macroporosités et la présence de l'Hydroxyde Double Lamellaire augmente le diamètre des billes. Cela peut être expliqué par une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate avant réticulation. La solution étant plus visqueuse en présence d'HDL, la goutte met alors une durée plus longue pour se décrocher du tube et est donc plus grosse. L'augmentation du diamètre avec la macroporosité peut s'expliquer par le même principe, la présence du CaCO₃ augmente la viscosité de la solution d'alginate. De plus, la réaction du carbonate en milieu acide forme du CO₂ gazeux dans les billes, ce qui doit participer également à l'augmentation du diamètre. Cette variation du diamètre des billes a également été observée par Ely (2010).

Les résultats montrent que le taux d'humidité des billes diminue avec la présence de l'Hydroxyde Double Lamellaire. En effet, étant présent à une même concentration que l'alginate, l'HDL constitue environ la moitié de la masse sèche des billes composites. Cela entraîne une augmentation de la densité des billes et par conséquent une diminution de la quantité d'eau contenue dans les billes. Ces mêmes observations ont été rapportées par Ely (2010) et Lezehari (2011). Par contre, la macroporosité augmente légèrement le taux

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

d'humidité des billes, probablement par le fait que la quantité d'eau présente dans la bille augmente avec la présence de pores. Le diamètre des billes a aussi un effet sur le taux d'humidité, l'augmentation du diamètre des billes augmente le taux d'humidité.

Le réticulant utilisé (Ca^{2+} ou Ba^{2+}) n'a pas d'influence sur le diamètre, le taux d'humidité ainsi que la densité des billes.

3.2.4. Adsorption du MO sur les différents matériaux

3.2.4.1. Adsorption sur l'alginate seul

L'isotherme d'adsorption du MO sur les billes d'alginate a été réalisée afin de pouvoir comparer avec les billes composites. La concentration initiale en MO varie entre 100 à 400 mg.L^{-1} . Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption des billes d'alginate est négligeable (**Tableau 3.9**); seul l'Hydroxyde Double Lamellaire contenu dans les billes adsorbe les espèces anioniques.

3.2.4.2. Influence de la taille des billes

3.2.4.2.1. Cinétique d'adsorption du MO

L'influence de la taille des billes sur la cinétique d'adsorption a été étudiée dans cette partie. Un coefficient de corrélation est obtenu avec le modèle du pseudo-second ordre (**Tableau 3.9**). Comme décrit dans la partie précédente, les billes d'alginate n'adsorbent pas le méthyl orange et les propriétés d'adsorption sont par conséquent dépendantes de la diffusion du polluant jusqu'à la surface de l'Hydroxyde Double Lamellaire. Un coefficient de diffusion pour la première partie de la cinétique a été calculé pour les billes selon l'équation proposé par Reichenberg (García-Mateos et al., 2015; Reichenberg, 1953) (Equation 3.1).

$$F(t) = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{R_p^2} D_e t\right) \quad \text{Eq 3.1}$$

L'équation peut être transformée pour $F(t) < 0,85$ (équation 3.2) (García-Sánchez et al., 2013; Reichenberg, 1953).

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

$$B.t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F(t)}{3}} \right)^2 \quad \text{Eq 3.2}$$

Avec $B = D_e \frac{\pi^2}{R_p^2}$, R_p est le rayon des billes (m) et D_e correspond au coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

La courbe $B.t$ en fonction du temps a été tracée, et la pente correspond la valeur B (**Figure 3.8**). Les paramètres de diffusion sont présentés dans le **Tableau 3.9**.

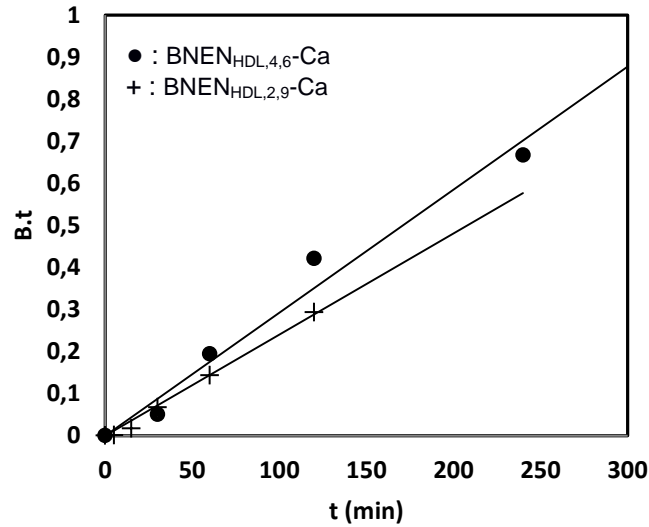


Figure 3.8 : Courbe $B.t$ en fonction du temps

Tableau 3.9 : Paramètres cinétiques sur L3 et les billes HDL (L3) ($[\text{MO}] = 200 \text{ mg.L}^{-1}$).

| Billes | Pseudo-second ordre | | Coefficient de diffusion | |
|-----------------------------|---|-------|-----------------------------------|-------|
| | $k_2 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ | R^2 | $D_e \text{ (m}^2.\text{s}^{-1})$ | R^2 |
| L3 | $(5,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ | 0,98 | n,d | / |
| BNEN _{HDL,2,9} -Ca | $(3,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,98 | $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$ | 0,99 |
| BNEN _{HDL,4,6} -Ca | $(5,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ | 0,99 | $(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$ | 0,97 |

L'adsorption du MO directement sur l'hydroxyde double lamellaire est cinétiquement plus rapide que pour les matériaux encapsulés, l'explication de ce phénomène est due à la limitation cinétique relative à la diffusion du MO dans le gel d'alginate.

La constante cinétique et le coefficient de diffusion augmentent avec le diamètre des billes. La quantité d'eau à l'intérieur des billes influe vraisemblablement sur les constantes

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

cinétiques. La quantité d'eau dans les billes de 4,6 mm de diamètre est plus importante que celle contenue dans des billes de 2,9 mm, avec un gel dont les propriétés se rapprochent de celle de l'eau, sachant que le coefficient de diffusion dans l'eau est plus grand que dans le gel. Puguau et al (2015) a montré que la diffusion de vitamine B12 dans l'eau est de deux à trois fois plus rapide que celle observée dans un gel d'alginate.

3.2.4.2.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du MO ont été effectuées sur les billes de 2,9 mm et 4,6 mm avec une concentration en MO entre 0 à 800 mg.L⁻¹ (**Figure 3.9**). Les résultats sont ensuite modélisés (modèles de Langmuir et Freundlich- **Tableau 3.10**).

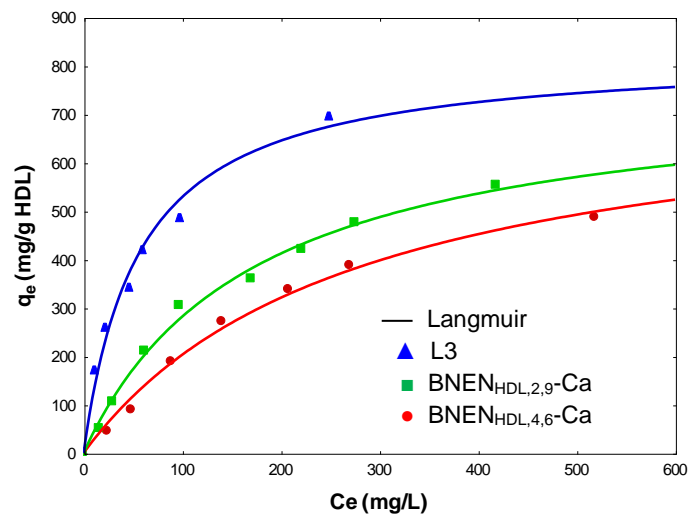


Figure 3.9 : Isothermes d'adsorption du MO par HDL et les deux différents diamètres des billes HDL réticulées par Ca²⁺, [MO] = 0-800 mg.L⁻¹.

Tableau 3.10 : paramètres de Langmuir et de Freundlich sur HDL (L3) et sur les billes d'HDL/alginate.

| Billes | Paramètres de Langmuir | | | Paramètre de Freundlich | | |
|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------|-------------------------|---|-------|
| | q_{\max} (mg.g ⁻¹) | K_L (L.mg ⁻¹) | R^2 | 1/n | K_F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹) | R^2 |
| Billes alginate | 0 | 0 | / | / | / | / |
| L3 | 827±62 | (1,8±0,3).10 ⁻³ | 0,98 | 0,40±0,02 | 77,4±7,5 | 0,99 |
| BNEN _{HDL,2,9} -Ca | 766±42 | (5,8±0,7).10 ⁻³ | 0,99 | 0,55±0,05 | 21,4±5,46 | 0,99 |
| BNEN _{HDL,4,6} -Ca | 753±45 | (5,4±0,7).10 ⁻³ | 0,99 | 0,59±0,07 | 13,3±5,57 | 0,98 |

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

L'encapsulation diminue la capacité d'adsorption. Les molécules de MO n'accéderaient que très progressivement à la totalité du gel et à la surface du solide notamment au centre de la bille. Nous pouvons penser que l'équilibre n'est pas totalement atteint et que le bilan d'adsorption est réalisé dans des conditions de pseudo équilibre.

La quantité adsorbée par les billes 2,9 mm est légèrement supérieure à celle des billes 4,6 mm. Cela est probablement dû à une relativement meilleure dispersion du HDL dans les billes plus petites. Les coefficients de corrélation de Langmuir et Freundlich (0,98-0,99) montrent que tous les deux modèles sont adaptés pour les valeurs expérimentales (**Tableau 3.10**). Dans la suite de la Thèse, seuls les billes d'un diamètre de 2,9 mm seront étudiées.

3.2.4.3. Influence du rapport massique HDL/alginate (AS) dans les billes

Les capacités d'adsorption de billes avec différents rapports massiques expérimentaux HDL/alginate (1/1, 2/1, 4/1) ont été déterminées. Les caractéristiques de ces billes ainsi que le rapport réel HDL/alginate obtenu dans les matériaux sont données dans le **Tableau 3.11**.

Tableau 3.11 : Caractéristiques des billes avec différents rapports massiques HDL/alginate.

| Rapport HDL (L3)/AS | Densité (g.cm⁻³) | Humidité (%) | Diamètre (mm) | Rapport L3/AS expérimental |
|----------------------------|------------------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 1 | 1,020 | 96,1 | 2,9±0,2 | 0,95 |
| 2 | 1,028 | 94,9 | 3,0±0,1 | 2,08 |
| 4 | 1,033 | 94,2 | 3,1±0,1 | 2,20 |

La taille des billes évolue peu avec le rapport. L'évolution de la densité est logique puisque cette valeur augmente avec la quantité d'HDL (L3) présent dans les billes, alors que l'humidité des billes diminue avec la quantité de L3. Le rapport massique L3/alginate expérimental a été déterminé par quantification du Magnésium et de l'Aluminium présent dans les billes. Le rapport massique expérimental L3/alginate augmente jusqu'à l'obtention d'un plateau autour de 2,2. Cette limitation est probablement due à la décantation du L3 dans la solution d'alginate. Dans ses travaux sur l'encapsulation d'argile pontée dans l'alginate, Lezehari (2011) fait une observation similaire pour un rapport massique argile/alginate théorique supérieur à 1.

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

Les isothermes sont présentées dans la **Figure 3.10**. Le rapport L3/AS influe peu sur la capacité d'adsorption (rapportée à la masse d'HDL). Celle-ci diminue faiblement quand le rapport augmente. Cette diminution pourrait être expliquée par une diminution de la diffusion du méthyl orange dans la bille. Il est à noter que la quantité d'eau diminue avec l'augmentation du rapport et avec l'augmentation de la quantité de L3 dans les billes, la diffusion du MO devient plus difficile. Cela pourrait entraîner une limitation plus importante de l'accès du MO à la surface de l'HDL au moment du pseudo-équilibre. Lezehari (2011) a trouvé que l'augmentation du rapport d'argile/alginat de 2,8 à 3,7 entraîne une diminution de coefficient de diffusion du soluté de $5,5.10^{-5}$ à $4,8.10^{-5}$, cette observation confirmant notre hypothèse.

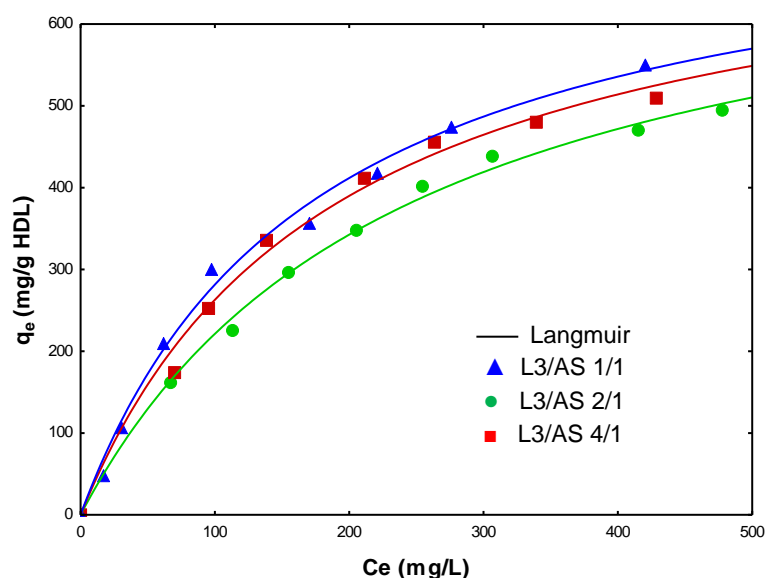


Figure 3.10 : Isothermes du MO sur les billes HDL avec différents rapports massiques HDL/AS.

Les valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich (**Tableau 3.12**) confirment que les matériaux du rapport 1/1 possèdent une meilleure capacité d'adsorption du MO. Les coefficients de corrélation montrent que les résultats d'expérimentaux peuvent être décrits par les deux modèles. Suite à ces résultats, dans la suite de cette thèse, nous nous limiterons au rapport 1/1.

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

Tableau 3.12: Variation du rapport L3/Alginate. Paramètres de Langmuir et de Freundlich.

| Rapport L3/AS | Paramètres de Langmuir | | | Paramètre de Freundlich | | |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|-------------------------|---|-------|
| | q_m (mg.g ⁻¹) | K_L (L.mg ⁻¹) | R^2 | 1/n | K_F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹) | R^2 |
| 1/1 | 766±42 | (5,8±0,7).10 ⁻³ | 0,991 | 0,55±0,05 | 21,4±5,46 | 0,992 |
| 2/1 | 754±46 | (5,4±0,7).10 ⁻³ | 0,996 | 0,49±0,06 | 27,8±8,8 | 0,987 |
| 4/1 | 758±34 | (4,1±0,4).10 ⁻³ | 0,997 | 0,52±0,04 | 21,3±0,52 | 0,991 |

3.2.4.4. Influence du mode de préparation, du réticulant utilisé et de la macroporosité

Les matériaux obtenus par synthèse interne (BNSI_{HDL}-Ba et BPSI_{HDL}-Ba) et encapsulation (BNEN_{HDL}-Ca et BNEN_{HDL}-Ba), sont étudiés dans cette partie. Pendant la synthèse interne du HDL, la formule et la structure de la phase adsorbante obtenue sont difficile à contrôler, elle dépend de la diffusion et de l'accessibilité des ions Mg²⁺ et Al³⁺ dans le gel. Les méthodes de caractérisation classiques (IRTF, DRX, MEB...) sont difficiles à mettre en œuvre pour le solide contenu dans le gel. Pour vérifier des éléments sur la structure du solide synthétisé, les billes sont minéralisées et le Mg et Al dans le gel ont été quantifiés par SAA-flamme. Le rapport molaire Mg/Al déterminé est de 2,3±0,1 et différent de celle du L3 synthétisé (Mg/Al = 3). Cela indique que le matériau obtenu par synthèse interne a une composition différente et possède probablement une réactivité différente de celle du L3.

La quantité de MO adsorbée augmente au cours du temps pour chaque matériel (**Figure 3.11**). Pour BNEN_{HDL,2,9}-Ba, l'adsorption est stable à partir de 5 heures, alors que l'adsorption sur BNEN_{HDL,2,9}-Ca demande 17 heures avant d'atteindre l'équilibre. Cela montre que les billes réticulées avec le baryum présentent une cinétique plus rapide que celles réticulées avec le calcium. Cette observation est confirmée par le calcul des constantes cinétiques (**Tableau 3.13**).

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

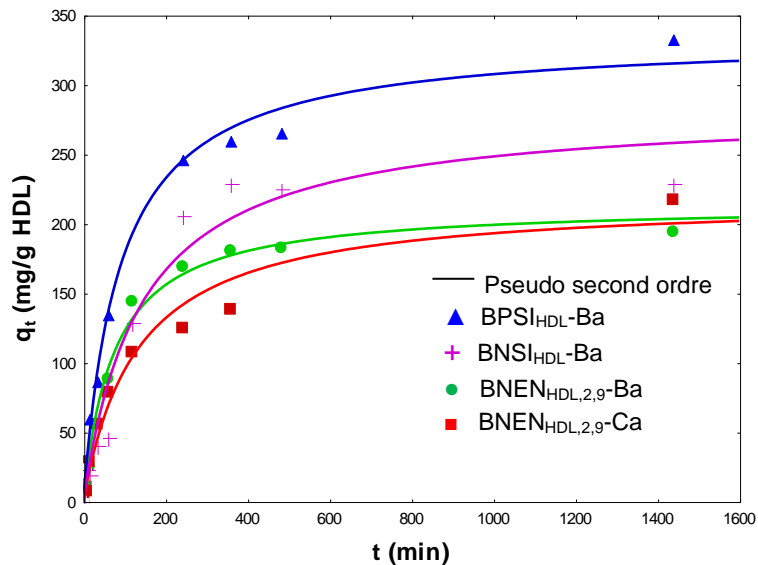


Figure 3.11 : Cinétique du MO sur les billes HDL humides poreuses et non-poreuses.

Tableau 3.13: Paramètres cinétiques sur les billes poreuses et non poreuses.

| Billes | Pseudo premier ordre | | Pseudo second ordre | | Coefficient de diffusion | |
|-----------------------------|--------------------------------|-------|--|-------|------------------------------------|-------|
| | k_1 (min^{-1}) | R^2 | k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) | R^2 | D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) | R^2 |
| BNEN _{HDL,2,9} -Ca | $(5,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$ | 0,960 | $(3,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,982 | $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$ | 0,991 |
| BNEN _{HDL,2,9} -Ba | $(11,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ | 0,981 | $(7,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ | 0,996 | $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$ | 0,97 |
| BNSI _{HDL} -Ba | $(6,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$ | 0,983 | $(2,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | 0,981 | $(0,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$ | 0,960 |
| BPSI _{HDL} -Ba | $(11,0 \pm 2,1) \cdot 10^{-3}$ | 0,981 | $(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,996 | $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$ | 0,972 |

Sachant que le cation réticulant n'a pas d'influence sur les paramètres physico-chimiques (taux d'humidité, diamètre), la structure de la matrice pourrait peut-être permettre d'expliquer cette différence de cinétique. Bierhalz et al (2014) ont trouvé que la perméabilité à vapeur d'eau ainsi que le coefficient de diffusion augmentent avec la présence des ions Ba^{2+} , cela permettant d'expliquer l'amélioration de la cinétique d'adsorption sur BNEN_{HDL,2,9}-Ba. Mallepally et al (2013) ont également montré que lorsque les ions calcium sont remplacés par le baryum, la taille moyenne des pores est augmentée de 19 à 28 nm. Cela permet d'améliorer la perméabilité des billes d'alginate et ainsi la cinétique d'adsorption.

La détermination des coefficients de diffusion (Tableau 3.13) par le modèle de REICHENBERG confirme que le réticulant Ba^{2+} augmente le coefficient de diffusion. La

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

comparaison entre $BNSI_{HDL}-Ba$ et $BPSI_{HDL}-Ba$ montre que la création de la macroporosité permet d'améliorer la constante cinétique et la diffusion du MO dans le gel, cela est dû à une amélioration de la perméabilité. Les paramètres cinétiques de $BNSI_{HDL}-Ba$ sont inférieurs à ceux de $BNEN_{HDL,2,9}-Ca$ et de $BNEN_{HDL,2,9}-Ba$. Cette diminution peut être liée à un diamètre plus petit ou à la différence de réactivité du solide obtenu par la synthèse au sein du gel différent de L3. La modélisation montre une bonne description par un modèle de pseudo-second ordre.

Les isothermes d'adsorption des billes poreuses et non poreuses ont été déterminées (**Figure 3.12 ; Tableau 3.14**) et nous observons comme précédemment une augmentation de la capacité par la création de macroporosité, avec une meilleure accessibilité des molécules de MO à la surface des HDL dispersés dans le gel. Les billes préparées par synthèse interne ($BNSI_{HDL}-Ba$ et $BPSI_{HDL}-Ba$) possèdent une capacité d'adsorption plus grande que dans le cas de l'encapsulation, avec une différence de réactivité des adsorbants préparés. Il faut noter que la quantité de solide dans $BPSI_{HDL}-Ba$ est difficile à estimer à cause de sa formule inconnue. Pour ramener la capacité d'adsorption en masse de solide dans le gel, cette quantité a été estimée par une mesure de la différence de masse des billes avant et après la synthèse interne. Un nombre de billes de $BPAS-Ba$ et de $BPSI_{HDL}-Ba$ (50 billes) est séché à l'étuve à 40 °C pendant 48 heures. La différence obtenue ($(6,40 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ g) pour une masse de 50 billes ($0,35 \pm 0,01$ g billes humides) de $BPSI_{HDL}-Ba$ donne un rapport massique de 0,37 pour des matériaux secs. Le rapport massique de $BNSI_{HDL}-Ba$ est de 0,35, quasiment identique que celle de $BPSI_{HDL}-Ba$. Pour ce calcul, nous supposons qu'il n'y a pas de perte de masse d'alginate pendant la synthèse interne, alors qu'il existe le risque de dégradation du gel d'alginate lors du contact des billes avec la soude (1 M). L'augmentation de la capacité d'adsorption des matériaux obtenus par synthèse interne (10%) est peut-être due à cette incertitude sur la masse de matériau.

L'utilisation du Baryum comme réticulant diminue la capacité d'adsorption (**Tableau 3.14**) car un gel plus structuré et un maillage rigidifié (Bierhalz et al., 2014) pourrait limiter la quantité de matériaux accessible dans les billes. Le modèle de Langmuir semble le plus adapté pour modéliser les isothermes d'adsorption.

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

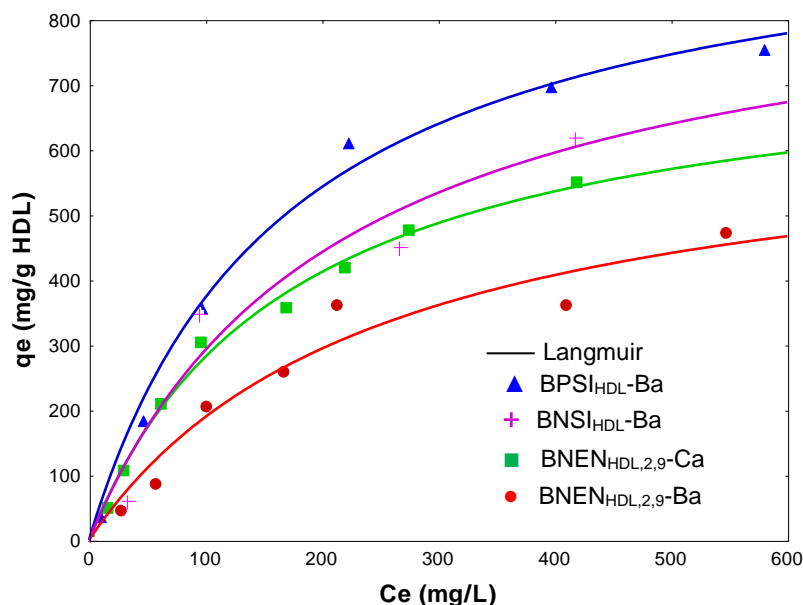


Figure 3.12 : Isotherme du MO sur les billes HDL humides poreuses et non-poreuses.

Tableau 3.14 : Isothermes d'adsorption du MO sur les billes poreuses et non poreuses.

| Billes | Paramètres de Langmuir | | | Paramètre de Freundlich | | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|-------------------------|---|-------|
| | q_m (mg.g ⁻¹) | K_L (L.mg ⁻¹) | R^2 | 1/n | K_F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹) | R^2 |
| BNEN _{HDL,2,9} -Ca | 766±42 | (5,8±0,7).10 ⁻³ | 0,99 | 0,55±0,05 | 21,4±5,5 | 0,99 |
| BNEN _{HDL,2,9} -Ba | 661±109 | (4,0±1,4).10 ⁻³ | 0,97 | 0,56±0,09 | 13,9±7,4 | 0,97 |
| BNSI _{HDL} -Ba | 910±132 | (4,7±1,8).10 ⁻³ | 0,98 | 0,52±0,10 | 26,1±15.2 | 0,98 |
| BPSI _{HDL} -Ba | 996±59 | (6,0±1,0).10 ⁻³ | 0,99 | 0,49±0,07 | 37±16 | 0,98 |

3.2.4.5. Conclusion

D'après les études concernant l'adsorption du méthyl orange sur les matériaux préparés à partir du HDL, un rapport Mg/Al égal à 3 apparaît comme efficace et la calcination est défavorable à l'adsorption du MO. L'augmentation du diamètre des billes ou de la masse du HDL dans les billes diminue la capacité d'adsorption du MO. L'utilisation du réticulant Ca²⁺ est plus favorable que le Ba²⁺ à la capacité d'adsorption du MO. La structure du matériau obtenu pendant la synthèse interne est difficile à identifier, celle-ci possède un rapport de Mg/Al de 2,3, différent que celle du HDL (L3). De plus, les incertitudes sur la masse de l'adsorbant à l'intérieur des billes après synthèse interne est relativement importante. Dans ce

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

contexte, les billes $\text{BNEN}_{\text{HDL},2,9}\text{-Ca}$ ont finalement été choisies pour la suite de l'étude concernant les supports mixtes HDL/alginate.

3.3. La ferrihydrite

3.3.1. Caractérisation de la ferrihydrite

Cette première partie a pour objet de valider la structure de l'(oxy)hydroxyde de fer formé en synthèse directe ou dans le gel.

3.3.1.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTf)

Le spectre en transmittance de la ferrihydrite en poudre est présenté sur la **Figure 3.13**. Les raies, situées vers 3450 et 1636 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation (stretching) et déformation (bending) des groupements OH^- (Towe et Bradley, 1967; Vaughan et al., 2012). Une bande vers 1385 cm^{-1} confirme la présence du NO_3 provenant de la solution de nitrate de fer durant la synthèse (Cornell et Schwertmann, 2003). Un pic autour de 710 cm^{-1} est lié à une vibration de la liaison Fe-O (Schwertmann et Cornell, 1991).

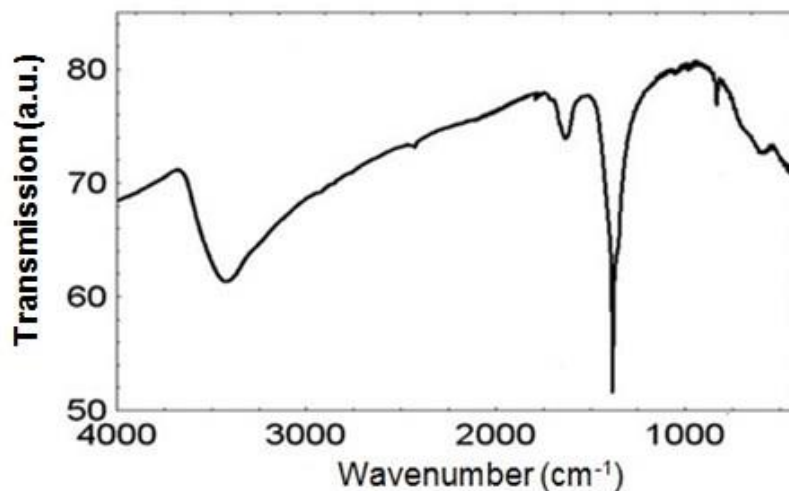


Figure 3.13 : Spectres d'infrarouge sur poudres de la ferrihydrite.

3.3.1.2. Diffraction des Rayons X

Le spectre de diffraction des rayons X de la ferrihydrite est présenté sur la **Figure 3.14**.

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

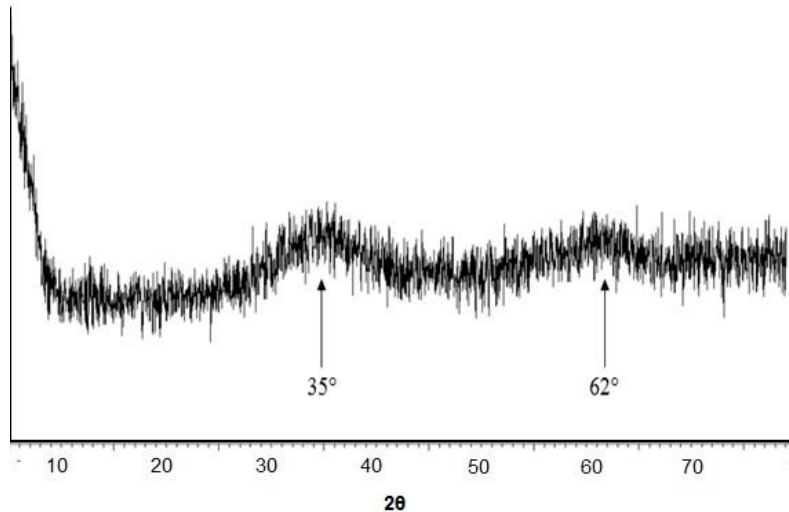


Figure 3.14 : Diagramme de DRX sur poudres de la ferrihydrite.

Les deux pics à $2\theta = 35^\circ$ et 62° montrent que le matériau synthétisé correspond à la ferrihydrite 2-lignes (Drits et al., 1993) et la faible intensité des pics confirme la structure amorphe de la ferrihydrite.

3.3.1.3. Granulométrie

Les analyses de la distribution granulométrique des particules de ferrihydrite en suspension donnent un diamètre moyen de 0,6 et de 106,8 μm par une mesure par voie humide et sèche. La mesure dans l'eau est plus représentative de la taille des matériaux actifs dans nos expérimentales.

3.3.1.4. Caractérisation par zétamétrie

L'évolution du potentiel zéta de la ferrihydrite en fonction du pH est représentée sur la **Figure 3.15**. La charge de surface diminue avec le pH mais les valeurs restent positives pour un pH inférieur au point isoélectrique (PIE = 8) confirmant la capacité de la ferrihydrite à adsorber des anions pour $\text{pH} < 8$. Entre pH 2 et 5, le potentiel zéta est autour de 30 mV, ce qui semble être le potentiel maximum de la ferrihydrite, cette valeur est en accord avec les résultats de Amoura et al (2009).

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

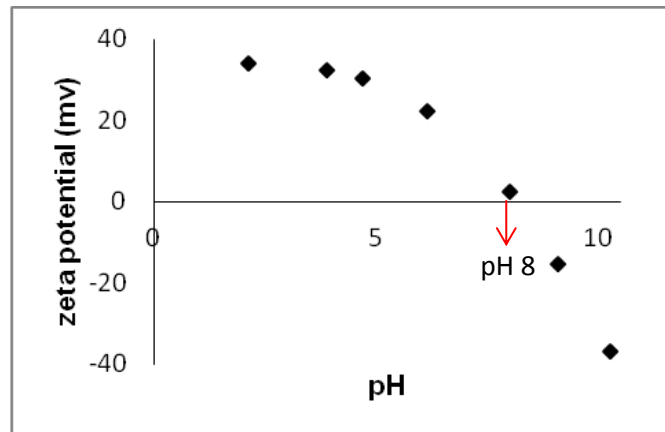


Figure 3.15 : Analyse de la ferrihydrite par zétamétrie

3.3.2. Caractéristique des différents types de billes ferrihydrite/alginate

3.3.2.1. Paramètres physico-chimique des billes

Une nomenclature des billes préparées avec différentes conditions opératoires est indiquée dans le **Tableau 3.15**.

Tableau 3.15: nomenclature des différents type de billes ferrihydrite (Fh) selon les différentes conditions.

| Nom des billes | Réticulant | CaCO ₃ | Synthèse |
|------------------------|------------------|-------------------|------------------|
| BNEN _{Fh} -Ba | Ba ²⁺ | Non | Encapsulation |
| BNEN _{Fh} -Ca | Ca ²⁺ | Non | Encapsulation |
| BPEN _{Fh} -Ba | Ba ²⁺ | Oui | Encapsulation |
| BPEN _{Fh} -Ca | Ca ²⁺ | Oui | Encapsulation |
| BNSI _{Fh} -Ba | Ba ²⁺ | Non | Synthèse interne |
| BPSI _{Fh} -Ba | Ba ²⁺ | Oui | Synthèse interne |

Le **Tableau 3.16** présente les caractéristiques des billes ferrihydrite/alginate. La masse de ferrihydrite est déterminée à partir du dosage du fer par SAA-flamme afin d'exprimer la fraction d'oxyde par rapport à la matière sèche du matériau. Nous remarquons que l'existence de la macroporosité entraîne une augmentation du diamètre et du taux d'humidité des billes. Comme pour les matériaux à base d'HDL (cf. 3.2.3), la viscosité du mélange avant la réaction

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

de réticulation peut expliquer cette différence de structure. La densité des billes est diminuée lors du développement de la macroporosité à cause d'un réseau de biopolymère pouvant être moins dense ou par la présence de poches de CO₂ emprisonnées dans le gel. Le réticulant utilisé n'a toujours pas d'influence sur les caractéristiques des billes. Nous remarquons que le pourcentage de ferrihydrite contenu dans les billes synthétisées par extrusion est très proche de la valeur théorique constituée par le rapport de solide dans la suspension avant encapsulation (50%). La quantité de ferrihydrite dans BPSI_{Fh}-Ba a été mesurée 1 jour, 7 jours et 14 jours après la synthèse afin de vérifier l'absence de perte de matière dans le temps. Les valeurs obtenues restent quasiment identiques (36,9 %, 37,2 %, 36,8%).

Tableau 3.16 : Caractéristiques physico-chimiques des billes ferrihydrite.

| Type de bille | Diamètre (mm) | Densité (g.cm ⁻³) | Taux d'humidité (%) | Ferrihydrite (%) |
|------------------------|---------------|-------------------------------|---------------------|------------------|
| BNEN _{Fh} -Ba | 2,6±0,1 | 1,03 | 94,5 | 49 |
| BNEN _{Fh} -Ca | 2,6±0,1 | 1,03 | 94,6 | 49 |
| BPEN _{Fh} -Ba | 2,8±0,1 | 1,02 | 95,1 | 47 |
| BPEN _{Fh} -Ca | 2,8±0,2 | 1,02 | 94,7 | 47 |
| BNSI _{Fh} -Ba | 2,3±0,2 | 1,03 | 95,5 | 35 |
| BPSI _{Fh} -Ba | 2,4±0,1 | 1,01 | 95,8 | 37 |

3.3.2.2. Analyse DRX des billes

Les billes sont lyophilisées et broyées pour pouvoir analyser par DRX et les diffractogrammes des billes sont présentés dans la **Figure 3.16**.

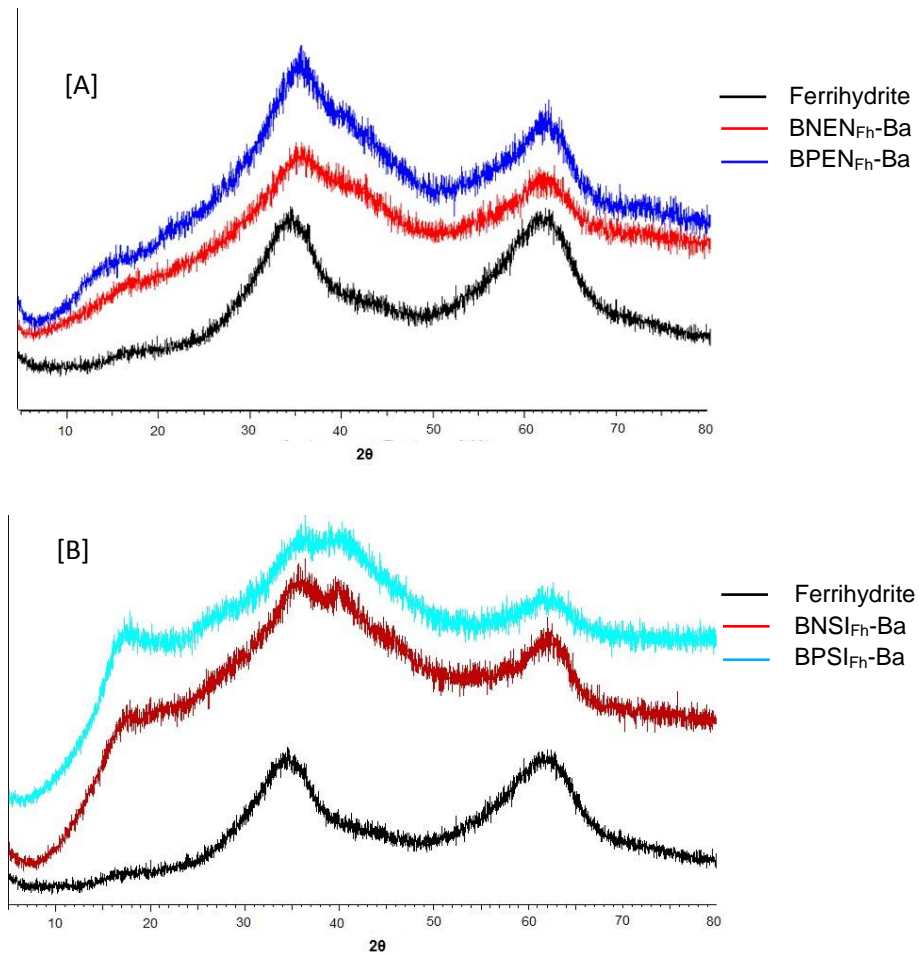


Figure 3.16 : Diffractogrammes de la ferrihydrite, BNEN et BPEN (A) ainsi que BPSI et BNSI (B).

Après encapsulation (BNEN_{Fh}-Ba et BPEN_{Fh}-Ba), aucune modification n'est observée sur le diffractogramme (**Figure 3.16 A**). Le diffractogramme des BNSI_{Fh}-Ba et BPSI_{Fh}-Ba (**Figure 3.16 B**) montre une structure différente de la ferrihydrite 2-lignes avec 4 pics à $2\theta = 17^\circ, 36^\circ, 40^\circ$ et 62° . L'oxyde ou l'oxyhydroxyde de fer synthétisé dans le gel (synthèse interne) ne correspond probablement pas exactement à la ferrihydrite et possède une réactivité différente.

Le matériau obtenu à cause de sa structure amorphe est difficile à identifier. Trois réactions peuvent cependant être envisagées pour modifier la composition de l'oxyhydroxyde synthétisé dans le gel et pour son environnement.

Réaction 1 : Pendant la synthèse interne, le pH du milieu est fixé à $7,5 \pm 0,5$. Cependant, la valeur du pH à l'intérieur des billes pourrait être inférieure à cause d'une diffusion des ions OH^- insuffisante pour un renouvellement après réaction avec les ions ferriques. Des composés

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

oxyde/oxy-hydroxyde de fer différents de la ferrihydrite peuvent être en partie ou totalement présents dans le gel notamment de la goéthite (Cornell and Schwertmann, 2003).

Réaction 2 : Pendant la synthèse interne, les billes sont placées dans la solution de Fe^{3+} et l'élimination des ions après réaction n'est probablement pas totale et ces ions peuvent réagir avec les anions dans des réactions de précipitation.

Réaction 3 : Les ions de Fe^{3+} peuvent substituer partiellement des ions Ba^{2+} dans le gel d'alginate. Le gel de synthèse interne correspondrait alors à un gel mixte Fe-Ba (AS-Fe/Ba).

3.3.3. Adsorption du MO sur les différents matériaux de ferrihydrite

Comme précédemment, le méthyl orange (MO) a été utilisé comme composé anionique afin d'observer l'influence de différents paramètres.

3.3.3.1. Influence du réticulant utilisé

Les courbes cinétiques d'adsorption sur la ferrihydrite et sur des billes réticulées par le baryum et par le calcium sont regroupées sur la **Figure 3.17**. Au bout d'environ 400 minutes, l'adsorption n'évolue que légèrement et l'équilibre d'adsorption peut être considéré comme atteint.

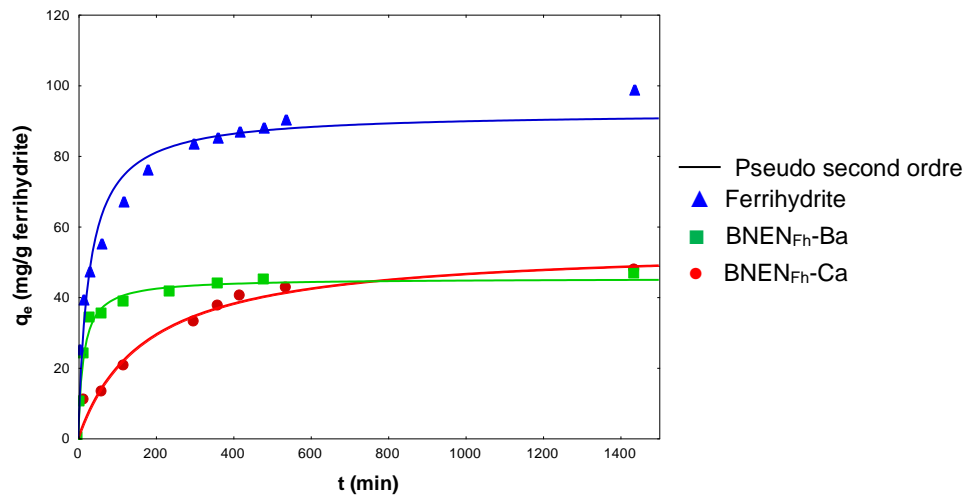


Figure 3.17 : Cinétique d'adsorption du MO par ferrihydrite et les billes non poreuse, $[\text{MO}] = 200 \text{ mg.L}^{-1}$.

Les valeurs des paramètres de la modélisation des cinétiques d'adsorption sont présentées dans le **Tableau 3.17**. Comme avec l'HDL (Partie 3.2.4), nous observons que l'encapsulation diminue la vitesse de la réaction due à la limitation de la diffusion dans le gel

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

d'alginate. Les billes réticulées par le baryum sont cinétiquement plus rapides que celles réalisées avec du calcium et il en résulte un coefficient de diffusion plus grand (**Figure 3.18**). Le modèle du pseudo second ordre donne une meilleure description des données expérimentales.

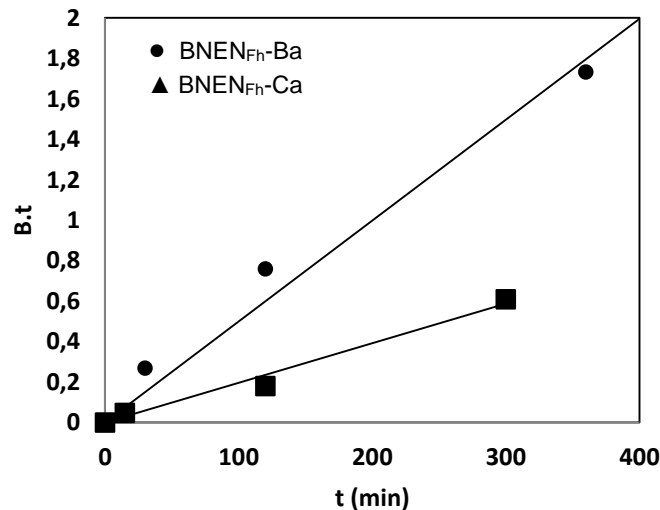


Figure 3.18 : B.t en fonction du temps pour BNEN_{Fh}-Ba et BNEN_{Fh}-Ca.

Tableau 3.17 : Paramètres cinétiques d'adsorption du MO sur la ferrihydrite et les billes ferrihydrite/alginate encapsulé.

| Adsorbants | Pseudo premier ordre | | Pseudo second ordre | | Coefficient de diffusion | |
|------------------------|-----------------------------|-------|---|-------|-------------------------------------|-------|
| | k_1 (min^{-1}) | R^2 | k_2 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) | R^2 | De ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) | R^2 |
| Ferrihydrite | $(3\pm 1).10^{-2}$ | 0,93 | $(5\pm 2).10^{-4}$ | 0,97 | / | / |
| BNEN _{Fh} -Ba | $(2,4\pm 0,2).10^{-2}$ | 0,99 | $(6\pm 1).10^{-4}$ | 0,99 | $(1,3\pm 0,1).10^{-11}$ | 0,97 |
| BNEN _{Fh} -Ca | $(5\pm 1).10^{-3}$ | 0,98 | $(1,1\pm 0,2).10^{-4}$ | 0,99 | $(0,7\pm 0,1).10^{-11}$ | 0,98 |

Les isothermes d'adsorption sur les billes non poreuses ont été établies avec une concentration initiale en MO comprise entre 0 et 500 mg.L^{-1} . Cependant, durant l'adsorption sur BNEN_{Fh}-Ca, une destruction des billes a été observée pour une concentration au-delà de 200 mg.L^{-1} , contrairement aux observations sur les billes réticulées au baryum (BNEN_{Fh}-Ba). Celle-ci pourrait peut-être être expliquée par un échange des ions Ca^{2+} par les ions Fer libérés à la surface de la ferrihydrite. Cette observation confirme une meilleure réticulation par le baryum avec un réseau plus solide et des propriétés mécaniques meilleures que celles attendues par le calcium (Bierhalz et al., 2014). Par conséquent, pour les expériences suivantes, les gels incluant de la ferrihydrite ont systématiquement été préparés par réticulation avec le baryum.

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

3.3.3.2. Influence de la macroporosité et du mode préparatoire des billes sur l'adsorption

Les courbes décrivant les cinétiques d'adsorption du MO sur la ferrihydrite, $\text{BNEN}_{\text{Fh-Ba}}$ et $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$ sont regroupées sur la **Figure 3.19**.

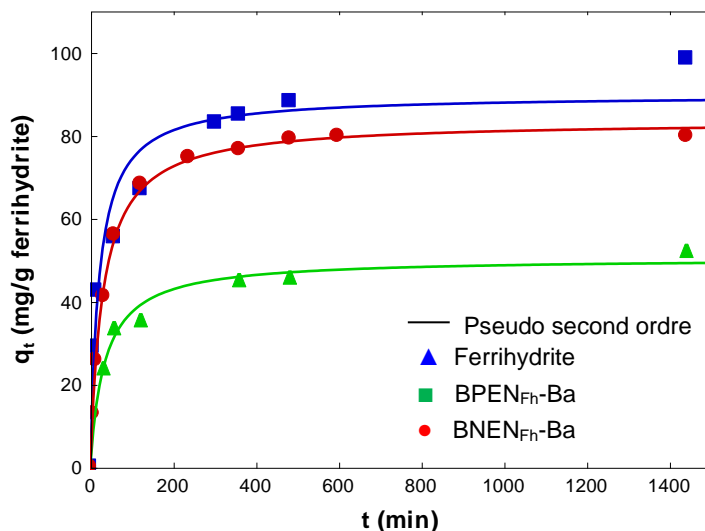


Figure 3.19 : Cinétiques d'adsorption du MO sur la ferrihydrite, $\text{BNEN}_{\text{Fh-Ba}}$ et $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$, $[\text{MO}] = 200 \text{ mg.L}^{-1}$.

Les résultats des cinétiques ont été décrits par un modèle de pseudo second ordre et par le modèle de REICHENBERG. Les données montrent que la vitesse de sorption n'augmente pas en présence d'une macroporosité, tandis que le coefficient de diffusion est lui significativement amélioré. Comme pour la partie précédente, le modèle du pseudo second ordre est bien adapté aux résultats expérimentaux (**Tableau 3.18**).

Les cinétiques d'adsorption du MO sur $\text{BNSI}_{\text{Fh-Ba}}$ et $\text{BPSI}_{\text{Fh-Ba}}$ ont été réalisées avec une concentration initiale de 200 mg.L^{-1} . Après 24 h de réaction, aucune adsorption n'a été mesurée (**Tableau 3.18**). Ces résultats confirment que la structure de l'oxyde/oxy-hydroxyde de fer est différente de la ferrihydrite deux lignes et l'oxyde/oxy-hydroxyde de fer synthétisé ainsi que l'éventuel rôle des ions ferriques dans la structure du gel ne présentent aucune réactivité avec les molécules du MO.

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

Tableau 3.18 : Paramètres cinétiques d'adsorption du MO sur la ferrihydrite, les billes poreuses et non poreuses.

| Adsorbants | Pseudo second ordre | | Coefficient de diffusion | |
|------------------------|--|----------------|---|----------------|
| | k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | R ² | D _e (m ² .s ⁻¹) | R ² |
| Ferrihydrite | $(5,30 \pm 1,67).10^{-4}$ | 0,97 | n.d | / |
| BNEN _{Fh} -Ba | $(5,60 \pm 0,79).10^{-4}$ | 0,99 | $(1,31 \pm 0,04).10^{-11}$ | 0,97 |
| BPEN _{Fh} -Ba | $(3,90 \pm 0,17).10^{-4}$ | 0,99 | $(4,10 \pm 0,01).10^{-11}$ | 0,98 |
| BNSI _{Fh} -Ba | 0 | n.d | n.d | n.d |
| BPSI _{Fh} -Ba | 0 | n.d | n.d | n.d |

Les isothermes d'adsorption du MO sur les matériaux à base de ferrihydrite sont montrées sur la **Figure 3.20**. Les isothermes ont été modélisées par les équations de Langmuir et de Freundlich. Les conclusions sont identiques à celles déduites des résultats sur les matériaux à base d'HDL :

- La capacité d'adsorption sur la ferrihydrite seule est plus importante que si celle-ci est conditionnée dans un gel. Comme pour le HDL, nous pouvons considérer que la totalité du solide adsorbant n'est pas accessible et après 24 h de contact seul un pseudo-équilibre est atteint.
- La présence du gel d'alginate sur les billes limite l'accès au solide et à contrario, la présence d'une macroporosité dans les billes permet d'améliorer la perméabilité des billes et la diffusion du MO est alors moins limitée par le gel. Le travail effectué par Sun et Fugetsu (2014) montre également une augmentation d'adsorption par la macroporosité.

Le modèle du Langmuir possède un meilleur ajustement sur l'ensemble des résultats d'expérimentaux que le modèle de Freundlich (**Tableau 3.19**).

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

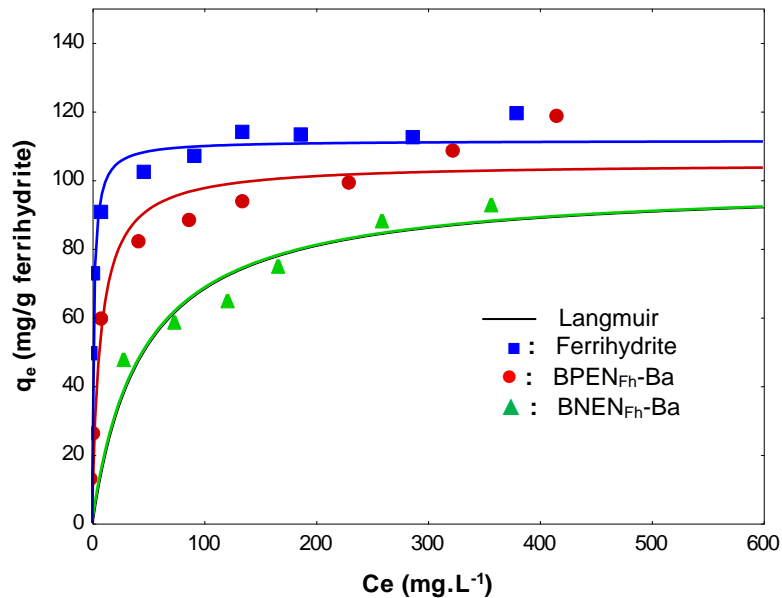


Figure 3.20 : Isothermes du MO sur les matériaux à base de ferrihydrite ($[MO]$ entre 0 à 500 $mg.L^{-1}$; $V_{sol} = 100$ ml ; $m_{billes} = 2,0 \pm 0,1$ g, $m_{ferrihydrite} = 0,10 \pm 0,01$ g).

Tableau 3.19 : Paramètres de Langmuir et Freundlich : Isotherme d'adsorption du MO sur les matériaux à base de ferrihydrite.

| Matériaux | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------|---------------------------------------|-------|
| | q_m ($mg.g^{-1}$) | k_L ($L.mg^{-1}$) | R^2 | $1/n$ | K_F ($mg^{1-1/n}.L^{1/n}.g^{-1}$) | R^2 |
| Ferrihydrite | 111 ± 2 | $0,67 \pm 0,10$ | 0,98 | $0,11 \pm 0,02$ | $62,5 \pm 4,5$ | 0,95 |
| BNEN _{Fh} -Ba | 98 ± 7 | $0,010 \pm 0,002$ | 0,97 | $0,34 \pm 0,02$ | $10,3 \pm 1,4$ | 0,99 |
| BPEN _{Fh} -Ba | 105 ± 4 | $0,13 \pm 0,03$ | 0,98 | $0,23 \pm 0,03$ | $29,0 \pm 4,8$ | 0,97 |

3.4. Conclusion

L'adsorption du MO sur HDL Mg/Al et la ferrihydrite a été étudiée dans ce chapitre. La capacité d'adsorption augmente avec le rapport Mg/Al du HDL, et la calcination de l'HDL a un effet négatif sur la propriété d'adsorption du MO. L'augmentation de la quantité HDL dans les billes n'a pas une influence significative sur l'adsorption du MO. La technique d'encapsulation diminue la constante cinétique ainsi que la capacité d'adsorption du MO et la création de macroporosités dans les billes composites permet de réduire cette influence grâce

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

à une amélioration de la perméabilité et l'accessibilité du gel d'alginate. D'après la modélisation effectuée, les modèles de pseudo second ordre et de Langmuir décrivent de manière plus satisfaisante respectivement la cinétique et l'équilibre thermodynamique de d'adsorption du MO sur les différents adsorbants. Les billes ferrihydrite/alginate obtenues par synthèse interne ne présentent pas une capacité d'adsorption du MO à cause de la nature de l'oxyhydroxyde de fer synthétisé qui est différent de la ferrihydrite deux lignes.

L'efficacité d'élimination maximale du MO avec quelques matériaux dans la littérature sont comparée dans le **Tableau 3.20**.

Tableau 3.20 : Capacités d'adsorption maximale du MO sur les différents adsorbants.

| Adsorbants | Capacité maximale (mg.g⁻¹) | Référence |
|--|--|----------------------------------|
| Charbon actif | 217 | (Chen et al., 2010) |
| Composite MgO/chitosan | 60 | (Haldorai et Shim, 2014) |
| Magnétique Co-NPs/carbone | 380 | (Zhang et al., 2013a) |
| HDL Ni/Fe | 206 | (Lu et al., 2016) |
| HDL Zn/Al calciné | 200 | (Ni et al., 2007) |
| HDL Mg/Ni/Al | 118 | (Zaghouane-Boudiaf et al., 2012) |
| HDL Co/Fe | 1219 | (Ling et al., 2016) |
| HDL Mg/Al (L3) | 827 | Cette étude |
| BNEN_{HDL}-Ca | 766 | Cette étude |
| γ-Fe ₂ O ₃ /Carbone/Chitosan | 61-66 | (Zhu et al., 2010) |
| γ-Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ /Chitosan | 34 | (Zhu et al., 2011) |
| Ferrihydrite | 111 | Cette étude |
| BPEN_{Fh}-Ba | 104,8 | Cette étude |

En comparant les valeurs d'adsorption du MO, nous remarquons que l'HDL Mg/Al (L3) préparé pour ce travail possède des propriétés d'adsorption très intéressantes. La capacité d'adsorption était beaucoup plus élevée que celle observée sur le charbon actif et les autres adsorbants composites oxydes de fer/biopolymères. Parmi les matériaux de la famille HDL, le HDL Mg/Al apparaît un des meilleurs matériaux pour éliminer le MO, seul le HDL Co/Fe adsorbe le MO plus significativement que HDL Mg/Al.

Chapitre 3 : Caractérisation et optimisation de matériaux adsorbants

La capacité d'adsorption du MO sur la ferrihydrite est inférieure aux matériaux HDL, mais reste également importante. La comparaison entre l'adsorption sur la ferrihydrite et certains des autres types oxyde de fer montre que la ferrihydrite possède une meilleure capacité d'adsorption du MO.

Les billes obtenues possèdent également une propriété d'adsorption performante. La capacité d'adsorption sur les billes HDL (BNEN_{HDL}-Ca) est largement plus grande que dans le cas de matériaux composites avec le chitosan.

Suite au travail présenté dans de ce chapitre, le L3 a été choisi car sa capacité d'adsorption est la plus importante parmi les L1 à L4. Pour les billes HDL/alginate, la capacité d'adsorption par les billes réticulées au Ca²⁺ a une capacité largement plus grande que celle obtenue avec les ions baryum. De plus, le matériau préparé par synthèse interne n'est pas un HDL-L3. Les billes BNEN_{HDL ;2,9}-Ca ont par conséquent été choisies pour les études concernant la mise en œuvre d'HDL. Les billes ferrihydrite/alginate réticulées par Ca²⁺ ne possèdent pas de bonnes propriétés mécaniques, ce sont des gels réticulés par les ions Ba (BPEN_{Fh}-Ba et BNEN_{Fh}-Ba) qui ont été choisies pour la suite de nos travaux. Les billes de ferrihydrite obtenues par synthèse interne (BPSI_{Fh}-Ba et BNSI_{Fh}-Ba) ne présentent pas de capacité de rétention du MO mais sont conservées pour une étude sur des anions différents du MO.

Dans le chapitre suivant, les matériaux sélectionnés seront évalués dans leur réactivité avec d'autres types anions organiques et minéraux afin de mieux appréhender les mécanismes et les propriétés qui peuvent être attendus des différents supports.

**Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des
différents anions en batch**

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

4.1. Introduction

Les résultats du chapitre précédent montrent que les matériaux obtenus dans ce travail présentent une bonne efficacité pour l'élimination d'un anion organique de taille relativement importante, le méthyl orange. Sachant que l'adsorption est fortement influencée par la taille des molécules, nous avons choisi dans ce chapitre d'étudier l'adsorption d'un anion organique de plus petite masse moléculaire, l'acide salicylique (ASA). L'acide salicylique est un principe actif pharmaceutique très largement utilisé et largement présent en environnement (Essandoh et al., 2015).

En plus des anions organiques, il paraissait intéressant d'évaluer les capacités des matériaux préparés vis-à-vis de différents anions inorganiques, qui peuvent être largement présents dans les effluents. Les rejets domestiques et agricoles peuvent contenir de fortes teneurs en ions phosphates (Barthelemy, 2012). Les chromates et les arsénates sont deux anions inorganiques susceptibles d'être observés dans l'eau, les sédiments et les effluents industriels (Aranda et al., 2016; Veselská et al., 2016). Dans ce contexte, les phosphates, chromates et arsénates ont été choisis comme modèles de polluants inorganiques dans notre travail.

Dans le cas d'effluents, il est rare qu'un seul anion soit présent en solution et des phénomènes de compétition peuvent être envisagés. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à cet aspect en considérant l'adsorption de mélanges binaires.

Ce chapitre est divisé en quatre parties ; la première partie est consacrée à l'adsorption de l'acide salicylique. Une comparaison entre l'adsorption sur HDL et sur la ferrihydrite est tout d'abord effectuée avant d'être confrontée aux résultats du MO. La deuxième partie est consacrée à l'adsorption des ions phosphates avec l'effet de différents paramètres tels que le matériau utilisé, le pH, la macroporosité des billes ainsi que le mode préparatoire des billes. Elle est suivie d'une troisième partie dans laquelle nous nous sommes intéressés à l'adsorption d'anions inorganiques : chromates et arsénates. Les résultats de l'adsorption en compétitions de deux anions organiques (ASA et MO) et inorganiques (arséniate et chromate) sont présentés dans la dernière partie.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

4.2. Adsorption d'acide salicylique

4.2.1 Généralités

Le diagramme de spéciation de l'acide salicylique (ASA) (**Figure 4.1**) montre qu'à partir de pH 4 ($pK_a = 2,98$), l'espèce dissociée (salicylate) est l'unique espèce en solution. Nous avons par conséquent choisi de travailler à des pH supérieurs à 4 dans cette étude.

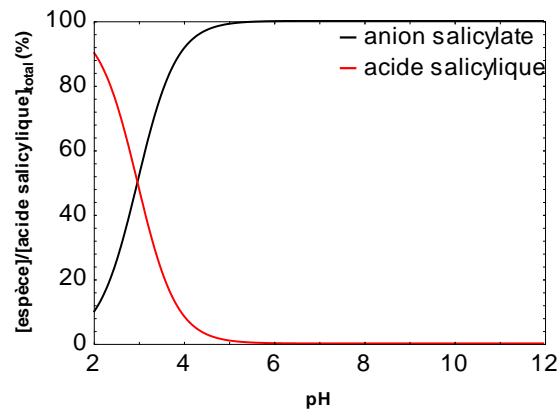


Figure 4.1 : Diagramme de spéciation d'acide salicylique.

4.2.2. Propriétés d'adsorption d'HDL et de la Ferrihydrite vis à vis de l'acide salicylique

Le pH est ajusté à une valeur de $7,0 \pm 0,2$ afin d'éviter la dissolution d'HDL (L3) et les manipulations sont réalisées à température ambiante. Les cinétiques d'adsorption sont présentées dans la (

Figure 4.2). Le plateau correspondant à l'équilibre d'adsorption est obtenu à environ 300 minutes (5 heures) pour les deux matériaux. La quantité adsorbée par la ferrihydrite est largement supérieure, dans les mêmes conditions expérimentales, à celle obtenue pour l'hydroxyde double lamellaire.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

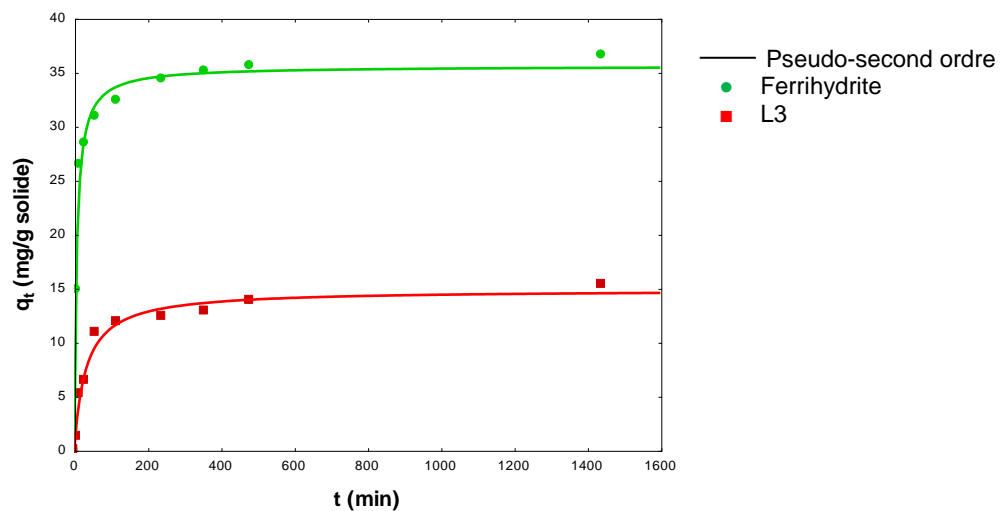


Figure 4.2 : Cinétiques d'adsorption de l'acide salicylique (ASA) sur L3 et ferrihydrite à $\text{pH}=7,0\pm 0,2$ ($[\text{ASA}] = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{\text{sol}} = 100 \text{ ml}$; $m_{\text{solide}} = 0,10\pm 0,01 \text{ g}$).

La modélisation des courbes montre que le modèle du second ordre permet de décrire les résultats expérimentaux (**Tableau 4.1**). La constante obtenue pour la ferrihydrite est supérieure à celle de L3. Les études du chapitre 3 montrent que la distribution granulométrique des particules L3 en suspension ($0,68 \mu\text{m}$) est légèrement plus grande que celles de la ferrihydrite ($0,60 \mu\text{m}$). Les études de Cheknane et al (2010) confirme qu'une réduction de la taille des particules, même faible, est un facteur favorable à la cinétique d'adsorption des polluants due à une augmentation de la surface spécifique et une meilleur dispersion du solide.

Tableau 4.1 : Paramètres de modélisation cinétiques de l'adsorption de l'acide salicylique sur les matériaux brut (ferrihydrite et HDL).

| Matériaux | Pseudo-premier ordre | | Pseudo-second ordre | |
|--------------|---------------------------------|-------|---|-------|
| | $k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | R^2 | $k_2 \text{ (g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$ | R^2 |
| Ferrihydrite | $(9,9\pm 1,5)\cdot 10^{-2}$ | 0,97 | $(4,3\pm 0,4)\cdot 10^{-3}$ | 0,99 |
| HDL (L3) | $(2,5\pm 0,3)\cdot 10^{-2}$ | 0,98 | $(1,9\pm 0,2)\cdot 10^{-3}$ | 0,99 |

Les isothermes d'adsorption sont effectuées à $\text{pH } 7,0\pm 0,5$ (**Figure 4.3**). Elles confirment que la capacité d'adsorption de la ferrihydrite est supérieure à celle du L3. Les modèles de Langmuir et de Freundlich donnent des résultats proches (**Tableau 4.2**).

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

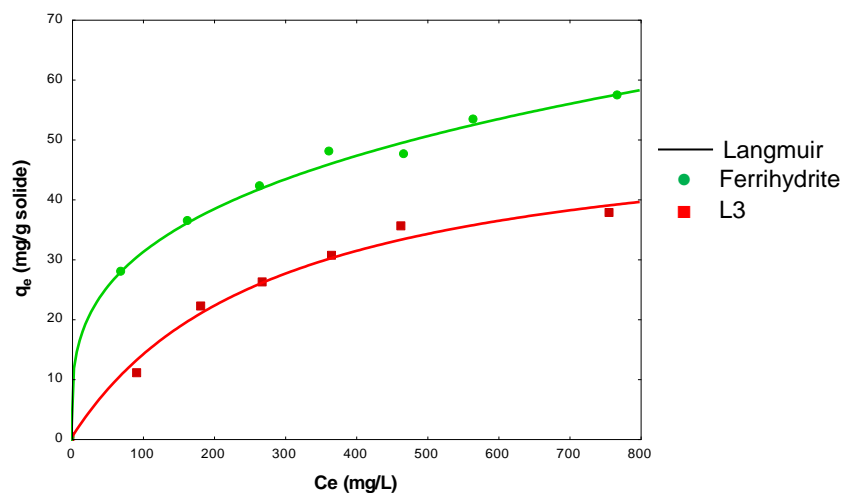


Figure 4.3 : Isotherme d'adsorption de l'acide salicylique par la ferrihydrite et L3 avec [ASA] = 0 à 800 mg.L⁻¹ et m_{solide}=0,10±0,01.

Tableau 4.2 : paramètres de modélisation des isothermes de l'adsorption de l'acide salicylique sur la ferrihydrite et HDL (L3).

| Adsorbants | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|------------|--|----------------|
| | q _m (mg.g ⁻¹) | k _L (L.mg ⁻¹) | R ² | 1/n | K _F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹) | R ² |
| Ferrihydrite | 62±3 | (1,0±0,2).10 ⁻² | 0,993 | 0,31±0,02 | 7,5±0,3 | 0,997 |
| L3 | 54±4 | (3,0±0,7).10 ⁻³ | 0,994 | 0,47±0,07 | 1,8±0,8 | 0,981 |

Afin de comparer l'adsorption du méthyl orange (MO) et de l'acide salicylique (ASA) sur l'HDL et la ferrihydrite, les paramètres d'adsorption sur ces deux matériaux à pH quasiment identique sont rassemblés dans le **Tableau 4.3**.

Tableau 4.3 : Comparaison des paramètres d'adsorption du MO et l'acide salicylique sur HDL (L3) et la ferrihydrite à pH 7,0±0,5.

| Adsorbants | Anion | q _m (mg.g ⁻¹) | q _m (mmol.g ⁻¹) | k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) |
|--------------|-------|--------------------------------------|--|---|
| L3 | MO | 827 | 2,53 | 5,4.10 ⁻⁴ |
| | ASA | 54 | 0,39 | 1,9.10 ⁻³ |
| Ferrihydrite | MO | 111 | 0,34 | 5,3.10 ⁻⁴ |

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

| | | | | |
|--|-----|----|------|---------------|
| | ASA | 62 | 0,45 | $4,3.10^{-3}$ |
|--|-----|----|------|---------------|

Nous remarquons que la capacité d'adsorption du MO sur L3 est largement plus élevée que celle de l'acide salicylique (ASA). Cette différence nous permet de supposer que le mécanisme d'adsorption sur HDL (L3) entre MO et ASA est peut-être différent. L'adsorption du MO sur l'HDL s'effectue en deux étapes, une adsorption à la surface externe de l'HDL (interaction électrostatique), et une autre correspond à un échange anionique entre les feuillettes du HDL (Ling et al., 2016). Cet échange anionique est probablement dû à un échange entre MO^- et CO_3^{2-} . Pour expliquer la diminution de la capacité d'adsorption d'ASA, nous avons fait l'hypothèse que l'affinité du méthyl orange ionisé pour les sites carbonatés du HDL est plus grande que celle des ions salicylates ; l'adsorption d'ASA est alors réalisée préférentiellement à la surface externe du HDL avec moins d'intercalation entre les feuillettes que dans le cas du MO.

La constante cinétique d'ASA est par contre plus grande que celle du MO, cela est probablement en relation avec la taille des molécules. D'après une comparaison de masse molaire du MO et ASA, les molécules d'ASA (138 g.mol^{-1}) sont environ deux fois plus petites que les molécules de MO (327 g.mol^{-1}), avec une diffusion moléculaire donc plus importante.

La capacité d'adsorption du MO et de l'ASA sur la ferrihydrite reste cependant peu différente, le mécanisme d'adsorption avec ces deux molécules étant probablement identique, avec une adsorption en surface et/ou un échange anionique.

Au regard des résultats obtenus, la capacité d'adsorption de la ferrihydrite vis à vis de l'acide salicylique est meilleure que celle sur l'HDL (L3), seules les billes hybrides ferrihydrite/ alginate seront par conséquent étudiées par la suite.

4.2.3. Adsorption de l'acide salicylique par les billes hybrides ferrihydrite/alginate

Les isothermes d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes sont réalisées à pH $4,5 \pm 0,5$ qui correspond à une valeur du potentiel zéta maximum. Les cinétiques d'adsorption pour les différents matériaux sont réalisées avec une concentration initiale de 200 mg.L^{-1} .

Les résultats cinétiques (pseudo premier et second ordre) ainsi que les coefficients de diffusion dans les billes sont calculés à l'aide de l'équation de Reichenberg et sont rassemblés dans le **Tableau 4.4**.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

Tableau 4.4 : Paramètres de modélisation de la cinétique d'adsorption de l'acide salicylique sur les matériaux à base de ferrihydrite.

| Matériaux | Pseudo premier ordre | | Pseudo second ordre | | Coefficient de diffusion | |
|------------------------|-----------------------------|-------|--|-------|-------------------------------------|-------|
| | K_1 (min^{-1}) | R^2 | k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) | R^2 | De ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) | R^2 |
| Ferrihydrite | $(5,5\pm 1,2).10^{-2}$ | 0,959 | $(1,2\pm 0,2).10^{-3}$ | 0,987 | / | / |
| BNEN _{Fh} -Ba | $(3,0\pm 0,3).10^{-2}$ | 0,995 | $(8,1\pm 0,8).10^{-4}$ | 0,996 | $3,9.10^{-11}$ | 0,94 |
| BPEN _{Fh} -Ba | $(6,9\pm 0,5).10^{-2}$ | 0,996 | $(1,6\pm 0,1).10^{-3}$ | 0,999 | $1,1.10^{-10}$ | 0,98 |

La modélisation montre que le modèle du pseudo second ordre décrit parfaitement les résultats cinétiques. La constante cinétique de BNEN_{Fh}-Ba est inférieure à celle de la ferrihydrite, cela peut-être expliqué par l'effet du gel d'alginate. Sachant que l'alginate ne possède pas de propriété d'adsorption des anions, la rétention est alors uniquement due à la ferrihydrite. Le gel d'alginate va ralentir le transfert de la molécule d'acide salicylique vers la ferrihydrite, ce qui va alors diminuer la vitesse d'adsorption. La constante cinétique de BPEN_{Fh}-Ba ainsi que son coefficient de diffusion sont environ deux fois plus grandes que celles du BNEN_{Fh}-Ba. Cette observation montre d'une manière générale que la macroporosité permet d'améliorer la cinétique d'adsorption grâce à une amélioration de la perméabilité du gel d'alginate. La cinétique d'adsorption d'acide salicylique sur les matériaux préparés par synthèse interne a également été effectuée. Cependant, comme les études sur l'adsorption du MO, ces billes n'adsorbent pas l'acide salicylique. L'oxyhydroxyde préparé ne présente pas de propriétés adsorbantes pour les deux composés organiques, ce qui confirme que l'oxyde ou oxy-hydroxyde obtenu par synthèse à l'intérieur du gel n'est pas de la ferrihydrite.

Les isothermes d'adsorption sont présentées dans la **Figure 4.4**. Les données ont été modélisées avec les modèles de Langmuir et de Freundlich, les paramètres correspondants sont présentés dans le **Tableau 4.5**.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

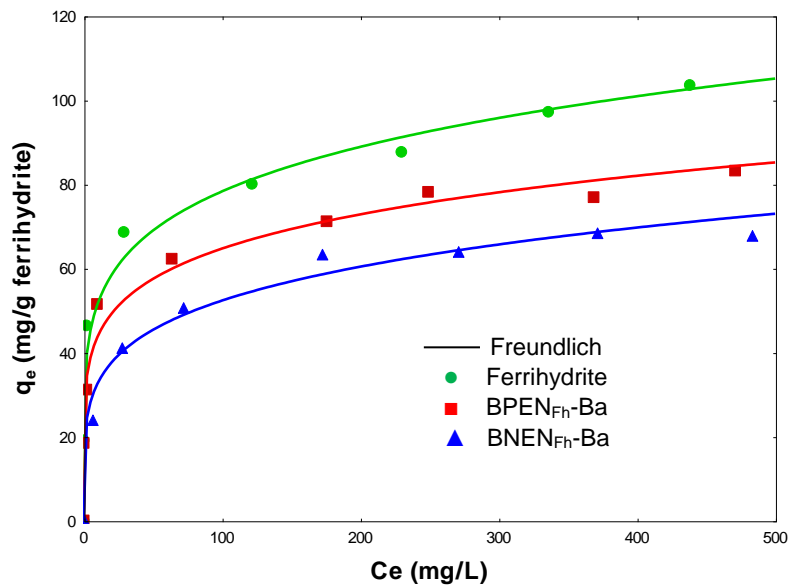


Figure 4.4 : Isotherme d'adsorption d'acide salicylique par la ferrihydrite et les billes de ferrihydrite/alginate; pH=4,5±0,5.

Le domaine de concentration utilisé ne permet pas d'obtenir une saturation des adsorbants étudiés, la capacité d'adsorption est alors estimée à l'aide de la modélisation de Langmuir. L'examen comparatif des courbes isothermes de BPEN_{Fh}-Ba et BNEN_{Fh}-Ba montre que la macroporosité permet d'augmenter la capacité d'adsorption de l'acide salicylique, ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la macroporosité permet d'améliorer l'accessibilité des solutés à la surface de la ferrihydrite. La capacité d'adsorption suit l'ordre décroissant suivant : ferrihydrite > BPEN_{Fh}-Ba > BNEN_{Fh}-Ba. Le coefficient de corrélation indique que le modèle de Freundlich permet une description plus satisfaisante des données expérimentales.

Tableau 4.5 : Isothermes d'adsorption de l'acide salicylique sur la ferrihydrite et les billes de ferrihydrite/alginate. Paramètres de Langmuir et Freundlich.

| Adsorbants | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|------------|--|----------------|
| | q _m (mg.g ⁻¹) | k _L (L.mg ⁻¹) | R ² | 1/n | K _F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹) | R ² |
| Ferrihydrite | 91±5 | 0,37±0.14 | 0,973 | 0,18±0,02 | 33,6±3,8 | 0,988 |
| BNEN _{Fh} -Ba | 69±2 | 0,06±0.01 | 0,989 | 0,21±0,23 | 20,2±2,5 | 0,991 |
| BPEN _{Fh} -Ba | 75±3 | 0,34±0.10 | 0,979 | 0,17±0,02 | 29,4±2,7 | 0,989 |

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

4.2.4. Conclusion

L'étude de l'adsorption de l'acide salicylique a montré que la ferrihydrite possède une capacité d'adsorption meilleure que celle du HDL (L3). Comme nous l'avons observé pour l'adsorption du méthyl orange (chapitre 3), l'encapsulation défavorise l'adsorption à cause d'une cinétique très lente au sein du gel et l'accès au corps de la bille est probablement très retardé avec uniquement un pseudo-équilibre après 24 heures. La macroporosité permet cependant de diminuer cette influence. La capacité d'adsorption du MO sur L3 est largement plus grande que celle d'ASA due à une affinité différente, alors que la capacité d'adsorption des deux anions sur la ferrihydrite est proche. La vitesse d'adsorption d'ASA sur L3 et la ferrihydrite est plus rapide que celle observée avec le MO probablement à cause de l'encombrement plus faible de la molécule. Comme avec le MO, les billes préparées par synthèse interne de la ferrihydrite (BNSI_{Fh}-Ba et BPSI_{Fh}-Ba) ne permettent pas d'éliminer l'ASA.

La capacité d'adsorption de l'ASA est comparée avec quelques matériaux étudiés dans la littérature (**Tableau 4.6**) pour mettre en évidence la performance des adsorbants obtenus.

Tableau4.6 : Les capacités d'adsorption maximum d'acide salicylique sur différents matériaux.

| Adsorbants | q _m (mg.g ⁻¹) | Référence |
|---|--------------------------------------|---------------------------------|
| Résine (SP 206) | 81,6 | (Otero et al., 2004) |
| Résine (SP 207) | 45,2 | |
| Bentonite ponté à Co ²⁺ , Cu ²⁺ et Ni ²⁺ | 6,1/8,8/10,8 | (Cabrera-Lafaurie et al., 2012) |
| Carbone-zéolite modifié par Cu ²⁺ et Ni ²⁺ | 10,7/4,9 | (González-Ramos et al., 2014) |
| Biochar (bois de pin) | 22,7 | (Essandoh et al., 2015) |
| HDL (L3) | 53,6 | Cette étude |
| Ferrihydrite | 90,5 | Cette étude |
| BPEN_{Fh}-Ba | 75 | Cette étude |

D'une manière générale, la ferrihydrite possède une bonne performance en termes d'adsorption de l'acide salicylique. La capacité d'adsorption est plus élevée que beaucoup

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

d'autres adsorbants tels que les argiles, l'HDL et certaines résines. Malgré la modification des propriétés d'adsorption par l'encapsulation, la capacité d'adsorption des matériaux composites reste toujours relativement importante par rapport aux autres types de matériaux.

4.3. Adsorption des ions phosphates

4.3.1 Généralités

Les études précédentes nous donnent une idée sur l'adsorption des anions organiques, l'adsorption des ions phosphates sera présentée dans cette partie.

La **Figure 4.5** présente le diagramme de distribution des espèces phosphates. Ce diagramme montre qu'à pH $7,0 \pm 0,2$, la solution contient un mélange d'hydrogéné- et de dihydrogénophosphate.

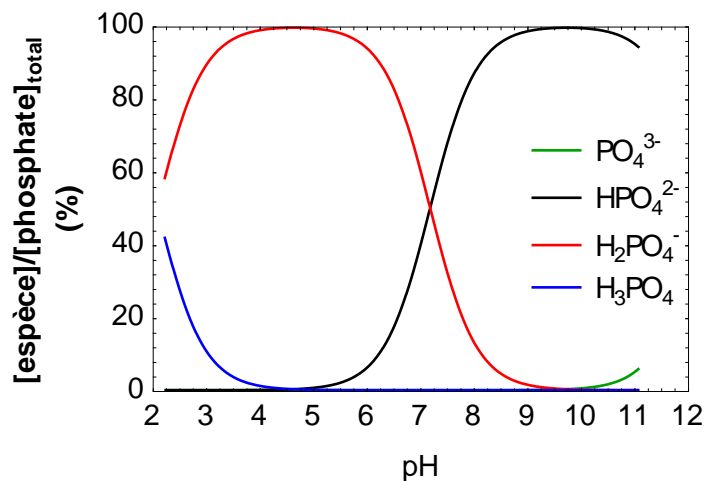


Figure 4.5 : Le diagramme de spéciation des phosphates.

4.3.2. Propriétés d'adsorption de l'HDL et de la Ferrihydrite vis à vis de l'ion phosphate

Les cinétiques d'adsorption du phosphate par HDL (L3) et la ferrihydrite sont déterminées à pH $7,0 \pm 0,2$ (**Figure 4.6**).

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

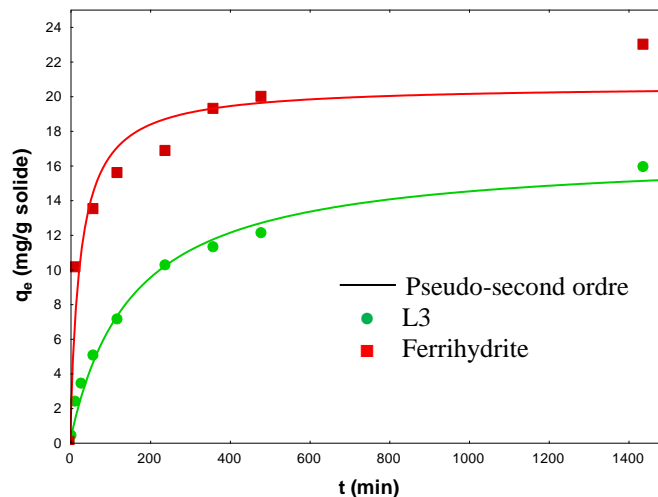


Figure 4.6 : Cinétiques d'adsorption du phosphate par L3 et la ferrihydrite à pH $7,0\pm 0,2$, $[P] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, volume de la solution=100 ml, masse solide = $0,10\pm 0,01 \text{ g}$.

Comme précédemment, la modélisation par les équations du pseudo premier et second ordre a été effectuée. Les paramètres sont présentés dans le **Tableau 4.7**.

La quantité adsorbée augmente au cours du temps pour les deux matériaux avec un équilibre qui ne semble pas total après 10 h. Cependant, la cinétique d'adsorption sur la ferrihydrite est plus rapide que sur l'HDL (L3) avec un pseudo-équilibre atteint à partir de 6h.

Tableau 4.7 : Paramètres du pseudo premier et second ordres de la cinétique d'adsorption du phosphate sur la ferrihydrite et HDL.

| Adsorbants | Pseudo premier ordre | | Pseudo second ordre | |
|--------------|---------------------------------|-------|---|-------|
| | $k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | R^2 | $k_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$ | R^2 |
| Ferrihydrite | $(2,9\pm 1,1).10^{-2}$ | 0,93 | $(1,9\pm 0,5).10^{-3}$ | 0,97 |
| L3 | $(5,0\pm 0,1).10^{-2}$ | 0,98 | $(3,9\pm 0,48).10^{-4}$ | 0,99 |

Le coefficient de corrélation montre que le modèle du pseudo second ordre décrit la cinétique d'adsorption et que la constante cinétique du pseudo second ordre obtenue pour la ferrihydrite est 5 fois supérieure à celle du L3. Ce phénomène pourrait être associé à une affinité plus importante des phosphates pour la ferrihydrite ou à un accès plus facile à sa surface. La granulométrie des matériaux dans l'eau (granulométrie laser) avec respectivement un diamètre moyen de $0,60$ et $0,68 \mu\text{m}$ pour la ferrihydrite et pour le L3, est favorable à une

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

cinétique plus rapide sur la ferrihydrite. La constante cinétique de la ferrihydrite est du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par Barthelemy (2012).

Les isothermes d'adsorption sont présentées dans la **Figure 4.7**, le pH des solutions après l'ajout de l'adsorbant est fixé à $7,0 \pm 0,5$.

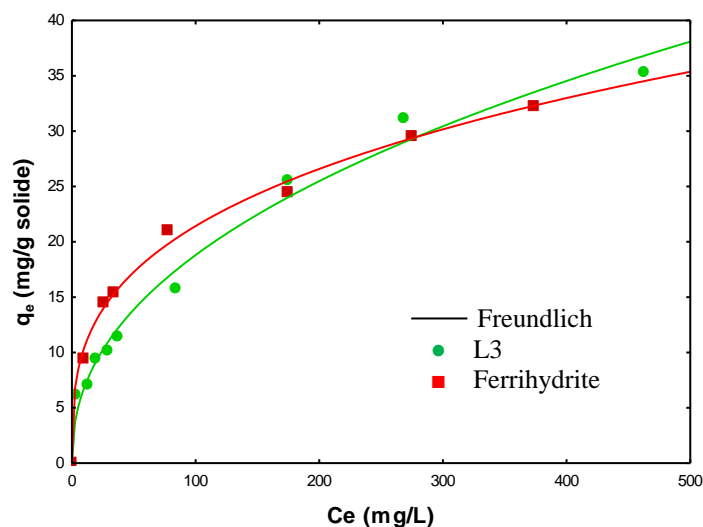


Figure 4.7 : Isotherme du phosphate sur la ferrihydrite et L3 ([P] entre 0 à 500 mg.L⁻¹).

Les courbes montrent que les capacités d'adsorption par l'HDL (L3) et la ferrihydrite sont proches pour une valeur de pH identique. L'allure des courbes indique que la saturation des adsorbants n'est pas atteinte, mais la capacité d'adsorption des phosphates peut être estimée à l'aide du modèle de Langmuir pour les deux matériaux (**Tableau 4.8**). La capacité maximale obtenue pour le L3 est proche de la valeur obtenue par Yang et al (2014) (31,2 mg.g⁻¹).

Tableau 4.8 : Paramètre de Langmuir et de Freundlich. Isothermes d'adsorption du phosphate sur la ferrihydrite et L3 à pH = $7,0 \pm 0,5$.

| Matériaux | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------|------------------------------|-----------------------------|-------|------------|---|-------|
| | q_m (mgP.g ⁻¹) | k_L (L.mg ⁻¹) | R^2 | 1/n | K_F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹) | R^2 |
| Ferrihydrite | 33±2 | 0,03±0,005 | 0,986 | 0,31±0,01 | 5,1±0,4 | 0,997 |
| L3 | 43±3 | 0,01±0,002 | 0,987 | 0,45±0,03 | 2,4±0,4 | 0,990 |

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

4.3.3. Influence du pH sur l'adsorption de l'ion phosphate sur la ferrihydrite

L'adsorption du phosphate entre pH 2 à 9 a été réalisée à une concentration initiale en phosphore de 100 mg P.L^{-1} et est présentée dans la **Figure 4.8**. Cette étude n'a pas pu être réalisée avec l'HDL (L3) en raison du risque de dissolution à $\text{pH} < 6$ (Parello et al., 2010).

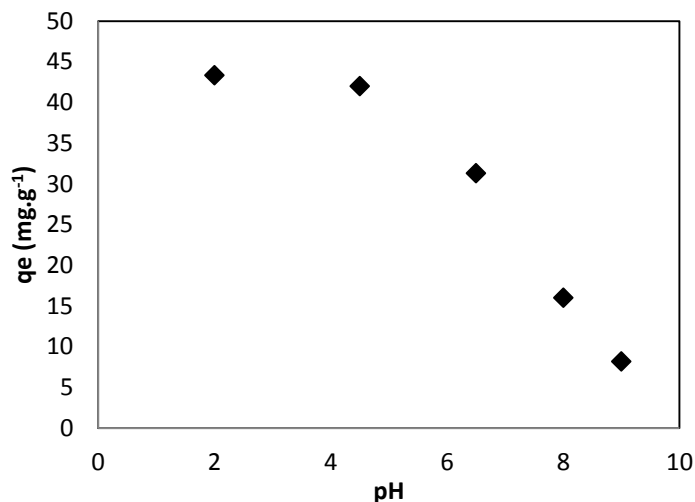


Figure 4.8 : Adsorption du phosphate sur la ferrihydrite à différentes valeurs de pH ($[\text{P}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{ferrihydrite}} = 0,10 \pm 0,01 \text{ g}$).

La quantité adsorbée du phosphate sur ferrihydrite diminue avec le pH. Ce résultat peut être mis en relation avec la diminution du potentiel zéta avec le pH et aussi les changements d'espèces (anions dihydrogénophosphate, monohydrogénophosphate et phosphate) avec la variation du pH. Au-delà de pH 8, la charge de surface devient négative.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à différents pH pour une concentration en phosphore variant de 0 à 500 mg.L^{-1} (

Figure 4.9). Lorsque le pH du milieu augmente de 4,5 à 8,5, la quantité adsorbée diminue de façon significative. Cette variation est en parfait accord avec l'évolution de la **Figure 4.8**.

Le modèle de Freundlich décrit parfaitement les courbes d'isothermes (**Tableau 4.9**) et la capacité d'adsorption varie de $76,5$ à $12,9 \text{ mg.g}^{-1}$ lorsque le pH augmente de 4,5 à 9,0. L'adsorption maximum se trouve à des pH 4 à 5, valeurs auxquelles l'espèce adsorbée est l'ion monohydrogénophosphate (H_2PO_4^-). Cette évolution est en accord avec les résultats de Krumina et al (2016).

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

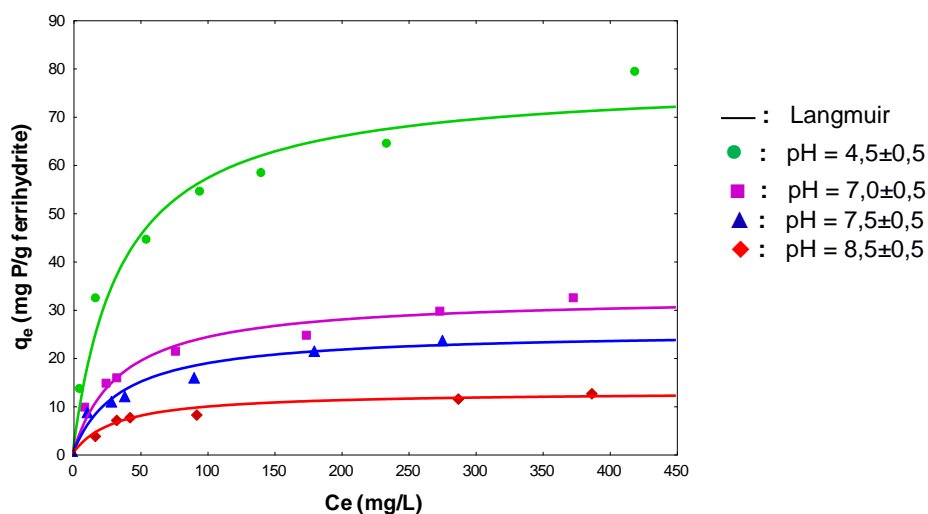


Figure 4.9 : Isothermes d'adsorption du phosphate sur la ferrihydrite à différents pH.

Tableau 4.9 : Paramètres de Langmuir et Freundlich. Adsorption du phosphate par la ferrihydrite à différents pH.

| pH | Langmuir | | | Freundlich | | |
|---------|------------------------------|-----------------------------|-------|------------|---|-------|
| | q_m (mgP.g ⁻¹) | k_L (L.mg ⁻¹) | R^2 | 1/n | K_F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹) | R^2 |
| 4,5±0,5 | 76,5±3,7 | (2,9±0,6).10 ⁻² | 0,987 | 0,31±0,03 | 12,3±2,0 | 0,987 |
| 7,0±0,5 | 32,7±1,7 | (3,0±0,7).10 ⁻² | 0,985 | 0,31±0,01 | 5,1±0,4 | 0,997 |
| 8,0±0,5 | 25,4±2,1 | (2,9±0,8).10 ⁻² | 0,987 | 0,33±0,01 | 3,7±0,3 | 0,995 |
| 9,0±0,5 | 12,9±0,7 | (3,0±0,6).10 ⁻² | 0,975 | 0,27±0,04 | 2,5±0,5 | 0,966 |

Ces résultats montrent que l'adsorption sur la ferrihydrite est supérieure à celle obtenue sur L3 avec une réactivité possible sur une gamme de pH plus importante. Pour cette raison, nous nous limiterons pour la suite de l'étude sur les ions phosphates aux billes hybrides ferrihydrite/alginate exclusivement.

4.3.4. Adsorption des ions phosphates par les billes hybrides ferrihydrite/alginate

Les cinétiques d'adsorption des ions phosphates sont illustrées sur la **Figure 4.10**. Un plateau est obtenu après 8 heures de réaction sauf pour les billes qui ne possèdent pas une macroporosité modifiée (BNSI_{Fh}-Ba et BNEN_{Fh}-Ba).

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

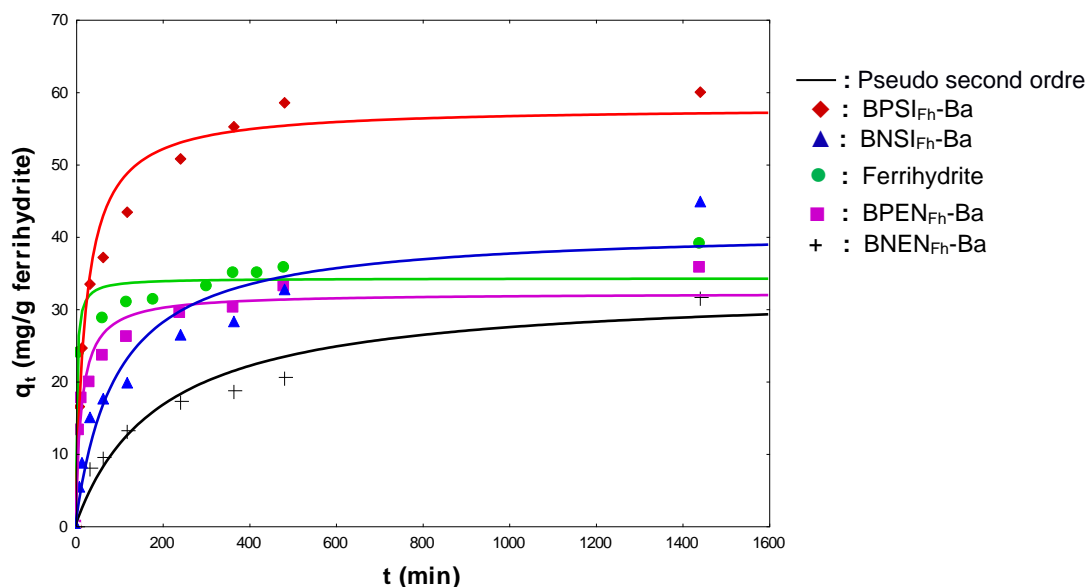


Figure 4.10 : Cinétiques d'adsorption du phosphate sur les matériaux à base de la ferrihydrite à $\text{pH}=4,5\pm 0,2$ ($[\text{P}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V_{\text{sol}} = 100 \text{ ml}$).

Dans la partie relative à l'adsorption du méthyl orange et de l'acide salicylique, il a été constaté que la synthèse interne ne permet pas d'éliminer les deux polluants organiques. Pour les phosphates, a contrario, les billes obtenues par synthèse interne $\text{BNSI}_{\text{Fh}}\text{-Ba}$ et $\text{BPSI}_{\text{Fh}}\text{-Ba}$ ont une capacité d'adsorption importante. Comme nous avons proposé dans le chapitre 3, l'oxyde ou l'oxyhydroxyde de fer obtenu par synthèse interne est différent de la ferrihydrite. Il correspond probablement à un mélange de différents composés, d'oxyde ou d'oxyhydroxyde de fer. Les données de la littérature montrent que presque tous les oxyde/oxy-hydroxyde de fer possèdent une capacité d'adsorption élevée vis-à-vis des phosphates (Barthelemy, 2012) mais ce n'est pas le cas pour le MO et ASA. Cette capacité sélective de certains oxy-hydroxydes pourrait expliquer cette différence obtenue entre les phosphates et les anions organiques (MO et ASA). Cependant, la grande capacité de rétention du phosphate par les billes préparées par synthèse interne peut également être due à un mécanisme de précipitation lié aux ions ferriques en surface de l'oxyde ou l'oxyhydroxyde de fer avec une solubilité du phosphate ferrique très faible (Haynes, 2015). Les résultats expérimentaux ont été modélisés et les valeurs obtenues sont indiqués dans le **Tableau 4.10**.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

Tableau 4.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du phosphate sur les matériaux à base de la ferrihydrite.

| Adsorbants | Pseudo premier ordre | | Pseudo second ordre | | Coefficient de diffusion | |
|------------------------|-----------------------------|-------|---|-------|--------------------------------------|-------|
| | k_1 (min^{-1}) | R^2 | k_2 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) | R^2 | D_e ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) | R^2 |
| BNSI _{Fh} -Ba | $(5,0\pm 2,0).10^{-3}$ | 0,91 | $(2,8\pm 0,9).10^{-4}$ | 0,98 | $0,9.10^{-11}$ | 0,99 |
| BPSI _{Fh} -Ba | $(3,0\pm 0,7).10^{-2}$ | 0,95 | $(7,6\pm 1,5).10^{-4}$ | 0,98 | $1,9.10^{-11}$ | 0,96 |
| Ferrihydrite | $0,3\pm 0,1$ | 0,96 | $(1,2\pm 0,5).10^{-2}$ | 0,97 | / | / |
| BNEN _{Fh} -Ba | $(4,0\pm 1,1).10^{-3}$ | 0,94 | $(1,5\pm 0,5).10^{-4}$ | 0,97 | $0,4.10^{-11}$ | 0,98 |
| BPEN _{Fh} -Ba | $(7,0\pm 1,8).10^{-2}$ | 0,93 | $(2,1\pm 0,5).10^{-3}$ | 0,97 | $4,2.10^{-11}$ | 0,95 |

Comme pour les anions organiques étudiés, un modèle de pseudo second ordre permet de décrire correctement les résultats expérimentaux. En comparant les constantes cinétique pour BPSI_{Fh}-Ba, BNSI_{Fh}-Ba et celles obtenues pour BPEN_{Fh}-Ba, BNEN_{Fh}-Ba, nous observons que la macroporosité permet d'augmenter la vitesse de l'adsorption comme nous l'avons observé dans la partie 4.2.3. Le coefficient de diffusion augmente également avec la création des macroporosités. La constante cinétique obtenue pour la ferrihydrite reste la plus élevée, l'encapsulation diminue la vitesse de réaction en limitant l'accessibilité et la diffusion des ions phosphate vers la ferrihydrite.

Les isothermes d'adsorption du phosphate ont été effectuées sur les billes ferrihydrite/alginate. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration est présentée sur la **Figure 4.11**.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

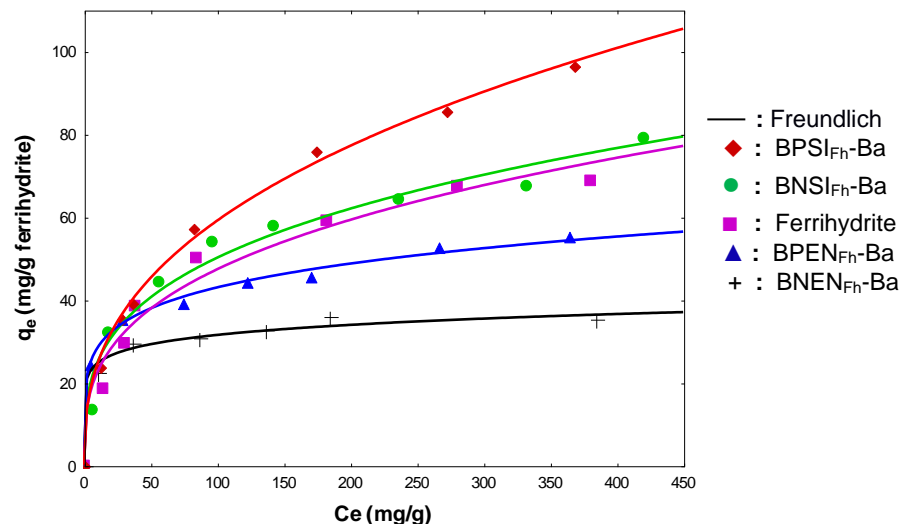


Figure 4.11 : Isotherme d'adsorption du phosphate sur les matériaux à base de ferrihydrite à $\text{pH}=4,5\pm 0,5$ ($[\text{P}] = 0 \text{ à } 500 \text{ mg.L}^{-1}$; $V_{\text{sol}} = 100 \text{ ml}$).

Nous constatons que la macroporosité et la synthèse interne permet d'augmenter la capacité de rétention. Les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont donnés dans le **Tableau 4.11** et le modèle de Freundlich reste le modèle donnant la meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. La capacité maximale d'adsorption suit l'ordre décroissant suivant : $\text{BPSI}_{\text{Fh-Ba}} > \text{BNSI}_{\text{Fh-Ba}} \approx \text{Ferrihydrite} > \text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}} > \text{BNEN}_{\text{Fh-Ba}}$. Comme nous l'avons observé avec les anions organiques, une partie de la ferrihydrite ne semble pas accessible après encapsulation avec un pseudo-équilibre atteint au bout de 24 h et ceci malgré l'amélioration de l'adsorption observée par la création de la macroporosité. La grande capacité de rétention des phosphates par les billes synthèse interne est probablement due à un mécanisme de précipitation des phosphates.

Tableau 4.11 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du phosphate sur les matériaux à base de la ferrihydrite.

| Adsorbants | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|----------------|--|-------|
| | $q_m \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ | $k_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ | R^2 | $1/n$ | $K_F \text{ (mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ | R^2 |
| $\text{BNSI}_{\text{Fh-Ba}}$ | 76 ± 2 | $(2,3\pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ | 0,998 | $0,33\pm 0,03$ | $10,6\pm 1,9$ | 0,988 |
| $\text{BPSI}_{\text{Fh-Ba}}$ | 107 ± 5 | $(1,6\pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ | 0,994 | $0,38\pm 0,01$ | $10,0\pm 0,8$ | 0,998 |
| Ferrihydrite | 77 ± 4 | $(2,9\pm 0,6) \cdot 10^{-2}$ | 0,987 | $0,31\pm 0,03$ | $12,3\pm 2,0$ | 0,988 |
| $\text{BNEN}_{\text{Fh-Ba}}$ | 35 ± 1 | $0,17\pm 0,03$ | 0,994 | $0,11\pm 0,01$ | $19,2\pm 1,4$ | 0,994 |
| $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$ | 51 ± 3 | $0,13\pm 0,05$ | 0,961 | $0,18\pm 0,01$ | $18,6\pm 0,9$ | 0,998 |

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

Les capacités d'adsorption maximales des anions phosphates ont été comparées avec des autres matériaux adsorbants étudiés dans la littérature (**Tableau 4.12**).

Tableau 4.12 : Capacités d'adsorption maximums des ions phosphates sur les autres adsorbants.

| Adsorbants | Capacité maximale ($\text{mg}\cdot\text{g}_{\text{solide}}^{-1}$) | Référence |
|------------------------------------|---|-----------------------------|
| HDL Zn/Al | 68,4 | (Yang et al., 2014) |
| HDL modifié par Kaolin | 11,85 | (Deng et Shi, 2015) |
| Fe_3O_4 /HDL Mg/Al | 33,4 | (Koilaraj and Sasaki, 2016) |
| HDL Mg/Al (L3) | 43,2 | Cette étude |
| Hématite | 11,4 | (Dimirkou et al., 2002) |
| Goethite | 32,9 | (Peleka et Deliyanni, 2009) |
| Rouille verte ferrique | 64,8 | (Barthelemy, 2012) |
| Lepidocrocite | 8,2 | (Kim et al., 2011) |
| Ferrihydrite | 76,5 | Cette étude |
| BPEN_{Fh}-Ba | 51,2 | Cette étude |
| BPSI-Ba | 106,6 | Cette étude |

D'après le tableau, il apparaît que la valeur de la capacité d'adsorption maximale du phosphate sur la ferrihydrite est plus élevée que celles observées pour des composés de la famille des HDL et des oxydes de fer. L'adsorption des phosphates sur la ferrihydrite peut être attribuée à un mécanisme de complexation de type sphère interne (Arai and Sparks, 2001) qui est représenté sur la **Figure 4.12**. L'encapsulation de la ferrihydrite diminue un peu la capacité d'adsorption, mais elle reste plus importante que la plupart des autres oxydes/oxyhydroxyde de fer. L'oxyde ou l'oxyhydroxyde de fer obtenu par la synthèse interne (BPSI_{Fh}-Ba) possède la meilleure capacité d'adsorption des phosphates parmi les adsorbants présentés dans le tableau.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

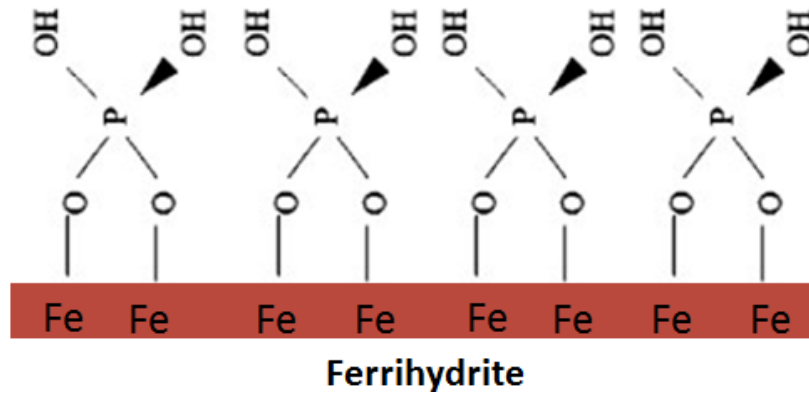


Figure 4.12 : Mécanisme d'adsorption du phosphate sur la ferrihydrite (D'après Arai and Sparks, 2001).

4.3.5. Conclusion

Les matériaux synthétisés dans ce travail possèdent des propriétés d'adsorption des phosphates intéressantes. L'adsorption des phosphates sur la ferrihydrite est plus favorable que sur l'HDL (L3) grâce à une gamme de pH plus importante. Les études sur les billes ferrihydrite/alginate démontrent que l'encapsulation de la ferrihydrite diminue la capacité d'adsorption des ions phosphates, mais la création des macroporosités permet de compenser cette réduction de la capacité. Contrairement à la partie précédente, les billes composites obtenues par synthèse interne possèdent une très bonne capacité de rétention des phosphates grâce à un mécanisme probablement de précipitation. L'élimination des phosphates est alors applicable sur les deux types d'oxyde/oxyhydroxyde de fer obtenus (synthèse directe ou dans le gel). La comparaison avec les études de la littérature montre que les matériaux obtenus possèdent une capacité d'élimination des phosphates relativement importante. Ces résultats nous ont engagés à travailler sur deux autres anions métalliques dans la partie suivante.

4.4. Adsorption des chromates et arsénates

L'adsorption des chromates et arsénates par les matériaux à base de ferrihydrite et d'oxy/hydroxyde de fer (synthèse interne) sera étudiée dans cette partie.

4.4.1. Effet du pH sur l'adsorption du chromate et arséniate

L'effet du pH sur l'adsorption du chromate et arséniate sur la ferrihydrite a été testé afin de choisir le pH de travail pour la suite. Les **Figure 4.12** et **Figure 4.13** présentent l'influence du pH sur l'adsorption des chromates et arsénates ainsi que le diagramme de distribution des espèces de l'anion correspondant.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

Nous observons que la quantité adsorbée en chromate et en arséniate diminue avec le pH. Cette diminution s'explique d'une part par la diminution du potentiel de surface et d'autre part par le changement des espèces chimiques présentes (Johnston et Chrysochoou, 2016; Neupane et al., 2014). D'après le diagramme de distribution des espèces (**Figures 4.13 A et 4.14 A**), de pH 4 à 5, les deux anions sont présentés sous une seule forme de monovalent. De plus, dans ce domaine de pH, l'adsorption des chromates et arséniate est relativement importante (**Figures 4.13 B et 4.14 B**). Ainsi, nous avons choisi de faire notre étude à une valeur de pH égale à $4,5 \pm 0,5$.

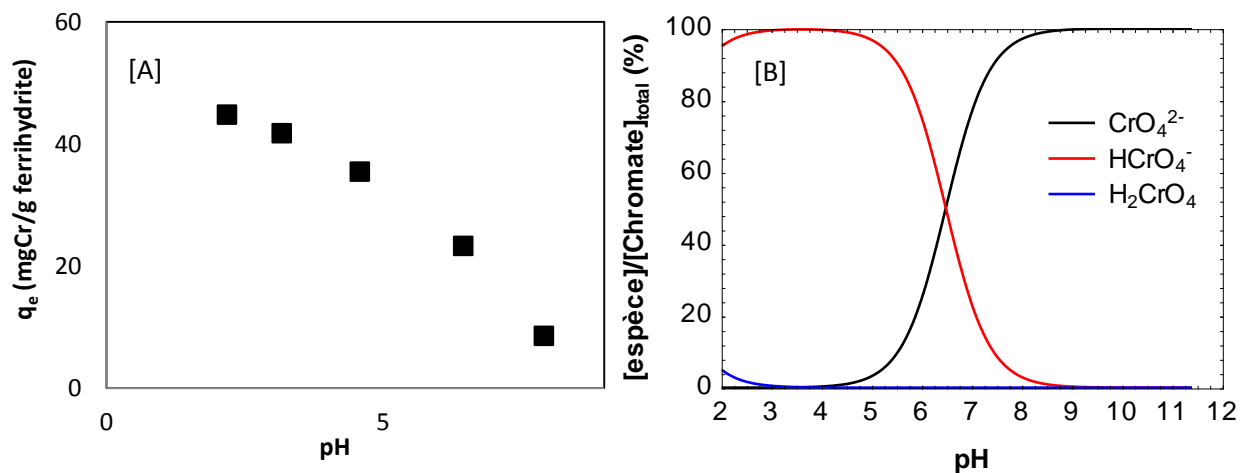


Figure 4.123 : Adsorption de l'ion chromate en fonction du pH ($C_0 = 53 \text{ mg}_{\text{Cr}} \cdot \text{L}^{-1}$) (A) et diagramme de répartition des espèces du chromate (B).

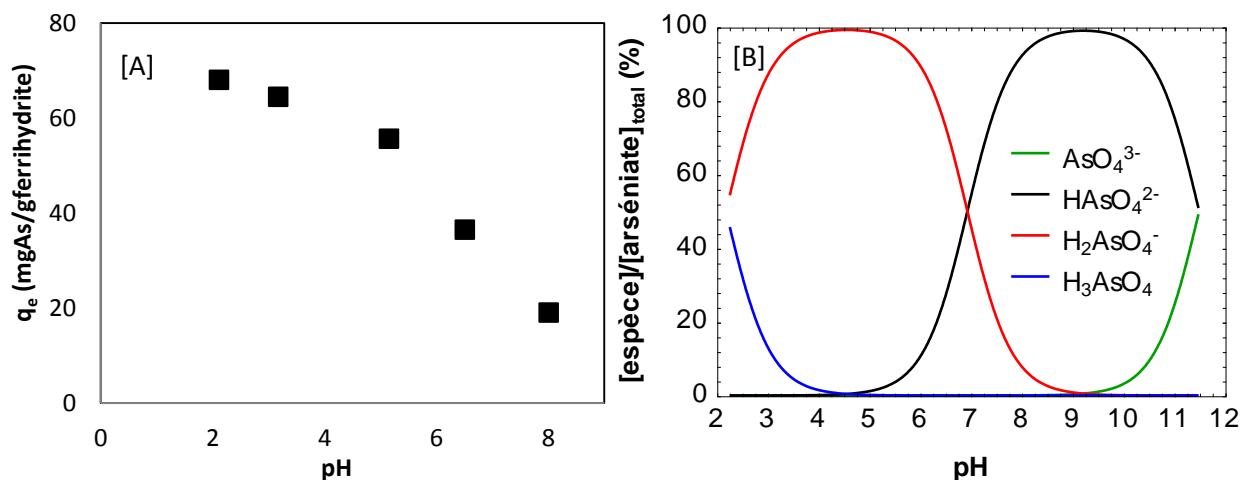


Figure 4.134 : Adsorption de l'arséniate en fonction du pH ($C_0 = 72 \text{ mg}_{\text{As}} \cdot \text{L}^{-1}$) (A) et diagramme de répartition des espèces d'arséniate (B).

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

4.4.2. Cinétique d'adsorption du chromate et arséniate

Les cinétiques d'adsorption du chromate sont décrites dans la **Figure 4.15**. Le pH initiale fixé à 4,50 varie et atteint à la fin des expériences des valeurs de 4,57, 5,32 et 5,87 respectivement pour les $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$, $\text{BNEN}_{\text{Fh-Ba}}$ et la ferrihydrite.

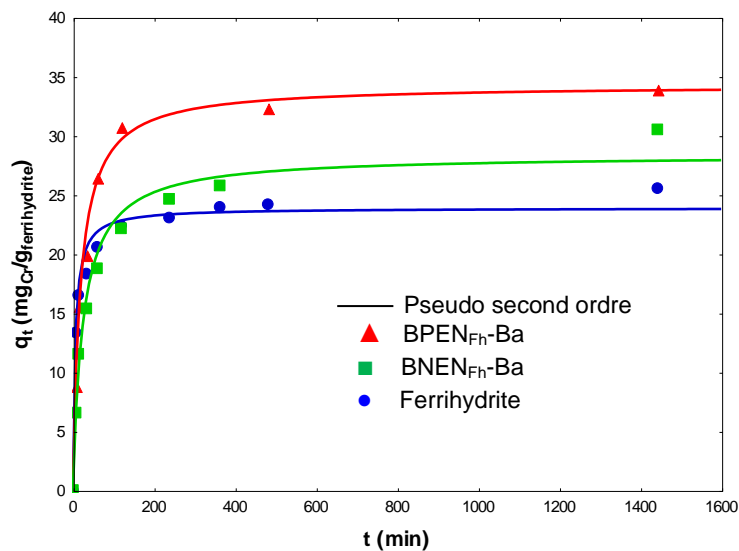


Figure 4.145 : Cinétiques d'adsorption du chromate ($C_0 = 53 \text{ mg}_{\text{Cr}} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les quantités d'adsorbées suivent l'ordre suivant : $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}} > \text{BNEN}_{\text{Fh-Ba}} > \text{ferrihydrite}$. Contrairement aux résultats précédents, la quantité d'adsorbée par les billes est plus grande que celle sur la ferrihydrite et l'influence du gel d'alginate n'est pas observée. Avec l'augmentation de la valeur du pH, les chromates sont en partie transformés en ions divalents et le potentiel zêta de la ferrihydrite est aussi diminué. Les différences de quantité adsorbée sur les matériaux seraient donc liées à la variation de pH, et cette variation de pH permet de compenser l'effet du gel d'alginate. Les cinétiques d'adsorption sur les billes hybrides obtenues par synthèse interne ont montré que $\text{BNSI}_{\text{Fh-Ba}}$ et $\text{BPSI}_{\text{Fh-Ba}}$ n'adsorbent pas les ions chromates (**Tableau 4.13**). Ce résultat est contradictoire avec ceux obtenus avec les phosphates mais en accord avec ceux concernant l'adsorption des anions organiques. Le matériau préparé par synthèse interne ne serait pas engagé dans une réaction d'adsorption ou de précipitation des chromates.

Les cinétiques d'adsorption d'arséniate sont représentées sur la **Figure 4.16**. Le pH fixé à $4,5 \pm 0,2$ au début d'expérience varie et atteint respectivement pour $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$, $\text{BNEN}_{\text{Fh-Ba}}$, ferrihydrite, $\text{BPSI}_{\text{Fh-Ba}}$ et $\text{BNSI}_{\text{Fh-Ba}}$ des valeurs de 5,56, 5,60, 6,62, 4,63 et 5,30 à la fin de la manipulation.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

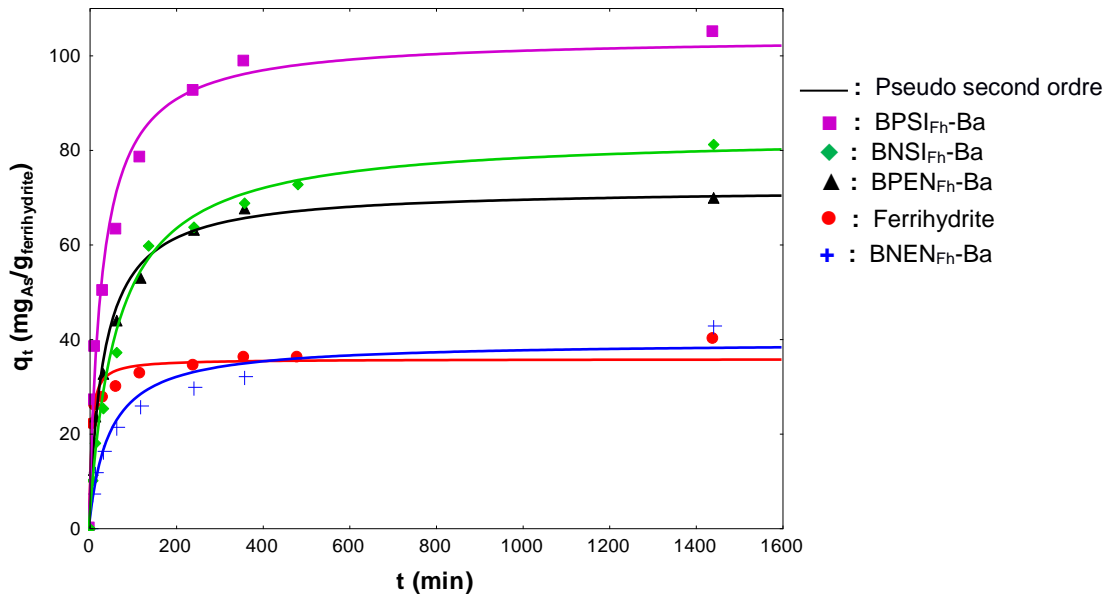


Figure 4.15 : Cinétiques d'adsorption des ions arséniate ($C_0 = 72 \text{ mg}_{\text{As}} \cdot \text{L}^{-1}$).

Selon les cinétiques d'adsorption des arséniate (**Figure 4.16**), les quantités adsorbées suivent l'ordre décroissant de : $\text{BPSI}_{\text{Fh-Ba}} > \text{BNSI}_{\text{Fh-Ba}} > \text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}} > \text{BNEN}_{\text{Fh-Ba}} \approx$ ferrihydrite. Dans le cas de la ferrihydrite, l'augmentation du pH (6,62) est défavorable à l'adsorption des arséniate. Cependant, cette quantité adsorbée est identique à celle obtenue sur la $\text{BNEN}_{\text{Fh-Ba}}$ alors que le pH final est de 5,60 comme pour les billes macroporeuses ($\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$). L'effet du pH ne permet alors pas d'expliquer cette augmentation par la macroporosité. En effet, cette adsorption favorable sur $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$ nous laisse supposer un mécanisme différent lorsque qu'il y a la création de macroporosité. De la même façon, la rétention sur les supports obtenus par synthèse interne est très largement supérieure à celle sur la ferrihydrite. Un phénomène de précipitation par le fer libre en surface de matériel synthétisé peut être envisagée avec une solubilité très faible de l'arséniate ferrique (Jiang et al., 2015) et probablement accentué par la création de la macroporosité.

Les paramètres cinétiques des chromates et arséniate sont décrits par un modèle du pseudo-second ordre et un coefficient de diffusion (D_e) a été calculé selon le modèle de Reichenberg (**Tableau 4.13**).

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

Tableau 4.13 : Paramètres cinétiques d'adsorption des chromates et arsénates sur matériaux à base de ferrihydrite.

| Anions | Matériaux | Pseudo second ordre | | Coefficient de diffusion | |
|-----------|------------------------|--|----------------|---|----------------|
| | | k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | R ² | D _e (m ² .s ⁻¹) | R ² |
| Chromates | Ferrihydrite | $(7,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$ | 0,98 | / | / |
| | BNEN _{Fh} -Ba | $(1,1 \pm 2,6) \cdot 10^{-4}$ | 0,998 | $2,5 \cdot 10^{-11}$ | 0,98 |
| | BPEN _{Fh} -Ba | $(1,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$ | 0,99 | $5,5 \cdot 10^{-11}$ | 0,99 |
| | BNSI _{Fh} -Ba | 0 | n.d | n.d | n.d |
| | BPSI _{Fh} -Ba | 0 | n.d | n.d | n.d |
| Arsénates | Ferrihydrite | $(6,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$ | 0,980 | / | / |
| | BNEN _{Fh} -Ba | $(3,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$ | 0,970 | $1,3 \cdot 10^{-11}$ | 0,998 |
| | BPEN _{Fh} -Ba | $(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ | 0,997 | $2,9 \cdot 10^{-11}$ | 0,997 |
| | BNSI _{Fh} -Ba | $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | 0,990 | $1,1 \cdot 10^{-11}$ | 0,989 |
| | BPSI _{Fh} -Ba | $(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ | 0,996 | $2,4 \cdot 10^{-11}$ | 0,989 |

D'une manière globale, l'encapsulation diminue les constantes cinétiques et la création de macroporosité augmente le paramètre cinétique ainsi que le coefficient de diffusion dans les billes. La synthèse interne (BNSI_{Fh}-Ba et BPSI_{Fh}-Ba) ne permet pas d'éliminer des chromates, mais permet une rétention des arsénates. Le mécanisme de rétention des chromates et des arsénates est donc différent. Les paramètres cinétiques obtenus pour les arsénates en synthèse interne sont inférieures aux valeurs de l'encapsulation, cela est probablement dû à un diamètre plus petit que celui des billes encapsulées.

En comparant les valeurs de coefficient de diffusion des chromates et arsénates, nous remarquons que la diffusion des chromates est généralement plus rapide que celle des arsénates, l'effet du gel d'alginate sur les chromates semble moins important que les arsénates.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

4.4.3. Isothermes d'adsorption des chromates et des arsénates

Pour les deux composés, le pH a été fixé à $4,5 \pm 0,5$ au début de réaction, et ajusté toutes les 30 minutes pendant 6 h; au-delà de 6 h, la valeur du pH reste quasiment stable. Les courbes d'isothermes d'adsorption des chromates et arsénates sont illustrées sur la **Figure 4.17** et **Figure 4.18**.

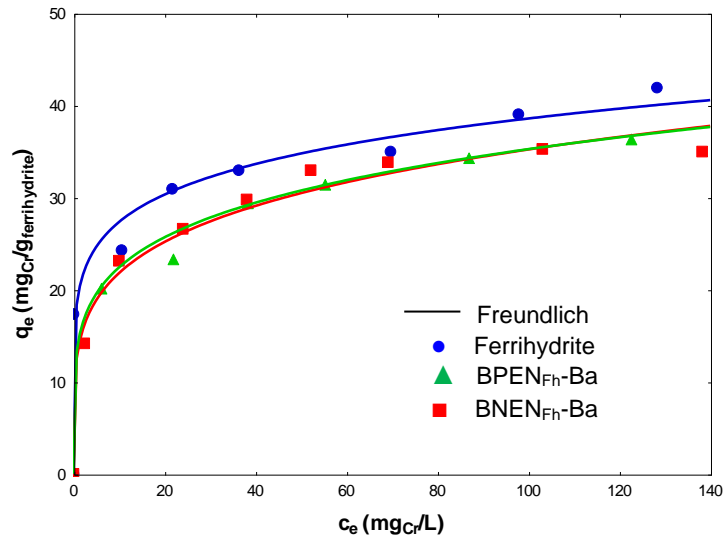


Figure 4.16 : Isothermes d'adsorption des chromates ($\text{pH}=4,5\pm 0,5$, $C_{Cr} = 0$ à 180 mg.L^{-1}).

Selon la **Figure 4.17**, nous remarquons que l'élimination des chromates suit l'ordre décroissant suivant : Ferrihydrite > BPEN_{Fh}-Ba \approx BNEN_{Fh}-Ba. La capacité d'adsorption des chromates par la ferrihydrite est comme pour l'ensemble des solutés étudiés, légèrement plus grande que sur les matériaux encapsulés. L'ordre des capacités entre la ferrihydrite et les billes BPEN_{Fh}-Ba est différent que celui obtenu dans l'étude cinétique, cela pouvant être expliqué par l'ajustement du pH pendant l'adsorption ($4,5\pm 0,5$). Sur les billes, la macroporosité n'améliore pas la capacité d'adsorption des chromates due à une faible influence du gel d'alginate.

Nous observons que l'élimination des arsénates est suivi de l'ordre décroissant de BPSI_{Fh}-Ba > BNSI_{Fh}-Ba > BPEN_{Fh}-Ba > Ferrihydrite > BNEN_{Fh}-Ba (**Figure 4.18**).

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

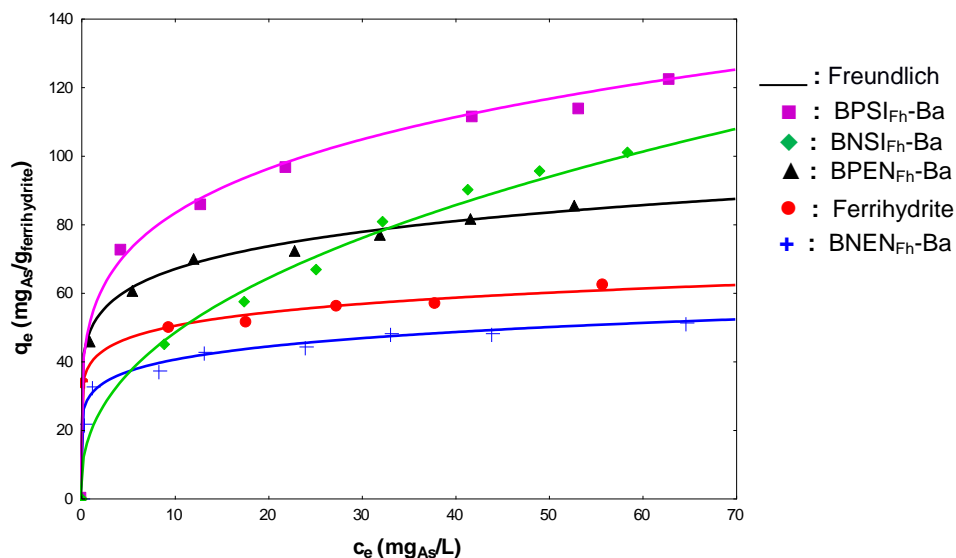


Figure 4.17 : Isothermes d'adsorption des arsénates (pH=4,5±0,5, C_{As} = 0 à 120 mg.L⁻¹).

Les paramètres de modélisation (**Tableau 4.14**) montrent que les isothermes d'adsorption des chromates et arsénates peuvent être modélisées par l'équation de Freundlich.

Tableau 4.14 : Paramètres de Langmuir et Freundlich sur l'adsorption des chromates et arsénates.

| Anions | Adsorbants | Langmuir | | | Freundlich | | |
|-----------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|------------|--|----------------|
| | | q _m (mg.g ⁻¹) | k _L (L.mg ⁻¹) | R ² | 1/n | K _F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹) | R ² |
| Chromates | Ferrihydrite | 40,7±5,5 | 0,15±0,13 | 0,884 | 0,15±0,02 | 19,3±1,4 | 0,991 |
| | BNEN _{Fh} -Ba | 35,1±1,1 | 0,23±0,05 | 0,988 | 0,20±0,02 | 14,2±1,1 | 0,992 |
| | BPEN _{Fh} -Ba | 35,6±2,1 | 0,16±0,06 | 0,979 | 0,21±0,02 | 13,5±1,1 | 0,996 |
| | BPSI _{Fh} -Ba | 0 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| | BNSI _{Fh} -Ba | 0 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| Arsénates | Ferrihydrite | 55,9±1,9 | 6,2±2,0 | 0,984 | 0,11±0,01 | 38,9±0,9 | 0,998 |
| | BNEN _{Fh} -Ba | 45,6±1,9 | 4,0±1,5 | 0,967 | 0,13±0,01 | 29,7±0,8 | 0,997 |
| | BPEN _{Fh} -Ba | 80,2±2,8 | 1,4±0,5 | 0,976 | 0,14±0,01 | 48,4±1,1 | 0,998 |
| | BPSI _{Fh} -Ba | 127,9±6,2 | 0,2±0,06 | 0,981 | 0,21±0,01 | 50,9±2,4 | 0,998 |
| | BNSI _{Fh} -Ba | 140,8±6,8 | 0,04±0,01 | 0,995 | 0,42±0,03 | 18,4±1,8 | 0,996 |

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

La synthèse interne (BPSI_{Fh}-Ba et BNSI_{Fh}-Ba) ne permet pas d'éliminer des chromates. L'adsorption du chromate sur la ferrihydrite est réalisée par réaction électrostatique (Sannino et al., 2009). Dans le cas de la synthèse interne, l'oxyde de fer qui est différent de la ferrihydrite ne permet pas d'effectuer de réactions de sorption des chromates par voie électrostatique. Un phénomène de précipitation des ions chromates ne semble également pas possible car le dichromate ferrique est très soluble dans l'eau (Haynes, 2015).

Contrairement aux résultats sur les chromates, la préparation directe de l'oxyhydroxyde de fer dans le gel permet une rétention des arsénates largement supérieure à celles des solides préparés par encapsulation. Comme pour les phosphates, il est difficile d'expliquer un tel résultat par des mécanismes d'adsorption différents sur les deux matériaux avec une telle sélectivité. Un mécanisme de précipitation des arsénates pourrait justifier le comportement très différent des deux anions métalliques.

Parmi les matériaux à base de ferrihydrite encapsulée, le BPEN_{Fh}-Ba possède la meilleure capacité d'adsorption des arsénates. Comme pour les résultats cinétiques, un certain nombre de facteurs peuvent expliquer cette adsorption supérieure à la ferrihydrite. Le premier est dû à la valeur de pH à l'intérieur des billes poreuses probablement plus faible que le pH de la solution suite au lavage acide. Il est probable, notamment à cause de la rétention importante sur BPEN_{Fh}-Ba, que comme dans le cas de la synthèse interne, l'attaque acide étant à l'origine d'une solubilisation partielle de l'oxyde de fer, des réactions de précipitation avec des ions fer (III) libre viennent s'ajouter à l'adsorption. Les études réalisées par Jiang et al (2015) montrent que l'adsorption d'arséniate par la ferrihydrite engage deux types de réaction, une correspondant à une complexation des arsénates à la surface de la ferrihydrite et l'autre réaction, une précipitation en surface en présence des ions Fe³⁺. Lors de la création de la macroporosité sur les matériaux encapsulés, les billes sont placées dans la solution d'acide durant 30 minutes. Ce procédé peut dissoudre une partie de la ferrihydrite qui peut soit substituer des cations de baryum ou bien se stocker dans le gel. Les ions ferriques stockés dans le gel vont favoriser le phénomène de précipitation de l'arséniate ferrique qui est très peu soluble.

Une autre possibilité est la substitution d'une partie des ions baryum par les ions ferriques (AS-Fe/Ba) lors de la création de la macroporosité. Le travail de Min et Hering (1998) indique que les billes Ca-alginate substitués par Fe³⁺ possèdent une capacité d'adsorption des arsénates non négligeable (300 mg.g_{Fe}⁻¹) et qui est supérieure à celle de la ferrihydrite. Pendant la synthèse interne (présence en Fe³⁺) ou au cours de la création de la

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

macroporosité des billes (attaque acide de la ferrihydrite), les ions ferriques pourraient substituer des ions Ba. Les mécanismes possibles de rétention des arséniate en $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$ et/ou $\text{BPSI}_{\text{Fh-Ba}}$ sont proposés sur la **Figure 4.19**.

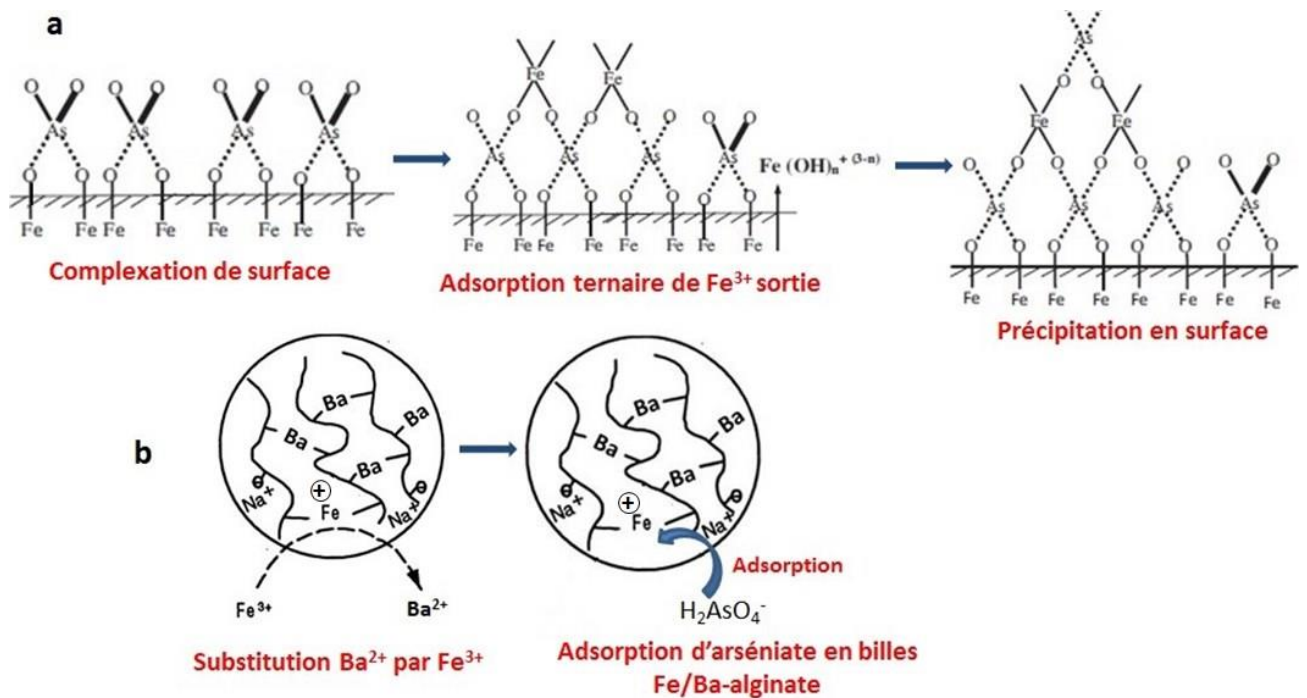


Figure 4.19 : Mécanismes proposés sur de la rétention des arséniate en $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$ et/ou $\text{BPSI}_{\text{Fh-Ba}}$. **a** : Adsorption sur la surface de ferrihydrite et/ou oxyde/oxyhydroxyde de fer et précipitation des ions arséniate en surface; **b** : adsorption des arséniate sur les billes AS-Fe/Ba (D'après Jiang et al., 2015; Min and Hering, 1998).

Les paramètres d'adsorption du chromate et de l'arséniate sur la ferrihydrite et sur $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$ sont rassemblés dans le **Tableau 4.15**. La capacité de rétention ainsi que la constante cinétique du pseudo second ordre des arséniate (exprimée en mole par gramme de ferrihydrite) est proche à celle des chromates, l'affinité des deux anions pour la ferrihydrite pouvant être considérée comme quasiment identique. Cependant, la capacité de rétention des arséniate sur $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$ est beaucoup plus élevée que pour les chromates avec probablement un phénomène de précipitation des arséniate en surface et/ou une adsorption sur AS-Fe/Ba.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

Tableau 4.15 : Comparaison les paramètres d'adsorption du chromate et arséniate sur la ferrihydrite et BPEN_{Fh}-Ba.

| Adsorbants | Anion | q_m ($\text{mg}_{\text{Cr/As}} \cdot \text{g}^{-1}$) | q_m ($\text{mmol}_{\text{Cr/As}} \cdot \text{g}^{-1}$) | k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) | k_2 ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) |
|------------------------|-----------|---|---|--|--|
| Ferrihydrite | Chromate | 40,7 | 0,77 | $7,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,39 |
| | Arséniate | 55,9 | 0,75 | $6,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,46 |
| BPEN _{Fh} -Ba | Chromate | 35,6 | 0,68 | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | 0,01 |
| | Arséniate | 80,2 | 1,07 | $4,0 \cdot 10^{-4}$ | 0,03 |

4.4.4. Adsorption des anions inorganiques sur AS-Fe/Ba

Afin de vérifier le mécanisme de fixation des anions sur les gels réticulés par des anions ferriques et baryum (mécanisme b sur Figure 4.19), des essais d'adsorption des phosphates, chromates et arséniate ont été réalisés sur ces billes d'alginate réticulées partiellement par le fer (AS-Fe/Ba) qui ont été préparées par mise en contact avec une solution concentrée de nitrate ferrique (première étape de la synthèse interne).

Les AS-Fe/Ba ont été minéralisées et le fer contenu dans le gel a été quantifié par SAA-flamme. Après contact avec les billes, les ions baryum de la solution de fer ont également été quantifiés. Les quantités de fer dans les billes et le baryum échangé et libéré dans la solution sont respectivement de 0,38 mg et de 0,20 mg pour 20 g de billes. Cela montre que le Fe(III) a bien substitué en partie les ions Ba^{2+} , et une autre partie reste sous forme libre dans les billes. Les quantités adsorbées (exprimées par gramme de fer) des différents anions à $\text{pH } 4,5 \pm 0,2$ par la ferrihydrite et AS-Fe/Ba sont comparés dans le **Tableau 4.16**.

Nous remarquons que la quantité d'arséniate fixée par les gels Fe-Ba est à peu près deux fois supérieure que celle de la ferrihydrite, tandis que ce phénomène n'est pas observé avec les ions phosphates et chromates (quantité adsorbée proche sur les deux matériaux). Ainsi, l'affinité des arséniate sur AS-Fe/Ba et BPEN_{Fh}-Ba est plus importante que l'affinité des phosphates et chromates. Cette expérience ne permet cependant pas de préciser le mécanisme de fixation des arséniate dans le gel contenant du fer.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

Tableau 4.16 : Test d'adsorption des phosphates, chromates et arséniate sur un gel d'AS-Fe/Ba.

| Adsorbant | Anion | Concentration initiale | q_e (mg.g_{Fe}⁻¹) |
|------------------|--------------|--------------------------------------|--|
| Ferrihydrite | Phosphate | 100 mg _P .L ⁻¹ | 57,5 |
| | Chromate | 53 mg _{Cr} .L ⁻¹ | 36,8 |
| | Arséniate | 72 mg _{As} .L ⁻¹ | 58,9 |
| AS-Fe/Ba | Phosphate | 100 | 49,2 |
| | Chromate | 53 | 38,3 |
| | Arséniate | 72 | 135,6 |

Nous avons montré que les billes préparées par synthèse interne n'adsorbent pas les chromates, contrairement aux billes AS-Fe/Ba. Lors de la synthèse interne, suite à l'introduction du nitrate de fer (solution acide), le pH est remonté pour produire l'oxyhydroxyde. Le fer ionisé et réactif à l'intérieur des billes AS-Fe/Ba n'est plus disponible et dans ce cas, la fixation des ions phosphates et arséniate ne se ferait que sur l'oxyde/oxyhydroxyde formé avec adsorption et précipitation à la surface du solide. Le mécanisme « b » qui a été proposé dans la partie 4.4.4 est alors uniquement présent sur BPEN_{Fh}-Ba, mais pas sur les billes préparées par synthèse interne. Le mécanisme « a » est par contre présent pour les deux types des billes.

4.4.5. Conclusion

D'après les résultats de cette partie, nous constatons que l'adsorption des chromates ou des arséniate augmente avec une diminution du pH. La macroporosité des billes composites améliore la vitesse de diffusion et la capacité d'adsorption des matériaux encapsulés, notamment pour l'adsorption des arséniate. Plusieurs mécanismes sont envisageables concernant la rétention des arséniate sur BPEN_{Fh}-Ba. Le premier, est une adsorption par la ferrihydrite selon un mécanisme d'échange anionique. La précipitation en surface de la ferrihydrite apparaît comme une seconde possibilité grâce aux ions ferrique libre dans le gel. La dernière possibilité est l'adsorption spécifique des arséniate par la structure du gel partiellement réticulé par le fer (AS-Fe/Ba).

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

Les modèles de pseudo second ordre et de Freundlich décrivent respectivement la cinétique et les équilibres d'adsorption sur les différents supports. Les billes obtenues par synthèse interne montrent une rétention importante des arsénates grâce à un phénomène de précipitation, mais aucune rétention des chromates à cause de la solubilité du dichromate ferrique. L'adsorption des chromates et arsénates est comparés avec des capacités obtenues sur d'autres matériaux dans le **Tableaux 4.17**.

Tableau 4.17 : Capacités d'adsorption maximums des chromates et arsénates sur les matériaux différents.

| Adsorbants | q_m Cr (VI) ($\text{mg}_{\text{Cr}} \cdot \text{g}^{-1}$) | q_m As (V) ($\text{mg}_{\text{As}} \cdot \text{g}^{-1}$) | Référence |
|-------------------------------|--|---|---------------------------|
| HDL Mg/Al | 30,28 | n.d | (Wang et al., 2014b) |
| HDL Ni/Fe | 26,78 | n.d | (Lu et al., 2016) |
| Argile activé | 1,42 | n.d | (Weng et al., 2008) |
| Fe(OH) _x /polymère | 10,9 | 66 | (Sannino et al., 2009) |
| Goethite | 7,8 | n.d | (van Beinum et al., 2006) |
| HDL Mg/Al | n.d | 5,987 | (Duan et al., 2016) |
| Goethite/alginate | n.d | 4,97 | (Lee et al., 2015) |
| Zr- β -FeOOH | n.d | 62,54 | (Sun et al., 2013) |
| Ferrihydrite | 40,7 | 55,9 | Cette étude |
| BPEN _{Fh} -Ba | 35,6 | 80,2 | Cette étude |

Une comparaison générale montre que la ferrihydrite est un adsorbant efficace pour éliminer les chromates et arsénates. La capacité d'adsorption sur les deux anions est souvent plus grande que sur les matériaux HDL. La comparaison avec d'autres oxy/hydroxyde de fer, montre que ces anions sont largement mieux adsorbés sur la ferrihydrite. Dans ce tableau, BPEN_{Fh}-Ba possède la meilleure capacité d'élimination des arsénates.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

4.5. Adsorption compétitive d'anions

L'adsorption d'un anion dans un système monocomposé est influencée par l'interaction entre l'ion à éliminer et la surface de l'adsorbant. La présence d'un second polluant peut entraîner la compétition des deux polluants pour les mêmes sites d'adsorption. Nous avons effectué dans cette partie une étude de compétition entre deux anions organiques et deux anions métalliques sur les billes poreuses hybrides (BPEN_{Fh}-Ba), celle-ci ayant donné globalement les meilleures capacités d'adsorption parmi les matériaux composites (début du présent chapitre).

4.5.1. Adsorption compétitive entre deux anions organiques

L'acide salicylique (ASA) et le méthyl orange (MO) sont sélectionnés comme polluants organiques pour cette étude. Afin de déterminer l'influence de la présence d'un anion sur l'adsorption de l'autre, des mélanges de différents rapports molaires entre les deux anions ont été réalisés.

4.5.1.1. Effet du méthyl orange sur l'adsorption de l'acide salicylique

La comparaison des courbes isothermes (**Figure 4.20**) indique que la capacité d'adsorption de l'acide salicylique en système binaire est nettement inférieure à celle observée dans un système mono-élément. La capacité d'adsorption diminue avec la quantité du MO présent dans la solution. Cela montre clairement que le MO entre en compétition avec l'acide salicylique. Cependant, en comparant le rapport 2/1 et 1/1, nous remarquons que le rapport molaire le plus important n'engage pas une réduction aussi importante de l'adsorption. Au regard des parties 4.2, la vitesse d'adsorption d'ASA est largement plus rapide que celle du MO (**Tableau 4.3**), avec une affinité entre l'ASA et la ferrihydrite meilleure que celle du MO. L'effet de compétition du MO sur ASA n'augmente que faiblement avec l'accroissement de la quantité de MO.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

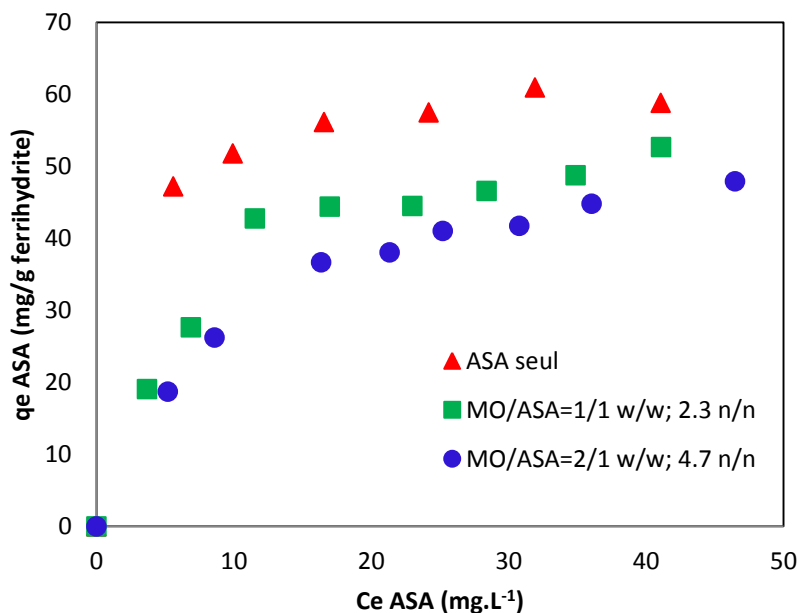


Figure 4.20 : Isotherme d'adsorption sur $BPEN_{FH-Ba}$ de l'acide salicylique sans ou en présence du MO.

Les valeurs des coefficients de compétition du MO sur l'adsorption d'ASA sont analysées d'après le modèle SRS, et les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 4.18**. Les valeurs obtenues confirment que la compétition du MO en ASA est faible et l'augmentation de la concentration du MO n'augmente pas cette compétition.

Tableau 4.18 : Paramètres de compétition du MO sur l'adsorption d'ASA en modèle SRS.

| MO/ASA (m/m) | MO/ASA (n/n) | $a_{ASA/MO}$ | R^2 |
|--------------|--------------|-----------------|-------|
| 1/1 | 2,3/1 | $0,44 \pm 0,10$ | 0.69 |
| 2/1 | 4,7/1 | $0,31 \pm 0,04$ | 0.96 |

4.5.1.2. Effet de l'acide salicylique sur l'adsorption du méthyl orange

Comme dans la partie précédente, la capacité d'adsorption du MO en système binaire est inférieure à celle obtenue en système mono-anion (**Figure 4.21**). Plus la quantité d'acide salicylique est importante dans la solution, plus l'adsorption du MO est défavorable. Cependant, inversement aux résultats précédents mais de manière complémentaire, un faible ratio molaire d'acide salicylique réduit très fortement l'adsorption du MO avec donc un fort effet de compétition pour les sites réactifs de la ferrihydrite.

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

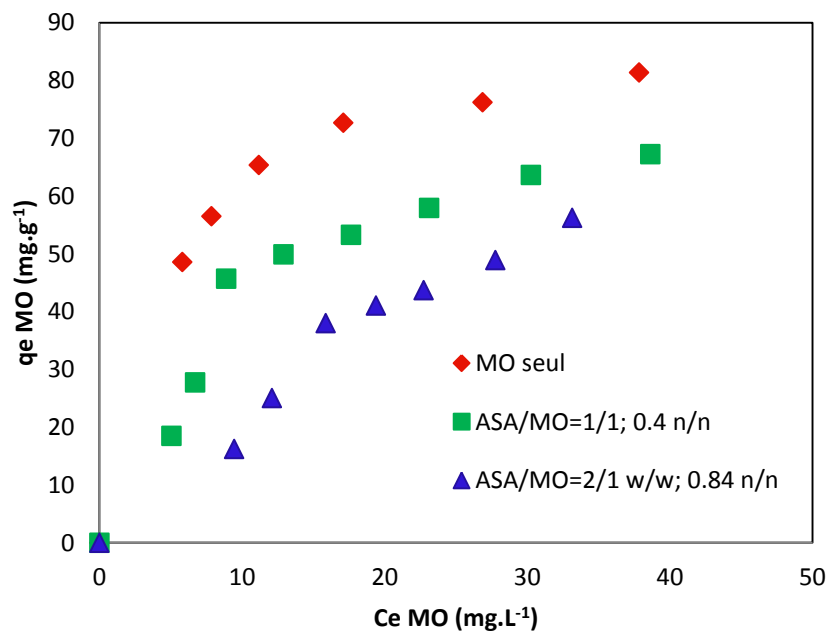


Figure 4.21 : Isotherme d'adsorption du MO avec ou sans présence d'acide salicylique.

Les valeurs des coefficients de compétition d'ASA sur l'adsorption du MO sont présentées dans le **Tableau 4.19**. L'influence d'ASA sur MO est plus importante que celle du MO sur ASA, le coefficient est augmenté de 0,42 à 4,25 pour une concentration d'ASA doublée.

Tableau 4.19 : Paramètres de compétition d'ASA sur l'adsorption du MO en modèle SRS

| ASA/MO (m/m) | ASA/ MO (n/n) | $a_{MO/ASA}$ | R^2 |
|--------------|---------------|--------------|-------|
| 1/1 | 0,4/1 | 0,42±0,11 | 0,60 |
| 2/1 | 0,84/1 | 4,25±0,35 | 0,76 |

4.5.2. Compétition arsénates/chromates

4.5.2.1. Compétition des chromates sur l'adsorption des arsénates

L'influence de la présence du chromate sur l'adsorption d'arséniate a été étudiée avec différents rapport molaire du Cr/As (1/1 et 2/1).

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

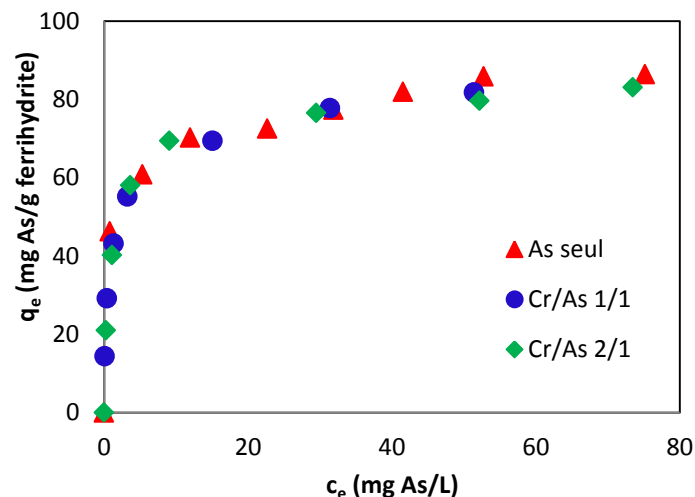


Figure 4.22 : Isothermes d'adsorption des arsénates avec ou sans compétition des chromates (pH=4,5±0,5, $C_{As} = 0$ à 120 mg.L⁻¹).

La **Figure 4.22** montre que les chromates n'influent pas sur l'adsorption des arsénates. Les valeurs des coefficients de compétition (**Tableau 4.20**) sont très petites et confirment que les chromates n'affectent pas l'adsorption des arsénates. Les coefficients de corrélation ne sont pas très fiables, mais en accord avec le modèle SRS. Ces résultats confirment des mécanismes de rétention très différents entre les chromates et les arsénates. Comme nous l'avons vu précédemment, une partie importante des arsénates pourraient précipiter et la présence de chromates n'influencerait donc pas ce mécanisme.

Tableau 4.20 : Paramètres de compétition du chromate sur l'adsorption des arsénates en modèle SRS.

| Cr/As (m/m) | Cr /As (n/n) | $a_{As/Cr}$ | R^2 |
|-------------|--------------|-------------|-------|
| 1,4/1 | 1/1 | 0,012±0,010 | 0,89 |
| 1/0,7 | 2/1 | 0,011±0,005 | 0,93 |

4.5.2.2. Compétition des arsénates sur l'adsorption des chromates

A l'inverse de la partie précédente, les arsénates réduisent l'adsorption des chromates à partir de 10 mg.L⁻¹, et avec une inhibition presque totale de l'adsorption au-delà des 50 mg.L⁻¹ (**Figure 4.22**).

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

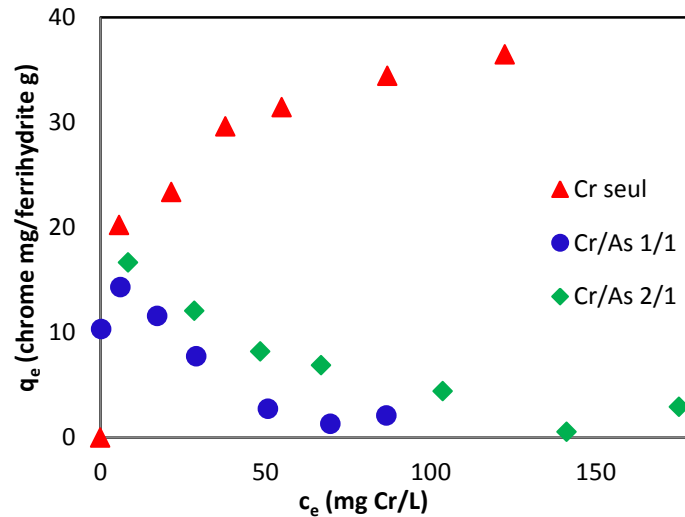


Figure 4.23 : Isothermes d'adsorption des chromates avec ou sans compétition des arsénates

Les valeurs des coefficients de compétition sont alors très élevées (**Tableau 4.21**) et expriment cette forte réduction de l'adsorption. D'après les isothermes, les deux anions ont une affinité semblable pour la ferrihydrate. Lors de la compétition des deux anions dans les billes encapsulées, l'arséniate peut réagir avec le fer (III) libre dans le gel pour former un précipité en surface qui bloquerait les accès à la ferrihydrate dispersée dans le gel pour les anions chromates.

Tableau 4.21 : Paramètres de compétition d'arsénates sur l'adsorption des chromates en modèle SRS.

| As /Cr (m/m) | As/Cr/ (n/n) | $a_{Cr/As}$ | R^2 |
|--------------|--------------|-----------------|-------|
| 1/0,7 | 1/1 | $42,3 \pm 10,0$ | 0,73 |
| 1/1,4 | 1/2 | $24,4 \pm 10,0$ | 0,25 |

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

4.6. Conclusion

Cette partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption de l'acide salicylique, des phosphates, chromates et arsénates. L'adsorption de ces anions est globalement plus favorable sur la ferrihydrite que sur l'HDL (L3). Les capacités maximales d'adsorption des anions sur les matériaux à base de ferrihydrite, exprimées en moles par gramme de ferrihydrite, sont représentées dans la **Figure 4.24**.

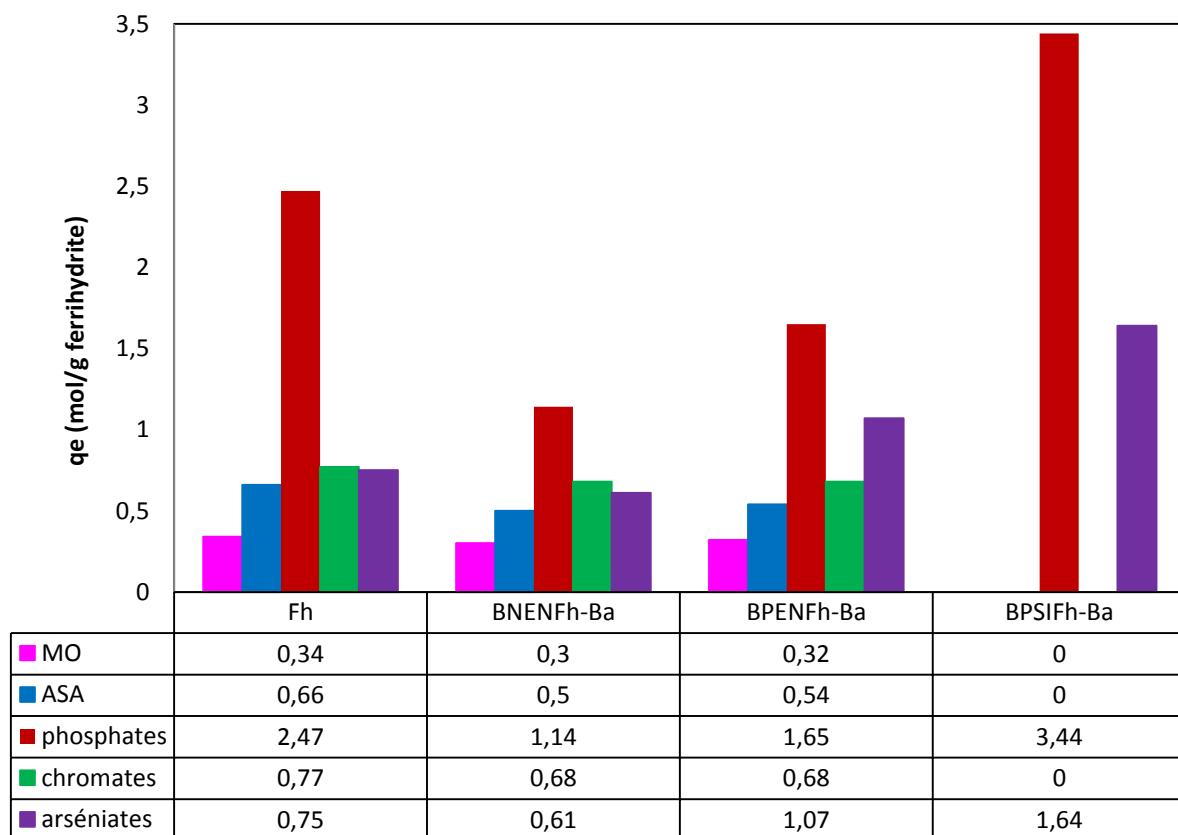


Figure 4.24 : Capacité d'adsorption en moles.g⁻¹ des anions sur les matériaux à base de ferrihydrite.

Comme les résultats du chapitre 3 l'ont montré, l'encapsulation de matériau réduit les propriétés (cinétique et isotherme) d'adsorption ainsi que le coefficient de diffusion des anions. La création de la macroporosité permet de compenser cette influence de l'encapsulation. D'après la **Figure 4.24**, nous remarquons que la capacité d'adsorption des anions sur la ferrihydrite suit l'ordre suivant : phosphates > arsénates \approx chromates > ASA > MO. Cela montre que l'élimination des anions inorganiques sur la ferrihydrite est relativement plus grande que pour les anions organiques. L'affinité entre les phosphates et la ferrihydrite est plus importante que celle des arsénates et des chromates. La création de la

Chapitre 4 : Propriétés d'adsorption des différents anions en batch

macroporosité des billes ferrihydrite/alginate (BPEN_{Fh}-Ba) permet d'augmenter la capacité de rétention des arsénates d'une manière très remarquable. Un phénomène de précipitation sur la surface de la ferrihydrite et aussi une adsorption par le gel réticulé partiellement au fer expliquerait cette forte adsorption des arsénates. La synthèse interne donne au matériau des propriétés d'adsorption différentes de celles de la ferrihydrite à cause notamment d'une structure différente qui a été confirmée par une analyse de DRX (chapitre 3). Ces matériaux ne présentent aucun pouvoir de rétention des anions organiques et des chromates, contrairement aux anions phosphates et arsénates qui sont plus fortement retenus que sur la ferrihydrite. Le mécanisme majoritaire serait de la précipitation de ces deux anions avec les ions ferriques présents dans la structure.

L'adsorption en compétition a été évaluée sur BPEN_{Fh}-Ba. Les expériences ont été réalisées sur deux anions organiques (MO et ASA) et inorganiques (Chromate et arséniate). Nous remarquons que la présence du MO diminue l'adsorption d'ASA et réciproquement, avec un phénomène de compétition entre les deux anions. Pour l'adsorption du mélange chromate et arséniate, l'existence du chromate n'a pas d'effet sur l'adsorption des arsénates, alors que les arsénates inhibent presque totalement l'adsorption des chromates lorsque la concentration d'arséniate est au-delà de 50 mg.L⁻¹, la précipitation des arsénates à l'intérieur des billes BPEN_{Fh}-Ba bloquerait l'accès des chromates à la ferrihydrite.

**Chapitre 5 : Evaluation des performances en
réacteur continu en lit fixe**

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

5.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, l'ensemble du travail a été mené en réacteur batch et il apparaissait important d'évaluer les possibilités de mise en œuvre en réacteur continu dans le cadre d'un usage plus généralisé. Les réacteurs filtrants sont les plus faciles à mettre en œuvre. Par conséquent, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'efficacité des adsorbants composites en réacteur continu lit fixe. Le méthyl orange a été choisi comme polluant anionique modèle et les billes testées sont le $\text{BNEN}_{\text{HDL};2,9}\text{-Ca}$; $\text{BNEN}_{\text{Fh}}\text{-Ba}$ et $\text{BPEN}_{\text{Fh}}\text{-Ba}$.

Différents facteurs sont susceptibles de modifier les réactions dans un système ouvert et notamment la vitesse de percolation et la concentration en entrée de réacteur. La hauteur de garnissage peut également entraîner un changement de comportement hydrodynamique du filtre.

La régénération des adsorbants est un point important d'un point de vue économique. Les études concernant la désorption et réadsorption du MO seront présentées à la fin du chapitre.

En suivant cette approche, ce chapitre est divisé en trois parties. La première est consacrée à la mise en œuvre des billes HDL/alginat ($\text{BNEN}_{\text{HDL};2,9}\text{-Ca}$) avec l'étude de l'influence du débit d'alimentation, de la concentration initiale ainsi que de la hauteur de garnissage sur l'adsorption du MO. Les résultats seront modélisés et comparés avec ceux obtenus en réacteur batch. La deuxième partie est consacrée à l'adsorption du MO en continue sur les billes ferrihydrite/alginat. L'effet de la création de macroporosités sur l'adsorption en colonne du MO va être évalué dans cette partie. La dernière partie traite de la régénération des billes ferrihydrite/alginat. La réversibilité de l'adsorption est évaluée et des cycles désorption/réadsorption ont été réalisés afin d'observer le potentiel de régénération.

5.2. Adsorption du Méthyl Orange sur $\text{BNEN}_{\text{HDL};2,9}\text{-Ca}$

5.2.1. Influence de la hauteur du lit

L'adsorption a été réalisée avec une vitesse d'alimentation et une concentration à l'entrée du réacteur constante, respectivement de $0,1 \text{ m.h}^{-1}$ ($0,05 \text{ L.h}^{-1}$) et de 5 mg.L^{-1} . L'évolution de la concentration en sortie du réacteur en fonction du temps pour chaque hauteur (15 à 30 cm) est illustrée dans la **Figure 5.1**. En comparant les courbes de percée obtenues, nous observons d'une manière logique une augmentation de la durée de

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

fonctionnement du réacteur avec l'augmentation de la hauteur du lit. Pour chaque hauteur de lit, la colonne perce dès le début de l'expérience car la cinétique d'adsorption très lente ne permet pas d'épuiser le fluide. Le temps de saturation augmente avec la hauteur du lit, ceci traduisant le fait d'une plus grande quantité d'adsorbant dans la colonne.

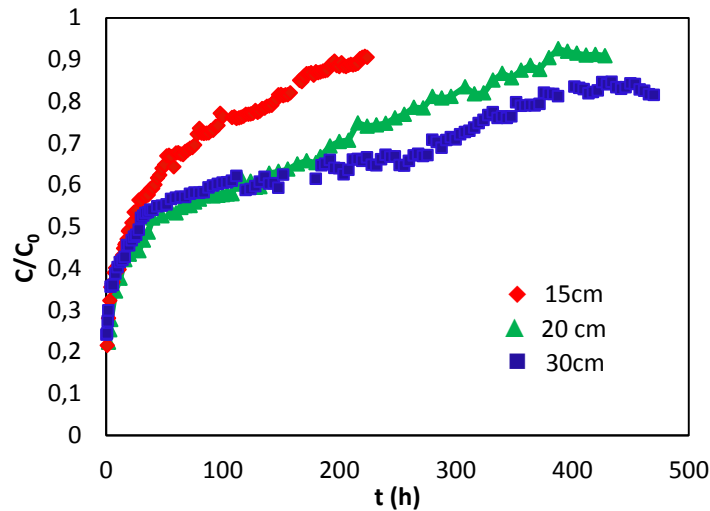


Figure 5.1 : Influence de la hauteur de lit sur les courbes d'adsorption du MO sur $\text{BNEN}_{\text{HDL}_{2,9}\text{-Ca}}$ en réacteur ouvert ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $v = 0.1 \text{ m.h}^{-1}$, $H = 15, 20, 30 \text{ cm}$).

5.2.2. Influence de la vitesse d'alimentation

La vitesse de transfert dans le réacteur est un paramètre important qui modifie les performances du lit. Dans cette expérimentation, l'effet du débit d'alimentation a été examiné dans les conditions suivantes :

- Débit d'alimentation : $0,015 ; 0,025 ; 0,05 \text{ L.h}^{-1}$, correspondant à des vitesses de $0,03 ; 0,05 ; 0,1 \text{ m.h}^{-1}$.
- Concentration d'entrée en MO : 5 mg.L^{-1} ;
- Hauteur du lit : 15 cm
- pH initial de la solution : $5,5$

Les courbes de percée sont représentées graphiquement sur la **Figure 5.2**. Afin de mieux observer l'influence du débit d'alimentation, les courbes sont normalisées en V/V_p , avec V volume de la solution et V_p correspondant au volume de pores dans la colonne. La porosité du lit (V_p/V_T) a été estimée à $0,25$. Comme précédemment, les colonnes percent dès le début de l'alimentation et quel que soit le débit. Malgré la diminution des vitesses de percolation, la cinétique d'adsorption trop lente ne permet pas l'épuisement du liquide. Les

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

résultats montrent clairement que, pour un débit d'alimentation important, la pente des fronts d'adsorption est importante avec une saturation rapide des colonnes. Cette évolution est en parfait accord avec celle observée par Lezehari (2011).

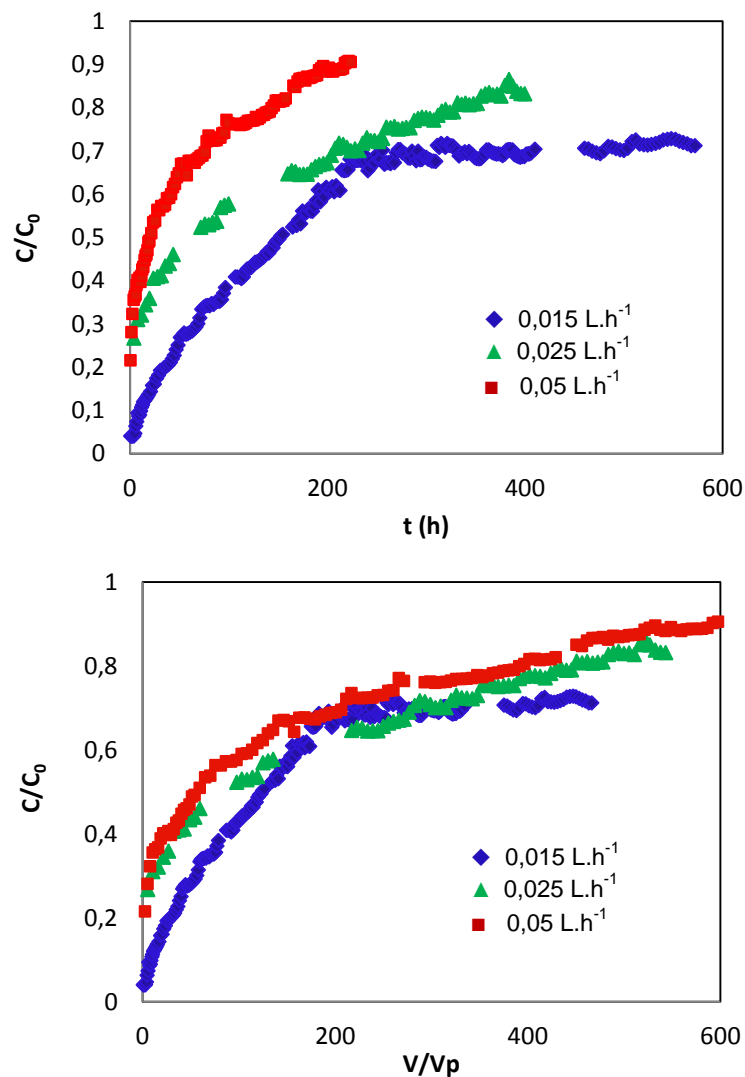


Figure 5.2 : Influence du débit d'alimentation sur les courbes de percée du MO

5.2.3. Influence de la concentration initiale

Les courbes de percées obtenues à des concentrations de 5, 7,5, 10 mg.L^{-1} sont illustrés dans la **Figure 5.3** avec une hauteur du lit de 15 cm et un débit d'alimentation de $0,025 \text{ L.h}^{-1}$. La colonne perce dès le début de l'adsorption. La variation de la concentration initiale n'a pas une influence significative sur la courbe de percée car dans la gamme de concentration utilisée, la quantité adsorbée augmente de manière linéaire dans le système de batch comme l'indique l'isotherme d'adsorption (**Figure 3.9**).

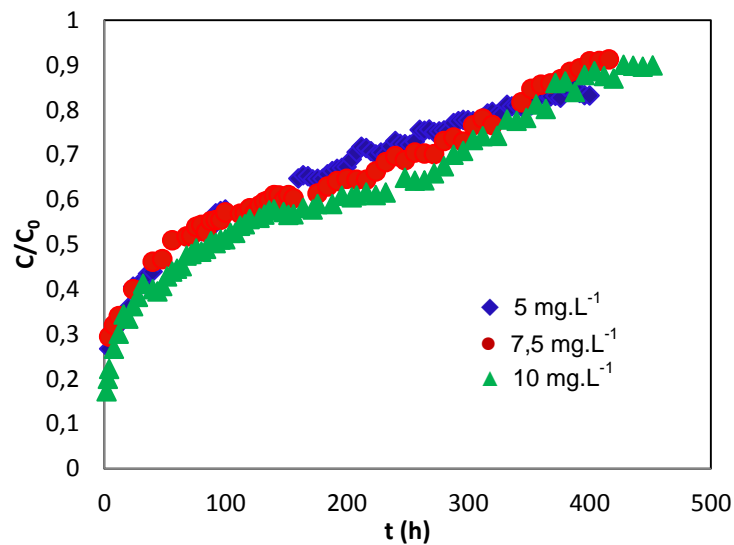


Figure 5.3 : Influence de la concentration initiale sur les courbes de percée du MO.

5.2.4. Modélisation des courbes de percée

Le choix des modèles mathématiques est souvent basé sur l'équation cinétique et l'isotherme d'adsorption en batch. Le modèle de Thomas utilisé dans cette modélisation suppose une cinétique du second ordre et un modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption.

L'application de ce modèle nous permet d'accéder à la constante de Thomas K_{th} et à la capacité d'adsorption (q_0). Les différents paramètres obtenus lors de la modélisation des courbes précédentes sont rassemblés dans le **Tableau 5.1**.

Les quantités adsorbées en colonne sont généralement plus faibles que celle de l'isotherme en batch (q_e) car l'équilibre n'est pas atteint au moment de la saturation apparente de réacteur (C/C_0 n'atteint pas à 1). Les coefficients de corrélation confirment que le modèle de Thomas est globalement adapté à nos résultats.

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

Tableau 5.1 : Adsorption du MO par BNEN_{HDL ;2,9}-Ca : Paramètres de THOMAS (R% est le rendement de la colonne).

| H (cm) | v (m.h ⁻¹) | C ₀ (mg.L ⁻¹) | t _p (h) | t _e (h) | k _T × 10 ³ (L.mg ⁻¹ .h ⁻¹) | q ₀ (mg.g ⁻¹) | q _e (mg.g ⁻¹) | R ² | R (%) |
|--------|------------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|-------|
| 15 | 0,1 | 5 | n.d | n.d | 2,50±0,07 | 11,6±1,0 | 18±3 | 0,97 | 19 |
| 20 | 0,1 | 5 | n.d | n.d | 1,21±0,03 | 14,0±0,7 | 18±3 | 0,99 | 24 |
| 30 | 0,1 | 5 | n.d | n.d | 0,84±0,04 | 15,4±1,8 | 18±3 | 0,93 | 20 |
| 15 | 0,1 | 5 | n.d | n.d | 2,50±0,07 | 11,6±1,0 | 18±3 | 0,97 | 19 |
| 15 | 0,05 | 5 | n.d | n.d | 1,21±0,03 | 13,5±0,6 | 18±3 | 0,98 | 25 |
| 15 | 0,03 | 5 | 16 | n.d | 1,37±0,04 | 17,5±0,3 | 18±3 | 0,94 | 46 |
| 15 | 0,05 | 5 | n.d | n.d | 1,21±0,03 | 13,5±0,6 | 18±3 | 0,98 | 25 |
| 15 | 0,05 | 7,5 | n.d | n.d | 0,76±0,03 | 19,1±1,1 | 28±4 | 0,97 | 32 |
| 15 | 0,05 | 10 | n.d | n.d | 0,56±0,02 | 35,4±1,1 | 37±6 | 0,98 | 29 |

Comme les colonnes percent dès le début de l'expérience, le temps expérimental de percée ne peut pas être indiqué sauf pour la colonne alimentée à la plus faible vitesse (0,03 m.h⁻¹). Le temps d'épuisement n'est pas déterminé non plus à cause d'une saturation très lente.

D'une manière générale, les paramètres de Thomas (K_{th} ; q₀) sont influencées par la vitesse d'alimentation et la concentration initiale en MO (**Tableau 5.1**). Une augmentation de la vitesse (pour une même concentration en entrée) entraîne une diminution de la quantité de MO adsorbée, le temps de séjour dans le réacteur ne permettant pas d'atteindre la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e = 18,4 mg.g⁻¹). Par contre, dans le cas d'une vitesse de 0,03 m.h⁻¹, l'équilibre (ou le pseudo-équilibre) est quasiment atteint (17,5 mg.g⁻¹), ce qui n'est pas le cas pour une vitesse supérieure. Cette évolution est en accord avec de précédentes études (Demarchi et al., 2015).

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

L'augmentation de la concentration initiale augmente la quantité adsorbée dans la colonne (q_0). Comme le prévoit l'isotherme d'adsorption, la valeur de q_e augmente avec la concentration initiale en MO, ceci explique aussi cette évolution. La valeur de K_{th} diminue avec la concentration, ce qui signifie que le transfert de masse est augmenté avec la concentration du MO due à un gradient de concentration plus fort.

La **Figure 5.4** montre les ajustements non linéaires des données expérimentales obtenues en utilisant le modèle de Thomas. En comparant les courbes de modélisation et les courbes expérimentales, nous pouvons conclure que le modèle de Thomas donne une bonne corrélation des valeurs d'expérimentales.

Théoriquement, la quantité adsorbée (par unité de masse de lit) ne devrait pas varier en fonction de la hauteur du lit. Cependant, les q_0 dans nos études sont légèrement augmentés avec la hauteur du lit. Cette observation peut être expliquée par une densité de matériaux variable avec la hauteur de lit donc à une compression des billes lorsque la hauteur augmente. Plus la hauteur est grande, plus les billes dans les couches inférieures de la colonne sont comprimées par les billes au-dessus avec une variation de la porosité du lit et une estimation difficile de la quantité de matériaux dans la colonne. Une autre possibilité est que l'équilibre ne soit pas atteint pour la hauteur la plus faible.

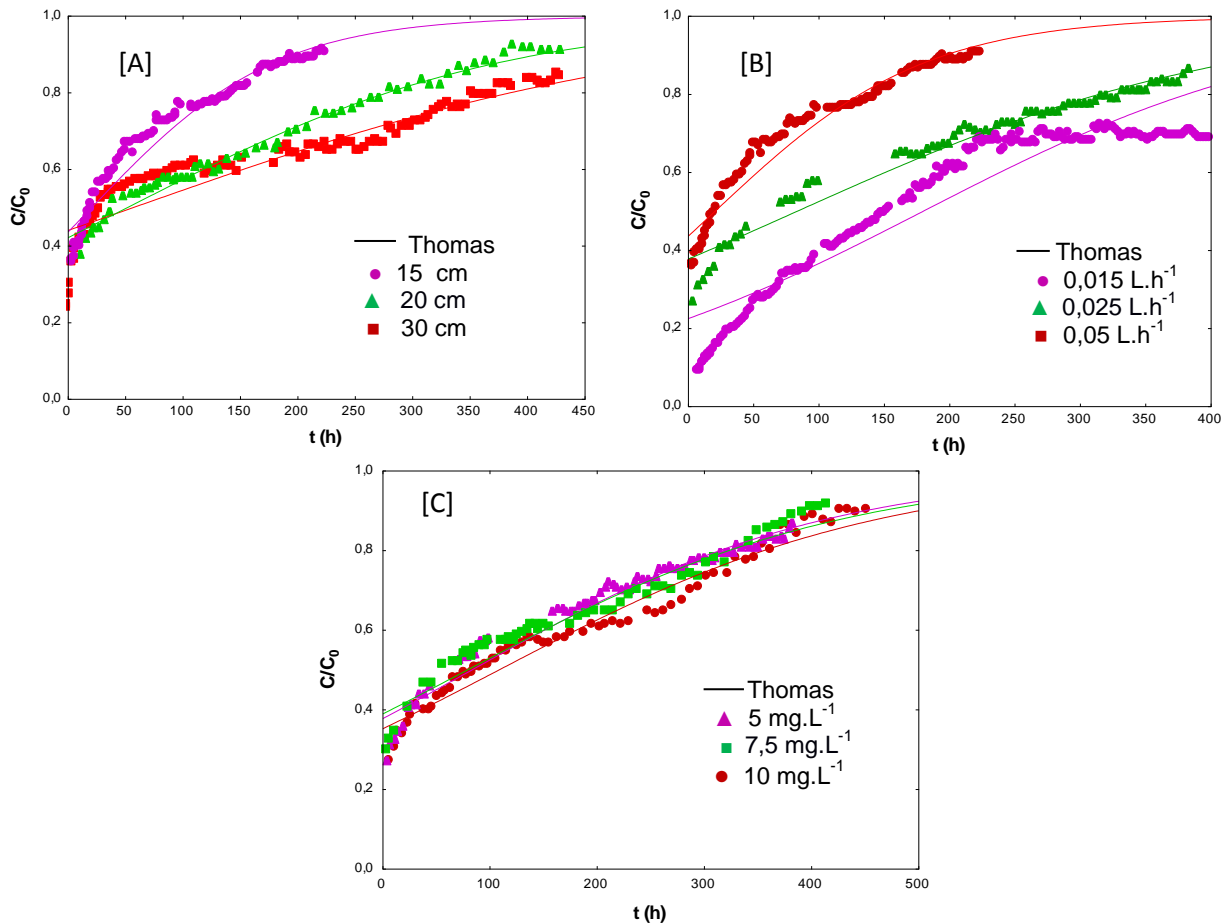


Figure 5.4 : Modélisation des courbes de percée expérimentales avec le modèle de Thomas sur l'effet de (A) : la hauteur du lit ; (B) : le débit d'alimentation et (C) : la concentration initiale

5.3. Adsorption du Méthyl Orange par les billes ferrihydrite/Alginate

Cette partie présente les résultats expérimentaux concernant les billes ferrihydrite/alginate en système dynamique. D'après les résultats sur la colonne garnie de billes HDL/alginate, nous avons remarqué que l'adsorption en dynamique est peu influencée par la hauteur du lit. C'est pour cette raison que dans cette partie, l'influence de la hauteur du lit ne sera pas étudiée.

5.3.1. Influence de la macroporosité

Afin d'étudier l'influence de la macroporosité du gel sur les performances du lit, l'adsorption du MO en lit fixe a été étudiée sur $\text{BNEN}_{\text{Fh-Ba}}$ et $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$ pour les mêmes conditions expérimentales. Pour toutes les mesures, la vitesse apparente dans le réacteur est de $0,05 \text{ m.h}^{-1}$ ($0,025 \text{ L.h}^{-1}$), la concentration initiale en MO de 10 mg.L^{-1} et la hauteur du lit de 15

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

cm. L'évolution des courbes de percée est reportée sur la **Figure 5.5**. Les résultats ont été modélisés par le modèle de Thomas (**Tableau 5.2**).

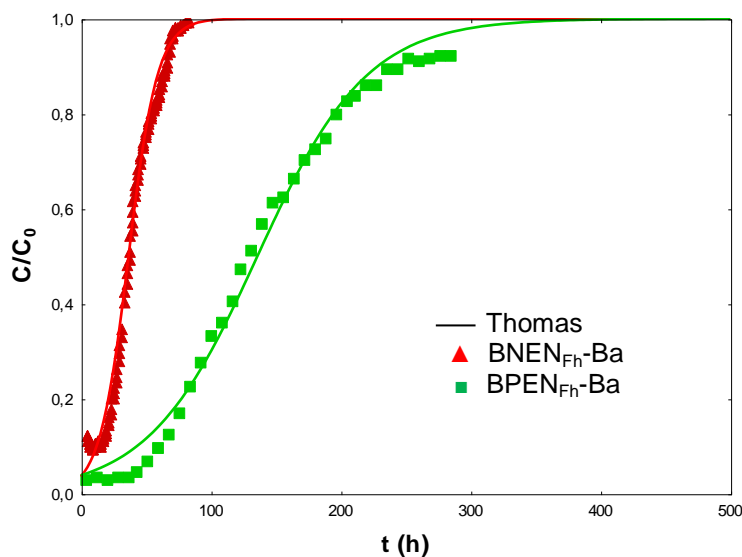


Figure 5.5 : Influence de la macroporosité sur les courbes d'adsorption du MO sur de la ferrihydrite encapsulée et en réacteur ouvert.

Tableau 5.2 : Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du MO sur BNEN_{Fh}-Ba et BPEN_{Fh}-Ba. (H=15 cm, $v = 0,05 \text{ m.h}^{-1}$, $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$).

| Adsorbants | t_p (h) | t_e (h) | R (%) | $K_T \times 10^3$ ($\text{L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$) | q_0 (mg.g^{-1}) | q_e (mg.g^{-1}) | R^2 |
|------------|--------------|--------------|----------|---|---------------------------------|---------------------------------|-------|
| BNEN-Ba | n.d | 67 | 42 | $8,9 \pm 0,13$ | 9 ± 2 | 16 ± 1 | 0,99 |
| BPEN-Ba | 62 | 396 | 49 | $2,3 \pm 0,1$ | $37,0 \pm 0,5$ | 59 ± 2 | 0,99 |

La percée du filtre d'adsorption du MO sur BNEN_{Fh}-Ba est immédiate, alors que le temps de percée (t_p) sur BPEN_{Fh}-Ba est atteint en 62h. Le temps d'épuisement (t_e) pour BNEN_{Fh}-Ba et BPEN_{Fh}-Ba varie de 67 h à 396 h. Les paramètres de Thomas confirment que la capacité d'adsorption par BPEN_{Fh}-Ba est largement supérieure à celle sur BNEN_{Fh}-Ba. La macroporosité permet d'améliorer la perméabilité des billes et facilite le contact entre la molécule de MO et la ferrihydrite à l'intérieur des billes.

Cette influence est aussi observée dans la partie adsorption du MO en batch, l'existence de la macroporosité augmente la capacité d'adsorption ainsi que le coefficient de diffusion dans les billes. Les coefficients de corrélation R^2 (0,99) montrent clairement que le

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

modèle de Thomas s'ajuste de façon parfaitement acceptable aux résultats expérimentaux. Au vu des résultats, $BPEN_{FH-Ba}$ sera utilisé dans les expériences suivantes.

5.3.2. Influence de la vitesse d'alimentation et de la concentration

Dans cette partie, l'influence du débit d'alimentation et de la concentration initiale sur l'adsorption du MO sur $BPEN_{FH-Ba}$ en lit fixe a été examinée. Pour chaque facteur, trois expériences différentes ont été effectuées.

Les courbes de percée sont tracées pour chaque expérience et sont présentées sur la **Figure 5.6**. L'influence du débit d'alimentation est montrée en fonction du temps de réaction et également en V/V_p pour mettre en évidence l'impact du paramètre « vitesse » sur les courbes de percées, la porosité du lit a été estimée à 0,29.

- Effet de la vitesse apparente

Les résultats montrent clairement qu'un débit d'alimentation important donne un front d'adsorption plus large et un temps de saturation plus court. Le temps de percée ainsi que le temps d'épuisement sont naturellement plus long pour le faible débit. La représentation en volume de pores permet de confirmer que si le front d'adsorption est modifié, la quantité adsorbée à l'équilibre ne devrait pas être influencée par ce paramètre. Cependant, les calculs de la quantité adsorbée (q_0) sont sous-estimés avec une saturation apparente des colonnes mais l'équilibre qui n'est pas atteinte. Plus la vitesse apparente est lente, plus l'équilibre d'adsorption peut être atteint avec un épuisement de la solution sur une hauteur de garnissage plus faible (**Figure 5.6 A et B**).

- Effet de la concentration initiale

Les courbes de percée en C/C_0 montrent que la concentration en entrée de réacteur modifie le front d'adsorption avec une saturation plus rapide de la colonne. Au contraire des résultats obtenues sur les billes composées à partir d'HDL, la quantité adsorbée augmente avec une augmentation de la concentration, est plus faible que celle que l'on observerait avec un coefficient de partage (rapport constant entre la quantité en solution et la quantité dans le solide). L'isotherme obtenue sur la gamme de concentration 10-40 $mg.L^{-1}$ étant bien de forme convexe (**Figure 3.17**) avec une quantité adsorbée qui augmente d'une manière non linéaire avec la concentration et donc une non superposition des courbes de percées (exprimée en C/C_0). Les quantités adsorbées calculées pour les plus faibles concentrations est comme précédemment sous estimées, car la saturation n'est probablement pas atteinte. Les résultats sont en accord avec Ghosh et al (2014).

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

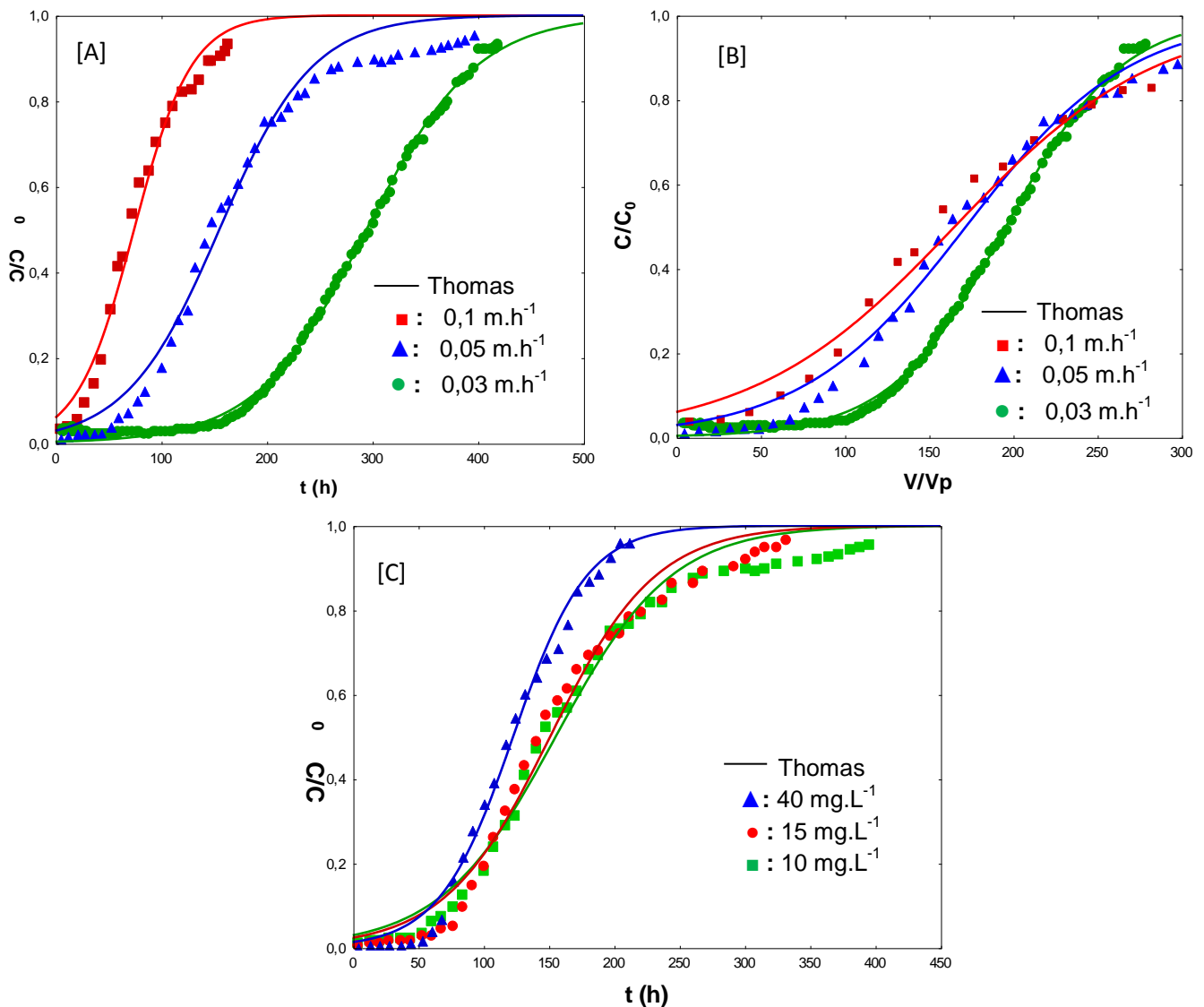


Figure 5.6 : Influence du débit d'alimentation (A et B) et de la concentration initiale sur l'adsorption du MO en réacteur continu (C) sur $\text{BPEN}_{\text{FH-Ba}}$.

Les résultats ont été ensuite modélisés par le modèle de Thomas. Les paramètres de modélisation ainsi que les résultats sont précisés dans le **Tableau 5.3**. Avec une augmentation de la vitesse de $0,03$ à $0,1 \text{ m.h}^{-1}$, le temps de percée (t_p) diminue de 196 à 20 h et le temps d'épuisement (t_e) varie de 435 à 168 h. Cette évolution est bien en accord avec l'évolution des courbes de percée obtenues. Le temps de percée n'est pas modifié significativement avec le changement de concentration initiale. Cependant, le temps d'épuisement a diminué de 396 à 200 h lorsque la concentration varie de 10 à 40 mg.L^{-1} . Les valeurs de la quantité adsorbée sous différentes conditions montrent que l'augmentation du débit d'alimentation diminue la capacité d'adsorption du MO. Une variation de la vitesse apparente de $0,03$ à $0,1 \text{ L.h}^{-1}$ entraîne une diminution de la capacité d'adsorption de 42 à 35 mg.g^{-1} , mais dans tous les cas,

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

la valeur calculée est éloignée de la valeur d'équilibre (59 mg.g^{-1}) et ceci d'autant plus que la vitesse augmente. La largeur du front d'adsorption nécessite un temps important pour atteindre à l'équilibre dans les couches de garnissage.

L'augmentation de la concentration initiale augmente la capacité d'adsorption, la valeur variant de 42 à 96 mg.g^{-1} avec un changement de concentration de 10 à 40 mg.L^{-1} . Cette évolution correspond à la courbe isotherme avec un transfert de masse du soluté qui augmente avec l'augmentation de la concentration en solution.

En comparant la quantité d'adsorption en système batch et en colonne, les valeurs en système batch sont généralement plus grandes que celles en colonne. L'équilibre de l'adsorption (saturation de la colonne) n'est pas atteint au moment du bilan matière.

Tableau 5.3 : Données expérimentales des colonnes ainsi que les paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du MO sur $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$.

| H (cm) | v (m.h^{-1}) | C ₀ (mg.L^{-1}) | t _p (h) | t _e (h) | R (%) | K _T × 10 ³ ($\text{L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$) | q ₀ (mg.g^{-1}) | q _e (mg.g^{-1}) | R ² |
|--------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 15 | 0,03 | 10 | 196 | 435 | 67 | 1,9±0,01 | 42±1 | 59±2 | 0,99 |
| 15 | 0,05 | 10 | 62 | 396 | 49 | 2,3±0,1 | 37±1 | 59±2 | 0,99 |
| 15 | 0,1 | 10 | 20 | 168 | 44 | 3,7±0,2 | 35±1 | 59±2 | 0,99 |
| 15 | 0,05 | 10 | 62 | 396 | 49 | 2,3±0,1 | 37±1 | 59±2 | 0,99 |
| 15 | 0,05 | 15 | 60 | 324 | 48 | 1,6±0,08 | 53,6±0,8 | 69±3 | 0,97 |
| 15 | 0,05 | 40 | 60 | 200 | 48 | 0,9±0,04 | 96±1 | 92±3 | 0,99 |

5.4. Réversibilité de l'adsorption du MO

Suite aux essais d'adsorption réalisés en réacteur ouvert, nous avons souhaité évaluer les possibilités de régénération du support et la réversibilité de l'adsorption du MO sur les billes « $\text{BPEN}_{\text{Fh-Ba}}$ ». Un système batch a été retenu pour faire cette étude afin de multiplier les conditions opératoires et définir le meilleur traitement qui pourra être mis en œuvre en réacteur ouvert.

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

5.4.1. Effet du solvant

La désorption du MO est étudiée dans l'eau et dans une solution de NH_4Cl (500 mg.L^{-1}) sans ajuster le pH ($\text{pH}=5,5$) sur le $\text{BPEN}_{\text{Fh}}\text{-Ba}$ ayant préalablement adsorbé le MO. La régénération n'a pas été envisagée dans des conditions très acides ou basiques (pH 1 à 2 ou pH 8 à 10), pour éviter tous risques de dégradation du gel. L'évolution de la quantité désorbée (q_d) en fonction de la quantité initiale adsorbée (q_0) est illustrée sur la **Figure 5.7**.

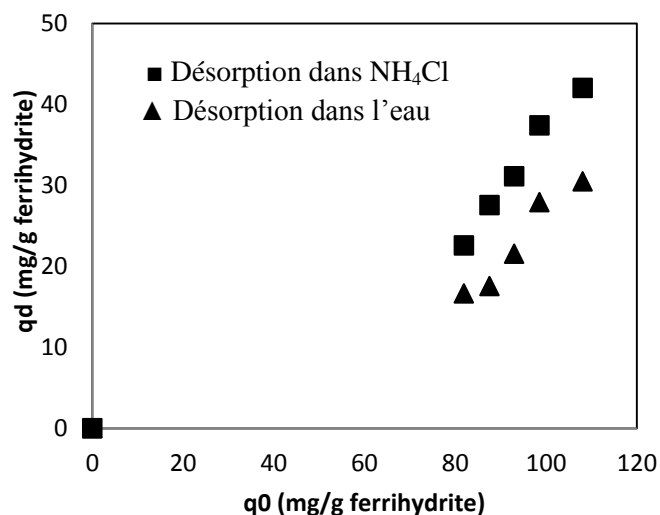


Figure 5.7 : Désorption du MO sur $\text{BPEN}_{\text{Fh}}\text{-Ba}$ dans l'eau et NH_4Cl

La quantité désorbée augmente naturellement avec la quantité initiale fixée sur les billes. L'isotherme d'équilibre après désorption est ensuite tracée et comparée sur la **Figure 5.8** à l'isotherme d'adsorption du MO initiale pour évaluer la réversibilité de l'adsorption. L'isotherme d'équilibre après désorption dans l'eau se superpose avec l'isotherme d'adsorption tandis que l'isotherme de désorption dans NH_4Cl se situe au-dessous de l'adsorption. Cette observation signifie que l'adsorption/désorption du MO dans l'eau est réversible, et la désorption dans NH_4Cl permet de repousser l'équilibre de l'adsorption/désorption due à une force ionique plus forte, et les ions chlorures favorisent la désorption par un échange ionique. En conséquence, la solution NH_4Cl est choisie pour les études suivantes.

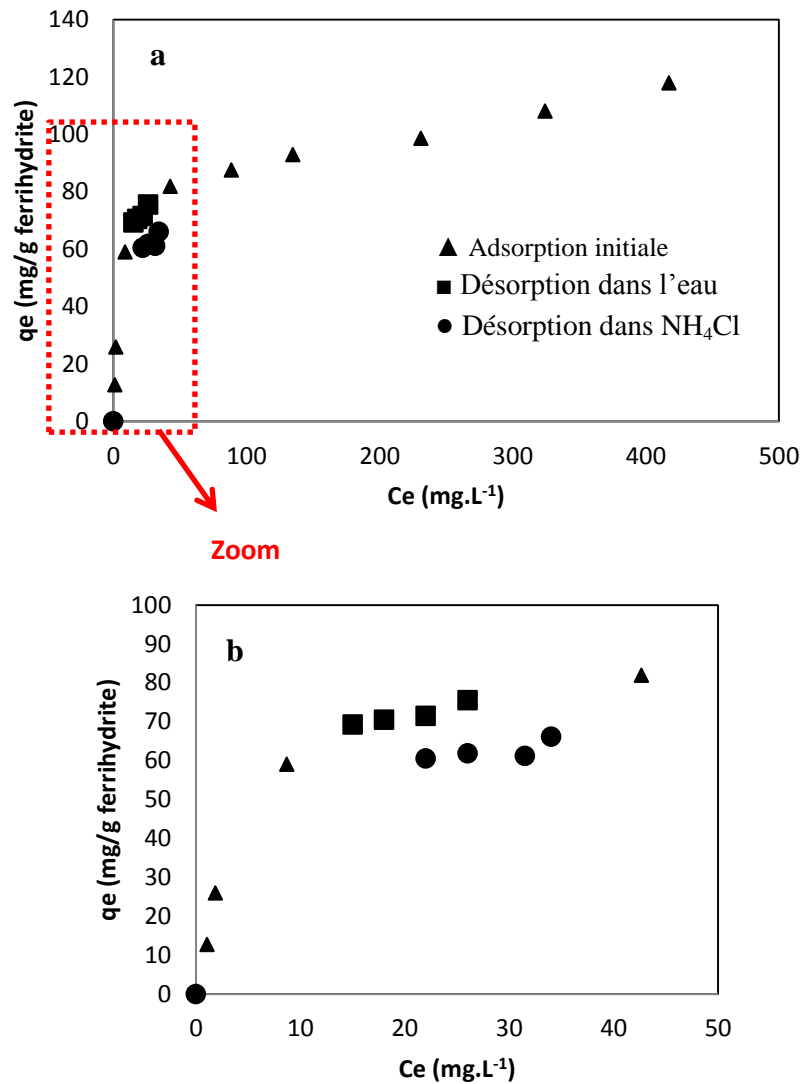


Figure 5.8 : Isotherme de désorption du MO dans l'eau et NH₄Cl ainsi que l'isotherme d'adsorption initiale (a) et le zoom des isothermes en première partie (b).

5.4.2. Cinétique de désorption du MO

Les cinétiques de désorption du MO ont été réalisées dans le cas d'une désorption par une solution de NH₄Cl et pour différentes charges en MO dans les billes. L'évolution de la quantité désorbée (q_d) en fonction du temps est tracée sur la **Figure 5.9**.

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

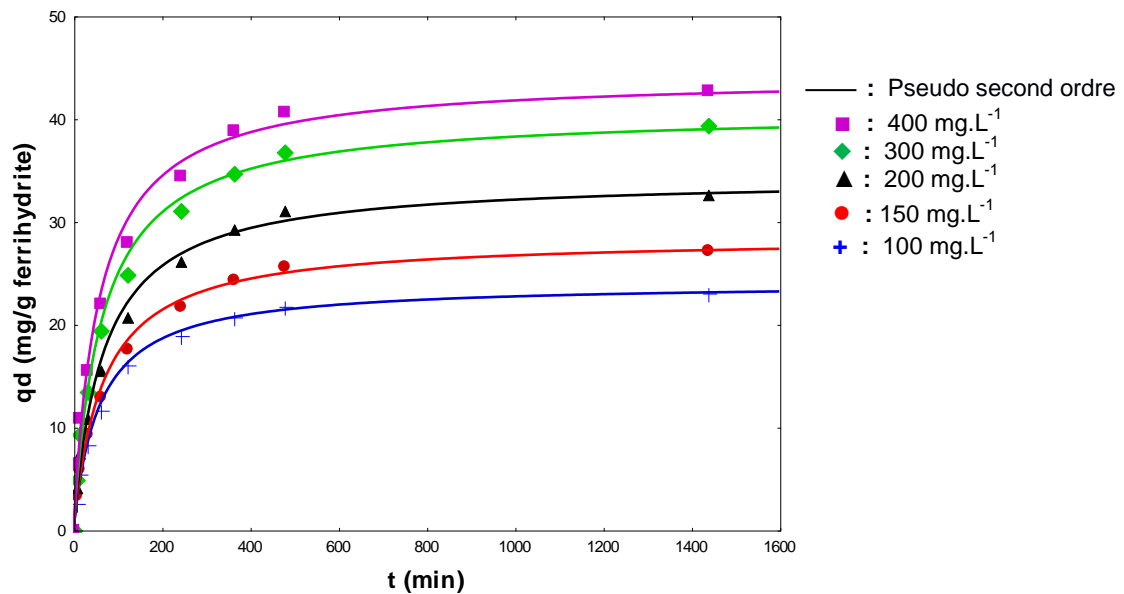


Figure 5.9 : Cinétique désorption du MO sur BPEN_{Fh}-Ba dans la solution NH₄Cl.

L'équilibre de désorption est atteint dans tous les cas après 8 h de contact. Une modélisation suivant le pseudo second ordre est ensuite réalisé sur la première désorption et présentée dans le **Tableau 5.4**, ainsi que les calculs des coefficients de diffusion.

Tableau 5.4: Paramètres du pseudo second ordre et les coefficients de diffusion

| Concentration (mg.L ⁻¹) | Pseudo second ordre | | Coefficient de diffusion | |
|--|--|-------|---|-------|
| | k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | R^2 | De (m ² .s ⁻¹) | R^2 |
| 100 | $(7,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ | 0,999 | $1,7 \cdot 10^{-11}$ | 0,984 |
| 150 | $(5,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ | 0,998 | $1,5 \cdot 10^{-11}$ | 0,986 |
| 200 | $(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | 0,997 | $1,4 \cdot 10^{-11}$ | 0,992 |
| 300 | $(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | 0,997 | $1,6 \cdot 10^{-11}$ | 0,987 |
| 400 | $(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | 0,995 | $1,7 \cdot 10^{-11}$ | 0,993 |

Le calcul des constantes montre que la constante cinétique d'ordre 2 est proche de celle obtenue en adsorption ($3,9 \cdot 10^{-4}$ pour 200 mg.L⁻¹). Dans les deux cas, le transfert du MO à travers le gel fixe la cinétique de réaction. Cependant, le coefficient de diffusion apparaît plus faible pour la désorption que pour l'adsorption ($4,1 \cdot 10^{-11}$). Dans le cas de la désorption, la concentration résiduelle en solide limite le gradient de concentration et à flux égal, selon la première loi de Fick, le coefficient de diffusion apparaît plus faible.

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

5.4.3. Cycle désorption/réadsorption.

Afin d'évaluer la faisabilité de cycles avec une alternance de phases d'adsorption et de désorption, les billes BPEN_{Fh}-Ba après l'étape de désorption sont récupérés et remis en contact avec les mêmes concentrations que celles initialement utilisées pour le chargement (100, 150, 200, 300 et 400 mg.L⁻¹). Le cycle désorption/réadsorption est ensuite répété 3 fois avec les mêmes conditions expérimentales. Les isothermes d'adsorption sont illustrées sur la **Figure 5.10**.

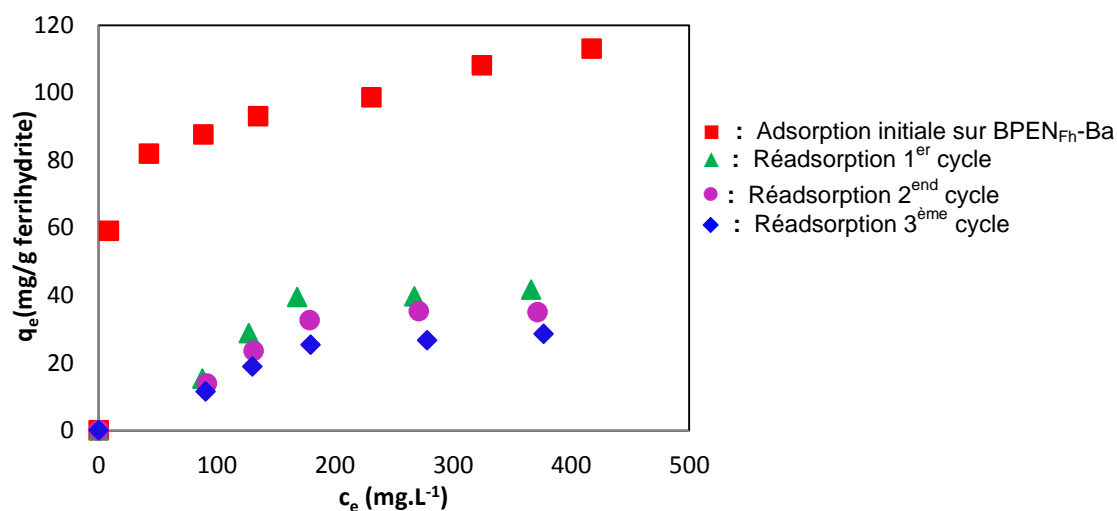


Figure 5.10 : Isotherme d'adsorption pour chaque cycle sur BPEN_{Fh}-Ba utilisée.

Les courbes nous montrent clairement que le taux de régénération des billes est d'environ 30% et que ce taux ne diminue que très légèrement ensuite avec les cycles. Un bilan matière sur le MO a été réalisé afin de déterminer la réversibilité de l'adsorption du MO dans les billes (**Tableau 5.5**).

Tableau 5.5: Bilan matière du MO au cours de chaque cycle de désorption/adsorption

| Concentration initiale (mg.L ⁻¹) | 100 | 150 | 200 | 300 | 400 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| m_{MO} en 1 ^{ère} désorption (mg) | 1,9 | 2,2 | 2,6 | 3,1 | 3,4 |
| m_{MO} en 1 ^{ère} ré-adsorption (mg) | 1,5 | 2,3 | 3,1 | 3,2 | 3,3 |
| m_{MO} en 2 ^{ème} désorption (mg) | 1,9 | 2,2 | 2,5 | 2,8 | 3,1 |
| m_{MO} en 2 ^{ème} ré-adsorption (mg) | 1,4 | 1,9 | 2,1 | 2,8 | 2,8 |
| m_{MO} en 3 ^{ème} désorption (mg) | 1,8 | 2,0 | 2,2 | 2,4 | 2,8 |
| m_{MO} en 3 ^{ème} ré-adsorption (mg) | 1,2 | 1,5 | 2,1 | 2,2 | 2,3 |

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

D'après le tableau, nous constatons que la masse désorbée à chaque cycle est du même ordre de grandeur et permet la ré-adsorption d'une quantité proche. Nous remarquerons que la quantité adsorbée suite à la première régénération peut être plus importante que la quantité désorbée, cela étant cohérent avec l'équilibre isotherme d'adsorption, la concentration en solution à l'équilibre étant plus élevée que celle de l'adsorption initiale. La réversibilité partielle de l'adsorption avec la libération d'un nombre restreint de sites d'adsorption de la ferrihydrite semble utilisable pour un usage limité de cycle. La quantité ré-adsorbée est un peu diminuée entre chaque cycle (10 à 20%), avec une probable dégradation des sites d'adsorption à la surface de la ferrihydrite pendant la désorption. Une observation similaire a aussi été observée par Subbaiah et Kim (2016).

5.5. Conclusion

Les résultats issus de cette étude en réacteur ouvert sur des colonnes garnies montrent un comportement classique par rapport aux paramètres étudiés : hauteur, vitesse, concentration initiale. La quantité adsorbée avant le temps de percée augmente avec la diminution de la vitesse apparente de l'influent. La diminution de la largeur du front d'adsorption permet donc d'améliorer la durée de fonctionnement d'un filtre mais demande un dimensionnement en conséquence (augmentation de la hauteur de colonne). L'augmentation de la concentration initiale, en relation avec la courbe de l'équilibre isotherme, augmente la capacité d'adsorption du filtre mais pas de manière linéaire.

D'une manière générale, les capacités d'adsorptions obtenue dans les systèmes dynamique sont inférieures ou égales à celles obtenues en batch car l'équilibre d'adsorption n'est pas toujours atteint dans les expériences qui ont été menées.

Dans le cas des billes encapsulant du HDL (L3), les conditions appliquées n'ont pas permis un abattement total en MO à la sortie du filtre. Cette percée en début d'opération n'est pas observée avec les supports intégrant de la ferrihydrite qui présentent une cinétique de réaction plus rapide. Mais la différence majeure est l'amélioration très nette des matériaux à base de ferrihydrite avec la création de macroporosité dans le gel qui améliore aussi bien la capacité que la cinétique d'adsorption. La modélisation mathématique par le modèle de Thomas montre globalement une bonne description des valeurs expérimentales.

La régénération du MO en réacteur batch montre que l'adsorption du MO sur $\text{BPEN}_{\text{FH}}\text{-Ba}$ est réversible avec un taux de régénération de 30% à l'équilibre dans une solution de

Chapitre 5 : Evaluation des performances en réacteur continu en lit fixe

chlorure d'ammonium. La constante de la cinétique de désorption est quasiment identique à celle de l'adsorption, tandis que le coefficient de diffusion lors de la désorption semble inférieur à celui calculé en adsorption, probablement due à une faible concentration résiduelle dans les billes. La quantité ré-adsorbée diminue entre chaque cycle à cause d'une dégradation partielle des sites d'adsorption ou à une perte de matière.

Chapitre 6 : Discussion générale, conclusion et perspectives

6.1. Discussion générale et conclusion

Ce travail de thèse a été consacré au développement de matériaux composites à base d'hydroxyde double lamellaire (HDL) Mg/Al ou de ferrihydrite associés à un gel d'alginate pour l'élimination de contaminants anioniques en réacteur discontinu et continu. L'HDL Mg/Al peut être synthétisé avec différents rapports Mg/Al et ce travail débute par une étude de l'influence du rapport molaire de Mg/Al sur l'adsorption d'un anion choisi comme référence, le méthyl orange (MO). Dans ce contexte, des HDL qui contiennent des rapports molaires Mg/Al de 1 à 4 (L1 à L4) ont été synthétisés. Un accroissement de la capacité d'adsorption du MO en réacteur batch a été observée avec l'augmentation du rapport Mg/Al jusqu'à un rapport de 3. L'adsorption entre le rapport de 3 à 4 est quasiment identique. Une augmentation de l'espace interfeuillelet avec l'augmentation du rapport Mg/Al est confirmée par les analyses DRX de L1 à L4. Le L3 a été par conséquent choisi pour les autres études. Une étude de l'adsorption sur L3 calciné montre que la calcination du L3 défavorise la cinétique et l'isotherme d'adsorption du MO. Les analyses DRX sur L3 avant et après adsorption indiquent que la distance interfeuillelet passe de 0,324 à 0,332 nm après adsorption du MO, cette augmentation est probablement due à une intercalation des molécules de MO entre les feuillettes du L3. Cela confirme que le mécanisme d'adsorption du MO peut être un échange anionique entre les molécules organiques anioniques et les ions CO_3^{2-} ou OH^- associés à la structure du L3. Une adsorption de surface peut aussi contribuer à l'élimination du MO sur L3 (Ling et al., 2016).

Suite au choix d'un HDL performant (L3), les études ont ensuite été concentrées sur la mise en forme de L3 et de ferrihydrite dans un gel d'alginate. Les matériaux attendus correspondent à des billes composites homogènes ayant des propriétés d'adsorption d'anions et des qualités mécaniques adaptées pour une mise en œuvre en réacteur continu. Pour préparer ces matériaux, deux protocoles ont été évalués, une encapsulation et la synthèse interne dans le gel, avec deux ions de réticulation, Ca^{2+} et Ba^{2+} . Les modes de préparation des billes sont schématisées sur la **Figure 6.1**.

Chapitre 6 : Discussion générale, conclusion et perspectives

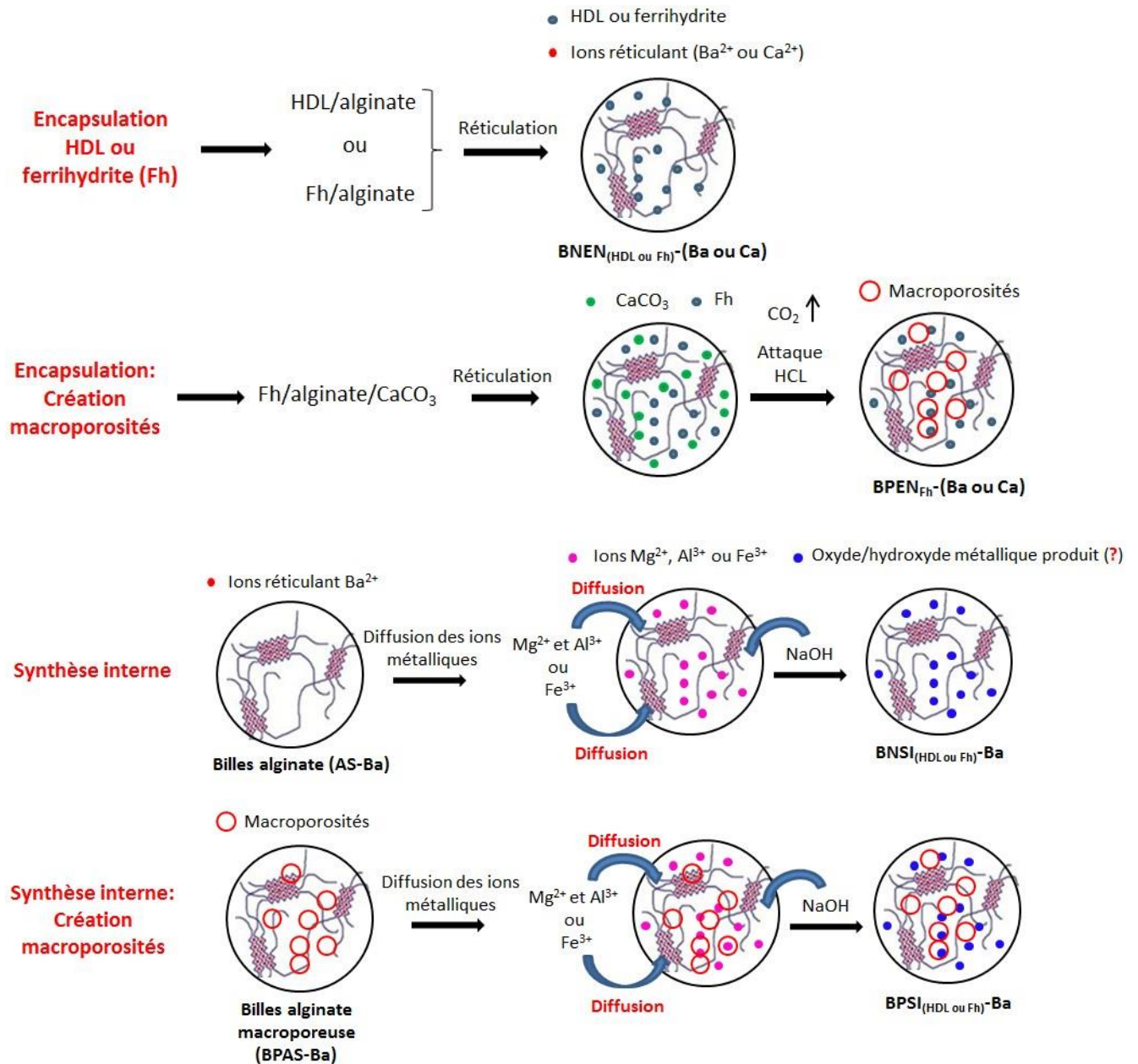


Figure 6.1 : Protocoles de préparation de billes par encapsulation ou synthèse interne.

L'influence de différents paramètres de préparation des matériaux L3/alginate tels que le diamètre des billes, le rapport massique, l'ion de réticulation utilisé, le mode de synthèse des billes et la macroporosité, a été étudiée sur la cinétique comme sur l'isotherme d'adsorption du MO. L'encapsulation de l'HDL (L3) est défavorable à l'adsorption du MO probablement à cause d'un accès des molécules MO à une quantité réduite du L3   l'intérieur du gel d'alginate et c'est un pseudo-équilibre d'adsorption qui semble atteint après 24 h. Les résultats nous montrent que la taille des billes permet d'améliorer la constante cinétique mais diminue la capacité d'adsorption. L'augmentation de la masse de L3 dans $\text{BNEN}_{\text{HDL-Ca}}$ diminue l'adsorption du MO car l'adsorbant n'est pas totalement accessible au soluté. La

Chapitre 6 : Discussion générale, conclusion et perspectives

réticulation du gel avec des ions Ba^{2+} améliore la cinétique d'adsorption du MO par rapport au Ca^{2+} , cependant, la capacité d'adsorption est diminuée quand le Ca^{2+} est remplacé par Ba^{2+} . La réticulation par des ions Ba^{2+} permet d'obtenir une rigidité plus importante du gel d'alginate mais cette structuration qui améliore légèrement la cinétique, par contre réduit la masse d'adsorbant accessible au MO avec un transport très lent au centre de la bille. Cependant, la réticulation au Ca^{2+} ne permet pas une tenue suffisante au moment de la synthèse des HDL en milieu basique et seules les billes réticulées avec Ba^{2+} ont été utilisées pour la synthèse interne (BNSI_{HDL}-Ba et BPSI_{HDL}-Ba). L'adsorption du MO sur BNSI_{HDL}-Ba et BPSI_{HDL}-Ba montre que la création de la macroporosité sur les billes s'accompagne d'une augmentation de la vitesse de réaction, du coefficient de diffusion des molécules MO ainsi que de la capacité d'adsorption grâce à une amélioration de la perméabilité et donc de l'accessibilité à l'adsorbant distribué dans le gel d'alginate. Les conditions pour la synthèse interne sont difficilement contrôlables notamment la diffusion des réactifs (ions métalliques et OH^-) ainsi que le pH réel dans le gel. Cela va peut-être entraîner une structure du solide différente que celle prévue (L3) et de plus, la quantité de matériel synthétisé à l'intérieur des billes est aussi difficile à préciser. L'analyse chimique du rapport Mg/Al du composé obtenu par synthèse interne a donné une valeur de 2,3 et confirmé que l'HDL obtenue ne correspond pas à L3. Suite aux études d'adsorption réalisées sur les différents matériaux à base d'HDL, le BNE_{HDL;2,9}-Ca est le matériau composite le plus performant.

Une approche identique a été menée sur les billes composites ferrihydrite/alginate. La cinétique d'adsorption du MO est plus rapide lorsque le réticulant Ba^{2+} est utilisé à la place du Ca^{2+} , avec de plus, une dégradation des billes réticulés par Ca^{2+} a été observée lors de l'adsorption du MO. Dans ce cas, seuls les gels réticulés au baryum seront utilisés aussi bien pour l'encapsulation de la ferrihydrite que pour la synthèse interne. La création de la macroporosité sur l'encapsulation de la ferrihydrite a un effet significatif sur l'adsorption du MO, elle permet d'améliorer non seulement la cinétique d'adsorption mais aussi le coefficient de diffusion et la capacité d'adsorption du MO. Cette augmentation pourrait être expliquée par le fait que la création de la macroporosité améliore la perméabilité du gel et l'accès à l'adsorbant dispersé dans le gel. Les analyses DRX de BNSI_{Fh}-Ba et BPSI_{Fh}-Ba indiquent que la structure de l'oxyde/oxy-hydroxyde de fer obtenu pendant la synthèse interne ne correspond pas à la ferrihydrite. De plus, les études d'adsorption du MO montre que le BNSI_{Fh}-Ba et BPSI_{Fh}-Ba ne possède aucun pouvoir de rétention du MO. Les cinétiques d'élimination du MO sur tous les matériaux HDL ou ferrihydrite, solide ou billes, ont été

Chapitre 6 : Discussion générale, conclusion et perspectives

décrites parfaitement par le modèle de pseudo second ordre, et les isothermes ont été généralement mieux décrites par le modèle de Langmuir.

Une démarche progressive a été effectuée pour l'étude de l'élimination des différents anions autres que le méthyl orange. L'acide salicylique (ASA) a été choisi afin de comparer son adsorption avec celle du MO. Phosphates, chromates et arséniate ont été utilisés comme polluants anioniques inorganiques. Les études d'adsorption d'ASA et des phosphates ont clairement montré que l'adsorption des deux anions, en termes cinétique ou d'équilibre isotherme a été plus favorable sur la ferrihydrite que sur l'HDL (L3). De plus, la ferrihydrite peut être utilisée dans une gamme de pH plus importante. Pour cette raison, la suite de l'étude a porté uniquement sur les matériaux à base de ferrihydrite. Les études sur l'élimination du méthyl orange et de l'acide salicylique sur le L3, montrent que l'affinité des molécules de MO pour L3 est beaucoup plus grande que celle de l'ASA, ce qui va limiter l'intercalation d'ASA entre les feuillets du L3. La constante cinétique d'adsorption de l'ASA sur L3 et comme sur la ferrihydrite est en revanche plus grande que celle du MO en relation avec sa taille moléculaire plus petite. L'adsorption d'ASA sur les différentes billes ferrihydrite/alginate confirme que le gel d'alginate affecte toujours les propriétés d'adsorption (constante cinétique, coefficient de diffusion et la capacité d'adsorption), et la création de la macroporosité permet de compenser cet effet négatif. Comme nous l'avons observé avec le MO, les billes préparées par synthèse interne de ferrihydrite (BNSI_{Fh}-Ba et BPSI_{Fh}-Ba) n'adsorbent pas du tout l'ASA. Les cinétiques d'adsorption d'ASA sont toujours mieux décrites avec un modèle de pseudo second ordre alors que le modèle de Freundlich décrit correctement les équilibres isothermes.

Suite aux études sur les anions organiques, ce travail a été poursuivi avec l'élimination d'anions inorganiques. L'effet du pH sur la rétention de trois anions inorganiques (phosphate, chromate et arséniate) sur la ferrihydrite a été évalué en premier. Une diminution de la capacité de rétention a été observée avec l'augmentation du pH. Cet effet est probablement lié à la charge de surface de la ferrihydrite. Le PIE obtenu sur la ferrihydrite est proche de 8, avec une charge de surface positive pour des valeurs de pH inférieures au PIE, et donc une augmentation avec la diminution du pH, favorable à l'adsorption des anions tels que les phosphates, chromates et arséniate. Le changement dans les espèces solubles en fonction du pH a aussi un effet non négligeable sur cette diminution de l'adsorption avec le pH. Comme pour les anions organiques, le gel d'alginate diminue les paramètres cinétiques (constante cinétique et coefficient de diffusion) et les capacités d'adsorption. Parmi ces anions inorganiques, l'effet de l'encapsulation est relativement moins important pour les chromates

Chapitre 6 : Discussion générale, conclusion et perspectives

que pour les autres anions. La mobilité des ions chromates dans le gel d'alginate apparaît meilleure que celle des phosphates et arséniate. Comme sur l'ensemble de l'étude, la création de macroporosité permet de diminuer l'effet négatif du gel d'alginate, mais la capacité de rétention reste toujours inférieure que celle de la ferrihydrite en poudre. Il existe cependant des exceptions avec pour les arséniate une adsorption sur les billes macroporeuses (BPEN_{Fh}-Ba) largement plus importante que sur la ferrihydrite seule. Cet effet nous permet de supposer qu'un autre mécanisme intervient dans ce cas sur la rétention des arséniate. Lors de la création de la macroporosité sur les matériaux encapsulés, les billes sont placées dans la solution d'acide durant 30 minutes, l'attaque acide étant à l'origine d'une solubilisation partielle de la ferrihydrite à l'intérieur des billes et les formes solubles ioniques du fer peuvent substituer partiellement les cations de baryum ou bien s'accumuler dans le gel. Cette présence de fer permettrait la précipitation des arséniate. Des billes d'alginate n'incluant pas de phase solide ont été préparées avec une substitution partielle du baryum par des ions ferriques. Les billes AS-Fe/Ba alginate ont montré une capacité d'adsorption des arséniate supérieure à celle de la ferrihydrite. Cependant, ces billes réticulées partiellement au fer ne présentent pas de capacité d'élimination des chromates et des phosphates aussi importantes que pour les arséniate. En effet, la réactivité avec AS-Fe/Ba vient s'ajouter à de la complexation des arséniate par les billes macroporeuse (BPEN_{Fh}-Ba).

Les billes intégrant le fer par synthèse interne (BNSI_{Fh}-Ba et BPSI_{Fh}-Ba) présentent une réactivité importante avec les arséniate et les phosphates, mais aucune rétention des chromates. Cette forte rétention des arséniate et phosphates est probablement lié à une précipitation en surface de l'oxyde/oxy-hydroxyde de fer à cause de la très faible solubilité de l'arséniate ferrique et phosphate ferrique. Les différents mécanismes d'adsorption des anions inorganiques sur les différentes types de billes "ferrihydrite" sont proposés sur la **Figure 6.2**.

Chapitre 6 : Discussion générale, conclusion et perspectives

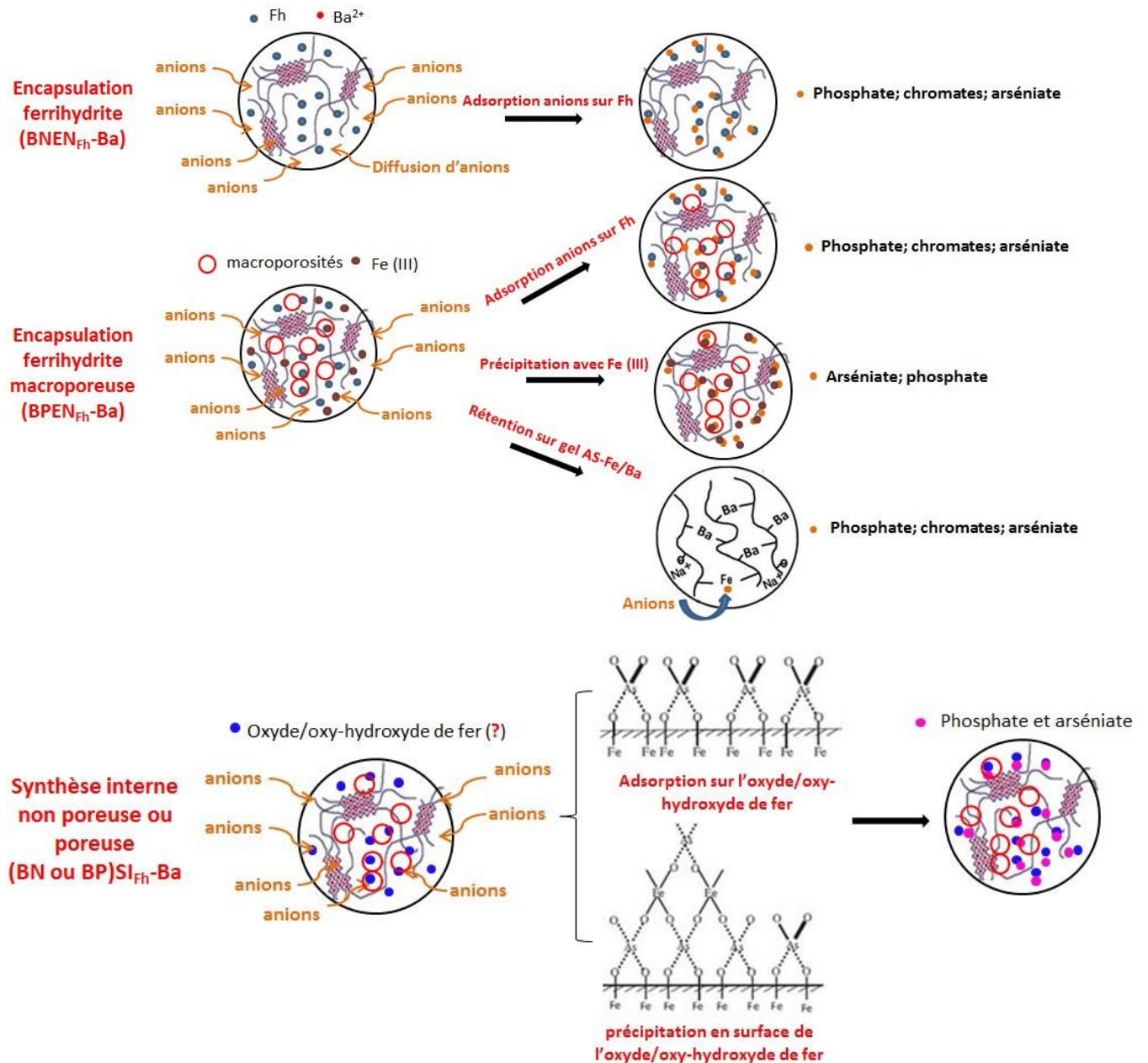


Figure 6.2 : Propositions de mécanismes d'adsorption des anions inorganiques sur les différents matériaux composites.

Après les études approfondies d'élimination des différents anions en réacteur discontinu, une étude de l'adsorption du MO en réacteur continu a été menée afin de mieux évaluer les possibilités d'intégration de ces matériaux dans un réacteur de traitement des eaux. Les adsorbants choisis ont été BNEN_{HDL ;2,9}-Ca, BNEN_{Fh}-Ba et BPEN_{Fh}-Ba, étant donnée leurs propriétés d'adsorption. La réactivité des colonnes vis-à-vis du MO a montré une efficacité proche que celle en batch notamment pour une concentration plus importante. Les études sur BNEN_{Fh}-Ba et BPEN_{Fh}-Ba confirment un effet positif de la macroporosité sur

Chapitre 6 : Discussion générale, conclusion et perspectives

l'adsorption du MO en colonne. La quantité adsorbée a augmenté de 8,5 à 37 mg.g⁻¹ de ferrihydrite avec la création de la macroporosité pour une concentration d'entrée de 10 mg.L⁻¹ et une vitesse d'alimentation de 0,05 m.h⁻¹. L'évaluation de différents paramètres sur l'élimination du MO en colonnes garnies de BNEN_{HDL}-Ca et BPEN_{Fh}-Ba a montré que l'augmentation de la concentration initiale en MO affecte positivement l'efficacité d'élimination du MO en respectant les quantités prévues par l'isotherme. Un faible débit d'alimentation entraîne une meilleure performance du réacteur, avec un système qui respecte mieux les temps d'équilibre, alors que la variation de la hauteur du lit affecte peu l'adsorption du MO en colonne.

En fin, cette étude a été complétée par une évaluation de la régénération de l'adsorbant. Une étape de désorption avec une solution de NH₄Cl à 500 mg.L⁻¹ a été réalisée sur les billes poreuses encapsulant de la ferrihydrite (BPEN_{Fh}-Ba) ayant préalablement adsorbé du MO à différentes concentrations. Les BPEN_{Fh}-Ba après l'étape de désorption sont réutilisées pour l'adsorption du MO. Après trois cycles de désorption/réadsorption du MO, nous avons évalué un taux de régénération d'environ 30% des BPEN_{Fh}-Ba. La quantité ré-adsorbée est légèrement réduite entre chaque cycle (de 10 à 20 %) dû à une dégradation des sites d'adsorption à la surface de ferrihydrite.

6.2. Perspectives

A travers le travail effectué, la faisabilité d'un procédé basé sur l'utilisation de matériaux composite d'HDL/alginate et ferrihydrite/alginate pour l'élimination de différents types d'anions a été démontrée. Cependant, certains aspects doivent être intégrés pour valider ces matériaux et leurs usages en traitement de l'eau.

- L'utilisation de ces matériaux pour l'élimination des anions dans des eaux usées nécessite d'observer de manière plus précise les effets d'une matrice plus complexe.
- Une étude sur la régénération de l'adsorbant composite en réacteur continu apparaît importante pour optimiser le cycle de vie des matériaux.
- D'autres configurations de réacteur peuvent être envisagées notamment une mise en œuvre des supports en lit fluidisé.
- L'utilisation d'autres biopolymères que l'alginate présentant des propriétés mécaniques ou chimiques différentes permettrait d'adapter ou d'optimiser l'usage de ce type de matériaux à des applications ou à des effluents particuliers.

Références bibliographiques

Adra, A. (2014). Structure et réactivité des nano-oxyhydroxydes de fer et d'aluminium en aval d'un drainage minier acide. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

Afkhami, A., Madrakian, T., and Karimi, Z. (2007). The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions. *J. Hazard. Mater.* *144*, 427–431.

Agrawal, P., and Bajpai, A.K. (2011). Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solutions by iron oxide-impregnated alginate nanocomposites: batch and column studies. *Toxicol. Environ. Chem.* *93*, 1277–1297.

Agulhon, P., Robitzer, M., Habas, J.-P., and Quignard, F. (2014). Influence of both cation and alginate nature on the rheological behavior of transition metal alginate gels. *Carbohydr. Polym.* *112*, 525–531.

Alboofetileh, M., Rezaei, M., Hosseini, H., and Abdollahi, M. (2013). Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. *J. Food Eng.* *117*, 26–33.

Amoura, M., Brayner, R., Perullini, M., Sicard, C., Roux, C., Livage, J., and Coradin, T. (2009). Bacteria encapsulation in a magnetic sol–gel matrix. *J. Mater. Chem.* *19*, 1241–1244.

Andresen, I.-L., Skipnes, O., Smidrød, O., Ostgaard, K., and Hemmer, P.C. (1977). Some Biological Functions of Matrix Components in Benthic Algae in Relation to Their Chemistry and the Composition of Seawater. In *Cellulose Chemistry and Technology*, (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY), pp. 361–381.

Antelo, J., Arce, F., and Fiol, S. (2015). Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions. *Chem. Geol.* *410*, 53–62.

Arai, Y., and Sparks, D.L. (2001). ATR–FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at the Ferrihydrite–Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* *241*, 317–326.

Aranda, P.R., Llorens, I., Perino, E., Vito, I.D., and Raba, J. (2016). Removal of arsenic(V) ions from aqueous media by adsorption on multiwall carbon nanotubes thin film using XRF technique. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* *5*, 21–26.

Del Arco, M., Martin, C., Martin, I., Rives, V., and Trujillano, R. (1993). A FTIR spectroscopic study of surface acidity and basicity of mixed Mg, Al-oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite. *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* *49*, 1575–1582.

Auta, M., and Hameed, B.H. (2013). Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids Surf. B Biointerfaces* *105*, 199–206.

- Bagherifam, S., Komarneni, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., Huang, W., Ma, J., and Wang, Y. (2014). Evaluation of Zn–Al–SO₄ layered double hydroxide for the removal of arsenite and arsenate from a simulated soil solution: Isotherms and kinetics. *Appl. Clay Sci.* 95, 119–125.
- Bajda, T., and Kłapyta, Z. (2013). Adsorption of chromate from aqueous solutions by HDTMA-modified clinoptilolite, glauconite and montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 86, 169–173.
- Banerjee, A., Nayak, D., and Lahiri, S. (2007). Speciation-dependent studies on removal of arsenic by iron-doped calcium alginate beads. *Radiat. Isot.* 65, 769–775.
- Barthelemy, K. (2012). Adsorption des anions phosphates par des composés ferriques en vue du traitement des eaux usées : approche en réacteur homogène et en mode hydrodynamique contrôlé. Thèse. Université de Lorraine.
- Basu, H., Singhal, R.K., Pimple, M.V., and Reddy, A.V.R. (2015). Arsenic Removal from Groundwater by Goethite Impregnated Calcium Alginate Beads. *Water. Air. Soil Pollut.* 226, 1–11.
- van Beinum, W., Meeussen, J.C.L., and van Riemsdijk, W.H. (2006). Competitive sorption and diffusion of chromate and sulphate in a flow system with goethite in gel beads. *J. Contam. Hydrol.* 86, 262–278.
- Belzile, N., and Tessier, A. (1990). Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 103–109.
- Bierhalz, A.C.K., da Silva, M.A., Braga, M.E.M., Sousa, H.J.C., and Kieckbusch, T.G. (2014). Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. *LWT - Food Sci. Technol.* 57, 494–501.
- Bocher, F., Géhin, A., Ruby, C., Ghanbaja, J., Abdelmoula, M., and Génin, J.-M.R. (2004). Coprecipitation of Fe(II–III) hydroxycarbonate green rust stabilised by phosphate adsorption. *Solid State Sci.* 6, 117–124.
- Braccini, I., Grasso, R.P., and Pérez, S. (1999). Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation. *Carbohydr. Res.* 317, 119–130.
- Cabrera-Lafaurie, W.A., Román, F.R., and Hernández-Maldonado, A.J. (2012). Transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine, and caffeine from water. *J. Colloid Interface Sci.* 386, 381–391.
- Cabrera-Lafaurie, W.A., Román, F.R., and Hernández-Maldonado, A.J. (2015). Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine and caffeine from

water onto transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clay fixed beds. *J. Hazard. Mater.* 282, 174–182.

Campañone, L., Bruno, E., and Martino, M. (2014). Effect of microwave treatment on metal-alginate beads. *J. Food Eng.* 135, 26–30.

Caporale, A.G., Pigna, M., Azam, S.M.G.G., Sommella, A., Rao, M.A., and Violante, A. (2013). Effect of competing ligands on the sorption/desorption of arsenite on/from Mg–Fe layered double hydroxides (Mg–Fe-LDH). *Chem. Eng. J.* 225, 704–709.

Chan, E.-S., Lim, T.-K., Voo, W.-P., Pogaku, R., Tey, B.T., and Zhang, Z. (2011). Effect of formulation of alginate beads on their mechanical behavior and stiffness. *Particuology* 9, 228–234.

Châtelet, L., Bottero, J.Y., Yvon, J., and Bouchelaghem, A. (1996). Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 111, 167–175.

Cheknane, B. (2011). Contribution à l'étude de l'adsorption de colorants basiques d'effluents industriels sur une argile pontée granulée. Thèse. Limoges.

Cheknane, B., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J.-P., and Cherguielaine, A. (2010). Granular inorgano-organo pillared clays (GIOC): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 158, 528–534.

Chen, L., Wang, T.-J., Wu, H.-X., Jin, Y., Zhang, Y., and Dou, X.-M. (2011). Optimization of a Fe–Al–Ce nano-adsorbent granulation process that used spray coating in a fluidized bed for fluoride removal from drinking water. *Powder Technol.* 206, 291–296.

Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y., and Li, C. (2010). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. *Desalination* 252, 149–156.

Chen, W., Li, L., Zhang, W., Xu, F., Niu, M., Wang, J., and Wang, Y. (2014). Microwave-Assisted Dried Volcanic Tephra/Calcium Alginate Composite for Phosphate Removal from Micro-Polluted Wastewater: Phosphate Removal by Dried Volcanic Tephra/Calcium Alginate Composite. *CLEAN - Soil Air Water* 42, 561–570.

Cherepanova, S.V., Leont'eva, N.N., Arbuzov, A.B., Drozdov, V.A., Belskaya, O.B., and Antonicheva, N.V. (2015). Structure of oxides prepared by decomposition of layered double Mg–Al and Ni–Al hydroxides. *J. Solid State Chem.* 225, 417–426.

Choy, J.-H., Choi, S.-J., Oh, J.-M., and Park, T. (2007). Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Appl. Clay Sci.* 36, 122–132.

- Chuah, T.G., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S., and Thomas Choong, S.Y. (2005). Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination* 175, 305–316.
- Chukhrov, F.V. (1973). On mineralogical and geochemical criteria in the genesis of red beds. *Chem. Geol.* 12, 67–75.
- Cornell, R.M., and Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses* (Weinheim: WILEY-VCH).
- Das, N., and Das, R. (2008). Insertion of chromium(III) ascorbate complex into layered double hydroxide through reduction of intercalated chromate by ascorbic acid. *Appl. Clay Sci.* 42, 90–94.
- Das, B., Dutta, S., Nayak, A.K., and Nanda, U. (2014). Zinc alginate-carboxymethyl cashew gum microbeads for prolonged drug release: Development and optimization. *Int. J. Biol. Macromol.* 70, 506–515.
- Das, S., Essilfie-Dughan, J., and Hendry, M.J. (2015). Fate of adsorbed arsenate during phase transformation of ferrihydrite in the presence of gypsum and alkaline conditions. *Chem. Geol.* 411, 69–80.
- Dehou, S.-C. (2011). Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique): << Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine >>. Université Lille 1-Sciences et Technologies.
- Demarchi, C.A., Campos, M., and Rodrigues, C.A. (2013). Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan–Fe(III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 1350–1358.
- Demarchi, C.A., Debrassi, A., Magro, J.D., Nedelko, N., Ślawska-Waniewska, A., Dłużewski, P., Greneche, J.-M., and Rodrigues, C.A. (2015). Adsorption of Cr(VI) on crosslinked chitosan–Fe(III) complex in fixed-bed systems. *J. Water Process Eng.* 7, 141–152.
- Deng, L., and Shi, Z. (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *J. Alloys Compd.* 637, 188–196.
- Desigaux, L., Belkacem, M.B., Richard, P., Cellier, J., Léone, P., Cario, L., Leroux, F., Taviot-Guého, C., and Pitard, B. (2006). Self-Assembly and Characterization of Layered Double Hydroxide/DNA Hybrids. *Nano Lett.* 6, 199–204.
- Dimirkou, A., Ioannou, A., and Doula, M. (2002). Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite–hematite systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* 97, 37–61.

- Donati, I., Holtan, S., Mørch, Y.A., Borgogna, M., Dentini, M., and Skjåk-Braek, G. (2005). New hypothesis on the role of alternating sequences in calcium-alginate gels. *Biomacromolecules* 6, 1031–1040.
- Draget, K.I., Moe, S.T., Skjåk-Braek, G., and Smidsrød, O. (2006). Alginates. Stephen, A.M. (Ed), *Food Polysaccharides and Their Applications*. CRC press, Hoboken, pp 290-328.
- Drenkova-Tuhtan, A., Mandel, K., Paulus, A., Meyer, C., Hutter, F., Gellermann, C., Sextl, G., Franzreb, M., and Steinmetz, H. (2013). Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers. *Water Res.* 47, 5670–5677.
- Drits, V.A., Sakharov, B.A., Salyn, A.L., and Manceau, A. (1993). Structural model for ferrihydrite. *Clay Miner.* 28, 185–207.
- Duan, S., Ma, W., Cheng, Z., Zong, P., Sha, X., and Meng, F. (2016). Preparation of modified Mg/Al layered double hydroxide in saccharide system and its application to remove As(V) from glucose solution. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 490, 250–257.
- Dudek, B., Kuśtrowski, P., Białas, A., Natkański, P., Piwowarska, Z., Chmielarz, L., Kozak, M., and Michalik, M. (2012). Influence of textural and structural properties of MgAl and MgZnAl containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity. *Mater. Chem. Phys.* 132, 929–936.
- Eggleton, R.A., and Fitzpatrick, R.W. (1988). New data and a revised structural model for ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* 36, 111–124.
- Ely, A. (2010). Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse. Université de Limoges.
- Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., and Darragi, F. (2012). Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 403, 69–78.
- Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman Jr., C.U., Mohan, D., and Mlsna, T. (2015). Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chem. Eng. J.* 265, 219–227.
- Extremera, R., Pavlovic, I., Pérez, M.R., and Barriga, C. (2012). Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. *Chem. Eng. J.* 213, 392–400.
- Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G.O., Nishinari, K., Funami, T., Williams, P.A., and Li, L. (2007). Multiple steps and critical behaviors of the binding of calcium to alginate. *J. Phys. Chem. B* 111, 2456–2462.

- Fortin, D., Leppard, G.G., and Tessier, A. (1993). Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4391–4404.
- Franceschinis, E., Santomaso, A.C., Trotter, A., and Realdon, N. (2014). High shear mixer granulation using food grade binders with different thickening power. *Food Res. Int.* 64, 711–717.
- Freundlich, H.M.. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, 385–471.
- Fundueanu, G., Nastruzzi, C., Carpov, A., Desbrieres, J., and Rinaudo, M. (1999). Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. *Biomaterials* 20, 1427–1435.
- Gao, X., Lei, L., O'Hare, D., Xie, J., Gao, P., and Chang, T. (2013). Intercalation and controlled release properties of vitamin C intercalated layered double hydroxide. *J. Solid State Chem.* 203, 174–180.
- García-Mateos, F.J., Ruiz-Rosas, R., Marqués, M.D., Cotoruelo, L.M., Rodríguez-Mirasol, J., and Cordero, T. (2015). Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chem. Eng. J.* 279, 18–30.
- García-Sánchez, J.J., Solache-Ríos, M., Martínez-Miranda, V., and Solís Morelos, C. (2013). Removal of fluoride ions from drinking water and fluoride solutions by aluminum modified iron oxides in a column system. *J. Colloid Interface Sci.* 407, 410–415.
- García-Sánchez, J.J., Solache-Ríos, M., Martínez-Gutiérrez, J.M., Arteaga-Larios, N.V., Ojeda-Escamilla, M.C., and Rodríguez-Torres, I. (2016). Modified natural magnetite with Al and La ions for the adsorption of fluoride ions from aqueous solutions. *J. Fluor. Chem.*
- Garlaschelli, F., Alberti, G., Fiol, N., and Villaescusa, I. (2013). Application of Anodic Stripping Voltammetry to assess sorption performance of an industrial waste entrapped in alginate beads to remove As(V). *Arab. J. Chem.*
- Gauthier, X. (2003). Comparaison de deux techniques de séchage en granulation humide. Thèse. Université Henri Poincaré-NANCY 1.
- Gentile, F.T., Doherty, E.J., Rein, D.H., Shoichet, M.S., and Winn, S.R. (1995). Polymer science for macroencapsulation of cells for central nervous system transplantation. *React. Polym.* 25, 207–227.
- George, M., and Abraham, T.E. (2007). pH sensitive alginate–guar gum hydrogel for the controlled delivery of protein drugs. *Int. J. Pharm.* 335, 123–129.
- Géraud, E. (2006). Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses. phdthesis. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.

- Ghosh, A., Chakrabarti, S., and Ghosh, U.C. (2014). Fixed-bed column performance of Mn-incorporated iron(III) oxide nanoparticle agglomerates on As(III) removal from the spiked groundwater in lab bench scale. *Chem. Eng. J.* *248*, 18–26.
- Ghosh, A., Chakrabarti, S., Biswas, K., and Ghosh, U.C. (2015). Column performances on fluoride removal by agglomerated Ce(IV)–Zr(IV) mixed oxide nanoparticles packed fixed-beds. *J. Environ. Chem. Eng.* *3*, 653–661.
- Gobbetti, M., and Rossi, J. (1994). Batchwise fermentation with Ca-alginate immobilized multistarter cells for kefir production. *Int. Dairy J.* *4*, 237–249.
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., and Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Res.* *42*, 1343–1368.
- González-Ramos, K.M., Fernández-Reyes, B., Román, F.R., and Hernández-Maldonado, A.J. (2014). A hierarchical porous carbon – Mn+[FAU] (Mn⁺ = Ni²⁺ or Cu²⁺) adsorbent: Synthesis, characterization and adsorption of salicylic acid from water. *Microporous Mesoporous Mater.* *200*, 225–234.
- Gopalakannan, V., and Viswanathan, N. (2015). Synthesis of magnetic alginate hybrid beads for efficient chromium (VI) removal. *Int. J. Biol. Macromol.* *72*, 862–867.
- Gopalakannan, V., and Viswanathan, N. (2016). One pot synthesis of metal ion anchored alginate–gelatin binary biocomposite for efficient Cr(VI) removal. *Int. J. Biol. Macromol.* *83*, 450–459.
- Gopalakannan, V., Periyasamy, S., and Viswanathan, N. (2016). One pot eco-friendly synthesis of highly dispersed alumina supported alginate biocomposite for efficient chromium(VI) removal. *J. Water Process Eng.* *10*, 113–119.
- Grasdalen, H., Larsen, B., and Smisrod, O. (1981). ¹³C-n.m.r. studies of monomeric composition and sequence in alginate. *Carbohydr. Res.* *89*, 179–191.
- Guimarães, D., and Leão, V.A. (2014). Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. *J. Hazard. Mater.* *280*, 209–215.
- Guo, H., and Barnard, A.S. (2012). Naturally occurring iron oxide nanoparticles: morphology, surface chemistry and environmental stability. *J. Mater. Chem. A* *1*, 27–42.
- Guo, Y., Zhu, Z., Qiu, Y., and Zhao, J. (2012). Adsorption of arsenate on Cu/Mg/Fe/La layered double hydroxide from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* *239–240*, 279–288.
- Guo, Y., Zhu, Z., Qiu, Y., and Zhao, J. (2013). Synthesis of mesoporous Cu/Mg/Fe layered double hydroxide and its adsorption performance for arsenate in aqueous solutions. *J. Environ. Sci.* *25*, 944–953.

- Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A.R., and Lakzian, A. (2012). The adsorption characteristics of nitrate on Mg–Fe and Mg–Al layered double hydroxides in a simulated soil solution. *Appl. Clay Sci.* *70*, 28–36.
- Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A.R., and Lakzian, A. (2013). Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.* *80–81*, 305–312.
- Haldorai, Y., and Shim, J.-J. (2014). An efficient removal of methyl orange dye from aqueous solution by adsorption onto chitosan/MgO composite: A novel reusable adsorbent. *Appl. Surf. Sci.* *292*, 447–453.
- Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., and Zou, L. (2008). Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol.* *99*, 2938–2946.
- Han, Y.-U., Lee, C.-G., Park, J.-A., Kang, J.-K., Lee, I., and Kim, S.-B. (2012). Immobilization of Layered Double Hydroxide into Polyvinyl Alcohol/Alginate Hydrogel Beads for Phosphate Removal. *Environ. Eng. Res.* *17*, 133–138.
- Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M., and Elhadidy, H. (2014). Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. *Int. J. Biol. Macromol.* *68*, 125–130.
- Haynes, W.M. (2015). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.
- Ho, Y.S., and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* *34*, 451–465.
- Hu, Q., Chen, N., Feng, C., Hu, W., Zhang, J., Liu, H., and He, Q. (2016). Nitrate removal from aqueous solution using granular chitosan-Fe(III)–Al(III) complex: Kinetic, isotherm and regeneration studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*
- Hu, Y., Guo, T., Ye, X., Li, Q., Guo, M., Liu, H., and Wu, Z. (2013). Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. *Chem. Eng. J.* *228*, 392–397.
- Huang, J.-F., Li, Y.-T., Wu, J.-H., Cao, P.-Y., Liu, Y.-L., and Jiang, G.-B. (2016). Floatable, macroporous structured alginate sphere supporting iron nanoparticles used for emergent Cr(VI) spill treatment. *Carbohydr. Polym.* *146*, 115–122.
- HUO, Y., DING, W., HUANG, X., XU, J., and ZHAO, M. (2011). Fluoride Removal by Lanthanum Alginate Bead: Adsorbent Characterization and Adsorption Mechanism. *Chin. J. Chem. Eng.* *19*, 365–370.

Iqbal, J., Wattoo, F.H., Wattoo, M.H.S., Malik, R., Tirmizi, S.A., Imran, M., and Ghangro, A.B. (2011). Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. *Arab. J. Chem.* 4, 389–395.

Islam, M., and Patel, R. (2010). Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. *Desalination* 256, 120–128.

Islam, M., and Patel, R. (2011). Physicochemical characterization and adsorption behavior of Ca/Al chloride hydrotalcite-like compound towards removal of nitrate. *J. Hazard. Mater.* 190, 659–668.

Jain, M., Garg, V.K., and Kadirvelu, K. (2013). Cadmium(II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium–alginate beads. *Bioresour. Technol.* 129, 242–248.

Jaiswal, A., Mani, R., Banerjee, S., Gautam, R.K., and Chattopadhyaya, M.C. (2015). Synthesis of novel nano-layered double hydroxide by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium(VI) from aqueous solution: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *J. Mol. Liq.* 202, 52–61.

Jambor, J.L., and Dutrizac, J.E. (1998). Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chem. Rev.* 98, 2549–2586.

Jia, Y., Zhu, B.-S., Zhang, K.-S., Jin, Z., Sun, B., Luo, T., Yu, X.-Y., Kong, L.-T., and Liu, J.-H. (2015). Porous 2-line ferrihydrite/bayerite composites (LFBC): Fluoride removal performance and mechanism. *Chem. Eng. J.* 268, 325–336.

Jiang, X., Peng, C., Fu, D., Chen, Z., Shen, L., Li, Q., Ouyang, T., and Wang, Y. (2015). Removal of arsenate by ferrihydrite via surface complexation and surface precipitation. *Appl. Surf. Sci.* 353, 1087–1094.

Jiménez-Núñez, M.L., Solache-Ríos, M., Chávez-Garduño, J., and Olguín-Gutiérrez, M.T. (2012). Effect of grain size and interfering anion species on the removal of fluoride by hydrotalcite-like compounds. *Chem. Eng. J.* 181–182, 371–375.

Johnston, C.P., and Chrysochoou, M. (2014). Mechanisms of chromate adsorption on hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 138, 146–157.

Johnston, C.P., and Chrysochoou, M. (2016). Mechanisms of Chromate, Selenate, and Sulfate Adsorption on Al-Substituted Ferrihydrite: Implications for Ferrihydrite Surface Structure and Reactivity. *Environ. Sci. Technol.* 50, 3589–3596.

Jung, K.-W., Jeong, T.-U., Kang, H.-J., and Ahn, K.-H. (2016). Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in

calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* *211*, 108–116.

Kahu, S.S., Shekhawat, A., Saravanan, D., and Jugade, R.M. (2016). Two fold modified chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater and industrial effluents. *Carbohydr. Polym.* *146*, 264–273.

Kaklamani, G., Cheneler, D., Grover, L.M., Adams, M.J., and Bowen, J. (2014). Mechanical properties of alginate hydrogels manufactured using external gelation. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* *36*, 135–142.

Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W.G., Kandasamy, J., Naidu, G., Nguyen, T.V., and Vigneswaran, S. (2016). Removing nitrate from water using iron-modified Dowex 21K XLT ion exchange resin: Batch and fluidised-bed adsorption studies. *Sep. Purif. Technol.* *158*, 62–70.

Kang, D., Yu, X., Tong, S., Ge, M., Zuo, J., Cao, C., and Song, W. (2013). Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* *228*, 731–740.

Karthik, R., and Meenakshi, S. (2015). Removal of Cr(VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers. *Int. J. Biol. Macromol.* *72*, 711–717.

Keränen, A., Leiviskä, T., Hormi, O., and Tanskanen, J. (2015). Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions. *J. Environ. Manage.* *147*, 46–54.

Khalil, A.M.E., Eljamal, O., Jribi, S., and Matsunaga, N. (2016). Promoting nitrate reduction kinetics by nanoscale zero valent iron in water via copper salt addition. *Chem. Eng. J.* *287*, 367–380.

Khitous, M., Salem, Z., and Halliche, D. (2015). Effect of interlayer anions on chromium removal using Mg–Al layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Chin. J. Chem. Eng.*

Kim, J., Li, W., Philips, B.L., and Grey, C.P. (2011). Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH): a ^{31}P NMR Study. *Energy Environ. Sci.* *4*, 4298–4305.

Kim Phuong, N.T. (2014). Entrapment of Mg–Al layered double hydroxide into alginate/polyvinyl alcohol beads for water remediation. *J. Environ. Chem. Eng.* *2*, 1082–1087.

Koilraj, P., and Kannan, S. (2013). Aqueous fluoride removal using ZnCr layered double hydroxides and their polymeric composites: Batch and column studies. *Chem. Eng. J.* *234*, 406–415.

- Koilraj, P., and Sasaki, K. (2016). Fe₃O₄/MgAl-NO₃ layered double hydroxide as a magnetically separable sorbent for the remediation of aqueous phosphate. *J. Environ. Chem. Eng.* *4*, 984–991.
- Kowalik, P., Konkol, M., Kondracka, M., Próchniak, W., Bicki, R., and Wiercioch, P. (2013). Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies. *Appl. Catal. Gen.* *464–465*, 339–347.
- Krasaekoopt, W., Bhandari, B., and Deeth, H. (2003). Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. *Int. Dairy J.* *13*, 3–13.
- Krumina, L., Kenney, J.P.L., Loring, J.S., and Persson, P. (2016). Desorption mechanisms of phosphate from ferrihydrite and goethite surfaces. *Chem. Geol.* *427*, 54–64.
- Kulinowski, P., Woyna-Orlewicz, K., Obrał, J., Rappen, G.-M., Haznar-Garbacz, D., Węglarz, W.P., Jachowicz, R., Wyszogrodzka, G., Klaja, J., and Dorożyński, P.P. (2016). Multimodal approach to characterization of hydrophilic matrices manufactured by wet and dry granulation or direct compression methods. *Int. J. Pharm.* *499*, 263–270.
- Kulkarni, S.J., Tapre, R.W., Patil, S.V., and Sawarkar, M.B. (2013). Adsorption of Phenol from Wastewater in Fluidized Bed Using Coconut Shell Activated Carbon. *Procedia Eng.* *51*, 300–307.
- Laforest, V., Bourgois, J., and Hausler, R. (2006). *Traitements Physico-Chimiques des Dechets Industriels Liquides* (Ed. Techniques Ingénieur).
- Lagergren, S. (1898). ABOUT THE THEORY OF SO-CALLED ADSORPTION OF SOLUBLE SUBSTANCES. *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.* *24*, 1–39.
- Langmuir, I. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *J. Am. Chem. Soc.* *38*, 2221–2295.
- Lee, C.-G., and Kim, S.-B. (2013). Magnetic alginate-layered double hydroxide composites for phosphate removal. *Environ. Technol.* *34*, 2749–2756.
- Lee, C.-G., Park, J.-A., Lee, I., Kang, J.-K., Yoon, S.-Y., and Kim, S.-B. (2013). Preparation of magnetic alginate-layered double hydroxide composite adsorbents and removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Water Sci. Technol. Water Supply* *13*, 846.
- Lee, C.-S., Gong, J., Huong, C.V., Oh, D.-S., and Chang, Y.-S. (2016). Macroporous Alginate Substrate-Bound Growth of Fe₀ Nanoparticles with High Redox Activities for Nitrate Removal from Aqueous Solutions. *Chem. Eng. J.*
- Lee, H., Kim, D., Kim, J., Ji, M.-K., Han, Y.-S., Park, Y.-T., Yun, H.-S., and Choi, J. (2015). As(III) and As(V) removal from the aqueous phase via adsorption onto acid mine drainage sludge (AMDS) alginate beads and goethite alginate beads. *J. Hazard. Mater.* *292*, 146–154.

Lezehari, M. (2011). Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants à base d'argiles pontées et d'alginate: application à l'adsorption de composés organiques et métaux lourds. Thèse. University of Limoges.

Lezehari, M., Baudu, M., Bouras, O., and Basly, J.-P. (2012). Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads. *J. Colloid Interface Sci.* 379, 101–106.

Li, B., Zhang, Y., Zhou, X., Liu, Z., Liu, Q., and Li, X. (2016a). Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like MgAl–CO₃–LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water. *J. Alloys Compd.* 673, 265–271.

Li, R., Wang, J.J., Zhou, B., Awasthi, M.K., Ali, A., Zhang, Z., Gaston, L.A., Lahori, A.H., and Mahar, A. (2016b). Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Sci. Total Environ.* 559, 121–129.

Li, Y., Wang, J., Li, Z., Liu, Q., Liu, J., Liu, L., Zhang, X., and Yu, J. (2013). Ultrasound assisted synthesis of Ca–Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption. *Chem. Eng. J.* 218, 295–302.

Lin, S.-H., and Juang, R.-S. (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *J. Environ. Manage.* 90, 1336–1349.

Lin, S.-Y., Chen, W., Cheng, M.-T., and Li, Q. (2013). Investigation of factors that affect cationic surfactant loading on activated carbon and perchlorate adsorption. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 434, 236–242.

Lin, Y., Fang, Q., and Chen, B. (2014). Perchlorate uptake and molecular mechanisms by magnesium/aluminum carbonate layered double hydroxides and the calcined layered double hydroxides. *Chem. Eng. J.* 237, 38–46.

Ling, F., Fang, L., Lu, Y., Gao, J., Wu, F., Zhou, M., and Hu, B. (2016). A novel CoFe layered double hydroxides adsorbent: High adsorption amount for methyl orange dye and fast removal of Cr(VI). *Microporous Mesoporous Mater.* 234, 230–238.

Liu, X., and Zhang, L. (2015). Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technol.* 277, 112–119.

Liu, H., Wei, Y., and Sun, Y. (2005). The Formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalyst. *J. Mol. Catal. Chem.* 226, 135–140.

Liu, J., Zhu, R., Xu, T., Xu, Y., Ge, F., Xi, Y., Zhu, J., and He, H. (2016). Co-adsorption of phosphate and zinc(II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere* 144, 1148–1155.

Lu, W. (2010). Étude de l'échange d'ions modulé électriquement application du couplage échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules. Université Nancy (ENSIC).

Lu, H., Zhu, Z., Zhang, H., Zhu, J., and Qiu, Y. (2015). Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide. *Chem. Eng. J.* 276, 365–375.

Lu, Y., Jiang, B., Fang, L., Ling, F., Gao, J., Wu, F., and Zhang, X. (2016). High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr(VI) adsorption. *Chemosphere* 152, 415–422.

Luo, Z., Gao, M., Ye, Y., and Yang, S. (2015). Modification of reduced-charge montmorillonites by a series of Gemini surfactants: Characterization and application in methyl orange removal. *Appl. Surf. Sci.* 324, 807–816.

Ma, Y., Shi, F., Zheng, X., Ma, J., and Gao, C. (2011). Removal of fluoride from aqueous solution using granular acid-treated bentonite (GHB): Batch and column studies. *J. Hazard. Mater.* 185, 1073–1080.

Mallepally, R.R., Bernard, I., Marin, M.A., Ward, K.R., and McHugh, M.A. (2013). Superabsorbent alginate aerogels. *J. Supercrit. Fluids* 79, 202–208.

Mallet, M., Barthélémy, K., Ruby, C., Renard, A., and Naille, S. (2013). Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 407, 95–101.

Mandal, S., Patil, V.S., and Mayadevi, S. (2012). Alginate and hydrotalcite-like anionic clay composite systems: Synthesis, characterization and application studies. *Microporous Mesoporous Mater.* 158, 241–246.

Mandal, S., Tripathy, S., Padhi, T., Sahu, M.K., and Patel, R.K. (2013). Removal efficiency of fluoride by novel Mg-Cr-Cl layered double hydroxide by batch process from water. *J. Environ. Sci.* 25, 993–1000.

Mardini, F.A. (2008). Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux: effet compétiteur des matières organiques naturelles.

Marsac, R., Martin, S., Boily, J.-F., and Hanna, K. (2016). Oxolinic Acid Binding at Goethite and Akaganéite Surfaces: Experimental Study and Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 50, 660–668.

Marshall, W.E., and Wartelle, L.H. (2006). Chromate (CrO_4^{2-}) and copper (Cu^{2+}) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products. *Water Res.* 40, 2541–2548.

- Mazet, M., Farkhani, B., and Baudu, M. (1994). Influence d'un traitement thermique ou chimique des charbons actifs sur l'adsorption de composés organiques. *Water Res.* 28, 1609–1617.
- Meng, S., Wang, H., Liu, H., Yang, C., Wei, Y., and Hou, D. (2014). Evaluation of the ability of ferrihydrite to bind heavy metal ions: Based on formation environment, adsorption reversibility and ageing. *Appl. Geochem.* 45, 114–119.
- Meng, Z., Lv, F., Li, X., Zhang, Q., Chu, P.K., Komarneni, S., and Zhang, Y. (2016). Simultaneous arsenate and alkali removal from alkaline wastewater by in-situ formation of Zn–Al layered double hydroxide. *Microporous Mesoporous Mater.* 227, 137–143.
- Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., Phillips, B.L., and Parise, J.B. (2007). The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science* 316, 1726–1729.
- Min, J.H., and Hering, J.G. (1998). Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. *Water Res.* 32, 1544–1552.
- Mohapatra, M., Hariprasad, D., Mohapatra, L., Anand, S., and Mishra, B.K. (2012). Mg-doped nano ferrihydrite—A new adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* 258, 4228–4236.
- Mørch, Y.A., Donati, I., Strand, B.L., and Skjåk-Braek, G. (2006). Effect of Ca²⁺, Ba²⁺, and Sr²⁺ on alginate microbeads. *Biomacromolecules* 7, 1471–1480.
- Mostari, R. (2006). Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique. phdthesis. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Muller, T., Craw, D., and McQuillan, A.J. (2015). Arsenate and antimonate adsorption competition on 6-line ferrihydrite monitored by infrared spectroscopy. *Appl. Geochem.* 61, 224–232.
- Nalbandian, M.J., Zhang, M., Sanchez, J., Choa, Y.-H., Nam, J., Cwiertny, D.M., and Myung, N.V. (2016). Synthesis and optimization of Fe₂O₃ nanofibers for chromate adsorption from contaminated water sources. *Chemosphere* 144, 975–981.
- Neupane, G., Donahoe, R.J., and Arai, Y. (2014). Kinetics of competitive adsorption/desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite–water interface. *Chem. Geol.* 368, 31–38.
- Ni, Z.-M., Xia, S.-J., Wang, L.-G., Xing, F.-F., and Pan, G.-X. (2007). Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies. *J. Colloid Interface Sci.* 316, 284–291.

- Novillo, C., Guaya, D., Allen-Perkins Avendaño, A., Armijos, C., Cortina, J.L., and Cota, I. (2014). Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel* 138, 72–79.
- Nur, T., Johir, M.A.H., Loganathan, P., Nguyen, T., Vigneswaran, S., and Kandasamy, J. (2014a). Phosphate removal from water using an iron oxide impregnated strong base anion exchange resin. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 1301–1307.
- Nur, T., Loganathan, P., Nguyen, T.C., Vigneswaran, S., Singh, G., and Kandasamy, J. (2014b). Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chem. Eng. J.* 247, 93–102.
- Olf, H.-W., Torres-Dorante, L.O., Eckelt, R., and Kosslick, H. (2009). Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. *Appl. Clay Sci.* 43, 459–464.
- Otero, M., Grande, C.A., and Rodrigues, A.E. (2004). Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. *React. Funct. Polym.* 60, 203–213.
- Pal, A., and Khanum, F. (2011). Covalent immobilization of xylanase on glutaraldehyde activated alginate beads using response surface methodology: Characterization of immobilized enzyme. *Process Biochem.* 46, 1315–1322.
- Palluault, V. (2010). Nouveaux traitements de surface respectueux de l'environnement par des gels polymères réticulables : application à la préparation des surfaces d'usage dans le secteur aéronautique. Thèse. Bordeaux 1.
- Pandi, K., and Viswanathan, N. (2014). Synthesis of alginate bioencapsulated nano-hydroxyapatite composite for selective fluoride sorption. *Carbohydr. Polym.* 112, 662–667.
- Pandi, K., and Viswanathan, N. (2015). Enhanced defluoridation and facile separation of magnetic nano-hydroxyapatite/alginate composite. *Int. J. Biol. Macromol.* 80, 341–349.
- Paques, J.P., van der Linden, E., van Rijn, C.J.M., and Sagis, L.M.C. (2013). Alginate submicron beads prepared through w/o emulsification and gelation with CaCl₂ nanoparticles. *Food Hydrocoll.* 31, 428–434.
- Parello, M.L., Rojas, R., and Giacomelli, C.E. (2010). Dissolution kinetics and mechanism of Mg–Al layered double hydroxides: A simple approach to describe drug release in acid media. *J. Colloid Interface Sci.* 351, 134–139.
- Parikh, D.M. (1997). *Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology* (CRC Press).
- Park, D., Lim, S.-R., Yun, Y.-S., and Park, J.M. (2008). Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste. *Bioresour. Technol.* 99, 8810–8818.

- Pathak, T.S., Yun, J.-H., Lee, J., and Paeng, K.-J. (2010). Effect of calcium ion (cross-linker) concentration on porosity, surface morphology and thermal behavior of calcium alginates prepared from algae (*Undaria pinnatifida*). *Carbohydr. Polym.* *81*, 633–639.
- Paudyal, H., PANGENI, B., Inoue, K., Kawakita, H., Ohto, K., and Alam, S. (2013). Adsorptive removal of fluoride from aqueous medium using a fixed bed column packed with Zr(IV) loaded dried orange juice residue. *Bioresour. Technol.* *146*, 713–720.
- Payet, L., Ponton, A., and Université Paris Diderot - Paris 7 (2005). Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels. s.n.].
- Peleka, E.N., and Deliyanni, E.A. (2009). Engineering with Membranes 2008 Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions. *Desalination* *245*, 357–371.
- Pérez, E., Ayele, L., Getachew, G., Fetter, G., Bosch, P., Mayoral, A., and Díaz, I. (2015). Removal of chromium(VI) using nano-hydroxalcite/SiO₂ composite. *J. Environ. Chem. Eng.* *3*, 1555–1561.
- Poncelet, D., Babak, V., Dulieu, C., and Picot, A. (1999). A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* *155*, 171–176.
- Prabhu, S.M., and Meenakshi, S. (2015). Novel one-pot synthesis of dicarboxylic acids mediated alginate–zirconium biopolymeric complex for defluoridation of water. *Carbohydr. Polym.* *120*, 60–68.
- Puguan, J.M.C., Yu, X., and Kim, H. (2015). Diffusion characteristics of different molecular weight solutes in Ca–alginate gel beads. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* *469*, 158–165.
- Rafiee, A., Alimohammadian, M.H., Gazori, T., Riazi-rad, F., Fatemi, S.M.R., Parizadeh, A., Haririan, I., and Havaskary, M. (2014). Comparison of chitosan, alginate and chitosan/alginate nanoparticles with respect to their size, stability, toxicity and transfection. *Asian Pac. J. Trop. Dis.* *4*, 372–377.
- Reichenberg, D. (1953). Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* *75*, 589–597.
- Reitzel, K., Andersen, F.Ø., Egemose, S., and Jensen, H.S. (2013). Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water. *Water Res.* *47*, 2787–2796.
- Ren, J., Li, N., Li, L., An, J.-K., Zhao, L., and Ren, N.-Q. (2015). Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water. *Bioresour. Technol.* *178*, 119–125.
- Ren, X., Zhang, Z., Luo, H., Hu, B., Dang, Z., Yang, C., and Li, L. (2014). Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* *97–98*, 17–23.

- Rives, V., del Arco, M., and Martín, C. (2014). Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. *Appl. Clay Sci.* 88–89, 239–269.
- Rocher, V. (2008). Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. phd thesis. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Rumhayati, B., Bisri, C., Bisri, C., Kusumawati, H., and Yasmin, F. (2012). Phosphate and removal from drinking water sources using acrylamide-ferrihydrite gel. *Indones. J. Chem.* 12, 287–290.
- Russell, J.D. (1979). Infrared spectroscopy of ferrihydrite: Evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay Miner.* 14, 109–114.
- de Sá, F.P., Cunha, B.N., and Nunes, L.M. (2013). Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO₃). *Chem. Eng. J.* 215–216, 122–127.
- Sajih, M., Bryan, N.D., Livens, F.R., Vaughan, D.J., Descostes, M., Phrommavanh, V., Nos, J., and Morris, K. (2014). Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 146, 150–163.
- San Román, M.S., Holgado, M.J., Salinas, B., and Rives, V. (2013). Drug release from layered double hydroxides and from their polylactic acid (PLA) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 71, 1–7.
- Sannino, F., De Martino, A., Pigna, M., Violante, A., Di Leo, P., Mesto, E., and Capasso, R. (2009). Sorption of arsenate and dichromate on polymerin, Fe(OH)_x-polymerin complex and ferrihydrite. *J. Hazard. Mater.* 166, 1174–1179.
- Sarker, A., Amirian, J., Min, Y.K., and Lee, B.T. (2015). HAp granules encapsulated oxidized alginate-gelatin-biphasic calcium phosphate hydrogel for bone regeneration. *Int. J. Biol. Macromol.* 81, 898–911.
- Schwertmann, U., and Cornell, R.M. (1991). Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization (VCH).
- Schwertmann, U., and Murad, E. (1983). Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* 31, 277–284.
- Shan, R., Yan, L., Yang, K., Yu, S., Hao, Y., Yu, H., and Du, B. (2014). Magnetic Fe₃O₄/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 252, 38–46.
- Sheindorf, C., Rebhun, M., and Sheintuch, M. (1981). A Freundlich-type multicomponent isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* 79, 136–142.

- Shima, M., Morita, Y., Yamashita, M., and Adachi, S. (2006). Protection of *Lactobacillus acidophilus* from the low pH of a model gastric juice by incorporation in a W/O/W emulsion. *Food Hydrocoll.* *20*, 1164–1169.
- Shuang, C., Wang, J., Li, H., Li, A., and Zhou, Q. (2015). Effect of the chemical structure of anion exchange resin on the adsorption of humic acid: Behavior and mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* *437*, 163–169.
- Sigdel, A., Park, J., Kwak, H., and Park, P.-K. (2016). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads. *J. Ind. Eng. Chem.* *35*, 277–286.
- Šillerová, H., Komárek, M., Liu, C., Poch, J., and Villaescusa, I. (2015). Biosorbent encapsulation in calcium alginate: Effects of process variables on Cr(VI) removal from solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* *80*, 260–270.
- Singh, P., Singh, S.K., Bajpai, J., Bajpai, A.K., and Shrivastava, R.B. (2014). Iron crosslinked alginate as novel nanosorbents for removal of arsenic ions and bacteriological contamination from water. *J. Mater. Res. Technol.* *3*, 195–202.
- Sleiman, N., Deluchat, V., Wazne, M., Courtin, A., Saad, Z., Kazpard, V., Baudu, M. (2016). Role of iron oxidation byproducts in the removal of phosphate from aqueous solution. *RSC Adv.* *6*, 1627.
- Smidsrød, O. (1974). Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* *57*, 263–274.
- Smith, S.J., Page, K., Kim, H., Campbell, B.J., Boerio-Goates, J., and Woodfield, B.F. (2012). Novel Synthesis and Structural Analysis of Ferrihydrite. *Inorg. Chem.* *51*, 6421–6424.
- Sorlini, S., and Collivignarelli, C. (2005). Chlorite removal with granular activated carbon. *Desalination* *176*, 255–265.
- Stumm, W. (1992). *Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology: The solid-electrolyte interface as exemplified by hydrous oxides; surface chemistry and surface reactivity.* Kluwer Acad. Publ. 443–472.
- Subbaiah, M.V., and Kim, D.-S. (2016). Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* *128*, 109–117.
- Suh, Y.J., Chae, J.W., Jang, H.D., and Cho, K. (2015). Role of chemical hardness in the adsorption of hexavalent chromium species onto metal oxide nanoparticles. *Chem. Eng. J.* *273*, 401–405.

- Sujana, M.G., Mishra, A., and Acharya, B.C. (2013). Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies. *Appl. Surf. Sci.* 270, 767–776.
- Sun, L., and Fugetsu, B. (2014). Graphene oxide captured for green use: Influence on the structures of calcium alginate and macroporous alginic beads and their application to aqueous removal of acridine orange. *Chem. Eng. J.* 240, 565–573.
- Sun, L.-M., and Meunier, F. (2013). Adsorption-Aspects théoriques | Techniques de l'Ingénieur.
- Sun, X., Hu, C., and Qu, J. (2013). Preparation and evaluation of Zr- β -FeOOH for efficient arsenic removal. *J. Environ. Sci.* 25, 815–822.
- Sun, X., Imai, T., Sekine, M., Higuchi, T., Yamamoto, K., Kanno, A., and Nakazono, S. (2014). Adsorption of phosphate using calcined Mg₃-Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3623–3630.
- Sun, Y., Fang, Q., Dong, J., Cheng, X., and Xu, J. (2011). Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination* 277, 121–127.
- Swain, S.K., Patnaik, T., Patnaik, P.C., Jha, U., and Dey, R.K. (2013). Development of new alginate entrapped Fe(III)–Zr(IV) binary mixed oxide for removal of fluoride from water bodies. *Chem. Eng. J.* 215–216, 763–771.
- Tanaka, H., Matsumura, M., and Veliky, I.A. (1984). Diffusion characteristics of substrates in Ca-alginate gel beads. *Biotechnol. Bioeng.* 26, 53–58.
- Tanaka, M., Togo, Y.S., Yamaguchi, N., and Takahashi, Y. (2014). An EXAFS study on the adsorption structure of phenyl-substituted organoarsenic compounds on ferrihydrite. *J. Colloid Interface Sci.* 415, 13–17.
- Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., and Sillanpää, M. (2015). Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. *Chem. Eng. J.* 259, 1–10.
- Tao, Q., Zhang, Y., Zhang, X., Yuan, P., and He, H. (2006). Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *J. Solid State Chem.* 179, 708–715.
- Teng, M.-Y., and Lin, S.-H. (2006). Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixed beds. *Desalination* 201, 71–81.
- Theiss, F.L., Couperthwaite, S.J., Ayoko, G.A., and Frost, R.L. (2014). A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* 417, 356–368.

Thomas, H.C. (1944). Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J. Am. Chem. Soc.* *66*, 1664–1666.

Tikhonova, I.N., Popov, A.M., Tikhonov, N.V., and Tikhonov, V.V. (2014). Harnessing the Capabilities of Spray Granulation in the Food Industry for the Production of Functional Foods. *Procedia Chem.* *10*, 419–423.

Touati, S. (2013). Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate (Clermont-Ferrand 2).

Towe, K.M., and Bradley, W.F. (1967). Mineralogical constitution of colloidal "hydrous ferric oxides." *J. Colloid Interface Sci.* *24*, 384–392.

Tuğcu-Demiröz, F., Acartürk, F., Takka, S., and Konuş-Boyunağa, Ö. (2007). Evaluation of alginate based mesalazine tablets for intestinal drug delivery. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* *67*, 491–497.

Türk, T., Alp, İ., and Deveci, H. (2009). Adsorption of As(V) from water using Mg–Fe-based hydrotalcite (FeHT). *J. Hazard. Mater.* *171*, 665–670.

Vaughan, G., Brydson, R., and Brown, A. (2012). Characterisation of Synthetic Two-line Ferrihydrite by Electron Energy Loss Spectroscopy. *J. Phys. Conf. Ser.* *371*, 12079.

Vaysse, C. (2001). Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés. phdthesis. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.

Veselská, V., Fajgar, R., Číhalová, S., Bolanz, R.M., Göttlicher, J., Steininger, R., Siddique, J.A., and Komárek, M. (2016). Chromate adsorption on selected soil minerals: Surface complexation modeling coupled with spectroscopic investigation. *J. Hazard. Mater.* *318*, 433–442.

Vial, S. (2005). Immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires. Réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques. phdthesis. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.

Wan, D., Liu, H., Liu, R., Qu, J., Li, S., and Zhang, J. (2012). Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg–Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio. *Chem. Eng. J.* *195–196*, 241–247.

Wan, D., Liu, Y., Xiao, S., Chen, J., and Zhang, J. (2015). Uptake fluoride from water by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* *469*, 307–314.

Wan, J., Tao, T., Zhang, Y., Liang, X., Zhou, A., and Zhu, C. (2016). Phosphate adsorption on novel hydrogel beads with interpenetrating network (IPN) structure in aqueous solutions: kinetics, isotherms and regeneration. *RSC Adv* *6*, 23233–23241.

- Wang, H., Zhu, J., Fu, Q.-L., Xiong, J.-W., Hong, C., Hu, H.-Q., and Violante, A. (2015). Adsorption of Phosphate onto Ferrihydrite and Ferrihydrite-Humic Acid Complexes. *Pedosphere* 25, 405–414.
- Wang, J., Kang, D., Yu, X., Ge, M., and Chen, Y. (2015a). Synthesis and characterization of Mg–Fe–La trimetal composite as an adsorbent for fluoride removal. *Chem. Eng. J.* 264, 506–513.
- Wang, T., Lin, J., Chen, Z., Megharaj, M., and Naidu, R. (2014a). Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *J. Clean. Prod.* 83, 413–419.
- Wang, W., Zhou, J., Achari, G., Yu, J., and Cai, W. (2014b). Cr(VI) removal from aqueous solutions by hydrothermal synthetic layered double hydroxides: Adsorption performance, coexisting anions and regeneration studies. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 457, 33–40.
- Wang, X., Zhu, M., Lan, S., Ginder-Vogel, M., Liu, F., and Feng, X. (2015b). Formation and secondary mineralization of ferrihydrite in the presence of silicate and Mn(II). *Chem. Geol.* 415, 37–46.
- Webb, J., Macey, D.J., Chua-anusorn, W., St. Pierre, T.G., Brooker, L.R., Rahman, I., and Noller, B. (1999). Iron biominerals in medicine and the environment. *Coord. Chem. Rev.* 190–192, 1199–1215.
- Weng, C.-H., Sharma, Y.C., and Chu, S.-H. (2008). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay. *J. Hazard. Mater.* 155, 65–75.
- Wołowicz, A., and Hubicki, Z. (2009). Palladium(II) complexes adsorption from the chloride solutions with macrocomponent addition using strongly basic anion exchange resins, type 1. *Hydrometallurgy* 98, 206–212.
- Wu, X., Tan, X., Yang, S., Wen, T., Guo, H., Wang, X., and Xu, A. (2013). Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystallined Mg/Al layered double hydroxides. *Water Res.* 47, 4159–4168.
- Xi, Y., Mallavarapu, M., and Naidu, R. (2010). Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Appl. Clay Sci.* 48, 92–96.
- Xie, J., Gu, X., Tong, F., Zhao, Y., and Tan, Y. (2015). Surface complexation modeling of Cr(VI) adsorption at the goethite–water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 455, 55–62.
- Xu, X., Gao, B., Zhao, Y., Chen, S., Tan, X., Yue, Q., Lin, J., and Wang, Y. (2012). Nitrate removal from aqueous solution by *Arundo donax* L. reed based anion exchange resin. *J. Hazard. Mater.* 203–204, 86–92.

- Xue, L., Gao, B., Wan, Y., Fang, J., Wang, S., Li, Y., Muñoz-Carpena, R., and Yang, L. (2016). High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*
- Yan, L., Yang, K., Shan, R., Yan, T., Wei, J., Yu, S., Yu, H., and Du, B. (2015). Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe₃O₄@LDHs composites with easy magnetic separation assistance. *J. Colloid Interface Sci.* *448*, 508–516.
- Yang, H., Zhou, Q., Luo, W., Yan, C., and Zhou, C. (2015a). The preparation of a cross-linked cerium (III)-loaded alginate bead adsorbent for the removal of phosphate from wastewater. *Desalination Water Treat.* 1–12.
- Yang, J., Yu, M., and Chen, W. (2015b). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *J. Ind. Eng. Chem.* *21*, 414–422.
- Yang, K., Yan, L., Yang, Y., Yu, S., Shan, R., Yu, H., Zhu, B., and Du, B. (2014). Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* *124*, 36–42.
- Yang, Z., Xiao, O., Chen, B., Zhang, L., Zhang, H., Niu, X., and Zhou, S. (2013). Perchlorate adsorption from aqueous solution on inorganic-pillared bentonites. *Chem. Eng. J.* *223*, 31–39.
- Yoon, I.-H., Meng, X., Wang, C., Kim, K.-W., Bang, S., Choe, E., and Lippincott, L. (2009). Perchlorate adsorption and desorption on activated carbon and anion exchange resin. *J. Hazard. Mater.* *164*, 87–94.
- Yoshida, M., Koilraj, P., Qiu, X., Hirajima, T., and Sasaki, K. (2015). Sorption of arsenate on MgAl and MgFe layered double hydroxides derived from calcined dolomite. *J. Environ. Chem. Eng.* *3*, 1614–1621.
- Yu, B., Jia, S.-Y., Liu, Y., Wu, S.-H., and Han, X. (2013). Mobilization and re-adsorption of arsenate on ferrihydrite and hematite in the presence of oxalate. *J. Hazard. Mater.* *262*, 701–708.
- Yu, Q., Zheng, Y., Wang, Y., Shen, L., Wang, H., Zheng, Y., He, N., and Li, Q. (2015). Highly selective adsorption of phosphate by pyromellitic acid intercalated ZnAl-LDHs: Assembling hydrogen bond acceptor sites. *Chem. Eng. J.* *260*, 809–817.
- Yuan, X., Wang, Y., Wang, J., Zhou, C., Tang, Q., and Rao, X. (2013). Calcined graphene/MgAl-layered double hydroxides for enhanced Cr(VI) removal. *Chem. Eng. J.* *221*, 204–213.
- Yue, X., Liu, W., Chen, Z., and Lin, Z. (2016). Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg–Al–Cl layered double hydroxide and mechanism insight. *J. Environ. Sci.*

- Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., and Arab, L. (2012). Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). *Chem. Eng. J.* *187*, 142–149.
- Zeng, H.-Y., Xu, S., Liao, M.-C., Zhang, Z.-Q., and Zhao, C. (2014). Activation of reconstructed Mg/Al hydrotalcites in the transesterification of microalgae oil. *Appl. Clay Sci.* *91–92*, 16–24.
- Zhang, K., Xu, Y., Hua, X., Han, H., Wang, J., Wang, J., Liu, Y., and Liu, Z. (2008). An intensified degradation of phenanthrene with macroporous alginate–lignin beads immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Biochem. Eng. J.* *41*, 251–257.
- Zhang, P., An, Q., Guo, J., and Wang, C.-C. (2013a). Synthesis of mesoporous magnetic Co-NPs/carbon nanocomposites and their adsorption property for methyl orange from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* *389*, 10–15.
- Zhang, T., Li, Q., Xiao, H., Mei, Z., Lu, H., and Zhou, Y. (2013b). Enhanced fluoride removal from water by non-thermal plasma modified CeO₂/Mg–Fe layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* *72*, 117–123.
- Zhang, W., Ji, X., Sun, C., and Lu, X. (2013c). Fabrication and characterization of macroporous epichlorohydrin cross-linked alginate beads as protein adsorbent. *Prep. Biochem. Biotechnol.* *43*, 431–444.
- Zhang, X., Guo, L., Huang, H., Jiang, Y., Li, M., and Leng, Y. (2016). Removal of phosphorus by the core-shell bio-ceramic/Zn-layered double hydroxides (LDHs) composites for municipal wastewater treatment in constructed rapid infiltration system. *Water Res.* *96*, 280–291.
- Zhang, Y.-J., Ou, J.-L., Duan, Z.-K., Xing, Z.-J., and Wang, Y. (2015). Adsorption of Cr(VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* *481*, 108–116.
- Zhang, Z., Liao, M., Zeng, H.-Y., Xu, S., Liu, X., Du, J., Zhu, P., and Huang, Q. (2014). Temperature effect on chromium(VI) removal by Mg/Al mixed metal oxides as adsorbents. *Appl. Clay Sci.* *102*, 246–253.
- Zhao, X., Zhang, L., Xiong, P., Ma, W., Qian, N., and Lu, W. (2015). A novel method for synthesis of Co–Al layered double hydroxides and their conversions to mesoporous CoAl₂O₄ nanostructures for applications in adsorption removal of fluoride ions. *Microporous Mesoporous Mater.* *201*, 91–98.
- Zhou, Q., Lin, X., Li, B., and Luo, X. (2014). Fluoride adsorption from aqueous solution by aluminum alginate particles prepared via electrostatic spinning device. *Chem. Eng. J.* *256*, 306–315.

Zhu, H.Y., Jiang, R., Xiao, L., and Zeng, G.M. (2010). Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized γ -Fe₂O₃ and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange. *Bioresour. Technol.* *101*, 5063–5069.

Zhu, H.Y., Jiang, R., Fu, Y.-Q., Jiang, J.-H., Xiao, L., and Zeng, G.-M. (2011). Preparation, characterization and dye adsorption properties of γ -Fe₂O₃/SiO₂/chitosan composite. *Appl. Surf. Sci.* *258*, 1337–1344.

Zhu, Y., Gao, N., Wang, Q., and Wei, X. (2015). Adsorption of perchlorate from aqueous solutions by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* *468*, 114–121.

Résumé

La pollution des eaux constitue actuellement une préoccupation majeure aussi bien d'un point de vue sanitaire qu'environnemental. Afin d'y remédier, des procédés de dépollution efficaces, économiques et durables sont constamment développés et l'adsorption reste une méthode largement utilisée dans le traitement des eaux usées. De nombreux travaux sont consacrés à l'adsorption des polluants cationiques, mais le développement de supports adaptés pour interagir avec les contaminants anioniques est moins abordé. L'objectif principal de ce travail de thèse est de mettre en forme deux adsorbants anioniques : l'HDL (hydroxyde double lamellaire) Mg/Al et la ferrihydrite deux-lignes, et les associant à un gel d'alginate pour produire des matériaux composites pouvant être mis en œuvre dans des réacteurs spécialisés pour l'élimination de contaminants anioniques. Les résultats de l'adsorption en réacteur batch sur les HDL et la ferrihydrite ont montré une bonne efficacité pour l'élimination de certains anions. La ferrihydrite possède une capacité plus importante que les HDL pour l'élimination des anions inorganiques. L'augmentation du rapport Mg/Al dans l'HDL a favorisé l'adsorption du méthyl orange (MO) ; un rapport Mg/Al de 3 (L3) a été sélectionné pour la suite du travail. Deux protocoles ont été évalués pour associer les solides à un gel d'alginate : l'encapsulation et la synthèse interne dans le gel. La nature des cations réticulant et la création de la macroporosité ont été étudiées. L'encapsulation du solide a diminué légèrement la capacité d'adsorption des anions, cependant, la création de la macroporosité permet de compenser cet effet du gel d'alginate. Les études sur l'adsorption du MO avec les billes encapsulées ont montré que l'augmentation de la taille des billes et de la quantité du solide L3 encapsulée a été accompagnée par une diminution de la capacité d'adsorption du MO. Le remplacement du réticulant Ca^{2+} par Ba^{2+} a permis de renforcer la structure du gel et améliorer la cinétique d'adsorption du MO, mais a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption. La caractérisation des supports préparés par synthèse interne a montré une structure des solides différente des matériaux attendus (L3 ou ferrihydrite) avec par conséquent une réactivité différente. Des mécanismes d'élimination des anions organiques et inorganiques ont été proposés selon les différents adsorbants étudiés. Les billes ferrihydrite/alginate préparées par encapsulation ont présentés globalement une bonne capacité de rétention des anions notamment pour les anions inorganiques (phosphate, chromate et arséniate). Tandis que celles préparées par synthèse interne ne fixent que les arséniates et les phosphates par différents mécanismes essentiellement la précipitation des anions à la surface des oxyde et oxy-hydroxydes de fer. L'adsorption du MO en réacteur filtrant ouvert a montré que l'augmentation du débit d'alimentation a un effet négatif sur l'adsorption alors qu'une concentration initiale plus grande favorise l'adsorption ce qui est en concordance avec les résultats obtenus en réacteur batch. Un taux de régénération de 30% des billes ferrihydrite/alginate macroporeuse (BPEN_{Fh}-Ba) a été observé en réacteur batch en utilisant une solution de chlorure d'ammonium avec la possibilité de réutiliser l'adsorbant plusieurs fois.

Ce travail confirme les performances et la possibilité d'utiliser des matériaux composite d'HDL ou ferrihydrite dans un gel d'alginate pour l'élimination de composés anioniques contenus dans des eaux usées.

Mots clés : contaminants anioniques ; HDL Mg/Al ; ferrihydrite ; encapsulation ; réacteurs d'adsorption

Abstract

Water pollution is currently a major concern from both health and environmental point of view. In order to solve this problem, efficient decontamination processes, economic and sustainable are constantly being developed and adsorption process remains a widely used method in the wastewater treatment. Many studies are devoted to the adsorption of cationic pollutants, but the development of suitable supports able to interact with the anionic contaminants is less discussed. The main objective of this work is to form two anionic adsorbents: the LDH (Layered Double Hydroxide) Mg/Al and two-line ferrihydrite. These adsorbents were associated with an alginate gel in order to produce composite materials that can be implemented in continuous reactors for the removal of anionic contaminants. The adsorption studies in batch reactor on LDH and ferrihydrite confirmed good removal efficiency for some anions. Ferrihydrite showed a higher adsorption capacity than LDH for the removal of inorganic anions. Increasing the Mg/Al ratio was favorable for the methyl orange (MO) adsorption, and an Mg/Al ratio of 3 (L3) was selected for the following work. Two protocols were evaluated for the integration of adsorbent into alginate gel: encapsulation and direct synthesis in the gel structure. The effect of crosslinking cation and the making of macroporosity were studied. The encapsulation of solids decreased slightly the adsorption ability of anions; however, the macroporosity counterbalances this negative effect of alginate gel. The MO adsorption studies with encapsulated beads showed that the increase of the bead size and the amount of solid in the beads were accompanied with a decrease in the adsorption capacity. The replacement of Ca^{2+} by Ba^{2+} strengthened the gel structure and improved the adsorption kinetics but decreased the adsorption capacity. The characterization of the support material prepared by direct synthesis in alginate gel showed a different structure from the expected materials (L3 or ferrihydrite), and therefore a different reactivity. The sorption mechanisms of various organic and inorganic anions were proposed for the studied adsorbents. The ferrihydrite/alginate beads prepared by encapsulation showed a good adsorption for all the anions used in this work, especially for inorganic anions (phosphate, chromate and arsenate); while those produced by direct synthesis in alginate gel removed only arsenate and phosphate essentially by a precipitation mechanism of the anions at the surface of the iron oxides and oxy-hydroxides. The sorption of MO in a continuous reactor showed that the increasing of the flow rate had a negative effect on sorption while higher initial concentration presented a favorable effect on the sorption, which is in accordance with results obtained in batch reactor. A desorption ratio of 30% for ferrihydrite/alginate macroporous beads ($\text{BPEN}_{\text{Fh}}\text{-Ba}$) was observed in batch reactor with the possibility of reusing the adsorbent.

This study confirms the performance and the possibility to use the composite materials of LDH or ferrihydrite in an alginate gel for the removal of anionic compounds contained in wastewater.

Keywords: anionic contaminants; LDH Mg/Al; ferrihydrite; encapsulation; sorption reactor