



HAL
open science

Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des particules de silices fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturelles pour le traitement des eaux usées

Moumin Aden

► **To cite this version:**

Moumin Aden. Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des particules de silices fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturelles pour le traitement des eaux usées. Chimie inorganique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2020. Français. NNT : 2020UBFCD053 . tel-03510248

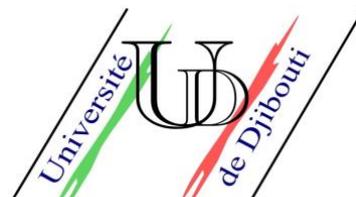
HAL Id: tel-03510248

<https://theses.hal.science/tel-03510248>

Submitted on 4 Jan 2022

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.



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE
FRANCHE-COMTE**

PREPAREE A L'INSTITUT UTINAM

École Doctorale CARNOT-PASTEUR

Doctorat de Chimie

Par

Moumin ADEN

**Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des
particules de silice fonctionnalisées déposées sur
des biopolymères naturels pour le traitement
des eaux usées**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le **26/11/2020**

Composition du jury:

FILIATRE Claudine, Professeure des Universités, Université de Franche-Comté (**Présidente**)

HEBRANT Marc, Professeur des Universités, Université de Lorraine (**Rapporteur**)

CLEMENT Sébastien, Professeur des Universités, Université de Montpellier (**Rapporteur**)

BRENNER Eric, Maître de Conférences, HDR, Université de Strasbourg (**Examineur**)

KNORR Michael, Professeur des Universités, Université de Franche-Comté (**Directeur de thèse**)

HUSSON Jérôme, Maître de Conférences, Université de Franche-Comté (**Co-encadrant**)

Moumin ADEN

**Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des particules de
Silice Fonctionnalisées déposées sur des biopolymères
naturels pour le Traitement des eaux usées**

Thèse pour le diplôme de docteur en sciences (chimie)

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été menée au sein de l'Équipe Matériaux et Surfaces Fonctionnels de Université de Franche-Comté à Besançon. En effet, ce travail ne serait pas possible sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et la passion à l'égard de ma recherche m'ont permis d'avancer dans cette phase délicate de « l'apprenti chercheur ».

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse le professeur **Michael KNORR**, pour ses conseils et son soutien dans la réalisation de ce travail. Je tiens à dire que j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines, d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail de doctorat. J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadrante de thèse, feu Dr. **Myriam EUVRARD**, décédée en juillet 2017, pour son aimable et précieuse orientation de ce travail, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse.



Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec elle. Je remercie également le Dr **Jérôme HUSSON**, co-encadrant, pour ses conseils précieux, sa disponibilité et son aide de chaque instant.

J'exprime ma gratitude à Madame **Claudine FILIATRE**, Professeure à l'Université de Franche-Comté pour avoir accepté de présider les jurys de ma thèse. J'adresse tous mes remerciements à Monsieur **Marc HEBRANT**, Professeur à l'Université de Lorraine ainsi qu'à Monsieur **Sébastien CLEMENT**, Professeur à l'Université de Montpellier, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse. J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **Eric BRENNER**, Maître de Conférences, HDR à l'Université de Strasbourg, pour avoir accepté d'être examinateur. Je remercie également, **Marielle FRANCHI** pour m'avoir initié sur le spectrophotomètre d'absorption atomique, le Dr **Nicolas ROUGE** pour m'avoir donné de bons conseils sur le microscope électronique à balayage, le Dr **Abderrahim KHATYR** pour m'avoir guidé sur l'interprétation des résultats de la spectrophotométrie UV-Vis.

Mes remerciements vont également à ma famille notamment ma mère **Zahra MOHAMED HASSAN** mon père **ADEN ALI** pour leur soutien et amour parental. Que mes amis de l'Équipe Matériaux et Surfaces Structurés trouvent dans ce manuscrit mes remerciements les plus sincères pour leur soutien et aide, au Laboratoire.

Ma reconnaissance va également à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral mes amis notamment (**Douksieh ISMAN, Abdourazak ISMAN, Samaleh IDRIS, Yahye DJIBRIL etc...**)

Listes de Publications

I. Aden, M.; Ubol, R. N.; Knorr, M.; Husson, J.; Euvrard, M. Efficient Removal of Nickel(II) Salts from Aqueous Solution Using Carboxymethylchitosan-Coated Silica Particles as Adsorbent. *Carbohydr. Polym.* 2017, 173, 372–382.

II. Aden, M.; Husson, J.; Monney, S.; Franchi, M.; Knorr, M.; Euvrard, M. Biosorption of Pb(II) Ions from Aqueous Solution Using Alginates Extracted from Djiboutian Seaweeds and Deposited on Silica Particles. *Pure Appl. Chem.* 2019, 91 (3), 459–475.

III. Mokhter, M. ; Magnenet, C. ; Lakard, S. ; Euvrard, M. ; Aden, M. ; Clément, S. ; Mehdi, A. ; Lakard, B. ; Mokhter, M. A. ; Magnenet, C. ; *et al.* Use of Modified Colloids and Membranes to Remove Metal Ions from Contaminated Solutions. *Colloids Interfaces* 2018, 2 (2), 19-28.

Liste des Communications

I. Poster Moumin ADEN, Jérôme HUSSON, Michael KNORR, Myriam EUVRARD «Silica-supported biosorbents for sorption of metallic ions from aqueous solution». Biomass Conversion: **Green chemistry innovative processes**, 10-11 mars 2016, Paris.

II. Poster Moumin ADEN, Jérôme HUSSON, Michael KNORR, Myriam EUVRARD «Silica-supported biosorbents for sorption of metallic ions from aqueous solution». **Journée de l'école doctorale Carnot-Pasteur**, 19-20 mai 2016, Besançon.

III. Oral Moumin ADEN, Michael KNORR, Jérôme HUSSON, Myriam EUVRARD « Adsorption des ions Ni(II) sur des particules submicroniques à base de carboxyméthylchitosan (CM-CS) et des silices modifiées ». **Journée thématique GFP Grand-Est**, 16 Juin 2016, Mulhouse.

IV. Poster Moumin ADEN, Jérôme HUSSON, Michael KNORR, Myriam EUVRARD « Matériaux biosorbants portés par de silice pour l'adsorption d'ions métalliques à partir d'une solution aqueuse » 2nd international EPNOE scientist junior scientist meeting : **FUTURES PERSPECTIVE IN POLYSACCHARIDE RESEARCH**, 13-14 octobre 2016, Sophia antipolis, France.

V. Poster Moumin ADEN, Michael KNORR, Jerome HUSSON, Myriam EUVRARD

Removal of heavy metals from aqueous solution using silica supported biosorbents (exemplified for Ni(II)). **International Symposium on Metal Complexes**. 11-15 Juin 2017, Dijon (France)

VI. Communication Oral Moumin ADEN, Michael KNORR, Jerome HUSSON, Myriam EUVRARD[†] «Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution using Silica-supported Biopolymers as Adsorbents» **17th Polymers and Organic Chemistry Conference**. 3-7 Juin 2018 – Palavas Les Flots - France

Sommaire

1	INTRODUCTION GENERALE.....	18
1.1	PROBLEMATIQUE.....	18
1.2	SOURCE DE L'EAU	19
1.3	POLLUTION DE L'EAU.....	20
1.3.1	<i>Pollution ponctuelle</i>	20
1.3.2	<i>Pollution diffuse</i>	20
1.4	PRINCIPAUX POLLUANTS DE L'EAU.....	21
1.4.1	<i>Polluants organiques (PO)</i>	21
1.4.2	<i>Contamination bactériologique</i>	22
1.4.3	<i>Métaux toxiques</i>	22
1.5	FORMES ET DEVENIR DES METAUX LOURDS EN MILIEU AQUEUX.....	23
1.5.1	<i>Le plomb, son impact environnemental et sa toxicité</i>	23
1.5.2	<i>Le cuivre, son impact environnemental et sa toxicité</i>	25
1.5.3	<i>Le nickel, son impact environnemental et sa toxicité</i>	27
1.6	NORME EN MATIERE DE METAUX LOURDS.....	29
1.7	TECHNIQUES D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS	29
1.7.1	<i>Précipitation chimique</i>	31
1.7.2	<i>Coagulation-floculation</i>	31
1.7.3	<i>Extraction par solvant</i>	32
1.7.4	<i>Échange ionique</i>	33
1.7.5	<i>Techniques de filtration</i>	34
1.7.5.1	<i>L'osmose d'inverse (OI)</i>	34
1.7.5.2	<i>Ultrafiltration (UF)</i>	35
1.7.5.3	<i>Nanofiltration</i>	38
1.7.5.4	<i>Électrodialyse</i>	40
1.7.6	<i>Adsorption chimique</i>	40
◆	<i>Le charbon actif</i>	41
◆	<i>Nanotubes de carbone</i>	41
◆	<i>Les Zéolites</i>	42
1.7.6.1	<i>Paramètres d'adsorption</i>	44
1.7.6.1.1	<i>Temps de contact</i>	44
1.7.6.1.2	<i>Effet du pH de la solution</i>	44
1.7.6.1.3	<i>Effet de la concentration en ions métalliques</i>	45
1.7.6.1.4	<i>Effet de la concentration en adsorbant</i>	46
1.7.6.1.5	<i>Effet de la force ionique</i>	46

1.7.7	<i>Biosorption</i>	47
1.7.8	<i>Pourquoi, les polymères naturels comme adsorbants ?</i>	47
1.7.9	<i>Limites des biopolymères dans la biosorption</i>	49
1.7.10	<i>Chitine et chitosan</i>	50
1.7.11	<i>Préparation et application des composites à base de CS</i>	52
1.7.11.1	Procédés de préparation des composites à base de CS	52
1.7.11.2	Application de CS et des composites à base CS pour le traitement des eaux	53
1.7.11.3	Composites à base de chitosan.....	54
1.7.11.3.1	Chitosan/Alumine céramique.....	54
1.7.11.3.2	Chitosan/Perlite.....	55
1.7.11.3.3	Chitosan/ Fe ₃ O ₄	55
1.8	LES ALGINATES	56
1.8.1	<i>Structure du polymère</i>	56
1.8.2	<i>Extraction de l'alginate de sodium</i>	57
1.8.3	<i>Solubilité des alginates</i>	58
1.8.4	<i>Réticulation ionique pour la formation de gel</i>	59
1.8.5	<i>Algues et alginates pour la rétention d'ions métalliques</i>	59
1.8.6	<i>Composites à base d'alginate</i>	60
1.9	ÉTUDES PREALABLES REALISEES AU LABORATOIRE	63
1.10	ADSORPTION DE POLLUANTS METALLIQUES PAR DES PARTICULES MODIFIEES CHIMIQUEMENT	63
1.11	OBJECTIF DE L'ÉTUDE.....	64
2	CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA SILICE AEROSIL 200 GREFFÉE AMINE (SiO₂NH₂) ET CARBOXYLE (SiO₂CO₂H).....	67
2.1	INTRODUCTION	67
2.2	PRÉPARATION DE LA SILICE AMORPHE	68
2.3	CARACTÉRISTIQUE DE LA SURFACE DE SILICE	69
2.3.1	<i>Groupe chimique</i>	69
2.3.2	<i>Réactivité de la silice</i>	70
2.4	MODIFICATION DE LA SURFACE DES NANOPARTICULES DE SILICE.....	72
2.4.1	<i>Fonctionnalisation de la silice avec l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et l'aminopropyltriméthoxysilane (APTMS)</i>	76
2.4.2	<i>Caractérisation des particules fonctionnalisées d'AEROSIL</i>	79
2.4.2.1	Par FTIR.....	79
2.4.2.2	Détermination de la teneur en azote et en groupe carboxyle par analyse élémentaire	80
2.4.2.2.1	Cas de la silice amine (SiO ₂ NH ₂).....	81
2.4.2.2.2	Cas de la silice carboxyle (SiO ₂ CO ₂ H)	81
2.4.2.3	Détermination des surfaces spécifiques des particules des silices.....	82
2.4.2.4	Microscopie électronique à balayage de SiO ₂ , SiO ₂ NH ₂ et SiO ₂ CO ₂ H	83

2.4.2.5	Potentiel zêta	83
2.4.2.6	Mesure hydrodynamique de la taille	84
2.5	MATERIAUX ET APPAREILS	88
2.6	PREPARATION DE LA SILICE FONCTIONNALISEE AMINE $\text{SiO}_2(\text{NH}_2)$	89
2.7	FONCTIONNALISATION DE LA SURFACE DE LA SILICE AVEC DES GROUPES CARBOXYLE	89
3	CHAPITRE 3 : MODIFICATION DE CS ET REVETEMENT DU CM-CS SUR LES SURFACES DE PARTICULES DE SILICE.....	91
3.1	INTRODUCTION	91
3.2	ÉTAT DE L'ART.....	93
3.2.1	<i>Modification du CS par alkylation.....</i>	<i>93</i>
3.2.1.1	Préparation du <i>N,O</i> - carboxyméthylchitosan	95
3.2.1.2	<i>N</i> -Carboxyméthylchitosan.....	95
3.2.1.3	<i>N,O</i> -Carboxyméthylchitosan (<i>N,O</i> -CM-CS).....	96
3.3	COMPOSITE A BASE DE CS ET DE SILICE	97
3.4	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CS.....	100
3.4.1	<i>Degré de désacétylation DD (%) du CS</i>	<i>100</i>
3.5	SYNTHESE ET CARACTERISATION DU CM-CS	102
3.5.1	<i>Préparation du CM-CS</i>	<i>102</i>
3.5.2	<i>Caractérisation du CM-CS.....</i>	<i>103</i>
3.5.2.1	Spectre infrarouge du CM-CS.....	103
3.5.2.2	Par RMN ^1H et ^{13}C	104
3.6	DETERMINATION DU DEGRE D'IONISATION DU CM-CS	106
3.7	SOLUBILITE DU CM-CS.....	107
3.8	PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPOSITES A BASE DE CM-CS	108
3.9	CARACTERISATION DES MATERIAUX COMPOSITES PAR ANALYSE ELEMENTAIRE.....	110
3.9.1	<i>Détermination de la surface spécifique BET</i>	<i>111</i>
3.9.2	<i>Analyse par spectroscopie FT-IR</i>	<i>111</i>
3.9.3	<i>Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	<i>113</i>
3.9.4	<i>Potentiel zêta des composites</i>	<i>114</i>
3.9.5	<i>Taille hydrodynamique des composites.....</i>	<i>115</i>
3.10	MATERIAUX ET APPAREILS	118
3.11	PREPARATION DU CM-CS.....	118
3.12	TITRAGE POTENTIOMETRIQUE DE CM-CS.....	118
3.13	SOLUBILITE DANS L'EAU DU CM-CS	119
3.14	PREPARATION DES COMPOSITES A BASE DE CM-CS.....	119
4	CHAPITRE 4 : EXTRACTION, PURIFICATION ET CARACTERISATION DES ALGINATES ISSUS DES ESPECES TURBUNARIA ET DU SARGASSUM SP.. COMME DE LEURS COMPOSITES OBTENUS PAR EXTRUSION	120

4.1	ALGUE ET MACROALGUE	120
4.1.1	Type et classification d'algue.....	120
4.1.2	Division de <i>Phaeophyta</i> (Algues brunes)	121
4.1.3	La famille de <i>Fucaceae</i>	122
4.1.4	Structure d'algues brunes marines et morphologie :	122
4.1.5	Principaux composés dans les algues brunes :	123
4.1.5.1	Composés à faible poids moléculaire :	123
4.1.5.2	Les polysaccharides dans les algues brunes :	124
4.1.5.2.1	Le Fucoïdane	124
4.1.5.2.2	Le laminarane.....	125
4.2	EXTRACTION ET PURIFICATION DES ALG.S ET ALG.T.....	128
4.3	CARACTERISATION DES ALGINATES DE SODIUM (ALG.S ET ALG.T).....	132
4.3.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	132
4.3.2	Caractérisation des alginates de sodium (Alg.T et Alg.S) par RMN ¹ H.....	133
4.3.3	Masses molaires moléculaires des alginates (Alg.T et Alg.S)	134
4.3.3.1	Détermination des masses molaires moyennes par la méthode viscosimétrique.....	134
4.3.3.2	Détermination des masses molaires des alginates par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).	
	137	
4.4	PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPOSITES A BASE D'ALGINATE.....	139
4.5	CARACTERISATION DES PARTICULES COMPOSITES A BASE D'ALGINATE ET DE SILICE	142
4.5.1	Par analyse élémentaire	142
4.5.2	Par FTIR.....	143
4.5.3	Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie EDS	
	144	
4.5.4	Potentiel zêta	146
4.6	EXTRACTION ET CARACTERISATION DES ALGINATES	149
4.7	ANALYSE PAR SEC	149
4.8	PREPARATION DES COMPOSITES SILICE/ALGINATES	150
5	CHAPITRE 5 : UTILISATION DES COMPOSITES A BASE DE CM-CS ET DES PARTICULES DE SILICES POUR ELIMINER LES IONS NI(II) DES EAUX USEES.....	151
5.1	PHYSISORPTION ET CHIMISORPTION	151
5.1.1	Équilibre d'adsorption.....	153
5.2	ADSORPTION DES IONS NICKEL(II) SUR LES COMPOSITES	155
5.2.1	Influence du pH de la solution initiale	156
5.2.2	Influence de la dose d'adsorbant.....	157
5.3	ISOTHERME D'ADSORPTION	158
5.3.1	Isothermes avec un paramètre.....	159
5.3.1.1	Isotherme d'Henry	159

5.3.2	<i>Isothermes avec deux paramètres</i>	159
5.3.2.1	Isotherme de Langmuir	159
5.3.2.2	Isotherme de Freundlich	159
5.3.2.3	Isotherme de Temkin	160
5.3.2.4	Isotherme Dubinin Radushkevitch	160
5.3.2.5	Isotherme d'Elovich.....	161
5.3.3	<i>Isothermes avec trois paramètres</i>	161
5.3.3.1	Isotherme de Redlich-Peterson (Sips).....	161
5.3.3.2	Isotherme de Tots	162
5.3.4	<i>Isothermes avec quatre paramètres</i>	162
5.3.4.1	Isotherme de Radke-Prausnitz	162
5.4	LES ISOTHERMES D'ADSORPTION : LE CAS DES BIOCOMPOSITES A BASE DE CM-CS ET DE LA SILICE GREFFEE A L'AMINE ET OU CARBOXYLE	163
5.5	EFFET DES CONTRE-IONS SUR L'ADSORPTION DE Ni(II)	169
5.6	EFFET DE LA COEXISTANCE DES CATIONS METALLIQUES.....	171
5.7	CINETIQUE D'ADSORPTION PAR LES COMPOSITES SILICES FONCTIONNALISEES AMINE ET CARBOXYLE / CM-CS	173
5.7.1	<i>Pseudo-premier ordre (PFO)</i>	175
5.7.2	<i>Pseudo-second ordre (PSO)</i>	175
5.7.3	<i>Modèle de diffusion intraparticulaire</i>	176
5.7.4	<i>Modèle cinétique d'Avrami</i>	177
5.7.5	<i>Modèle cinétique d'Elovitch</i>	177
5.8	CINETIQUE D'ADSORPTION	178
5.9	CARACTERISATION DES COMPOSITES CHARGES EN Ni(II).....	180
5.9.1	<i>Spectres FT-IR de SiO₂CO₂H+CM-CS après adsorption de Ni(II) en utilisant Br⁻, CH₃CO₂⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ comme contre-ions</i>	180
5.10	INTERACTION DES IONS Ni(II) AVEC SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS	181
5.11	SPECTROSCOPIE A DISPERSION D'ENERGIE.....	184
5.12	ÉTUDE COMPARATIVE DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DU Ni(II) DE NOS MATERIAUX AVEC CELLE D'AUTRES ADSORBANTS. 185	
5.13	UTILISATION DE MATERIAUX COMPOSITES POUR LA CAPTATION DE MICROPOLLUANTS METALLIQUES.....	189
5.13.1	<i>Produits chimiques et appareils</i>	189
5.13.2	<i>Procédé d'adsorption des ions Ni(II) par les biocomposites à base de CM-CS</i>	189
5.13.3	<i>Courbes de calibrage</i>	190
6	CHAPITRE 6 : ADSORPTION DES IONS Pb(II) ET Ni(II) PAR LES COMPOSITES A BASE D'ALGINATE ET DES PARTICULES DE SILICES	192
6.1	INTRODUCTION	192
6.2	EFFET DU PH DE LA SOLUTION	195
6.3	L'ISOTHERME D'ADSORPTION ET MODELISATION	196

6.4	ANALYSE AFM ET EDX.....	198
6.5	CINETIQUE D'ADSORPTION	200
6.6	COMPARAISON DU POUVOIR ADSORBANT AVEC CELUI D'AUTRES ADSORBANTS	202
6.7	ANALYSE FTIR ET UV-VISIBLE DE L'ALG.T+SiO ₂ CHARGE EN Pb(II).....	205
6.8	RECUPERATION DE L'ADSORBANT.....	206
6.9	ISOTHERME D'ADSORPTION	208
6.10	CINETIQUE D'ADSORPTION	209
6.11	COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU Pb(II) ET DU Ni(II) SUR LES COMPOSITES A BASE D'ALGINATE	210
6.12	ADSORPTION EN SOLUTION BINAIRE	212
6.13	UTILISATION DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE D'ALGINATES POUR LA CAPTATION DE MICROPOLLUANTS METALLIQUES	216
6.13.1	<i>Procédé d'adsorption-désorption des ions Pb(II) et Ni(II) par les biocomposites à base d'alginate</i>	216

Liste des tableaux

TABLEAU 1 :	CONCENTRATION MAXIMALE AUTORISEE EN METAUX LOURDS DANS LES EAUX RESIDUELLES APRES TRAITEMENT	29
TABLEAU 2 :	PRINCIPAUX GROUPES DE LIAISON DES METAUX POUR LA BIOSORPTION ¹¹⁵	48
TABLEAU 3 :	ADSORPTION DES IONS DES METAUX LOURDS PAR DES BIOPOLYMERES	48
TABLEAU 4 :	CAPACITES D'ADSORPTION DU CS DECRITES DANS LA LITTERATURE EN (MG.G ⁻¹).....	53
TABLEAU 5 :	LES ORGANOSILANES TYPQUES POUR LE GREFFAGE COVALENT DE LA SILICE	73
TABLEAU 6 :	ANALYSES ELEMENTAIRES DES SILICES SiO ₂ , SiO ₂ (NH ₂) ET SiO ₂ (CO ₂ H).....	80
TABLEAU 7 :	TAUX DE GREFFAGE ET TAUX DE GREFFAGE EN NOMBRE D'APTES/NM ²	81
TABLEAU 8 :	LES VALEURS DE SURFACE SPECIFIQUE BET DES SILICES SiO ₂ SiO ₂ NH ₂ ET SiO ₂ CO ₂ H	82
TABLEAU 9 :	LE CS COMMERCIAL UTILISE DANS CE TRAVAIL	100
TABLEAU 10 :	ANALYSES ELEMENTAIRES EN C, N ET H DU CS	102
TABLEAU 11 :	ANALYSE ELEMENTAIRE DES COMPOSITES A BASE DE CM-CS.....	110
TABLEAU 12 :	LA SURFACE SPECIFIQUE BET (S _{BET}) DES SILICES REVETUES DE CM-CS.	111
TABLEAU 13 :	ANALYSE IR DES DIFFERENTS TYPES DE MATERIAUX HYBRIDES DE SILICE REVETUS DE CM-CS	112
TABLEAU 14 :	TAILLE HYDRODYNAMIQUE DE SILICE NON TRAITEE ET DE SIX COMPOSITES HYBRIDES	116
TABLEAU 15 :	COMPOSITIONS CHIMIQUE EN POLYSACCHARIDE, PIGMENT DANS LES PAROIS CELLULAIRES DES MACROALGUES ³¹²	122
TABLEAU 16 :	LE RENDEMENT D'EXTRACTION DE L'ALGINATE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES.	130
TABLEAU 17 :	COMPARAISON DE LA TENEUR EN ALGINATE DES ESPECES ETUDIEES AVEC CELLE DES PRINCIPALES ESPECES ALGINOPHYTES DU MONDE.	131
TABLEAU 18 :	BANDE D'ABSORBANCE DE L'ALGINATE DE SODIUM EXTRAIT DU SARGASSUM SP. (ALG.S) ET TURBINARIA (ALG.T) ...	133
TABLEAU 19 :	VISCOSITES INTRINSEQUES ET MASSES MOLAIRES MOYENNES DES ALGINATES PROVENANT DE DIFFERENTES SOURCES.	137
TABLEAU 20 :	MASSES MOLAIRES ET POLYDISPERSITE DES ECHANTILLONS D'ALGINATE.....	137
TABLEAU 21 :	ANALYSE ELEMENTAIRE DES COMPOSITES A BASE D'ALGINATE.....	143
TABLEAU 22 :	CARACTERISTIQUES GENERALES DE PHYSISORPTION ET DE CHIMISORPTION	152

TABLEAU 23 : ÉQUATIONS DES MODELES D'ISOTHERMES POUR L'EQUILIBRE D'ADSORPTION.....	153
TABLEAU 24 : AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES DIFFERENTS MODELES D'ISOTHERME.....	163
TABLEAU 25: CONSTANTES DES ISOTHERMES.....	164
TABLEAU 26: VALEUR DE R_L CALCULEES SELON LE MODELE DE LANGMUIR A PH 7.....	164
TABLEAU 27 : INFLUENCE DES CONTRE-IONS (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ET OAc^-) SUR L'ADSORPTION DE Ni(II) SUR $SiO_2CO_2H+CM-CS$	171
TABLEAU 28: LES PROPRIETES SPECIFIQUES DU CO^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} ET Mg^{2+}	172
TABLEAU 29: CONSTANTES DES MODELES DU PSEUDO-PREMIER-ORDRE, PSEUDO-SECOND ORDRE ET DE VITESSE DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE POUR L'ADSORPTION DE Ni(II) SUR $SiO_2CO_2H+CM-CS$ ET $SiO_2NH_2+CM-CS$ A PH 5 ET 7.....	180
TABLEAU 30: ANALYSE INFRAROUGE DU COMPLEXE HYBRIDE $SiO_2CO_2H+CM-CS$ APRES ADSORPTION DE Ni(II).....	181
TABLEAU 31 : ANALYSES DES ELEMENTS DANS $SiO_2CO_2H+CM-CS-Ni$	185
TABLEAU 32: CAPACITE D'ADSORPTION MAXIMALE (MG/G) DE DIFFERENTS ADSORBANTS A BASE DE CS POUR LE Ni(II).	187
TABLEAU 33: MATERIAUX COMPOSITES A BASE D'ALGINATE ET DE PARTICULES DE SILICE MODIFIEES.....	194
TABLEAU 34 : LES CONSTANTES DES ISOTHERMES DE LANGMUIR, FREUNDLICH ET SIPS POUR L'ADSORPTION DE Pb(II).	197
TABLEAU 35 : MESURES DE LA RUGOSITE DE SURFACE PAR AFM (1000*1000MM).....	199
TABLEAU 36 : CONSTANTES DES MODELES PFO ET PSR ET DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE POUR L'ADSORPTION DE Pb(II) SUR ALG.S+SiO₂ ET ALG.S+SiO₂NH₂ A PH 5.....	201
TABLEAU 37 : CAPACITE D'ADSORPTION MAXIMALE Q_m (MG/G) DE DIFFERENTS MATERIAUX POUR LE Pb(II).	204
TABLEAU 38 : CONSTANTES DES ISOTHERMES DE LANGMUIR, FREUNDLICH, TEMKIN ET SIPS POUR L'ADSORPTION DE Ni(II).....	209
TABLEAU 39: PARAMETRE CINETIQUE DES MODELES UTILISES DANS LE CAS DE L'ADSORPTION Ni(II) SUR ALG.S+SiO₂ ET ALG.S+SiO₂NH₂ A PH 5.....	210
TABLEAU 40: PROPRIETE DE Pb(II) ET Ni(II) ^{470,476}	212

Liste des figures

FIGURE 1: ESPECES DOMINANTES DE PLOMB DANS L'EAU EN FONCTION DU PH (A) A FAIBLES ET (B) A FORTES CONCENTRATIONS EN CARBONATES TOTAUX DISSOUS. LE CARBONATE FAIBLEMENT DISSOUS DESIGNE UNE SOLUTION EN EQUILIBRE AVEC UNE PRESSION PARTIELLE DE CO_2 (G) (PCO_2). LES ESPECES DE PLOMB CONSTITUENT MOINS D'ENVIRON 1 % DE LA CONCENTRATION TOTALE DE PLOMB DE 2×10^{-6} MOL/L.	24
FIGURE 2 : SPECIATION DU CU DANS DES EAUX NATURELLES D'APRES SIGG ET AL. ³⁰	27
<i>FIGURE 3: SPECIATION DU Ni DANS DES EAUX NATURELLES</i> ³⁹	28
FIGURE 4 : CHEMIN DE L'EAU POLLUEE DEPUIS LA SOURCE JUSQU'AU TRAITEMENT.....	31
FIGURE 5: SCHEMA D'UN MELANGEUR-DECANTEUR EN FONCTIONNEMENT CONTINU POUR L'EXTRACTION DES IONS METAUX LOURDS PAR SOLVANT.	32
FIGURE 6: RESINES A BASE DE POLYSTYRENE.....	34
FIGURE 7 : PRINCIPE D'UNE OSMOSE INVERSE.....	35
FIGURE 8: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES PROCESSUS D'UF (A) ET DE L'UFC (B).....	36
FIGURE 9: EXEMPLE DE SCHEMA SIMPLIFIE D'UNE FILIERE DE NANOFILTRATION.....	40
FIGURE 10 : MODELE CHIMIQUE D'UN COMPLEXE ZEOLITE.....	43

FIGURE 11: MATRICES DE MINERALISATION DE CHITINE	51
FIGURE 12 : EXTRACTION ET PURIFICATION DE CS.....	51
FIGURE 13 : FORMATION DE COMPOSITE CS/ALUMINE D'APRES ¹⁵⁹	55
FIGURE 14 : STRUCTURE D'UN SEL D'ALGINATE	57
FIGURE 15: SCHEMA DU PROCESSUS CLASSIQUE DE L'EXTRACTION DE L'ALGINATE DE SODIUM PROVENANT D'ALGUES BRUNES	57
FIGURE 16: INTERACTION DES CATIONS DIVALENTS AVEC L'ALGINATE (MODELE DE BOITE A ŒUF).....	59
FIGURE 17: PREPARATION DE DIFFERENTS COMPOSITES A BASE D'ALGINATE.....	61
FIGURE 18: DIFFERENTES FORMES DE SILICES AVEC LES NUMEROS CAS.....	68
FIGURE 19: SYNTHESE DE LA SILICE FUMEE PAR FUMAGE A HAUTE TEMPERATURE	69
FIGURE 20 : SYNTHESES DES PARTICULES DE SILICES PAR LE PROCEDE STÖBER	69
FIGURE 21: TYPE DES GROUPEMENTS HYDROXYLES SUR LA SURFACE DE LA SILICE ²¹⁸	70
FIGURE 22: VARIATION DE LA CONCENTRATION ET DU NOMBRE DE SILANOL EN FONCTION DE LA TAILLE DES PARTICULES DE SILICE PREPARE PAR LA METHODE SOL-GEL ²¹⁸	71
FIGURE 23: VARIATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE BET EN FONCTION DE LA TAILLE DES PARTICULES DE LA SILICE.....	71
FIGURE 24: STRUCTURE TYPIQUE D'UN REACTIF DE SILANISATION AVEC Y REPRESENTANT UN GROUPE FONCTIONNEL ET X UN SITE HYDROLYSABLE	73
FIGURE 25: MECANISME REACTIONNEL DE PLUSIEURS PROCEDES DE SILANISATION.....	74
FIGURE 26 : MODIFICATION DE NANOPARTICULE DE SILICE AVEC LE 3-METHACRYLOXYPROPYLTRIETHOXYSILANE.....	75
FIGURE 27: VOIES DE SYNTHESE VERS LES PHASES DE SILICE-DETA SALICYLALDEHYDE ET DE SILICE-DETA NAPHTHALDEHYDE.....	76
FIGURE 28: MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DE LA SILICE DANS UN SYSTEME AQUEUX.	77
FIGURE 29 : MODIFICATION DE LA SURFACE DE LA SILICE PAR GREFFAGE D'APTES.....	77
FIGURE 30. PROCEDE DE SYNTHESE DE LA SILICE GREFFEE CARBOXYLE	78
FIGURE 31 : SPECTRE FT-IR DE SILICE NATIVE (SiO ₂), SILICE-AMINE (SiO ₂ NH ₂), SILICE-NITRILE (SiO ₂ CN) ET SILICE-CARBOXYLE (SiO ₂ CO ₂ H)	80
FIGURE 32: LA MORPHOLOGIE DE SURFACE DE LA SILICE GREFFEE AVEC DES GROUPES AMINES : SiO ₂ NH ₂ ET SiO ₂ CO ₂ H.....	83
FIGURE 33: LE POTENTIEL ZETA DES SILICES SiO ₂ , SiO ₂ CO ₂ H ET SiO ₂ NH ₂	84
FIGURE 34: UN INSTRUMENT TYPIQUE DE LA TECHNIQUE DE LA DLS (SOURCE : LS INSTRUMENTS).....	85
FIGURE 35: ILLUSTRATION D'UNE FONCTION DYNAMIQUE DE CORRELATION DE DIFFUSION DE LA LUMIERE POUR LES PETITES ET GRANDES PARTICULES. LE TAUX DE DECROISSANCE DE LA CORRELATION EST LIE AU DIAMETRE DES PARTICULES ^{253,254}	86
FIGURE 36: DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE ²⁵⁵	87
FIGURE 37: MESURE DLS (FICTIVE) PRESENTEE EN NOMBRE, EN VOLUME ET EN INTENSITE ²⁵⁶	87
FIGURE 38: DISTRIBUTION DES TAILLES EN INTENSITE DES PARTICULES SiO ₂ NH ₂	88
FIGURE 39: DISTRIBUTION DES TAILLES EN INTENSITE DES PARTICULES SiO ₂ CO ₂ H.....	88
FIGURE 40: PREPARATION DE COMPLEXES DE POLYELECTROLYTES REVETUS DE NANOPARTICULES DE SILICE MESOPOREUSE AMINEE (MCN-NH ₂ -HA@CM-CS) POUR LA LIBERATION DU 5-FU.....	92
FIGURE 41: SYNTHESE DU TMC PAR METHYLATION REDUCTRICE EN DEUX ETAPES. NMP (N-METHYL-2-PYRROLIDONE) ²⁷¹	94
FIGURE 42: STRUCTURE DU N-CARBOXYMETHYLCHITOSAN (CM-CS)	95
FIGURE 43: PREPARATION DE N-CARBOXYMETHYLCHITOSAN	96

FIGURE 44: SCHEMA DE LA VOIE DE PREPARATION DU DERIVE CS N,O-CARBOXYLES	97
FIGURE 45: PREPARATION DE O-CARBOXYMETHYLCHITOSAN ET DE CM-CS.....	97
FIGURE 46: NANOPARTICULES (NP) MAGNETIQUES REVETUS DE SILICE ET RECOUVERTS DU CM-CS COMME BIOADSORBANT	99
FIGURE 47: SPECTRE RMN 1H, ATTRIBUTIONS ET INTEGRATIONS DES SIGNAUX LES PLUS PERTINENTS DU CS (70°C, 400MHZ)	101
FIGURE 48: PREPARATION DU CM-CS	103
FIGURE 49: SPECTRE FT-IR DE CS ET CM-CS	104
FIGURE 50: ANALYSE RMN 1H DU CM-CS IN D ₂ O A 80°C.....	105
FIGURE 51: SPECTRE DE RMN- ¹³ C DU CM-CS (400 MHz, D ₂ O)	106
FIGURE 52: COURBE DE TITRAGE POTENTIOMETRIQUE DU CM-CS.....	107
FIGURE 53: SOLUBILITE DU CM-CS (0,2%) DANS L'EAU DETERMINEE PAR TURBIDIMETRIE EN FONCTION DU PH.....	108
FIGURE 54: PREPARATION DES ABSORBANTS PAR CARBOXYMETHYLATION DE CS (2%p/v) ET DEPOSITION SUBSEQUENTE SUR DES PARTICULES DE SILICE(0,5% p/v)	109
FIGURE 55: STABILITE DES BIOCOMPOSITES EN FONCTION DU TEMPS PAR MESURE DE CARBONE ORGANIQUE TOTALE COT	110
FIGURE 56: SPECTRES FT-IR DE SiO ₂ +CM-CS, SiO ₂ NH ₂ +CM-CS ET SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS	112
FIGURE 57: PROPOSITION D'INTERACTION ENTRE LA SiO ₂ CO ₂ H ET LE CM-CS.....	113
FIGURE 58: IMAGES MEB DE MATERIAUX SILICEUX REVETUS DE CM-CS.....	114
FIGURE 59: POTENTIELS ZETA DES PARTICULES DE SILICE NATIVE SiO ₂ ET DE PARTICULES DE SILICE REVETUES DE CM-CS.....	115
FIGURE 60: CLASSIFICATION DES ALGUES SOUS LE REGNE DES PROTISTES ET CLASSIFICATION DE SARGASSUM ET TURBUNARIA.....	121
FIGURE 61 : COMPARAISON DE COMPOSANTE D'UNE ALGUE A CELUI D'UNE PLANTE.....	123
FIGURE 62: FUCOÏDANE : POLYSACCHARIDE SULFATE AVEC UNE PREDOMINANCE D'UNE UNITE -L-FUCOSE LIE ALTERNATIVEMENT PAR UNE LIAISON DE TYPE -A 1,2.....	125
FIGURE 63: STRUCTURE DU LAMINARANE	125
FIGURE 64 : PHOTOS DES ESPECES DE SARGACES.....	127
FIGURE 65 : EXTRACTION DES ALGINATES A PARTIR D'ALGUES MARINES SARGASSUM SP. ET TURBUNARIA.....	127
FIGURE 66: PROCEDE GLOBAL D'EXTRACTION D'ALGINATE DE SODIUM DE SARGASSUM SP. (S) ET DE TURBUNARIA(T).....	128
FIGURE 67: EFFET DE LA CONCENTRATION DE BICARBONATE DE Na ₂ CO ₃ SUR L'EFFICACITE DE L'EXTRACTION D'ALGINATE	129
FIGURE 68: PHOTOS DE L'ALGUE SARGASSUM SP. (A) ET DE L'ALGINATE EXTRAIT DE CETTE ALGUE (B).	131
FIGURE 69: SPECTRE IR-TF DES ALGINATES (ALG.T ET ALG.S) COMPARE AVEC CELUI D'UN ALGINATE COMMERCIAL.....	132
FIGURE 70 : SPECTRES DE RMN- ¹ H DES ALGINATES DE SODIUM (ALG.T ET ALG.S) A (80 °C).....	134
FIGURE 71 : SCHEMA DE VISCOSIMETRE DE TYPE UBBELOHDE UTILISE POUR DETERMINER LA VISCOSITE INTRINSEQUE DES ALGINATES	135
FIGURE 72: VISCOSITES SPECIFIQUES DES ECHANTILLONS D'ALGINATES (ALG.T ET ALG.S) DANS 0,1 M NaCl)	136
FIGURE 73 : PROFILS D'ALGINATES OBTENUS PAR SEC PAR REFRACTOMETRIE (BLEU) ET DIFFUSION LUMINEUSE (ROSE)	138
FIGURE 74: BILLES A BASE DE BIOPOLYMERE FORMEES PAR EXTRUSION D'ALGINATE	140
FIGURE 75: ARCHITECTURE STRUCTURALE EN BOITE A CEUF DE PARTICULES DE SILICE INCORPORE DANS LA MATRICE DE MICROSPHERES D'ALGINATE.....	142
FIGURE 76: SPECTRE FT-IR D'ALG.T+SiO ₂ CO ₂ H (A), ALG.T (B), ALG.T+SiO ₂ (C) ALG.T+SiO ₂ NH ₂ (D)	144

FIGURE 77: IMAGES MEB DE BILLES COMPOSITES A BASE D'ALGINATE ET DE PARTICULE DE SILICE AVANT ADSORPTION AVEC GROSSISSEMENT DE 100 ET 2000.	145
FIGURE 78: SPECTRE EDX DES COMPOSITES ALG.T+SiO ₂ ET ALG.T+SiO ₂ CO ₂ H AVANT ADSORPTION.	146
FIGURE 79: POTENTIELS ZETA DE LA SILICE PURE SiO ₂ ET DES PARTICULES DE SILICE FONCTIONNALISEES REVETUES D'ALGINATE	147
FIGURE 80: LES CINQ TYPES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION, I A V, DANS LA CLASSIFICATION DE BRUNAUER, EMETT ET TELLER	154
FIGURE 81: EFFET DU PH SUR L'ADSORPTION DES IONS Ni(II) PAR (SiO ₂ +CM-CS ET SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS)	157
FIGURE 82: EFFET DE LA DOSE ADSORBANTE SUR LA CAPACITE D'ELIMINATION DES IONS Ni(II).....	158
FIGURE 83:CAPACITE MAXIMALE D'ADSORPTION DES COMPOSITES SELON LE MODELE DE LANGMUIR	166
FIGURE 84: QUANTITE DE Ni ²⁺ ADSORBEE EN (MG/G) SUR LES ADSORBANTS A PH 5.	168
FIGURE 85: EFFET DES CONTRES IONS (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ ET Br ⁻) SUR LA CAPACITE D'ADSORPTION DU SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS A PH 7).....	170
FIGURE 86: EFFET DE CO-EXISTANCE DES CATIONS METALLIQUES SUR L'ADSORPTION DE Ni ²⁺ PAR LES PARTICULES SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS	173
FIGURE 87: SCHEMA DU MECANISME D'ADSORPTION DES MOLECULES A L'AIDE D'UN ADSORBANT MICROPOREUX.....	174
FIGURE 88: CINETIQUE DE L'ADSORPTION DE Ni(II) PAR SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS ET SiO ₂ NH ₂ +CM-CS A PH 5 ET 7	178
FIGURE 89: SPECTRES FT-IR DE SiO₂CO₂H+CM-CS APRES ADSORPTION DE Ni(II) EN UTILISANT Br ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ ET SO ₄ ²⁻ COMME CONTRE-IONS.	181
FIGURE 90: INTERACTIONS POSSIBLES ENTRE Ni(II) ET CM-CS.....	183
FIGURE 91 : SCHEMA DES DIFFERENTES CONFIGURATIONS ETUDIEES POUR LES COMPLEXES ENTRE LES CATIONS Ni, Cu OU Zn AVEC LA GLUCOSAMINE (A) OU LA N-ACETYLGLUCOSAMINE (B).	184
FIGURE 92: ANALYSE EDS DE SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS-Ni	185
FIGURE 93: COURBE D'ETALONNAGE POUR Ni(II).....	191
FIGURE 94 : COURBE D'ETALONNAGE POUR Pb(II)	191
FIGURE 95 : EFFET DU PH SUR L'ADSORPTION DU PLOMB(II) EN SOLUTION AQUEUSE PAR ALG.S+SiO ₂	195
FIGURE 96: ISOTHERMES D'ADSORPTION DES IONS Pb(II) DES DIFFERENTS BIOCOMPOSITES AT PH 5.	196
FIGURE 97: IMAGES AFM DE L'ALG.T+SiO ₂ (A) ET ALG.T+SiO ₂ -Pb (B) (MODE DE TAPOTEMENT ; CONSTANCE DE RESSORT 0,6-3,7 N/m.....	199
FIGURE 98: MICROGRAPHIE SEM ET SPECTRES EDX DE LA PERLE ALG.T+SiO ₂ (A) AVANT Pb(II) ET (B) APRES ADSORPTION DE Pb(II)	200
FIGURE 99 : CINETIQUE D'ADSORPTION DE Pb(II) PAR ALG.S , ALG.S+SiO₂NH₂ ET ALG.S+SiO₂ A PH 5	201
FIGURE 101: SPECTRES FT-IR DE ALG.T+SiO ₂ AVANT ET APRES L'ADSORPTION DE Pb(II) (100 PPM, 24H)	206
FIGURE 102 : SPECTRES UV DE : (A) ALG.T+SiO ₂ ; (B)COMPLEXE ET SA STRUCTURE DE L'ALG.T+SiO ₂ -Pb ²⁺	206
FIGURE 103: APTITUDE A REUTILISER LA SILICE A BASE D'ALGINATE POUR ADSORBER LE Pb(II)	207
FIGURE 104: ISOTHERMES D'ADSORPTION DES IONS Ni(II) PAR DIFFERENTS BIOCOMPOSITES A PH=5.....	208
FIGURE 105 : CINETIQUE D'ADSORPTION DE Ni(II) PAR ALG.S+SiO₂NH₂ ET ALG.S+SiO₂ A PH 5	209
FIGURE 106: ADSORPTION BINAIRE DES IONS Pb(II) ET Ni(II) PAR ALG.S+SiO ₂ NH ₂ (SOLUTION INITIALE D'IONS Pb(II) OU Ni(II) (500 MG/L) ; PH : 5 ; TEMPERATURE : 30 ET 70 °C).....	213
FIGURE 107: SCHEMA D'UNE PERSPECTIVE.....	222

RESUMÉ DE THESE

Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des particules de silices fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturels pour le traitement des eaux usées

Ce travail de thèse a pour objet principal la préparation de matériaux submicroniques à base de polymères issus de la biomasse marine (alginates et chitosan) pour la captation de micropolluants métalliques dans les effluents. Dans ce contexte, une panoplie d'adsorbants est testée. Ces derniers sont des silices colloïdales sur lesquelles sont fixés des alkoxy-silanes fonctionnels puis encapsulés d'une part par du carboxyméthylchitosan (CM-CS) ou d'autre part extrudé par des alginates extraits des algues brunes de Djibouti. Dans le cadre de ce doctorat, et du fait de la plupart des autres technologies coûteuses, l'adsorption sur supports biologiques est retenue pour la rétention d'ions de métaux lourds sur nos matériaux composites en solution aqueuse. Les caractéristiques des composites sont définies par leur morphologie de surface, par l'étude des groupes fonctionnels présents, par la détermination de leurs surfaces spécifiques ainsi qu'en solution aqueuse par la détermination de leurs diamètres hydrodynamiques et de leur potentiel zêta. Durant cette étude, nous avons pu montrer par l'utilisation de différentes techniques (FT-IR, RMN ^1H , ^{13}C , S_{BET} , MEB, analyse élémentaire et potentiel zêta) que dans les conditions opératoires choisies, il est possible de greffer d'une part la silice avec des alkoxy-silanes pour permettre le greffage en groupes carboxyliques et amines, dont les taux de greffage obtenus ont été respectivement de $3,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ et $4,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ et d'autre part de déposer ces silices sur des supports biologiques. La morphologie des particules est modifiée, leurs diamètres hydrodynamiques sont plus élevés et leurs potentiels sont positifs jusqu'au pH basique et ceux à base d'alginates positif jusqu'au pH 4. Ensuite, le pouvoir de rétention de ces composites pour les ions métalliques Ni(II) et Pb(II) à différents pH est étudié. Pour chacun des cations métalliques, les capacités d'adsorption sont déterminées ainsi que la cinétique d'adsorption. En ce qui concerne le Ni(II) à pH 7, le matériau obtenu par encapsulation de silice enrichie en carboxyle par du CM-CS a montré une efficacité supérieure dans le piégeage d'ion Ni(II) en solution aqueuse à ce que sont que les autres composites. Sa capacité d'adsorption vis-à-vis des ions Ni(II) est estimée à $256 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Une étude poussée a

également permis de mettre en évidence l'effet de contre ions sur la capacité d'adsorption pour ce composite, une caractéristique négligée dans la plupart des autres études portant sur la conception des adsorbants dérivés de la biomasse pour la fixation de métaux lourds. Nous avons constaté une diminution de l'ordre suivant : $\text{Br}^- = \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{AcO}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Dans le cas du Pb(II), à pH 5, les meilleures capacités d'adsorption sont obtenues pour des silices supportées par les alginates issus de l'espèce *Sargassum Sp.* : la capacité de rétention des ions Ni(II) est de 585 mg/g à pH 5. En ce qui concerne la cinétique, le modèle de réaction de surface d'ordre pseudo-secondaire s'applique bien aux résultats expérimentaux. Des comparaisons critiques révèlent que nos biocomposites présentent une efficacité supérieure vis-à-vis des ions Ni(II) et Pb(II), dépassant celle de la plupart des autres adsorbants concurrents connus dans la littérature, y compris nos bio-polymères (particules de silice greffées au CS). Par conséquent, le recours aux composites et bio-polymères à base de silice pour la rétention des effluents d'eaux usées semble très prometteur et peut être étendu pour inclure d'autres ions métalliques tels que le Cd(II), le Hg(II), le Co(II)). Le recyclage et la récupération de ces biocomposites après chargement en ions métalliques constituent un autre point important pour une application potentielle.

« La plus préoccupante de toutes les agressions de l'homme sur l'environnement est sans conteste la pollution de l'air, du sol, des fleuves et des mers par des substances qui sont dangereuses et mortifères ». Rachel Carson, Silent Spring, 1962 »

1 Introduction générale

1.1 Problématique

La forte croissance de la population mondiale et l'industrialisation accélérée causent plusieurs problèmes environnementaux graves. La pollution de l'environnement est une des principales préoccupations dans tous les pays du monde. Elle affecte non seulement les pays en développement, mais aussi les pays développés. La pollution a de nombreuses formes, l'air que nous respirons, l'eau que nous buvons, le terrain que nous cultivons, nos denrées alimentaires et même le bruit que nous entendons tous les jours, tout cela contribue aux problèmes de santé et à la baisse de la qualité de vie. Parmi toutes les pollutions environnementales, la pollution des ressources en eau est un sujet de grande préoccupation. Les pays pauvres et les pays en développement sont exposés à un risque élevé en raison de l'absence de technologies de traitement des eaux usées. Selon le rapport de l'organisation mondiale de la santé (OMS) en 2010, 884 millions de personnes dans le monde n'ont pas accès à une eau potable adéquate et 1,8 million d'enfants meurent chaque année de diarrhée due principalement à la contamination de l'eau¹. Entre-temps, la croissance rapide de la population fait que 700 millions de personnes vivent sous le seuil de stress hydrique*¹ de 1700 m³ par année et par personne, et la population menacée par la pénurie d'eau devrait atteindre 3 milliards en 2025^{2,3}.

L'eau des systèmes aquatiques est polluée par les activités domestiques, les activités minières, les déchets municipaux, les pratiques agricoles modernes, l'immersion en mer, les déchets radioactifs, les déversements d'hydrocarbures, les fuites de stockage souterrain et les industries. Mais les principaux responsables de la pollution des ressources en eau sont les unités industrielles (textile, acier, huile, tanneries, conserveries, raffineries, mines, unités de production d'engrais, unités de production de détergents, unités de galvanoplastie et sucreries). Parmi les polluants rejetés par les unités industrielles, les métaux lourds constituent une menace grave pour la société humaine. Le terme " métaux lourds " est un terme qui désigne l'ensemble

*¹ On parle d'un stress hydrique lorsque la demande en eau dépasse la quantité disponible pendant une certaine période ou lorsque sa mauvaise qualité en limite l'usage.

des métaux et métalloïdes dont la densité atomique est supérieure à 5 g.cm^{-3} . Cependant, il ne s'agit que d'un terme dont la définition est vague, et qui est largement reconnu et généralement appliqué aux éléments métalliques associés aux problèmes de pollution et de toxicité⁴. Trois catégories de métaux lourds, à savoir les métaux toxiques, les métaux précieux et les radionucléides, constituent essentiellement des préoccupations environnementales majeures. Par exemple, les industries minières rejettent dans l'environnement des ions de métaux lourds tels que le plomb (Pb(II)), le mercure Hg(II), l'argent Ag(I), le chrome Cr(III), l'arsenic As(V), le cadmium Cd(II), l'arsenic As(III), le zinc Zn(II), l'aluminium Al(III)⁵⁻⁷. Dans une étude réalisée sur 28 sites à Djibouti-ville, Moussa et *al.* ont déterminé les concentrations d'éléments traces dans les sédiments marins⁸. Les résultats ont montré que l'abondance relative des métaux traces dans les sédiments était dans l'ordre: Zn(II) > Cu(II) > Ni(II) > Cr(III) > Co(II) > Pb(II) > Cd(II). Les ions Zn(II), Cu(II) et Ni(II) affichent des valeurs supérieures aux valeurs recommandées par les directives consensuelles de qualité des sédiments, notamment sur le site 7, 14 et 15 respectivement⁸. La seule station qui présentait une pollution modérée pour Pb(II) et Cd(II) était la station 01 qui correspond au site de rejet des eaux usées industrielles. A Djibouti-ville, la pollution par les métaux lourds varie de faible à modérée. On pourrait observer une tendance d'un effet accumulateur de ces derniers dans les sédiments. Bien qu'il existe rarement des émissions des usines, à Djibouti, il n'y a pas de règlements rigoureux de surveillance et nous estimons que le cadre de ce travail de thèse obligera les décideurs à mettre au point des stratégies visant à réduire davantage leur charge polluante inorganique et plus particulièrement celles des métaux lourds. L'élimination de ces ions métalliques toxiques du milieu aqueux ou marin est nécessaire. La régénération des adsorbants après adsorption de ces ions métalliques et après leur élimination est une autre question qu'il convient d'examiner plus en détail. Ainsi, ce chapitre propose de présenter au lecteur les différents polluants (ions des métaux lourds), leurs effets néfastes sur la santé de l'Homme, ainsi que les réglementations en vigueur concernant leurs utilisations ou leurs rejets. Ensuite, les principales techniques de traitements des eaux usées contaminées par les ions des métaux lourds seront discutées. L'accent est ensuite mis sur les divers adsorbants avant de passer aux procédés impliquant la préparation des adsorbants à base de CS et d'alginate.

1.2 Source de l'eau

L'eau est l'un des éléments essentiels qui entretiennent toute forme de vie animale et végétale et elle est principalement obtenue à partir de deux sources majeures: les eaux de surface (l'eau

douce) et la nappe phréatique (par exemple l'eau de forage ou de puits). L'eau a des propriétés chimiques uniques en raison de sa polarité et de ses liaisons hydrogène, ce qui lui permet de dissoudre, s'adsorber ou mettre en suspension de nombreuses substances. Ainsi dans la nature, l'eau n'est donc pas pure car elle acquiert des contaminants provenant de son environnement, de l'homme et des animaux ainsi que d'autres activités ⁹.

1.3 Pollution de l'eau

L'eau est considérée comme polluée si des substances ou des éléments sont présents à un niveau tel que l'eau ne peut être utilisée à une fin précise. Olaniran *et al.* ont défini la pollution de l'eau comme étant la présence de quantités excessives d'un danger (polluants) dans une eau telle qu'elle ne peut plus être utilisée pour boire, se laver, ou cuisiner ¹⁰. La pollution est l'introduction d'une contamination dans l'environnement¹¹. Elle est le résultat de déchets industriels et commerciaux, de pratiques agricoles, des activités humaines de tous les jours et, plus particulièrement, des moyens de transport. Dans le cadre de cette recherche, l'accent est mis sur la lutte contre la pollution de l'eau. Les eaux de surface et les eaux souterraines sont souvent étudiées et traitées comme des ressources séparées, bien qu'elles soient interdépendantes. Les eaux de surface s'infiltrent dans le sol et deviennent des eaux souterraines. Inversement, l'eau souterraine peut aussi alimenter les eaux de surface. Ainsi, les sources de pollution des eaux de surface sont classées en deux catégories en fonction de leur origine.

1.3.1 Pollution ponctuelle

La pollution ponctuelle des eaux fait référence aux contaminants qui pénètrent dans un cours d'eau à partir d'une source unique et facilement identifiable, comme un tuyau ou un fossé. Les rejets d'une usine de traitement des eaux usées, ou d'un égout pluvial de la ville sont des exemples de sources de cette catégorie. La Clean Water Act (CWA) des États-Unis définit les sources ponctuelles à des fins de mise en application de la réglementation. La définition de source ponctuelle de American Water Resource (AWR) a été modifiée en 1987 pour inclure les réseaux d'égouts pluviaux des municipalités, ainsi que les eaux pluviales industrielles, comme celles des chantiers de construction.

1.3.2 Pollution diffuse

La pollution diffuse est une contamination qui ne provient pas d'une source unique et isolée. La pollution diffuse est souvent le résultat de l'accumulation de petites quantités de contaminants

recueillies sur une grande surface. Les eaux pluviales contaminées qui se déversent dans les aires de stationnement, dans les routes et autoroutes, appelées eaux de ruissellement urbaines, sont parfois incluses dans la catégorie de la pollution diffuse. Toutefois, ces eaux de ruissellement sont généralement acheminées dans les réseaux d'égouts pluviaux et sont évacuées par les canalisations en constituant donc une source ponctuelle. Cependant, lorsque cette eau n'est pas canalisée et s'écoule directement dans le sol, il s'agit d'une source non ponctuelle.

1.4 Principaux polluants de l'eau

De nombreuses substances sont considérées comme des polluants actifs de l'eau et sont classées en différents groupes. Les plus communs sont les pathogènes (les bactéries, virus et protozoaires), les polluants inorganiques tels que les acides, les métaux toxiques, les anions et les cations (nitrate, phosphate, sulfate, et fluorure) ainsi que des substances radioactives hydrosolubles. En outre, les composés organiques comme ceux issus du pétrole et les pesticides sont également considérés comme des menaces potentielles pour la qualité de l'eau. Toutes ces substances, si elles dépassent une valeur seuil, sont délétères et causent de graves problèmes de santé chez l'homme et chez d'autres organismes de l'écosystème. La contamination bactériologique, les métaux toxiques comme l'arsenic, le mercure, le cadmium, le nickel, les pesticides et, dans certaines régions, les nitrates et les fluorures constituent des menaces majeures pour la qualité de l'eau.

1.4.1 Polluants organiques (PO)

L'eau peut être contaminée par un certain nombre de composés organiques, tels que le chloroforme, l'essence, les pesticides et les herbicides provenant de diverses opérations ou applications industrielles et agricoles. Ces contaminants doivent être identifiés dans le cadre de tests en laboratoire. Il est peu probable que l'eau souterraine soit soudainement contaminée, à moins qu'on ne permette à une certaine quantité de produits chimiques de pénétrer dans un puits ou de pénétrer dans l'aquifère. Une exception est lorsque l'aquifère est situé dans le calcaire. Non seulement l'eau s'écoulera plus rapidement à travers le calcaire, mais la roche a tendance à former des canaux verticaux ou des puits qui permettent une contamination rapide par les eaux de surface. L'eau de surface peut présenter de grandes variations dans les niveaux de contamination chimique en raison des différences de précipitations, des cultures saisonnières et de la quantité d'effluents industriels. De plus, certains hydrocarbures (les hydrocarbures chlorés

en particulier) forment un type de contaminant particulièrement gênant. Certains polluants organiques persistants (POP) importants ont été inscrits dans le Protocole d'Aarhus et la Convention de Stockholm¹². Il s'agit de composés fortement chlorés comme le dichlorodiphényl-trichloroéthane (DDT) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La liste des polluants organiques est beaucoup plus longue et permet d'en ajouter de nouveaux¹³. Les ajouts récents sont les éthers diphényliques polybromés (EDPB) utilisés comme retardateurs de flamme^{14,15} et les produits chimiques perfluoroalkylés (PFC) utilisés dans plusieurs applications industrielles¹⁶.

1.4.2 Contamination bactériologique

L'analyse microbienne de l'eau est généralement effectuée pour détecter les coliformes totaux et/ou fécaux. Les coliformes sont généralement présents dans l'environnement et ne sont que rarement nocifs pour l'homme, mais leur présence est utilisée comme indicateur de la contamination de l'eau par des maladies entraînant des germes et des agents pathogènes. La présence de coliformes fécaux et d'*Escherichia coli* est également un indicateur de la contamination de l'eau par des déchets humains ou animaux¹⁷. Selon la norme de l'OMS pour l'eau potable publique, les coliformes totaux et fécaux ne doivent pas être présents dans 100 mL d'échantillons d'eau, c'est-à-dire 0 dénombrement /100 mL d'échantillon d'eau (OMS, 1993)¹⁸.

1.4.3 Métaux toxiques

Les métaux lourds sont des éléments dont le poids atomique se situe entre 63,5 et 200,6 g/mole, et dont la densité spécifique est supérieure à 5,0 g/cm³. Les métaux lourds sont des composants naturels de la croûte terrestre et existent dans les eaux de surface sous forme dissoute, colloïdale ou particulaire¹⁹. Les métaux sous forme de colloïdes particulières sont trouvés sous forme d'hydroxydes, d'oxydes, de silicates, de sulfures ou adsorbés sur des argiles, des silices ou encore sur des matières organiques. Ils présentent une forte affinité vis-à-vis des acides humiques, des organo-argiles et des oxydes enrobés de matière organique. Les formes solubles des métaux lourds sont généralement des ions, des chélates ou des complexes organométalliques, bien que les concentrations dissoutes soient généralement faibles. Leur solubilité dans les eaux est principalement contrôlée par le pH de l'eau, le type et la concentration des ligands, l'état d'oxydation des composants minéraux et l'environnement redox du système²⁰. En raison de leur grande solubilité dans les milieux aquatiques, les métaux lourds peuvent être absorbés par les organismes vivants ; toutefois, contrairement aux contaminants

organiques, ils ne sont pas biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants. Une fois qu'ils entrent dans la chaîne alimentaire, de grandes concentrations de métaux lourds peuvent s'accumuler dans le corps humain (Barakat », 2011²¹ et Fu., 2011¹⁹). En tant qu'oligo-élément, certains métaux lourds (p. ex. sélénium, cobalt, cuivre, fer, manganèse, molybdène, vanadium, strontium et zinc) sont essentiels au maintien du métabolisme des organismes vivants. Cependant, à des concentrations plus élevées, ils peuvent mener à un risque pour la santé humaine, pour l'environnement et entraîner un empoisonnement²². Les métaux lourds non essentiels particulièrement préoccupants pour les eaux de surface sont le cadmium, le chrome, le mercure, le plomb, l'arsenic et l'antimoine^{23,24}. De plus, les métaux de traces tels que le plomb et le cadmium interfèrent avec les éléments essentiels d'apparence similaire, tels que calcium et zinc²⁵. Les métaux lourds dans les eaux de surface peuvent provenir de sources naturelles ou anthropiques : actuellement, les apports anthropiques de métaux dépassent les apports naturels. Les sources peuvent en outre être divisées en deux catégories : les sources non ponctuelles et les sources ponctuelles. Les apports naturels sont généralement classés comme sources non ponctuelles : altération chimique et physique d'origine ignée et métamorphique. A Djibouti, bien que les métaux toxiques présents dans les eaux usées sont rares, certains d'entre eux dépassent les concentrations maximales admissibles recommandées par l'OMS pour l'eau potable.

1.5 Formes et devenir des métaux lourds en milieu aqueux

De nombreux processus peuvent modifier les formes physico-chimiques ou la spéciation des métaux lourds en milieux aqueux et peuvent avoir une grande influence sur la stabilité de ces derniers. Les processus impliqués sont l'oxydation/réduction, l'adsorption/désorption, la précipitation/dissolution et l'agrégation/désagrégation²⁶. En complément de la thèse de Rattiya Singhon réalisée dans notre laboratoire avec l'équipe de 'Matériaux et Surfaces Fonctionnels' de l'Institut UTINAM, portant sur l'utilisation de particules submicroniques vis-à-vis du cuivre (II), dans ce manuscrit, nous étudierons plus particulièrement deux cations métalliques : l'ion nickel Ni(II) et l'ion plomb Pb(II).

1.5.1 Le plomb, son impact environnemental et sa toxicité

Le plomb est un métal lourd à la fois ductile et malléable. Il est présent dans la nature à différentes concentrations dans diverses régions géographiques du monde. Il se présente essentiellement sous forme de sulfure (galène), principal gisement dont il est extrait. Le plomb

existe dans deux états d'oxydation : +2 et +4, mais la forme divalente Pb^{2+} est l'espèce ionique la plus stable dans la plupart des milieux naturels ²⁷. Dans la plupart des milieux environnementaux de surface, le plomb présent dans l'eau est principalement du plomb divalent, Pb^{2+} . En l'absence de matière organique dissoute, le Pb^{2+} a une forte tendance à former des espèces hydroxy, telles que le $PbOH^+$, en solution avec un pH plus élevé. Pour les eaux de surface et les eaux souterraines communes, le carbonate dissous est généralement d'environ 10^{-5} à 10^{-3} mol/L de carbonate total, et les complexes plomb-carbonate domineront les espèces plomb-hydroxy sur la plage de pH typique des eaux naturelles, soit environ 6,5-9,5 (**Figure 1**). Dans les eaux contaminées qui contiennent beaucoup de sulfate dissous, comme celles associées au drainage minier acide, le Pb^{2+} libre est l'espèce dominante en dessous d'un pH d'environ 7, et le complexe aqueux avec le sulfate, $PbSO_4(aq)$, est une espèce secondaire. Dans l'eau de mer et les systèmes à forte teneur en chlorure dissous, les complexes de chlorure de plomb ($PbCl^+$, $PbCl_2$ et $PbCl_3^-$) dominent le Pb^{2+} libre en dessous d'un pH d'environ 7,5 (**Figure 1**). À pH alcalin et à forte teneur en chlorure, le plomb dissous est surtout présent sous forme de complexes aqueux plomb-carbonate ($PbCO_3(aq)$ et $Pb(CO_3)_2^{2-}$), plutôt que sous forme de Pb^{2+} libre ou de complexes mixtes carbonate-chlorure et carbonate-hydroxy.

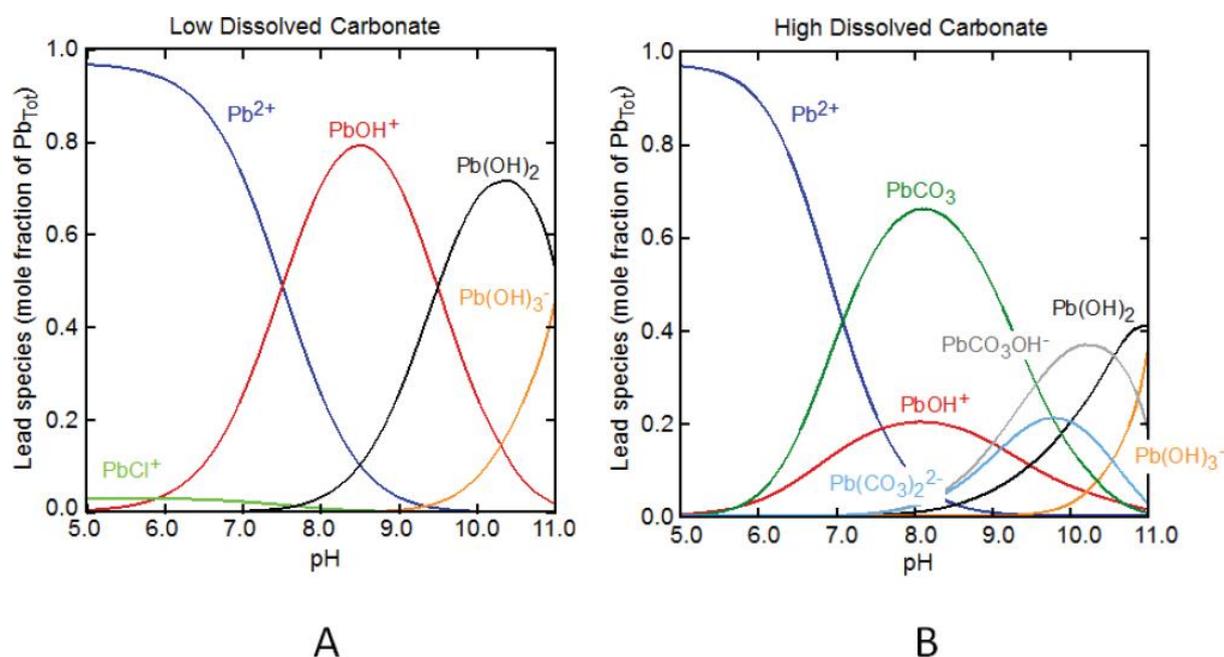


Figure 1: Espèces dominantes de plomb dans l'eau en fonction du pH (A) à faibles et (B) à fortes concentrations en carbonates totaux dissous. Le carbonate faiblement dissous désigne une solution en équilibre

avec une pression partielle de CO₂ (g) (PCO₂). Les espèces de plomb constituent moins d'environ 1 % de la concentration totale de plomb de 2×10^{-6} mol/L.

La raison de la pollution au plomb dans l'environnement est le facteur anthropogène des applications industrielles, comme dans les industries de galvanoplastie, les industries de finissage de métal, la combustion de l'essence plombée, et dans les industries métallurgiques, ou l'incinération de déchets etc... Il est utilisé principalement comme matière première industrielle dans la fabrication de piles d'accumulateurs, de tubes de télévision d'imprimés, de peintures, de pigments, de matériel photographique, de combustibles, d'allumettes et d'explosifs. Le processus de fabrication de ces matériaux génère des eaux usées contenant du plomb, qui doivent être traitées et éliminées. Les concentrations de plomb dans les eaux usées provenant de la fabrication des batteries, du drainage minier acide, des bassins de résidus et des usines de production d'acier varient de 0,5 à 25 mg/L .

Le plomb est un poison cumulatif et se concentre principalement dans les os. Les effets sur l'homme incluent l'hypertension et le dommage du cerveau. L'empoisonnement aigu au plomb peut également causer un dysfonctionnement rénal, de l'appareil reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central. L'empoisonnement environnemental par le plomb est connu non seulement pour causer l'arriération mentale et l'anémie particulièrement chez les enfants mais aussi réduit leur QI en augmentant la probabilité de troubles du comportement. La loi du 9 août 2004 sur la politique de santé publique a défini dans ses objectifs de réduire de 50 % la prévalence du saturnisme chez les enfants (alors défini comme le niveau de plomb ≥ 100 µg/L), de 2 % en 1996 à 1 % en 2008. La victime dépassant ces valeurs limites peut avoir des maux de tête et des muscles endoloris et peut se sentir généralement fatiguée et irritable²⁸. Par conséquent, le plomb est qualifié comme polluant prioritaire par l'Agence pour la Protection de l'Environnement des USA (EPA) et le niveau maximum des ions plomb dans les eaux potables est réduit à un très bas niveau de 0,015 mg/L.

1.5.2 Le cuivre, son impact environnemental et sa toxicité

Le cuivre naturellement présent dans les roches et dans les minéraux de la croûte terrestre est libéré pendant les processus naturels d'altération. Il peut pénétrer dans les systèmes naturels en raison de l'altération des minéraux, de sa libération dans l'air ou par exposition directe, par exemple dans le cas des dispositifs de traitement des sols ou des eaux. L'inhalation, l'ingestion et le contact cutané sont les principales voies d'exposition au Cu pour de nombreux organismes.

Bien que le Cu(II) soit considéré comme un micronutriment essentiel, l'exposition à des concentrations élevées peut entraîner des dommages aux reins et au foie ainsi que des troubles de l'estomac. L'exposition cutanée à une concentration élevée de Cu(II) peut également entraîner une réaction allergique ou une éruption cutanée chez les personnes sensibles. Rien n'indique que l'exposition au Cu(II) puisse entraîner un cancer chez les humains ou les animaux. Cependant, la contamination des écosystèmes aquatiques par le Cu peut être associée aux effets toxiques aigus et chroniques chez les organismes biotiques.

Par ailleurs le cuivre est rarement trouvé dans les eaux de source, mais certaines opérations telles que l'incinération municipale des déchets peuvent constituer des sources majeures de contamination de cuivre. Par exemple, on a rapporté que les concentrations du cuivre dans les eaux d'égout de trois équipements de traitement des eaux résiduaires de Winnipeg sont de 157, 271 et 201 µg/L, respectivement ²⁹. La présence du cuivre dans les eaux d'égout a été attribuée principalement aux effluents industriels reçus des équipements et était due à l'utilisation de la tuyauterie de cuivre dans un secteur servi par les deux autres usines. Il a été estimé que la décharge industrielle en cuivre par an dans les environnements d'eau douce est de $1,4 \times 10^{10}$ g/an²⁹. La Figure 2 montre le diagramme de spéciation de cuivre dans le milieu naturel. Les normes relatives à l'eau potable ont été fixées à 1,3 mg/L²⁹.

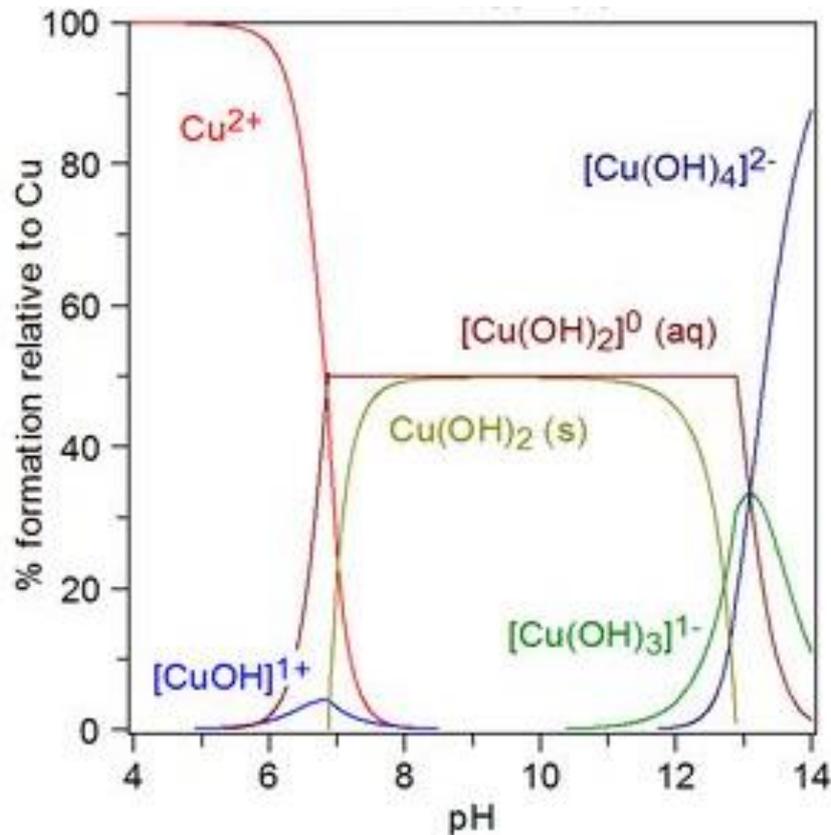


Figure 2 : Spéciation du Cu dans des eaux naturelles d'après Sigg et al. ³⁰.

Il convient de noter dans le diagramme que la plage de pH compris entre 6,5-8 constitue la région où la spéciation du cuivre subit des changements rapides. Le Cu(OH)_2 commence à précipiter à un valeurs de pH d'environ 6,8³¹.

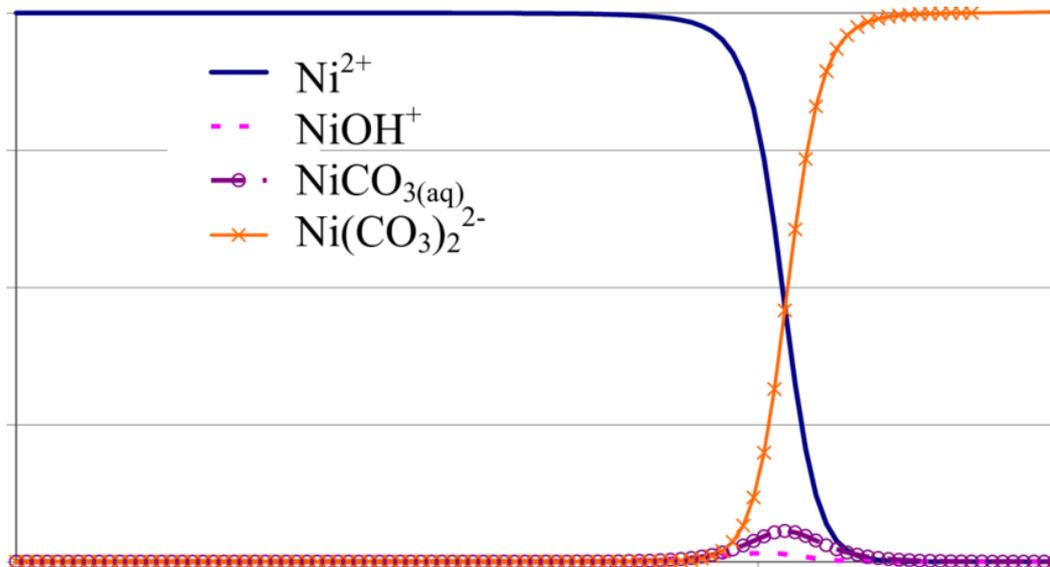
1.5.3 Le nickel, son impact environnemental et sa toxicité

Le nickel est un élément que l'on trouve en abondance dans la croûte terrestre, essentiellement combiné avec de l'oxygène et du soufre³². On trouve souvent dans les gisements de minerai du Ni combiné avec du Fe ou du Cu. La Nouvelle-Calédonie possède le plus grand gisement de minerai de nickel au monde (environ 25 % des réserves)³³. Bien que le Ni soit utilisé dans diverses industries manufacturières et industrielles, les principales sources anthropiques comprennent la combustion de combustibles fossiles, les batteries, l'extraction du minerai de Ni, les activités de fusion et l'électrodéposition.

Les eaux usées rejetées par les industries de la galvanoplastie, de l'électronique et du nettoyage des métaux contiennent souvent une forte concentration d'ions nickel et provoquent divers types de troubles aigus et chroniques³⁶⁻³⁶. Chez les humains, il est connu que ce dernier peut causer des problèmes de foie, de reins, de cerveau et de tissus, d'eczéma vésiculaire, de cancer du

poumon et du nez, en cas d'exposition aiguë³⁷. Le Ni peut provoquer également certaines maladies telles que la conjonctivite, la pneumonie éosinophile, l'asthme ou encore des réactions locales. Ces intoxications résultent principalement des prothèses telles que le remplacement de valvules cardiaques, les fils de stimulateurs cardiaques et les incrustations³⁸. À 25 °C, le nickel présente un degré d'oxydation +2. Ce dernier se présente en solution sous sa forme libre Ni^{2+} mais peut également être hydrolysé ou complexé avec des ions carbonate. La Figure 3 montre le diagramme de spéciation de nickel en fonction du pH, dans une solution de force ionique 0,025 M (NaClO_4) et en supposant un équilibre avec le pCO_2 atmosphérique.

Quand l'équilibre avec la pCO_2 atmosphérique est atteint, on trouve en majeure partie l'ion Ni^{2+} pour un pH inférieur à 8 et l'espèce $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ pour un pH compris entre 8 et 10. Sous ces conditions, les espèces carbonatées $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ sont toujours significativement présentes en plus grande proportion que les espèces hydrolysées. Par contre, lorsque aucun carbonate n'est présent dans le système, l'espèce majoritaire entre pH 8 et 10 est l'espèce NiOH^+ (résultats non présentés ici). Des calculs de spéciation du nickel effectués entre 25 et 150°C indiquent qu'à un pH donné, la contribution des espèces hydrolysées (principalement NiOH^+) augmente clairement avec l'augmentation de la température. En revanche, celle des espèces carbonatées diminue avec l'augmentation de la température, étant donné que la solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ est plus faible à chaud qu'à froid.



1.6 Norme en matière de métaux lourds

L' EPA (2017) et l'OMS (2019) ont voté un programme de contrôle sur l'ensemble des eaux rejetées dans les égouts. Le Tableau 1 présente un aperçu des concentrations admissibles de métaux lourds courants dans les effluents industriels de traitement de surface, applicables à la plupart des industries rejetant des métaux lourds.

Tableau 1 : Concentration maximale autorisée en métaux lourds dans les eaux résiduelles après traitement

Métaux lourds	Effets sur la santé humaine	Principales Sources	Concentration maximale de polluants	
			EPA ⁴⁰	OMS ⁷
Arsenic (As)	dommages à la peau •Problèmes du système circulatoire	▫Source naturelle ▫Industrie électronique	0.010 mg.L ⁻¹	0.010 mg.L ⁻¹
Cadmium (Cd)	•Problèmes aux reins •Cancérogène	▫Diverses industries chimiques ▫Source naturelle	0.005 mg.L ⁻¹	0.003 mg.L ⁻¹
Mercure (Hg)	•Atteinte du système nerveux •Problèmes de peau	▫La combustion de matières fossiles ▫Industrie électronique	0.002 mg.L ⁻¹	0.006 mg.L ⁻¹
Plomb (Pb)	•Réduction de la croissance des neurones •Problèmes de peau	▫Produits à base de plomb ▫Systèmes de plomberie domestique	0.0 mg.L ⁻¹	0.01 mg.L ⁻¹
Chrome (Cr)	•La dermite •Diarrhée et nausée	▫Industrie de l'acier ▫Source naturelle	0.10 mg.L ⁻¹	0.05 mg.L ⁻¹
Cuivre (Cu)	•Troubles gastro-intestinaux •Lésions hépatiques ou rénales	▫Systèmes de plomberie domestique ▫Source naturelle	1.3 mg.L ⁻¹	2.0 mg.L ⁻¹
Nickel (Ni)	•Cancer du poumon •Problèmes respiratoires	▫Fabrication des batteries ▫Production des alliages	0,5 mg.L ⁻¹	0,2 mg.L ⁻¹

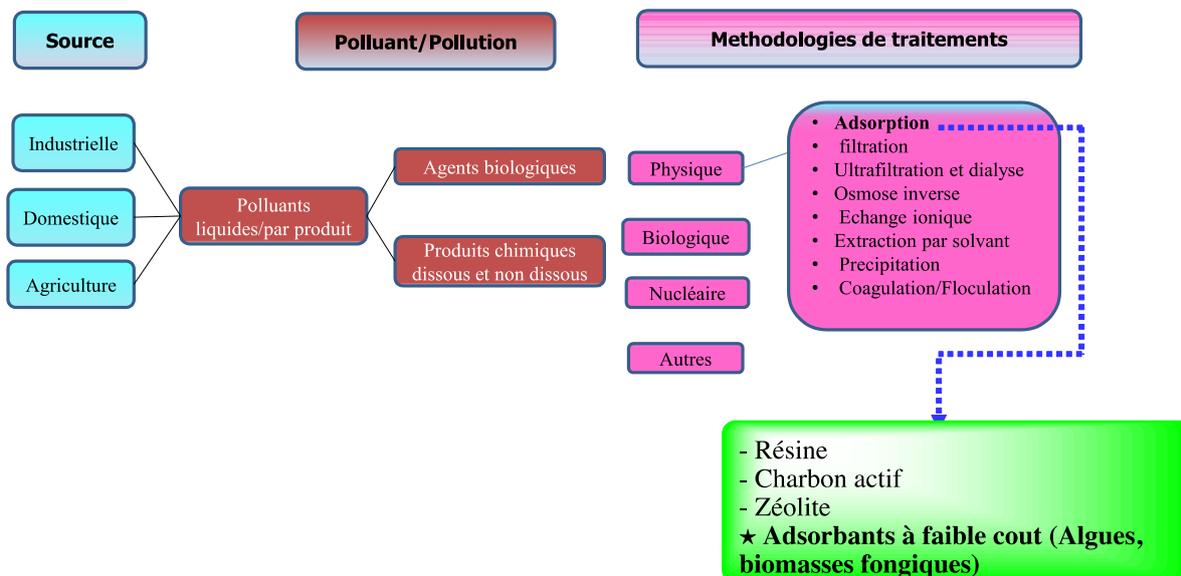
Un grand effort doit être fait pour le traitement des métaux lourds dans les eaux résiduelles industrielles. Une diminution drastique de la quantité de polluants engendre des coûts énormes. Les biomasses fongiques et algales, et plus particulièrement l'emploi des bioadsorbants à base des biopolymères pourraient constituer une alternative intéressante et économiquement fiable.

1.7 Techniques d'élimination des métaux lourds

Les eaux usées chargées en métaux lourds de l'industrie de traitement de surface (en galvanoplastie par exemple) sont une source importante de toxicité pour l'écosystème aquatique, ce qui engendre beaucoup d'inquiétude dans la population. La séparation de ces ions de métaux lourds présents dans les eaux usées est compliquée du fait du nombre de variables qui doivent être considérées telles que la composition de la solution, le pH, et la présence de

substances organiques. Cependant, la réutilisation des eaux usées après traitement commence à être de mieux en mieux prise en compte par les industriels dans le cadre du développement durable (protection de l'environnement, concept de chimie verte, utilisation de ressources renouvelables). La mise au point de méthodes efficaces a fait et fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches. Les méthodes généralement employées pour le retrait des ions de métaux lourds sont la précipitation chimique, l'extraction par solvants, l'échange ionique, l'évaporation, l'osmose inverse, l'électrolyse et l'adsorption (Harrison, 1990)⁴¹. La Figure 4 montre le chemin de l'eau polluée depuis la source jusqu'au traitement. Cependant il ressort que beaucoup de ces méthodes ne sont pas exploitables à l'échelle industrielle pour des raisons technologiques mais surtout économiques.

Les plus largement étudiées sont des techniques physiques en raison de leur relative facilité d'utilisation et d'adaptabilité. La faisabilité de toute technique de recyclage des eaux usées repose sur le coût de la construction, de l'exploitation et de l'entretien qu'il exige. La plus universelle de toutes les techniques physiques disponibles est la technique d'adsorption, car elle peut être utilisée pour une grande variété de traitements différents. C'est aussi rapide, efficace et peu coûteux pour la mise en place et le fonctionnement. Nous décrivons les techniques conventionnelles physiques décrites dans la littérature en mettant l'accent sur la technique d'adsorption avant de donner une liste non exhaustive des adsorbants à faibles coûts:



1.7.1 Précipitation chimique

La précipitation chimique est la méthode la plus traditionnelle, la plus commune et la plus simple. Cette méthode conventionnelle permet de séparer les métaux lourds des eaux usées par addition de la chaux ou de tout autre polyélectrolyte anionique pour causer la précipitation du métal. Par exemple Janson et *al.*⁴². ont montré que l'utilisation de la méthode de précipitation d'hydroxyde permet l'élimination de Zn(II), Pb(II), Cr(III) en ajustant le pH de la solution à une valeur de 10. Les Cu(II) peuvent être enlevés en réalisant la précipitation de métaux lourds de sulfure. Cependant, les sels de Hg(II) ne peuvent pas être enlevés efficacement par précipitation chimique. La méthode de précipitation produit un grand nombre de boues, qui transforment un problème de pollution aquatique en un problème de pollution de déchets solides. Par ailleurs, cette technique est habituellement inefficace pour traiter les ions des métaux lourds à basse concentration.

1.7.2 Coagulation-floculation

La coagulation-floculation peut également être utilisée pour traiter les eaux usées chargées en métaux lourds. Principalement, le processus de coagulation déstabilise les particules colloïdales par sédimentation en ajoutant un agent coagulant⁴³. Pour augmenter la taille des particules, la coagulation est principalement suivie par la floculation, un floc des particules volumineuses et instables se forme. L'approche générale de cette technique est basée sur l'ajustement du pH et implique l'ajout de sels ferriques ou d'aluminium comme coagulant pour surmonter les forces de répulsion entre les particules⁴⁴.

Après précipitation à la chaux, Charerntanyarak et *al.* ont employé la coagulation pour éliminer les ions Zn(II), Cd(II) et Mn(II) dans des eaux usées⁴⁵. Le pH optimal jugé nécessaire pour le processus de coagulation est de 11. A ce pH, la concentration en Zn(II) et Mn(II) dans les effluents traités a été réduite à moins de 5 mg/L.

Li et *al.* ont modifié le processus de coagulation-floculation classique en utilisant du diéthyl-dithiocarbamate de sodium (DDTC) comme agent coagulant⁴⁶. Le polysulfate ferrique et le polyacrylamide sont utilisés comme agents floculants. Le DDTC est le produit chimique le plus couramment utilisé comme agent de précipitation de métal pour former des sels métalliques dithio-insolubles. Ces sels dithio-métalliques insolubles sont ensuite co-précipités, formant des solides d'hydroxyde neutralisé. Li et *al.* ont montré que lorsque le rapport molaire entre Cu et

DDTC est compris entre 0,8 et 1,2, une élimination quasi-totale des ions Cu(II) peut être obtenue⁴⁷.

1.7.3 Extraction par solvant

L'extraction par solvant est une technique largement utilisée pour l'élimination des ions des métaux lourds des eaux usées. L'extractant peut jouer un double rôle : soit échanger des ions, soit former un chélate avec le métal présent dans les eaux usées. Lors du mélange, le chélate est transporté dans la phase organique. On sépare sélectivement ensuite chaque phase par décantation (Figure 5).

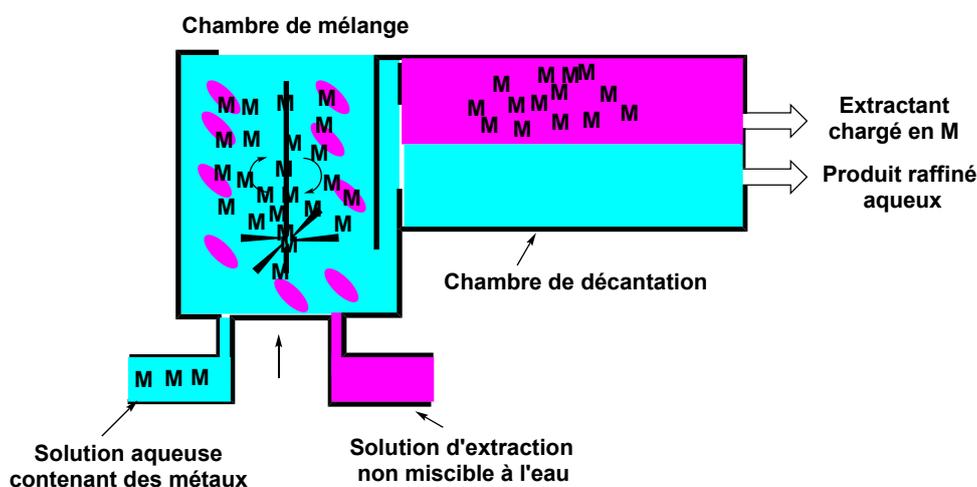


Figure 5: Schéma d'un mélangeur-décanteur en fonctionnement continu pour l'extraction des ions métaux lourds par solvant.

De nombreux solvants organiques ont été utilisés pour éliminer les métaux lourds. La majorité d'entre eux sont, en partie, à base de pétrole^{48,49}. Récemment, des solvants tels que les huiles végétales sont exploités comme alternatives pour remplacer les solvants organiques à base de pétrole^{50,51}. En outre, toute une famille d'extractants "spécialisés", connus sous le nom de composés organophosphorés, sont également utilisés comme extractants de métaux⁵². Voici quelques exemples d'extractants utilisés dans l'extraction des métaux lourds :

- L'acide di-2-éthylhexylphosphorique (D2EHPA) est largement utilisé comme agent d'extraction pour la séparation du Cu(II) des solutions aqueuses^{53,54}.
- Le tributylphosphate (TBP) est également utilisé comme modificateur de phase dans l'extraction du Cu(II)⁵⁵. L'agent d'extraction et le modificateur de phase sont dilués à certains ratios dans les diluants organiques à base de pétrole tels que le kérosène et le chloroforme^{56,57}.

1.7.4 Échange ionique

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, une substance insoluble (résine) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. L'échange ionique comprend deux types de résine, une résine échangeuse de cations et une résine échangeuse d'anions (Figure 6). Ces dernières années, les résines échangeuses d'ions sont de plus en plus appliquées pour l'adsorption des ions des métaux lourds. L'échange ionique est l'une des techniques les plus efficaces pour éliminer des métaux lourds des eaux usées. Les résines contiennent des groupements fonctionnels capables de complexer en échangeant avec des ions. Le processus est utilisé principalement pour la purification de bains de finissage de métal et permet ainsi la récupération de certains métaux précieux. La résine entre en contact avec la solution souillée, chargée avec des ions métalliques et favorise sa complexation. Beauvais *et al.* et Beker *et al.* ont synthétisé une résine échangeuse d'ions à base d'hydroxyéthylcellulose et ont appliqué la résine d'échange ionique pour le retrait des ions Fe(III), Co(II), Cu(II), de Zn(II) ^{58,59}. Cependant, le traitement des milieux aqueux contenant un mélange d'ions métalliques constitue une entrave à l'échange ionique, à cause de sa faible sélectivité vis-à-vis des ions métalliques. Un autre inconvénient des résines échangeuses d'ions est la cinétique lente, par rapport à technique d'extraction par solvant, bien que l'augmentation de la porosité de la résine ou la diminution de la taille des perles puisse améliorer cette cinétique. La plupart des résines d'échange ionique sont également trop chères pour être jetées une fois qu'elles ont été chargées avec des métaux lourds. Les résines doivent donc être régénérées mais la régénération demande une solution pour débarrasser la résine de métaux lourds difficiles à éliminer. La régénération au moyen d'acides ou de bases très concentrés est recommandée, mais la technique de concentration n'est pas efficace pour la récupération de résines échangeuses d'ions. Mais la principale limite vient de ce que les résines synthétiques ont un faible contact avec les solutés. Compte tenu des problèmes mentionnés ci-dessus, l'échange ionique n'est pas une option pour l'élimination des ions de métaux lourds dans notre étude.

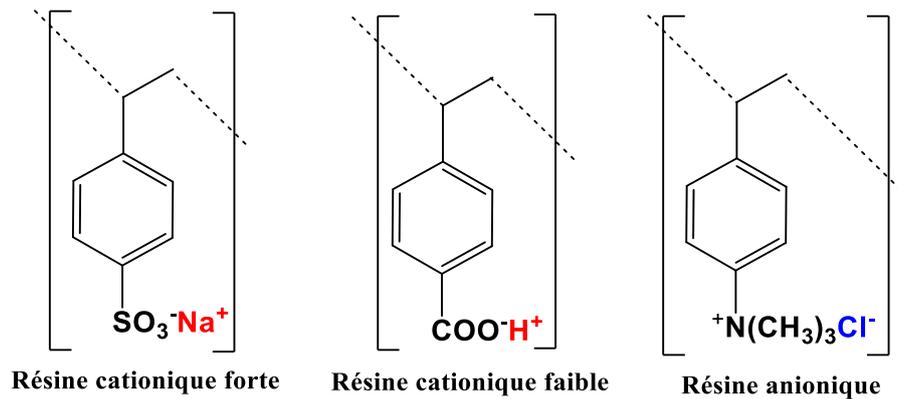


Figure 6: Résines à base de polystyrène

1.7.5 Techniques de filtration

La technologie de filtration membranaire est très prometteuse pour l'élimination des métaux lourds. Les procédés membranaires utilisés pour éliminer les métaux des eaux usées comprennent l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'électrodialyse.

1.7.5.1 L'osmose d'inverse (OI)

Quand une membrane semi-perméable est placée entre deux solutions possédant des concentrations différentes, un écoulement d'eau se fait du compartiment de plus haute concentration vers le compartiment de concentration inférieure (Figure 7). Il se produit donc une différence de pression appelée pression osmotique. Quand une pression supérieure à la pression osmotique est appliquée du côté qui a une concentration inférieure, l'écoulement osmotique est renversé. Ce processus s'appelle l'osmose d'inverse (OI). Dans le processus de OI, le liquide à traiter est transporté vers la membrane sous la haute pression. La membrane retient la plupart des ions ainsi que les molécules de hauts poids moléculaires. L'osmose inverse fonctionne sur le principe de l'exclusion de taille et de l'exclusion de charges. Elle utilise une membrane semi-perméable pour l'élimination des espèces dissoutes et ne laisse passer que l'eau à travers la membrane⁶⁰. La taille des pores de la membrane OI varie de 0,1 à 1,0 nm. Elle est largement utilisée pour le processus de dessalement. L'utilisation de l'osmose inverse est de plus en plus utilisée dans les systèmes de traitement des eaux usées pour éliminer les métaux lourds. Le principal défaut de ce procédé est qu'il nécessite beaucoup d'énergie pour fonctionner. Diverses expériences ont été réalisées sur la membrane OI pour le recyclage ou pour le traitement des eaux usées de la galvanoplastie. La capacité de la membrane OI dépend du type de membrane, du pH, de la température, de la pression et des caractéristiques d'encrassement de la membrane⁶¹. Pour éviter que la membrane ne s'encrasse, les eaux usées subissent un

prétraitement qui élimine les particules colloïdales de l'effluent ⁶¹. Cette technologie est utilisée dans le traitement de l'eau depuis une dizaine d'années. Petrinic et *al.* ont étudié le traitement des eaux usées de l'industrie de finition des métaux en utilisant des techniques membranaires combinées comme l'ultrafiltration (UF) et l'OI pour l'élimination des solides en suspension et des métaux lourds des eaux usées⁶². Le procédé d'ultrafiltration a été utilisé comme procédé de prétraitement pour éliminer le problème de colmatage de la membrane d'osmose inverse. Ils ont montré que cette technologie membranaire permet d'éliminer 91,3% à 99,8% des contaminants organiques et inorganiques, et ont également indiqué que le procédé UF diminuait l'encrassement de la membrane de l'OI. Chon et *al.* ont mené une étude pilote pour estimer la performance d'une station d'épuration municipale qui consiste en un procédé combiné de coagulation-filtration (C-F), de microfiltration (MF) et de membranes d'OI ⁶³. Ils ont testé l'élimination des matières organiques, des métaux, des métalloïdes et des nutriments des eaux usées à l'aide des techniques précitées. Les résultats montrent que la plupart des contaminants de l'eau ont été éliminés par la membrane RO ce qui n'était pas le cas par les autres techniques⁶³.

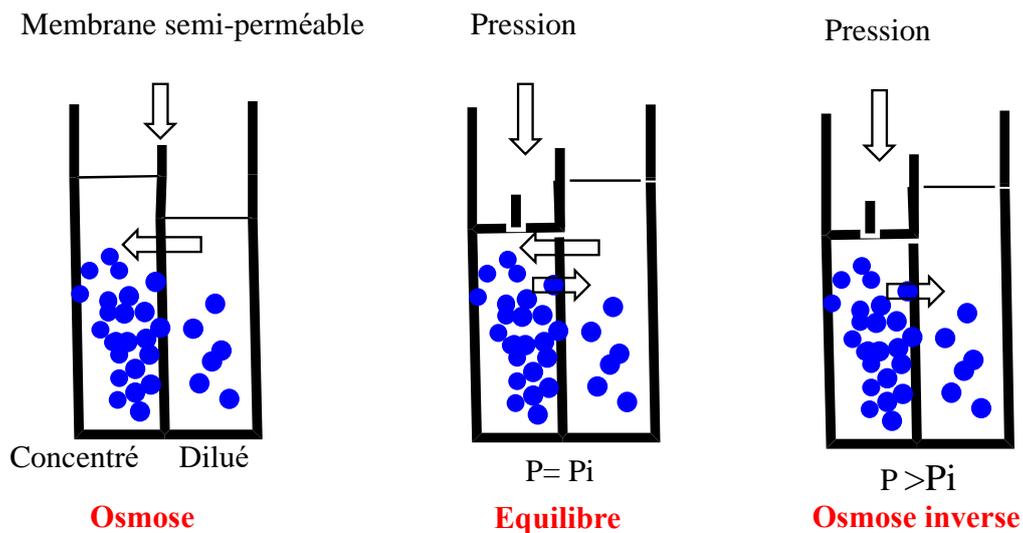


Figure 7 : Principe d'une osmose inverse

1.7.5.2 Ultrafiltration (UF)

L'UF est une technique de filtration travaillant à haute pression transmembranaire pour éliminer les matières dissoutes et colloïdales. Les tailles des pores des membranes d'ultrafiltration sont plus grande que les tailles des ions métalliques dissous sous forme d'ions hydratés ou sous forme de complexes de faible poids moléculaire. Du fait de cette caractéristique, ces ions ne peuvent donc pas traverser facilement les membranes UF. Pour obtenir une efficacité élevée dans l'élimination de ces ions métalliques, l'ultrafiltration micellaire améliorée (MEUF) et

l'ultrafiltration renforcée par des polymères (PEUF) ont été utilisés par Crini *et al.*⁶⁴. La Figure 8 montre les principales caractéristiques des processus de l'ultrafiltration et de l'ultrafiltration combinée avec la complexation (UFC).

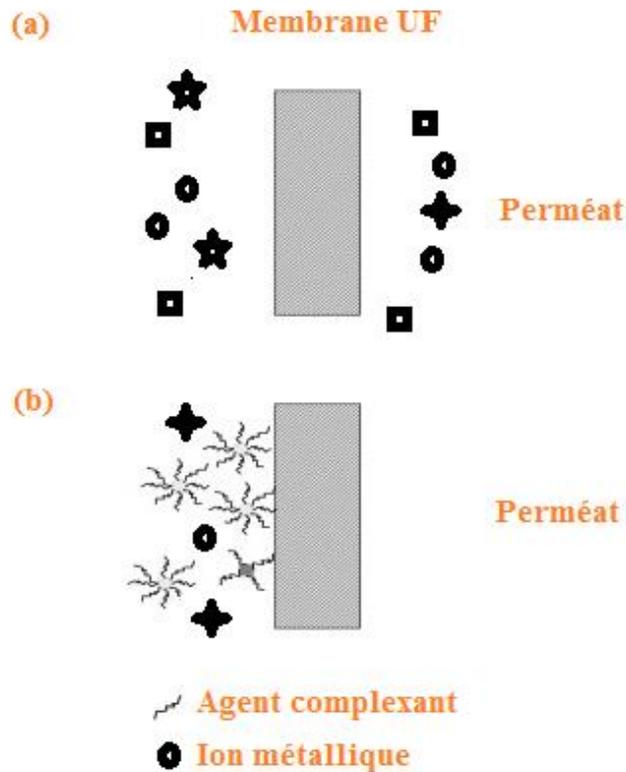


Figure 8: Représentation schématique des processus d'UF (a) et de l'UFC (b)

La MEUF est introduite par Scamehorn *et al.* dans les années 1980, pour éliminer les composés organiques et les ions métalliques polyvalents dissous en milieu aqueux⁶⁵⁻⁶⁶. Le procédé MEUF s'est révélé être une technique de séparation efficace pour éliminer également les ions de métaux lourds des eaux usées. Cette technique de séparation est basée sur l'ajout d'agent tensioactif dans le système aqueux contenant les ions des métaux lourds. Lorsque la concentration en tensioactif dans la solution aqueuse est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC)^{2*}, les molécules de tensioactif s'agrègent sous forme de micelles pouvant se lier avec les ions métalliques pour former de grandes structures métal-tensioactif. Les micelles contenant des ions métalliques peuvent de ce fait être retenues par la membrane UF ayant une taille de pore plus petite que la taille des micelles, alors que les ions métalliques non capturés passent facilement à travers la membrane UF. Pour obtenir de hautes rétentions, des agents tensioactifs

^{2*} Correspond la concentration de tensioactif présent dans un milieu à partir duquel des micelles se forment spontanément.

de charge électrique opposée à celle des ions à éliminer doivent être utilisés. Par exemple, le dodécylsulfate de sodium (SDS) est un agent tensioactif anionique souvent choisi pour éliminer efficacement les ions de métaux lourds dans la technique MEUF.

L'efficacité de l'élimination des ions métalliques par MEUF dépend de la concentration en ions métalliques, de l'agent tensioactif utilisé, du pH de la solution, de la force ionique, et de certains paramètres relatifs au fonctionnement de la membrane. Landaburu-Aguirre *et al.* ont étudié l'élimination de Zn(II) à partir de solutions aqueuses par la MEUF et en utilisant le SDS⁶⁶. Ils ont constaté que des coefficients de rejet de 99% sont obtenus lorsque le rapport de concentration molaire de l'agent tensioactif / métal (S/M) est supérieur à 5. Sampera *et al.* (2009) ont également utilisé la MEUF pour l'élimination de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) en utilisant deux agents tensioactifs anioniques : le SDS et l'alkylbenzènesulfonate linéaire (LAS)⁶⁷. Le rapport de concentration molaire de l'agent tensioactif/métal est supérieur à 5 dans toutes les expériences. Lorsque la concentration initiale du SDS est inférieure à la CMC, une rétention d'ions métalliques supérieure à 90% est obtenue de manière inattendue, à l'exception des ions Ni(II).

Le rétentat constitué de la solution concentrée en agents tensioactifs et métaux lourds, est retenu par la membrane. Étant donné que le tensioactif représente une grande partie des coûts d'exploitation, il est essentiel de récupérer et de réutiliser le surfactant d'un point de vue économique. Par contre si l'agent tensioactif et les métaux lourds ne sont pas éliminés, ils vont provoquer une pollution secondaire. Ainsi Li *et al.* ont testé la chélation suivie d'une UF et de l'acidification suivie d'une UF pour la séparation de micelles constituées de Cd(II) ou Zn(II) et de l'agent tensioactif SDS dans une solution de rétentat par la technique MEUF et la réutilisation de SDS⁶⁸. Dans le procédé utilisant des agents chélateurs, l'EDTA à un pH de 4,4 s'est révélé la meilleure pour séparer les ions de métaux lourds (90,1% pour le Cd(II), 87,1% pour le Zn(II)) et de récupération du SDS (65,5% pour le Cd(II) et 68,5% pour Zn(II)). Avec les SDS récupérés par la technique MEUF, les rendements d'élimination des ions des métaux lourds sont de 90,3% pour les Cd²⁺ et de 89,6% pour les Zn²⁺. Dans le procédé employant des acides, H₂SO₄ à un pH de 1,0 montre une meilleure séparation des ions métalliques (98,0% pour les Cd²⁺, 96,1% pour les Zn(II)) et une récupération du SDS de l'ordre de (58,1% pour les Cd(II), 54,3% pour les Zn(II)). Les rendements de SDS récupérés étaient de 88,1% pour l'élimination des Cd(II) et de 87,8% pour celle des Zn(II) par la technique MEUF.

L'ultrafiltration renforcée par les polymères (PEUF) est une méthode de séparation possible pour une grande variété d'ions métalliques à partir de solutions aqueuses. La PEUF utilise un

polymère soluble dans l'eau pour complexer les ions métalliques en formant une macromolécule ayant un poids moléculaire supérieur au poids moléculaire limite de la membrane. Les macromolécules sont donc retenues quand elles sont pompées à travers la membrane UF. Le retentât peut être traité afin de récupérer les ions métalliques et permettre la réutilisation du polymère. La principale préoccupation des études de PEUF est de trouver des polymères appropriés pour permettre une meilleure complexation des ions métalliques. Les agents complexants tels que l'acide polyacrylique (PAA)⁶⁹, la polyéthylèneimine (PEI) (Molinari *et al.*, 2008)⁷⁰, la diéthylaminoéthyl cellulose (Trivunac et Stevanovic 2006)⁷¹ et l'acide humique (Kim *et al.*, 2005)⁷², etc., se révèlent être de bons candidats pour la séparation sélective et la récupération des métaux lourds.

Les principaux paramètres influençant la PEUF sont la nature de l'ion métallique, le type de polymère utilisé, le rapport métal/polymère, le pH et la présence d'autres ions métalliques dans la solution. Cette technique sur l'utilisation de membranes organiques pour la dépollution de solutions aqueuses est une des activités de recherche de notre institut, UTINAM^{73,74}. Par exemple, Boukary *et al.* ont traité une eau de rejet industriel par ultrafiltration assistée par le chitosan (CS) afin d'établir si les performances peuvent être extrapolées à des mélanges complexes contenant plusieurs ions⁷³. Molinari *et al.* ont utilisé le PEI en tant que polymère pour étudier le procédé de complexation-ultrafiltration dans l'élimination sélective de Cu(II) de Ni(II) dans des systèmes aqueux⁷⁵. Des essais préliminaires ont montré que les conditions chimiques optimales de complexation par le PEI des ions Cu (II) et Ni (II) sont un pH de 6,0 et 8,0, respectivement et un rapport pondéral polymère/métal de 3,0 et 6,0, respectivement. Aroua *et al.* ont étudié l'élimination de ions Cr(III) en utilisant trois polymères solubles dans l'eau, à savoir le CS, la PEI et la pectine⁷⁰. Un taux de rejet élevé de l'ordre 100% pour Cr(III) est obtenu à un pH supérieur à 7 pour les trois polymères testés. Les avantages de PEUF comprennent une efficacité d'élimination élevée et une bonne sélectivité.

1.7.5.3 Nanofiltration

La nanofiltration est la technique la plus efficace en matière de pression utilisée dans les diverses industries chimiques et biotechnologiques. C'est une technique intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse⁶⁰. Un exemple de schéma simplifié d'une filière de nanofiltration est donné sur la Figure 9. Les avantages de la nanofiltration comprennent :

- Une utilisation nécessitant peu d'énergie,
- Une efficacité dans l'élimination des métaux lourds

- Une simplicité de mise en œuvre⁷⁶,
- Une pression plus basse que celle de l'osmose inverse⁷⁷.

L'efficacité de la nanofiltration dépend du pH, de la pression, de la température et de la disposition de la membrane⁶¹. Les membranes utilisées dans le procédé de nanofiltration sont généralement constituées de polymères synthétiques chargés positivement ou négativement en surface et cela permet de séparer les métaux lourds ou d'améliorer les performances de la membrane grâce à l'interaction électrostatique entre la membrane et les ions métalliques⁷⁸. Le mécanisme de séparation de la nanofiltration est la taille d'exclusion et la charge⁷⁹. Zhu *et al.* ont conçu une membrane creuse de nanofiltration à double couche utilisant du polybenzimidazole (PBI), du polyéthersulfone (PES)/polyvinylpyrrolidone (PVP) pour l'élimination des ions de métaux lourds (Cd^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Pb^{2+}) des eaux usées⁷⁹. Ils ont étudié la performance de séparation entre la membrane et les ions métalliques et ont examiné le potentiel de la membrane de nanofiltration à double couche creuse. Le taux de rejet des Mg^{2+} et des Cd^{2+} obtenu est respectivement de 98 % et 95 %. En modifiant le pH de la solution, le taux de rejet de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Pb^{2+} peut atteindre plus de 98% et 93%. En 2015, Zhu *et al.* ont utilisé une nanomembrane composite à film mince qui est amplifiée par un dendrimère poly(amidoamine) (PAMA) pour éliminer les métaux lourds. Le taux de rejet a été évalué à plus de 99,2% par rapport aux métaux tels que Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) et As(V)⁸⁰. En faisant varier le pH de la solution, le taux de rejet d'arsenic augmente. Cette recherche montre que PAMA a une bonne stabilité qui révèle qu'il a une excellente propriété antisalissure⁸⁰. Afin d'augmenter la capacité adsorbante de la membrane, les polymères chélateurs, notamment les polymères à charge négative tels que les poly (acide acrylique - acide co-maléique) (PAM), poly (acide acrylique) (PAA) et poly (diméthylamine-co-épichlorhydrine-co-éthylènediamine) (PDMED) sur des substrats de polyéthylèneimine (PEI) à charge positive ont été choisis par Gao *et al.* pour l'élimination des métaux lourds contenus dans $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , NiCl_2 , CdCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et Na_2HASO_4 et le taux de rejet est d'environ 98%⁸¹. De plus, ces polymères chélateurs modifient la taille des pores de la membrane et la charge superficielle de la membrane⁸¹. Les différents matériaux polymères utilisés dans le procédé de nanofiltration pour l'élimination des métaux lourds sont indiqués dans le tableau 3. Al-Rashdi *et al.* ont étudié l'élimination des métaux lourds à l'aide de la membrane de nanofiltration NF270. Elle affiche une efficacité supérieure quand le pH est inférieur au point isoélectrique de la membrane. A des concentrations plus basses de cuivre (1000 mg/L), le taux de rejet est de 100% mais en cas de concentrations plus élevées de l'ordre

de 2000 mg/L, le taux de rejet est réduit à 58% ce qui signifie que cette membrane NF270 est appropriée pour l'élimination des ions cuivre à plus faible concentration⁸².

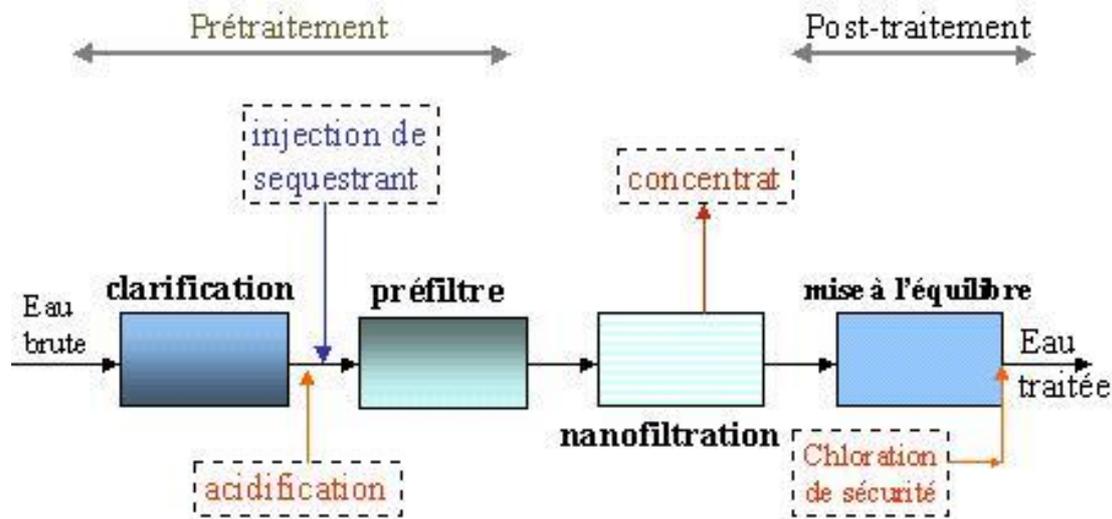


Figure 9: Exemple de schéma simplifié d'une filière de nanofiltration

1.7.5.4 Électrodialyse

L'électrodialyse est une technique de séparation basée sur l'utilisation de membranes semi-perméables⁸³. Le principe de l'électrodialyse comme son nom l'indique consiste à appliquer un potentiel électrique entre les deux d'électrodes causant ainsi la migration des cations et des anions vers les électrodes respectives. L'inconvénient de cette technique est la formation des hydroxydes métalliques, qui obstruent la membrane, ce qui implique un cout élevé de traitement.

1.7.6 Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un processus fondamental dans le traitement physicochimique des eaux usées. L'adsorption est un procédé de séparation dans lequel certains composants de la phase liquide sont transférés à la surface d'un solide appelé adsorbant. Le phénomène de l'enrichissement des molécules chimiques sur la surface d'un solide est appelé adsorption. Cette technique s'avère efficace pour traiter les résidus industriels parce qu'elle est rentable, facilement modulable et efficace pour l'élimination des métaux lourds. Les paramètres principaux pour l'adsorption sont la réactivité chimique, le pH, la surface spécifique unitaire ainsi que la tension de surface. Le coût est un autre paramètre important pour la comparaison des matériaux adsorbants. En général, un adsorbant peut être considéré comme à faible coût s'il

nécessite peu de traitement, s'il est abondant dans la nature ou s'il est un sous-produit ou un déchet provenant d'une autre industrie. En plus d'être une méthode conventionnelle, l'adsorption est aussi une méthode efficace et très utilisée pour éliminer les ions de métaux lourds. Des recherches sont déjà menées sur une grande variété d'adsorbants comme le charbon actif, les nanotubes de carbone, les zéolites, les argiles (etc...)

◆Le charbon actif

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus anciens et les plus utilisés. L'adsorption par le charbon actif est une méthode de traitement destinée principalement aux contaminants organiques mais a été rarement employée pour le traitement de polluants inorganiques, malgré le fait que la capacité des charbons actifs à enlever les ions de métaux lourds a été établie par de nombreux chercheurs. Par exemple, l'adsorption par le charbon actif a été rapportée par Dastgheib et *al.* pour l'enlèvement des (Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II), Co(II), Mn(II), Ca(II), Ni(II), Cr(III))⁸⁴. Le charbon actif a néanmoins quelques inconvénients dans l'élimination de métaux lourds. Premièrement, la capacité d'adsorption et la cinétique envers les ions métalliques Mn(II), Pb(II), Co(II), et Zn(II) sont plutôt faibles. Deuxièmement, le charbon actif est cher (les adsorbants comme le charbon actif sont vendus environ 17-19 €/kg, et en plus, plus il est de haute qualité, plus le coût est élevé. Troisièmement, la régénération du charbon actif est un autre défi, qui exige habituellement un processus thermochimique qui est cher, et peut ainsi engendrer la perte de l'adsorbant. Par conséquent, la recherche d'autres alternatives et d'adsorbants plus efficaces et de faible coût attire de plus en plus de chercheurs en vue d'éliminer les ions de métaux lourds.

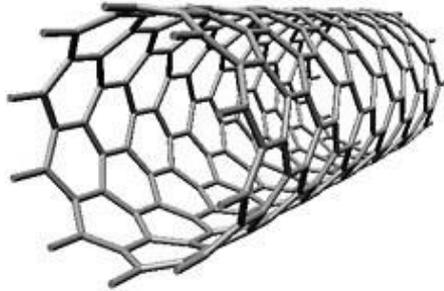
◆ Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) sont le plus souvent pris en compte dans le processus de traitement des métaux lourds en raison de leurs excellentes propriétés et de leurs applications. Ils ont été découverts en 1991 par S. Iijima à Tsukuba, Japon et ils ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM)⁸⁵. La liaison chimique dans les nanotubes est entièrement composée de liaisons sp^2 , qui sont plus fortes que les liaisons sp^3 que l'on trouve dans les alcanes et qui confèrent aux nanotubes une résistance unique⁸⁵. Les nanotubes de carbone (NTC) sont composés de feuilles de graphite cylindrique (forme allotrope du carbone) enroulées dans une structure tubulaire⁸⁶.

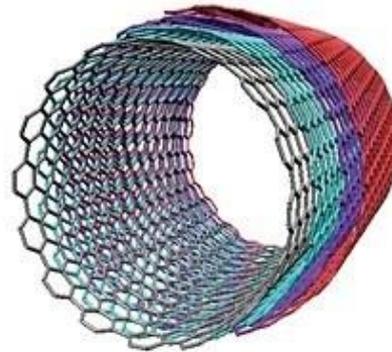
1) les NTC à paroi simple (NTCPS) se composent d'une seule feuille de graphite

(2) les NTC à parois multiples (NTCPM) se composent de multiples couches de feuilles de graphite.

Nanotube de carbone à parois simple



Nanotube de carbone à parois multiple



Les capacités d'adsorption des NTC non traités vis-à-vis des ions métalliques sont relativement faibles, mais elles augmentent de manière significative après oxydation avec HNO_3 , H_2O_2 et KMnO_4 . Li et *al.* ont effectué l'oxydation des NTC avec HNO_3 , H_2O_2 et KMnO_4 et ont trouvé des capacités d'adsorption accrues pour l'adsorption des ions Cd (II), par rapport à la capacité d'adsorption des nanotubes de carbone non traités qui était de 1,1 mg/g⁸⁷. Après oxydation, les capacités d'adsorption étaient de 2,6 ; 5,1 et 11,0 mg/g pour les NTC oxydés par H_2O_2 , HNO_3 et KMnO_4 , respectivement. De même, Akbar et *al.* ont procédé à l'activation à l'acide de nanotubes de carbone à parois multiples avec du HNO_3 , H_2O_2 et KMnO_4 , et ont examiné leurs caractéristiques d'adsorption pour l'élimination des ions plomb et cuivre de solutions aqueuses⁸⁸. Les résultats ont montré que les capacités d'adsorption des NTCPM oxydés sont significativement améliorées. Elle est le résultat de la multiplication du nombre de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{OH}$ ou $-\text{C}=\text{O}$, à la surface des NTC, qui peuvent réagir avec les ions Pb(II) et Cu(II) pour former un complexe ou un sel. Dans leurs publications, Di et *al.* ont montré que les nanotubes de carbone oxydés ont des capacités d'adsorption élevées et une grande efficacité dans l'élimination des ions Pb(II), Cd(II) et Cr(VI) de milieu aqueux⁸⁹. Rao et *al.* ont passé en revue de nombreuses publications qui ont étudié l'élimination des ions métalliques divalents (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)) de solutions aqueuses, en utilisant des nanotubes de carbone de différents types⁹⁰.

◆ Les Zéolites

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins qui peuvent être produits naturellement ou industriellement à grande échelle. Ils sont parmi les meilleurs adsorbants pour l'élimination des ions de métaux lourds, puisqu'ils sont composés de minéraux d'aluminosilicate hydratés

construits à partir des fragments tétraédriques d'alumine inter-reliés (AlO_4 et SiO_4)⁹¹. Les zéolithes ont de grands pores (Figure 10) et des canaux dans leur réseau tridimensionnel et sont couramment utilisés comme adsorbants commerciaux. Ils ont de bonnes propriétés d'échange ionique, une surface spécifique élevée et un caractère hydrophile, ce qui les rend aptes à extraire les métaux lourds des effluents d'eaux usées.

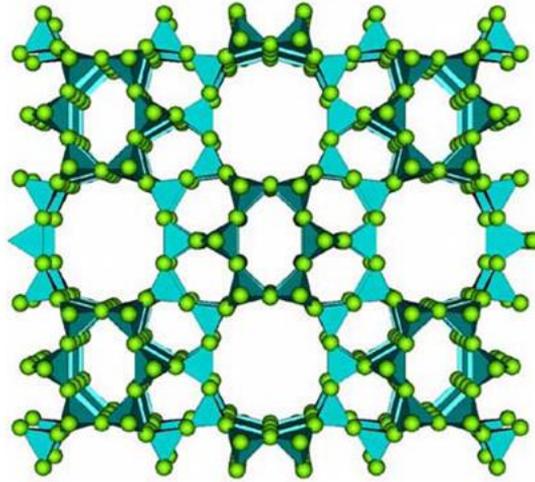


Figure 10 : Modèle chimique d'un complexe Zéolite

La clinoptilolite est la zéolite naturelle la plus abondante, et il a été constaté qu'elle élimine efficacement les métaux lourds en raison de sa capacité d'échange d'ions 2003⁹². Zamzow *et al.* ont montré que la sélectivité de la clinoptilolite sous forme sodique pour divers ions de métaux lourds suit l'ordre : $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cr(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Hg(II)}$ ⁹³. Les zéolithes modifiées offrent une capacité d'adsorption plus élevée que les zéolithes naturelles. Il existe différentes méthodes de modification des zéolithes. Par exemple, la zéolite nanométrique a des pores plus accessibles, ce qui la rend plus adaptée à l'élimination des métaux lourds. Parmi les adsorbants zéolitiques nanométriques, Ansari *et al.* ont utilisé la zéolite NaX pour éliminer les métaux lourds des eaux usées en particulier les Cd(II) ⁹⁴. Erdem *et al.*, ; Ibrahim *et al.*, et Rad *et al.* 2014 ont synthétisé la nanozéolite (NaX) selon une méthode de chauffage par micro-ondes et par électrofilage pour préparer des nanofibres de polymère polyvinylacétate/nanocomposite NaX⁹⁵⁻⁹⁶. Le potentiel d'élimination de ces nanofibres composites vis-à-vis des ions Cd^{2+} a été investigué. La capacité d'adsorption maximale rapportée était de 838,7 mg/g avec un taux d'élimination de 80 % à un pH optimal de 5,0. Choi *et al.* ont modifié la zéolite en remplaçant les sites Si^{4+} et Al^{3+} dans le treillis par des cations échangeables tels que Na(I) , Mg(II) , K(I) ou Ca(II) , conduisant à une charge nette négative⁹⁷. La zéolite modifiée au magnésium a montré certains avantages tels qu'une absence de toxicité, un faible coût, une abondance et une grande disponibilité. La taille de pores est également

réduite de 40 à 50 nm par rapport à l'adsorbant non modifié. Cette zéolite modifiée au Mg a affiché une élimination de plus de 98 % du Ca^{2+} à un pH optimal de 7,0. En outre, sa capacité d'adsorption s'est avérée 1,5 fois plus élevée que celle des zéolithes modifiées par le K et le Na, et jusqu'à 2,0 fois plus élevée que celle de la zéolite naturelle.

Hui *et al.*, ont également réussi à former des zéolites par le procédé hydrothermique grâce aux cendres volantes (un sous-produit de la combustion du charbon) ⁹⁸. Javadian *et al.* ont converti les cendres volantes en zéolite amorphe et ont atteint une capacité d'adsorption maximale vis-à-vis du Cd^{2+} de 26,2 mg/g avec une élimination de 84 % à un pH optimal de 5 ⁹⁹. De même, Visa *et al.* ont transformé hydrothermiquement les cendres volantes en zéolite en utilisant NaOH pour éliminer les ions Cd^{2+} , et ont rapporté que ce produit possède une surface spécifique élevée et de nombreux micropores et qu'il est capable d'éliminer plus de 80 % des Cd^{2+} à pH compris entre 7,0-8,0¹⁰⁰.

1.7.6.1 Paramètres d'adsorption

L'adsorption des ions des métaux lourds en milieu aqueux, est affectée à différents degrés par plusieurs facteurs physico-chimiques. Les plus communs et importants seront discutés dans les paragraphes suivants. Le temps de contact, le pH, la concentration initiale en ions métalliques, la concentration en adsorbant, la force ionique et la température du milieu réactionnel contrôlent les interactions de ces espèces avec les adsorbants.

1.7.6.1.1 Temps de contact

Le temps de contact est un paramètre très important qui affecte la quantité d'ions métalliques adsorbés sur le matériel adsorbant. Goel *et al.* ont montré que le temps d'équilibre du processus d'adsorption est un facteur crucial pour les applications économiques en traitement des eaux résiduaires¹⁰¹. Généralement l'enlèvement des ions métalliques est relativement rapide au début du processus d'adsorption et ralentit au fur et à mesure du temps parce qu'un grand nombre de sites disponibles est de plus en plus occupé par les ions. Namasivayam *et al.* ont prouvé que la courbe d'adsorption en fonction du temps mène à une saturation, qui suggère une possible couverture d'une couche unitaire d'ions métalliques sur la surface de l'adsorbant ¹⁰².

1.7.6.1.2 Effet du pH de la solution

Plus que le temps de contact, le pH de la solution est également un des paramètres cruciaux dans le processus d'adsorption. Il affecte la spéciation des métaux, le groupement fonctionnel

sur l'adsorbant, ainsi que les différentes affinités et concurrences entre les ions métalliques amenés à se lier aux sites de l'adsorbant. Kabra *et al.* ont montré que généralement l'adsorption des espèces cationiques est favorable à un pH basique¹⁰³. Tandis que l'adsorption anionique est plus favorable à des pH faibles¹⁰⁴. Ceci s'explique du fait qu'aux valeurs de pH en-dessous du point de charge nulle (pcn) de l'adsorbant, la surface du matériel adsorbant est chargée positivement et repousse les cations métalliques bivalents. La forte concentration des ions (H^+) dans la solution concurrence également les cations métalliques vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant. Ainsi, la capacité d'adsorption diminue. En revanche, aux valeurs de pH au-dessus du pcn, la surface de l'adsorbant porte une charge négative. Elle augmente la force d'attraction électrostatique entre l'adsorbant et les cations métalliques et par conséquent accroît la capacité d'adsorption (Barakat *et al.*¹⁰⁵). Cependant, les valeurs de pH assez élevées réduisent l'ampleur de l'adsorption du fait de la précipitation. Par conséquent, les valeurs optimales du pH de l'adsorption cationique sont habituellement dans l'intervalle allant de 4,0 à 8,0 dans la plupart des cas rapportés^{105,103}.

1.7.6.1.3 Effet de la concentration en ions métalliques

La concentration initiale en métal joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration initiale de la solution en ions métalliques, la capacité d'adsorption augmente habituellement jusqu'à une certaine limite mais une augmentation supplémentaire entraîne une diminution de l'efficacité de l'élimination. Cela peut être dû au fait que pour une quantité fixe d'adsorbant, une concentration optimale d'ions métalliques doit être présente dans la solution. À faible concentration, un nombre faible d'ions métalliques sera disponible pour l'adsorption, ce qui entraîne une faible capacité d'élimination, mais si la concentration est augmentée, le nombre d'ions disponibles pour l'adsorption augmente, ce qui entraîne une vitesse d'adsorption plus élevée. Mais au-delà d'une certaine concentration initiale, il y a une plus grande disponibilité d'ions pour un même nombre de sites d'adsorption, ce qui réduit par conséquent l'efficacité d'élimination. Par exemple, l'augmentation de la concentration initiale de Hg (II) de 4 mg/l à 12 mg/l à la surface du composite (CS/nanoparticule alginate) augmente le taux d'adsorption puis décroît par la suite¹⁰⁶. Dans une étude similaire, la capacité d'adsorption du poly alcoolvinylique/oxyde de zinc (PVA/ZnO) pour les ions U(VI), Cu(II) et Ni(II) a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale des ions métalliques de 90 à 500 mg/l¹⁰⁷.

1.7.6.1.4 Effet de la concentration en adsorbant

L'augmentation de la concentration en adsorbant en solution conduit à l'amélioration de l'efficacité d'adsorption des ions des métaux lourds mais réduit à partir d'une certaine dose la capacité d'adsorption¹⁰⁸. L'augmentation du pourcentage d'ions métalliques éliminés est principalement due à la disponibilité des sites échangeables d'adsorbant. Cependant, la tendance inverse de la capacité d'adsorption est attribuée au recouvrement ou à l'obstruction des sites d'adsorption, qui résulte en une diminution de toute la surface disponible pour les ions métalliques et augmente la longueur du trajet de diffusion.

1.7.6.1.5 Effet de la force ionique

Il est également démontré que la force ionique des solutions aqueuses a un effet sur les métaux lourds et sur leur capacité d'élimination. Par exemple, la présence de chlorure peut entraîner la formation de complexes de chlorure de métaux solubles et difficiles à éliminer¹⁰⁹. Ce phénomène a été observé par Villaescusa et *al.*, qui ont signalé une diminution significative de l'efficacité d'élimination du Cu(II) et du Ni(II), à mesure que la force ionique augmentait, en lien avec la formation accrue de complexes chlorure de métaux lourds qui avaient une faible affinité pour l'adsorption¹¹⁰. Des chercheurs ayant étudié le comportement des métaux traces dans un estuaire ont également observé une forte corrélation entre l'augmentation de la salinité et l'augmentation de la concentration de métaux dissous, notamment le cuivre, le cadmium et le zinc¹¹¹.

Lorsque les interactions entre les métaux lourds et les surfaces d'adsorbants sont soumises à des forces électrostatiques, une force ionique accrue dans la solution peut avoir un effet significatif sur le comportement et l'élimination des métaux lourds. En se basant sur des théories liées à la chimie de surface, la double couche électrique diminue avec l'augmentation de la force ionique, ce qui diminue les interactions électrostatiques, entraînant une adsorption réduite des métaux lourds lorsque la force ionique augmente¹¹². Par exemple, Zhang et *al.* ont étudié les effets de la force ionique sur l'élimination des métaux lourds tels que le Cu(II), le Pb(II) et le Zn(II), par le compost de fumier de bovins laitiers et a signalé que l'élimination globale des métaux lourds diminue à mesure que la force ionique augmente¹¹³.

Toutefois, d'autres études ont démontré que l'élimination des métaux lourds augmente avec la force ionique. Yang et *al.* ont signalé que l'élimination de l'As(III) et du Ni(II) augmentait d'environ 25 % à mesure que la concentration en ion chlorure de la solution passait de 0,01 à 1,0 M. Par ailleurs, une étude sur l'adsorption du Co(II) et du Cu(II) sur des particules de

carapace de crabe a révélé une élimination accrue de 2-5% lorsque la force ionique de la solution était accrue en ajoutant des ions concurrents, comme le Na⁺ et K⁺ ¹¹⁴.

1.7.7 Biosorption

En dépit des technologies connues et présentées ci-dessus, il existe un réel besoin de nouvelles approches innovantes et peu coûteuses pour éliminer les métaux des eaux usées, en particulier pour les pays d'Asie et d'Afrique. La biosorption est l'une des technologies prometteuses (technique émergente) pour éliminer les métaux de l'eau. La biosorption est une sorte de processus d'adsorption qui se fait entre un substrat naturel solide (adsorbant) et un solvant (liquide). Des matériaux biologiques vivants et non vivants sont utilisés pour éliminer les métaux lourds. Le matériau sans vie ne nécessite aucun milieu de croissance pour son développement, ce qui est un avantage majeur justifiant de recourir à son utilisation plutôt qu'à un matériau vivant.

1.7.8 Pourquoi, les polymères naturels comme adsorbants ?

Les biopolymères en raison de leurs origines biologiques : végétale (amidon, cellulose, pectines et gommes), bactériennes (dextrane, xanthane), marines (alginate, chitine, chitosan carraghénane, agar ou fucanes) et animales (héparine et chondroïtine), sont quelques-uns des matériaux naturels prometteurs utilisés dans le traitement des eaux usées.

Pour le processus à grande échelle, l'utilisation de biosorbants présente plusieurs avantages :

- Une capacité d'adsorption comparable ou supérieure à celle des adsorbants synthétiques.
- Une disponibilité en grandes quantités
- Une faible valeur économique
- Une régénération facile sans perdre leur capacité d'adsorption
- Une efficacité dans l'élimination des ions des métaux lourds
- Une compatibilité avec l'environnement dans le sens de la chimie verte

Ces polysaccharides sont plus ou moins mécaniquement résistants. Parmi eux, la cellulose, la chitine, le CS et l'alginate suscitent beaucoup d'intérêt pour la recherche en raison de leur abondance en groupes fonctionnels, souvent absents des polymères synthétiques ¹¹⁵. Ils sont également choisis en raison de leur nature biologiquement inactive, qui les rend inoffensifs pour l'environnement naturel. Les principaux groupes fonctionnels établissant des liaisons avec les métaux lors la bioadsorption sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2: principaux groupes de liaison des métaux pour la biosorption ¹¹⁵

Nom	Formule développée	pKa	Atome du ligand	Répartition dans la nature
Hydroxyle	-OH	9.5-13	O	PS, AU, SPS, AA
Carboxyle	-CO ₂ H	1.7-4.7	O	UA, AA
Sulfonate	-SO ₃ ⁻	1.3	O	SPS
Phosphonate	-PO ₃ ²⁻	6.1-6.8	O	PL
Amine	-NH ₂	8-11	N	CS, AA

PS: Polysaccharides; AU: Acide Uronique; SPS: PS Sulfatés; CS: Chitosan; AA: Amino-Acide; PL: PhosphoLipide.

Le Tableau 3 énumère quelques études sur l'utilisation des polymères naturels pour éliminer les métaux lourds d'une solution aqueuse.

Tableau 3: Adsorption des ions des métaux lourds par des biopolymères

Biopolymères	Métaux lourds	Conditions d'adsorption à l'équilibre	q_m (mg.g ⁻¹ ou mmol/g)	Références
Pectine d'agrumes	Pb ²⁺	pH= 5, T=298K	0.85 mmol/g	116
	Cr ³⁺		29.3 mg/g	
Pectine	Cu ²⁺		29.3 mg/g	
	Cd ²⁺	pH= -, T=298K	11.4 mg/g	117
	Ni ²⁺		42.4 mg/g	
	Pb ²⁺		26.6 mg/g	
	Zn ²⁺		25.1 mg/g	
Hydrogel de Cellulose	Cu ²⁺	pH= 7, T=298K	52.3 mg/g	118

Les perles de cellulose	Cu ²⁺	pH= 5, T=298K	98.9 mg/g	119
	Co ²⁺		102.3 mg/g	
	Cu ²⁺	pH= 5, T=298K	0.360 mmol.g ⁻¹	120
Lignine	Cr ⁶⁺	pH= 2, T=298K	0.213 mmol.g ⁻¹	121
	Cd ²⁺	pH= 4.5, T=298K	137.6 mg/g	122
	Ni ²⁺	pH= 6, T=298K	0.102 mmol.g ⁻¹	120
	Zn ²⁺	pH= 5, T=298K	0.172 mmol.g ⁻¹	120
	Cu ²⁺	pH= 5, T=298K	52.6 mg/g	123
CS	Cu ²⁺	pH= 5, T=298K	80.7 mg/g	124
	Cd ²⁺		5.9 mg/g	125
	Hg ²⁺	pH= 5, T=298K	815 mg/g	126
	Zn ²⁺	pH= 5, T=298K	75 mg/g	126
	Cu ²⁺	pH= 5, T=298K	222 mg/g	126
	Hg ²⁺	pH= 5, T=298K	430 mg/g	127
	Cr ⁶⁺		273 mg/g	128
Alginate	Cd ²⁺	pH= 4.5, T=298K	130.7 mg/g	129
	Cu ²⁺	pH= 4.5, T=298K	88.9 mg/g	129
	Pb ²⁺	pH= 4.5, T=298K	374.6 mg/g	129

1.7.9 Limites des biopolymères dans la biosorption

Un des inconvénients majeurs des biopolymères réside dans leur récupération qui entraîne des problèmes techniques difficiles à surmonter et des coûts opérationnels élevés. Une solution efficace à ces problèmes techniques est de fabriquer des matériaux hybrides biopolymères / particules inorganiques telles que (Fe₂O₃^{130,131}, SiO₂¹³², TiO₂¹³³ etc...). L'incorporation de ces particules dans le réseau polymérique augmente non seulement la résistance mécanique et la résistance thermique mais aussi peut aider à surmonter les caractéristiques défavorables à grande échelle, et ajouter de nouveaux sites d'adsorption^{134,135}. Notons également que tous les biopolymères ne sont pas doués d'activité de biosorption et seuls ceux qui ont une capacité d'interaction et une sélectivité suffisamment élevée pour les métaux lourds peuvent être utilisés dans un processus de bioadsorption à grande échelle. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à deux biopolymères (l'alginate et le CS). Ces biopolymères sont très efficaces pour l'adsorption des polluants inorganiques. L'association de particules inorganiques avec ces biopolymères fait l'objet de nombreux travaux. Nous détaillerons ci-après les deux biopolymères (le chitosan et l'alginate) que nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit, ainsi que le procédé de préparation des matériaux hybrides à base de CS et d'alginate à savoir l'encapsulation et l'extrusion avant de passer en revue leur application dans le traitement des eaux usées.

1.7.10 Chitine et chitosan

Le chitosan est un polymère naturel produit par désacétylation alcaline de la chitine (biopolymère se trouvant dans les coquilles des crustacés, tels que le crabe, la crevette et le homard, aussi bien que dans l'exosquelette du zooplancton marin (le corail et les méduses)¹³⁶). Dans les coquilles de crustacés, la chitine est intimement combinée avec des protéines et agit alors comme agent bioadhésif ayant pour fonction de garantir la cohésion des couches de fibres des lamelles superposées¹³⁷. Cette structure composite de la coquille du crustacé fournit la résistance mécanique élevée. La matrice des mollusques à coquille semble être constituée de deux unités structurelles. La première unité est un complexe chitinoprotéique de poids moléculaire élevé, qui se présente sous forme de feuilles et de couches. Cette première unité n'a pas d'affinité pour le calcium. La deuxième unité, appelée matrice de minéralisation, est une fraction polypeptidique ayant une forte affinité pour le calcium, ce qui la rend principalement soluble dans les agents de décalcification, comme HCl. Lorsque des dépôts de CaCO₃ provenant de l'environnement surviennent, la chitine est emprisonnée entre les matrices de minéralisation pour former une coquille "dure" (Figure 11). La méthode d'isolement du CS consiste en un traitement chimique où la déminéralisation de la coquille du crustacé est effectuée avec HCl suivie de l'élimination des protéines par NaOH (**Error! Reference source not found.**). Les caractéristiques du CS isolé dépendront de plusieurs facteurs, tels que la source de chitine, la concentration, les réactifs utilisés, la température du procédé d'isolement et de la durée de réaction de chaque étape¹³⁸.

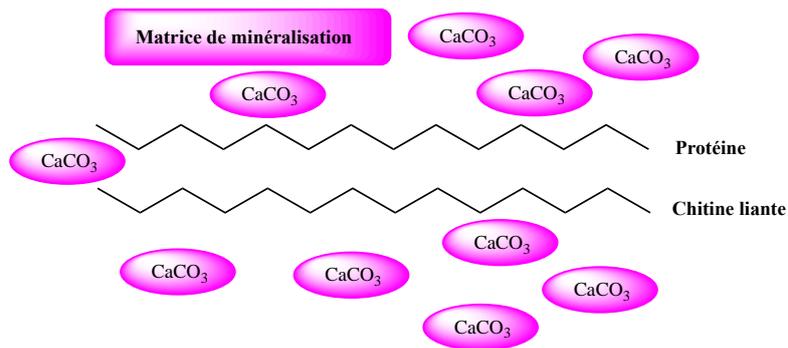


Figure 11: Matrices de minéralisation de chitine

Isolation de chitosane (CS)

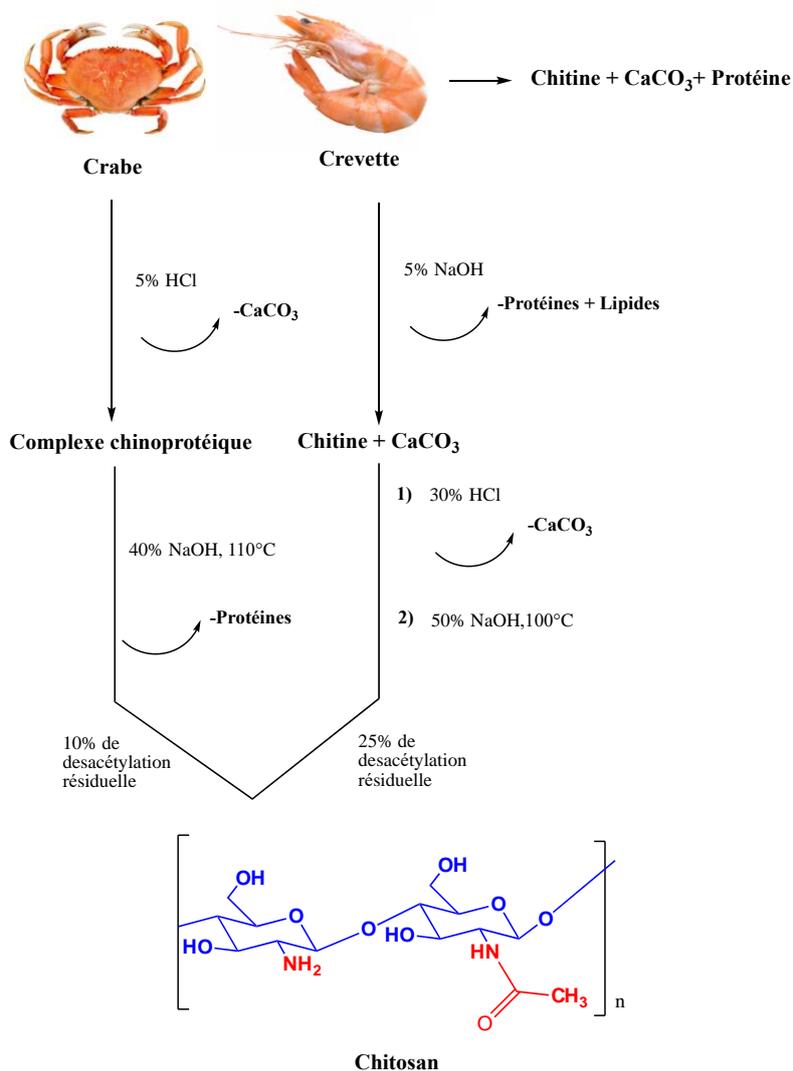


Figure 12 : Extraction et purification de CS

La structure du chitosan est linéaire semi-cristallin et est composé d'unités de glucosamine et de *N*-acétyl glucosamine liées par des liaisons glycosidiques de type β -1 \rightarrow 4 ^{139,140} (**Error!**

Reference source not found.) La différence entre la chitine et le CS réside dans le degré de désacétylation (DD) et leur solubilité dans un milieu acide dilué à 0,1 M. Si le degré de désacétylation de la chitine chute à 50%, elle devient soluble dans les milieux acides aqueux tels que l'acide acétique, l'acide propionique¹³⁹ etc... Le CS est insoluble dans l'eau, les milieux alcalins et les solvants organiques en raison de la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires ; cependant, la protonation du groupe amine lui confère une solubilité dans les solutions acides¹⁴¹. Un DD élevé est en général dû à la présence de quantités importantes de groupes aminés, et permet d'augmenter la capacité d'adsorption du CS par protonation¹⁴². Le CS disponible dans le commerce a une masse moléculaire moyenne allant de 3800 à 500 000 g/mole et son degré de *N*-acétylation est de 2 à 40 %¹⁴³. La désacétylation du CS a pour effet d'assurer la présence de groupes amines libres pouvant être facilement protonés dans un environnement acide, ce qui rend le CS sous forme de polyélectrolyte cationique ($pK_a \approx 6.5$) soluble dans l'eau à un pH inférieur à 6,5¹⁴⁴. Il présente une grande affinité pour l'adsorption des polluants de l'eau en raison de la présence de groupes fonctionnels amine ($-NH_2$) et hydroxyle ($-OH$) qui agissent comme sites de chélation. Cette fonctionnalité amine intégrale primaire acquiert une charge positive en condition acide et devient ainsi un site de sorption pour les anions. Il a été constaté que le CS est très sélectif en ce qui concerne l'adsorption des ions métalliques. Il montre une adsorption particulière des ions métalliques de transition et post-transition mais ne permet pas la sorption des ions de métaux alcalins et alcalino-terreux de la solution aqueuse. Ces propriétés d'adsorption sélective sont utilisées pour la dépollution de l'environnement, notamment pour l'adsorption d'ions de métaux lourds, de pesticides, de colorants/pigments, de radionucléides, etc.

1.7.11 Préparation et application des composites à base de CS

1.7.11.1 Procédés de préparation des composites à base de CS

L'un des moyens intéressants de modification physique consistant à conférer au CS de nouveaux caractères désirables est le procédé d'encapsulation. Le processus consistant à entourer ou à envelopper une phase constituée de très petites particules solides ou liquides par de substance polymérique naturelles ou synthétiques. Les diamètres de ces particules submicronique varie de 1 à 1000 μm ¹⁴⁵. Ainsi, Gandhi *et al.* ont préparé et caractérisé du CS déposé sur gel de silice par encapsulation en vue de mener des études sur l'élimination du Cr(III)¹⁴⁶. Dans une autre étude, Jayakumar *et al.* ont ensuite élaboré un matériau composite (α -chitin-CS/TiO₂) par

encapsulation. Ils ont étudié la bioactivité et la biodégradation des structures composites chitin-CS/TiO₂¹⁴⁷.

1.7.11.2 Application de CS et des composites à base CS pour le traitement des eaux

✿ Adsorption des métaux lourds

L'affinité du CS non-modifié pour de nombreux ions métalliques de transition et son insolubilité dans les milieux neutres et alcalins permettent l'application directe du CS non réticulé pour l'adsorption des ions métalliques. Yang *et al.* rapportent que le CS chélate cinq à six fois plus de métaux que la chitine en raison des groupements amine libres¹⁴⁸. Le Tableau 4 présente un résumé des capacités d'adsorption du CS vis à vis de métaux tels que le Cd, le Cr, le Hg et le Pb.

Tableau 4 : Capacités d'adsorption du CS décrites dans la littérature en (mg.g⁻¹)

Adsorbants	Références	Cd(II)	Cr(III)	Cr(VI)	Hg(II)	Pb(II)
CS	125, 128, 127, 149	6,4	92	27,3	1123	796
CS (issus de coquille des homards)	150	-	-	-	430	-
Poudre de CS	151	420	-	-	-	-
Bille de CS	151	518	-	-	-	-
Bille de CS N-acétylé	152	216	-	-	-	-
Bille de CS réticulé et N-acétylé	152	136	-	-	-	-

Kurita *et al.* ont noté que la capacité d'adsorption du CS varie selon la cristallinité, l'affinité pour l'eau, le pourcentage de désacétylation et la teneur en groupements amine¹⁵³. Les CS avec une désacétylation d'environ 50 % semblent être les plus efficaces pour l'adsorption, bien que leur solubilité élevée dans l'eau, à pH acide, génère des difficultés d'utilisation. Pour rendre insoluble le CS désacétylé à 50 %, Kurita *et al.* ont suggéré de réticuler le polymère avec du glutaraldéhyde. La réticulation a quelque peu réduit la capacité d'adsorption du CS, mais cette perte de capacité peut être nécessaire pour assurer la stabilité du polymère¹⁵⁴.

En plus d'être soluble en solution acide, une autre limitation du CS vient du fait qu'il soit non poreux. Hsien *et al.* suggèrent l'acylation de l'azote comme moyen d'augmenter la porosité¹⁵². Ils ont N-acylé le CS, l'ont transformé en perles, puis réticulé les perles avec du glutaraldéhyde afin d'augmenter la solubilité. L'analyse de la surface interne a montré que les billes ont une plus grande surface spécifique (223,6 m²/g) que les billes N-acylées non réticulées (192,4 m²/g)

et les billes réticulées non acylées (42,6 m²/g). La *N*-acylation a amélioré la capacité d'adsorption du Cd sur des billes non acylées de 169 à 216 mg/g. Cependant, la réticulation des billes *N*-acylées à 0,75 % en poids de glutaraldéhyde a réduit la capacité à 136 mg Cd/g de billes.

Bien que le CS soit un adsorbant efficace à l'état naturel, sa capacité d'adsorption pourrait également être améliorée par déposition de CS sur des différents matériaux inorganiques tels que l'alumine céramique (Al₂O₃), la perlite, l'oxyde de fer (Fe₂O₃), la silice (SiO₂), le dioxyde de titane (TiO₂), les nanotubes de carbone à parois multiples, le montmorillonite etc...L'association de ces particules avec le CS fait l'objet de nombreux travaux que nous décrirons ci-dessous.

1.7.11.3 Composites à base de chitosan

1.7.11.3.1 Chitosan/Alumine céramique

Rares sont les travaux portant sur l'application de composites CS/Alumine céramique comme adsorbant pour éliminer les métaux lourds anioniques et cationiques tels que l'As(III)¹⁵⁵ ; As(V)¹⁵⁵, Cr(VI)¹⁵⁶, Cu(II)¹⁵⁷⁻¹⁵⁸ et Ni(II)¹⁵⁷. Le processus de formation des composites utilise l'acide oxalique au lieu de l'acide acétique car l'acide oxalique est un dicarboxylate et fonctionne comme un pont entre l'alumine et le CS. Un des groupes carboxylates peut former un chélate de surface fort via des liaisons ioniques avec le groupe amine du CS (Figure 13)¹⁵⁹.

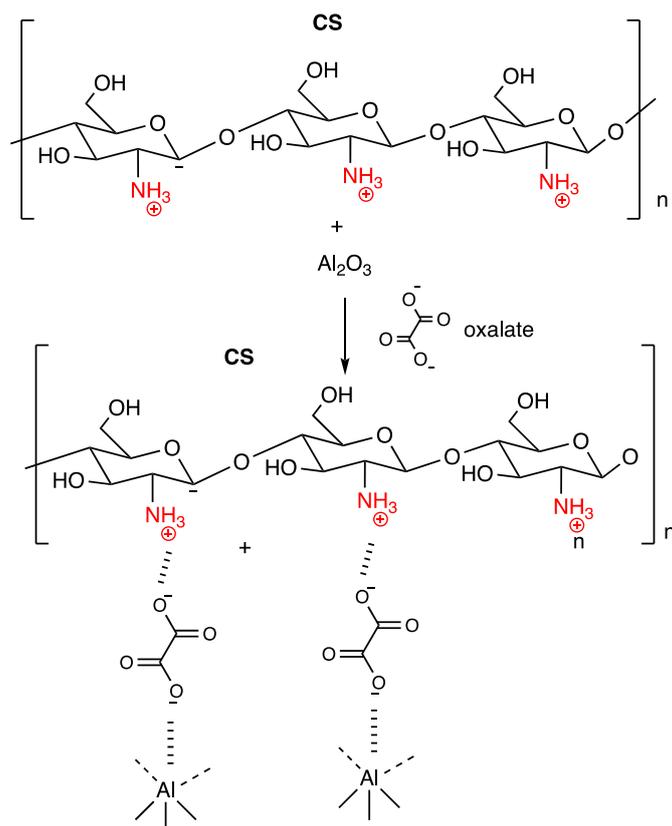


Figure 13 : Formation de composite CS/Alumine d'après ¹⁵⁹

1.7.11.3.2 Chitosan/Perlite

La Perlite est une roche volcanique vitreuse dont la couleur varie du gris au noir. Elles diffèrent entre elles du fait de leurs compositions ¹⁶⁰. Kalyani et *al.* ont étudié la compétitivité de l'adsorption de Cu(II), Co(II) et Ni(II) depuis leurs solutions aqueuses binaires et tertiaires en utilisant des composites à base de CS/Perlite. Ils ont mené l'expérience à un pH de 5,0 étant donné que le CS subit une dissolution à un pH < 3. La formation d'hydroxyde de cuivre ne favorise pas l'adsorption à un pH supérieur à 5,0. En se basant sur leurs spectres (EDX) et (FTIR), les groupes amine et hydroxyle sont les principaux sites actifs pour les ions cuivre. Comparativement aux deux autres ions métalliques, les ions cuivre sont plus fortement adsorbés par le CS/Perlite. Sur la base de la capacité d'adsorption, l'ordre d'affinité est Cu(II) > Co(II) > Ni(II) dans les solutions binaires et ternaires. L'adsorption de chaque ion individuel est réduite par la présence de l'autre ion, en concurrence pour les mêmes sites actifs de l'adsorbant ¹⁶¹.

1.7.11.3.3 Chitosan/ Fe₃O₄

Parmi les matériaux magnétiques de taille nanométrique, les oxydes de fer jouent un rôle majeur

dans de nombreux domaines de la chimie, de la physique et de la science des matériaux. Les oxydes de fer magnétiques tels que la magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont susceptibles d'être modifiés pour obtenir de meilleures propriétés magnétiques, pour permettre la réduction de la toxicité et obtenir un prix plus bas. Il existe peu de publications relatives à la préparation de composites CS/Magnétite pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées¹⁶²⁻¹⁶⁴. Tran *et al.* ont indiqué que l'hydrogel (acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propansulfonique, AMPS) réticulé avec une matrice de CS et des particules magnétiques présentait plus d'intérêt pour l'élimination des polluants¹⁶⁴. D'autre part, Huang *et al.* ont préparé des composites CS/Magnétite réticulés en utilisant l'épichlorhydrine comme agent de réticulation. Huang *et al.* ont constaté que la modification par réticulation ne permettait pas nécessairement de réduire la capacité d'adsorption¹⁶². Parallèlement, Liu *et al.* ont étudié l'efficacité d'élimination du Pb(II), du Cu(II) et du Cd(II) de l'eau et ont observé une baisse de propriété magnétique due à l'augmentation de la masse de glutaraldéhyde et de CS à la surface des nanoparticules magnétiques. Cette caractéristique magnétique est exploitée pour séparer facilement après adsorption, les composites de la solution souillée à l'aide d'une force magnétique externe. Le rayonnement ultrasonore est utilisé pour disperser les composites de CS magnétiques afin que les composites de CS magnétiques et le Pb(II) puissent interagir efficacement et à un rythme beaucoup plus rapide¹⁶³.

Dans ce qui suivra nous passerons en revue l'autre biopolymère étudié dans le cadre de cette thèse à savoir l'alginate, sa structure et ses propriétés seront discutées. Une attention particulière sera portée sur le procédé employé pour la préparation de composites à base d'alginate. Cette présentation est suivie d'une discussion sur leur potentiel de l'utilisation comme matériaux adsorbants dans le traitement de l'eau, comme le montre la littérature actuelle.

1.8 Les alginates

1.8.1 Structure du polymère

L'alginate de sodium (**Alg-Na**), la forme sel de sodium de l'acide alginique (**Alg-H**), est un copolymère linéaire qui renferme des proportions variables de résidus d'acide β -D-mannuronique (blocs **M**) et d'acide α -L guluronique (blocs **G**) sous forme de pyranose, liés en 1,4. Ces monomères sont disposés en une série de structures de blocs qui peuvent être des blocs

homopolymères (blocs **MM** ou blocs **GG**) ou des blocs copolymères (blocs **MG**) ¹⁶⁵ (Figure 14).

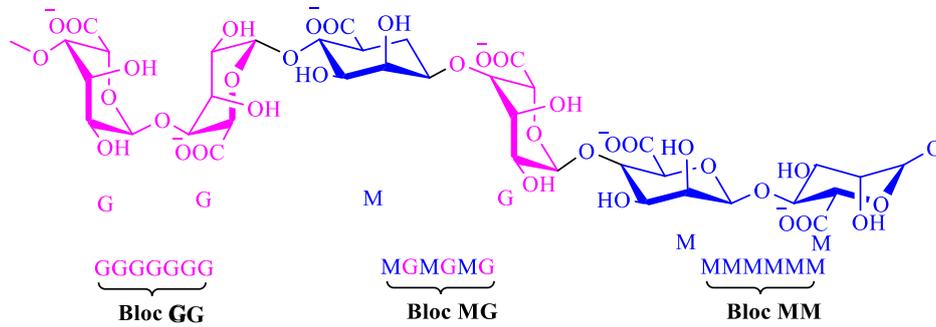


Figure 14 : Structure d'un sel d'alginate

1.8.2 Extraction de l'alginate de sodium

L'alginate de sodium (Alg-Na) est souvent isolé chez plusieurs types d'algues brunes ¹⁶⁵. Actuellement, il est principalement extrait de *Macrocystis sp* ¹⁶⁶, *Laminaria sp* ¹⁶⁷, *Ascophyllum sp* ¹⁶⁸, de *Sargassum* ¹⁶⁹ ou encore du *Turbunaria* ¹⁷⁰ qui sont les principaux genres d'algues brunes marines. En outre, Na-Alg peut être produit par deux espèces de bactéries, à savoir *Azotobacter vinelandii* ¹⁷¹ et *Pseudomonas aeruginosa* ¹⁷². La Figure 15 représente un schéma de l'extraction à partir d'algues brunes, et contient les étapes suivantes ¹⁷³:

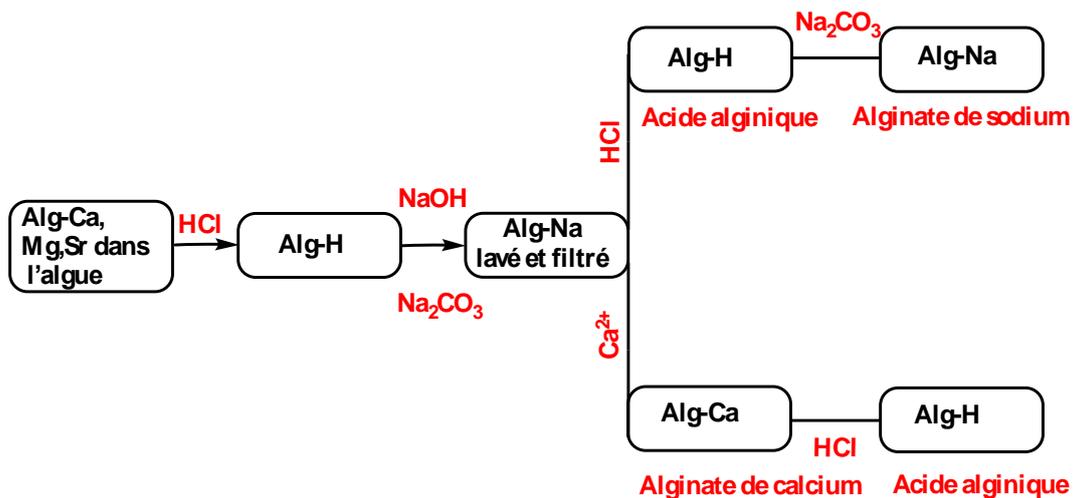


Figure 15: Schéma du processus classique de l'extraction de l'alginate de sodium provenant d'algues brunes

- Élimination des contre-ions (sodium, calcium, magnésium, strontium et ions baryum) par échange de protons en utilisant un acide minéral pour produire de l'alginate insoluble Alg-H.
- Neutralisation de l'acide alginique Alg-H avec un alcali (carbonate de sodium ou Hydroxyde de sodium) pour former un composé soluble dans l'eau (Alg-Na).
- Élimination des particules à l'aide d'un procédé de séparation tel que le tamisage, la flottation, la centrifugation ou la filtration.
- Précipitation de Na-Alg avec de l'alcool, du chlorure de calcium ou un acide minéral, puis le séchage et la mouture.

1.8.3 Solubilité des alginates

La solubilité des alginates dans l'eau est fonction du pH du solvant, de la force ionique du soluté et de la teneur en ions gélifiants¹⁷⁴. L'ajout d'ions gélifiants, par exemple d'ions métalliques divalents, au solvant diminue la solubilité des alginates dans l'eau par gélification¹⁷⁵. Le pH du solvant joue un rôle important dans la solubilité de l'alginate. Il est essentiel de déprotoner les groupes acides carboxyliques pour rendre l'alginate soluble. Dans l'alginate, les monomères d'acide mannuronique et guluronique ont des pKa de 3,38 et 3,65 respectivement, ce qui les rend négativement chargés à un pH presque neutre et donc solubles¹⁷⁶. Cependant, toute diminution du pH du solvant en dessous des valeurs de pKa des deux monomères entraîne la formation d'un alginate insoluble. L'Alg-Na est la forme la plus courante d'Alg-H déprotoné et est soluble dans l'eau mais insoluble dans la plupart des solvants organiques, tandis que l'acide alginique avec ses groupes acides carboxyliques (sous leur forme protonée), est insoluble à la fois dans l'eau et dans les solvants organiques¹⁷³.

La solubilité de l'alginate dépend également de la composition chimique et de la séquence des la structure de l'alginate¹⁷⁷. Par exemple, dans une solution acide, l'alginate qui contient un (blocs MG) précipitera à un pH plus faible que celui de la structure du copolymère de l'alginate qui contient une structure homopolymère (blocs MM ou blocs GG). Cela a été observé avec l'alginate d'*Ascophyllum nodosum* qui a une structure copolymère¹⁷⁷. Martinsen et *al.* ont observé que l'alginate avait une plus grande solubilité dans une solution acide en raison de sa plus faible proportion de blocs d'homopolymères¹⁷⁷.

1.8.4 Réticulation ionique pour la formation de gel

L'alginate peut former une structure de gel en remplaçant, par exemple, les ions Na^+ par des ions métalliques polyvalents¹⁷⁸. Cela conduit finalement à la formation de complexes ionotropes d'alginate métallique¹⁷⁹. Dans ces gels ionotropes, l'ion métallique se chélate avec les groupes fonctionnels (groupes carboxyle et hydroxyle) des chaînes macromoléculaires de l'alginate¹⁸⁰. Cette chélation dépend de la composition chimique de l'alginate et des ions métalliques réticulés (nombre de coordination et valence)^{180,181}.

En particulier, l'alginate qui contient plus de résidus d'acide mannuronique a une affinité plus faible pour les ions calcium dans le processus de réticulation par échange de cations sodium-calcium. Alors que l'alginate qui contient plus de résidus guluroniques a une plus grande affinité pour les ions calcium en raison de la disposition spatiale de la zone du bloc G-G¹⁸¹⁻¹⁸³. Cette disposition de la zone réticulée est appelée « boîte à œufs » (Figure 16).

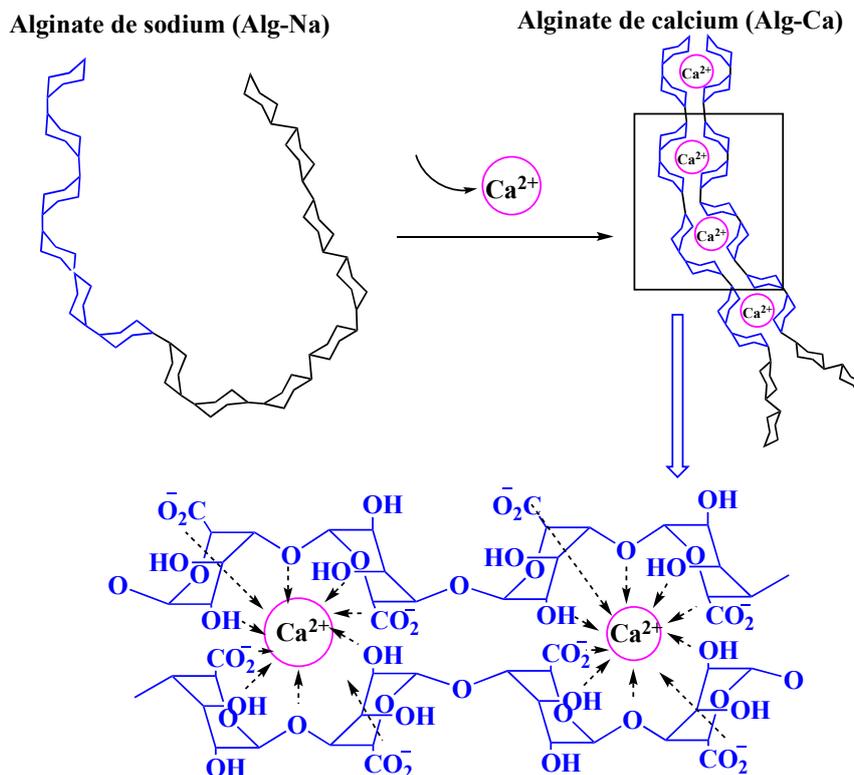


Figure 16: Interaction des cations divalents avec l'alginate (modèle de boîte à œuf)

1.8.5 Algues et alginates pour la rétention d'ions métalliques

Les algues marines sont une source de biomasses abondante. Certaines algues marines sont reconnues pour leurs propriétés d'échange ionique associées à leur teneur en polysaccharides. Ces propriétés sont particulièrement prononcées dans les algues brunes. Dans une étude,

Volesky *et al.* ont utilisé une algue marine brune, *Ascophyllum nodosum*, dans des colonnes de sorption pour éliminer les ions Cd(II). La capacité maximale d'adsorption de l'algue s'est avérée être d'environ 67 mg Cd/g d'algue¹⁸⁴. Dans une expérience de Wilson *et al.*, les algues brunes, *Fucus serratus* et *Laminaria digitata*, ont surclassé d'autres matériaux biologiques tels que les champignons, les algues vertes et les algues vertes unicellulaires pour l'élimination du Cd et du Hg. L'algue verte, *Ulva lactuca*, s'est avérée être moins efficace que les deux algues brunes¹⁸⁵.

Bien que les algues marines aient démontré des capacités de sorption extrêmement élevées, Holan *et al.* ont noté que la biomasse a tendance à se désintégrer et à gonfler, ce qui empêche une utilisation efficace dans les colonnes¹⁸⁶. Comme pour le CS, des modifications telles que la réticulation, peuvent améliorer la stabilité et les propriétés mécaniques des algues. Plusieurs types de réticulation d'*A. nodosum* ont été étudiés pour l'absorption du Cd. Les meilleurs résultats de réticulation ont été obtenus à l'aide de divinyl sulfone et de formaldéhyde dans des conditions acides. Bien que la réticulation ait légèrement réduit la capacité, la procédure a réduit le gonflement de sorte que le matériau se prête à l'adsorption sur colonne. La capacité maximale d'*A. nodosum* était de 215 mg Cd/g d'algues brutes et de 149 mg Cd/g d'algues réticulées au formaldéhyde. *A. nodosum* a été plus efficace que les autres algues testées, *Sargassum natans* (135 mg Cd/g) et *Fucus vesiculosus* (73 mg Cd/g). Leusch *et al.* ont également étudié différentes modifications d'*A. nodosum* et de *Sargassum fluitans* pour l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II)¹⁸⁷. Les modifications comprenaient la réticulation par le formaldéhyde, la réticulation par le glutaraldéhyde et l'enrobage par la polyéthylèneimine. L'alginate est le principal polysaccharide responsable des propriétés de captation de l'algue en remplaçant les protons des groupes carboxyliques par des ions métalliques. Dans le processus d'adsorption, les ions de métaux lourds semblent s'échanger avec les ions calcium pour former un métal-alginate. Jang *et al.* ont rapporté que la capacité maximale théorique de l'alginate de sodium était de 138,3 mg Cu/g, et une capacité de 107 mg Cu/g d'alginate a été déterminée expérimentalement¹⁸⁸.

1.8.6 Composites à base d'alginate

Pour améliorer les performances des alginates et leurs stabilités dans les applications environnementales, divers matériaux sont incorporés dans l'hydrogel d'alginate¹⁸⁹⁻¹⁹². La synthèse de ces composites commence généralement par le mélange du matériau avec une solution d'alginate de sodium avant la gélification de l'alginate de calcium (Figure 17). Une

étude poussée de la littérature montre que parmi les matériaux encapsulés dans l'alginate pour des applications environnementales, on trouve ainsi le charbon actif (AC), le biochar, les nanotubes de carbone (CNT), l'oxyde de graphène (OG), les nanoparticules magnétiques (Figure 17).

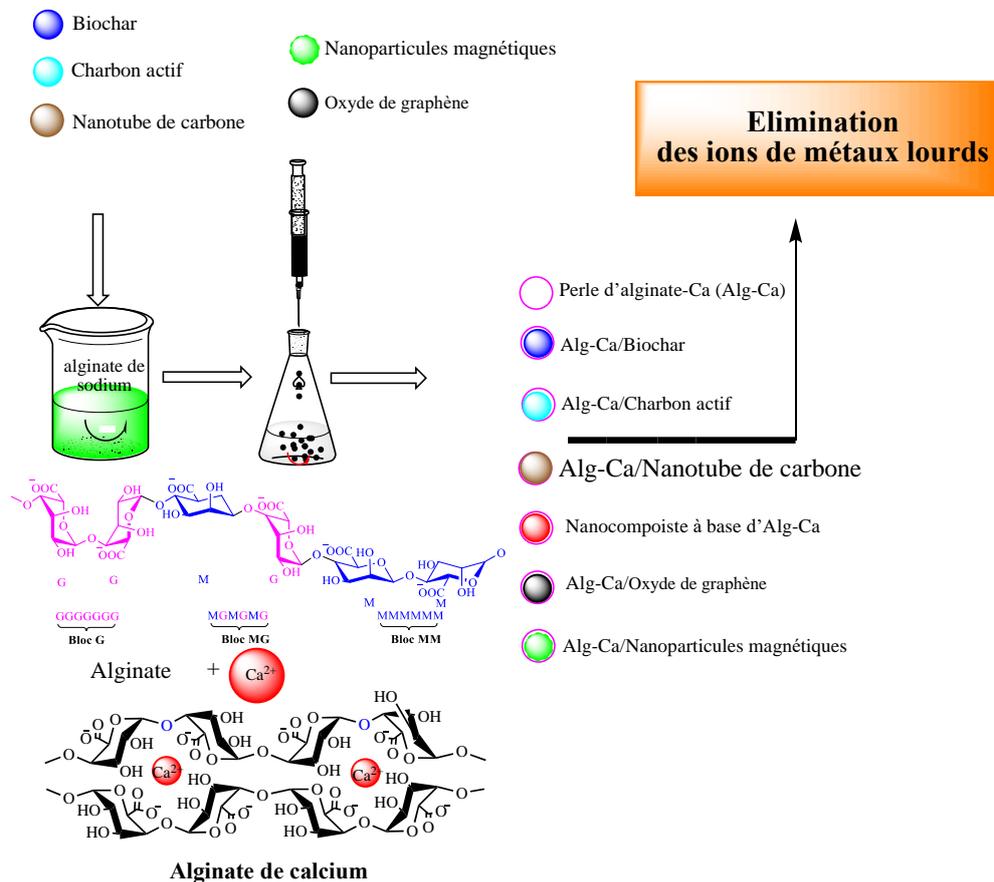


Figure 17: Préparation de différents composites à base d'alginate.

Le choix des matériaux à encapsuler dépend des fonctions du matériau et de l'application prévue, de sorte que le composite puisse atteindre des avantages synergétiques. Bien que les composites à base d'alginate présentent généralement des propriétés physiques et mécaniques améliorées pour les applications de bioingénierie, quelques autres avantages méritent d'être mentionnés ici, notamment leur utilisation comme adsorbants efficaces des ions des métaux lourds.

Le charbon actif largement utilisé pour éliminer les substances organiques peut-être immobilisé dans des billes d'alginate pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées. Ainsi, Hassan *et al.* ont examiné l'efficacité de trois matériaux adsorbants, à savoir le charbon actif de poudre d'abricot, les billes d'alginate de calcium et les billes composites d'alginate de calcium et de charbon actif pour l'élimination de l'As(V)¹⁹³. Les résultats ont montré que les billes

composites d'alginate de calcium et de charbon actif affichent une adsorption maximale de 66,7 mg.g⁻¹ vis-à-vis de l'As(V). Dans une autre recherche, Kim *et al.* ont étudié les caractéristiques de l'équilibre d'adsorption du cuivre et du phénol sur les charbons actifs (CA), sur les billes d'alginate et sur les billes de charbon actif et d'alginate (CAA). L'efficacité d'adsorption du Cu(II) sur les différents adsorbants est trouvée dans l'ordre suivant : bille d'alginate > bille d'CAA > CA ; celle du phénol suit l'ordre : CA > Bille d'AA > bille d'alginate¹⁹⁴.

L'adsorption du Cd(II) par les billes de biochar-alginate a fait l'objet d'une étude au moyen d'un dispositif d'agitation mécanique et des colonnes à lit fixe continu et les résultats ont indiqué que les billes de biochar-alginate, peuvent être utilisées comme adsorbant respectueux de l'environnement pour l'élimination du Cd(II) des eaux souterraines¹⁹⁵. Do et Lee ont aussi réalisé la synthèse de capsules de biochar/alginate pour extraire le plomb Pb(II) d'une solution aqueuse. La capacité d'adsorption maximale du Pb(II) était de 263,2 mg.g⁻¹ à un pH de 5,0¹⁹⁶. Au cours des dix dernières années, l'oxyde de graphène (OG) a également permis l'élimination des métaux lourds, des colorants synthétiques et d'autres composés organiques^{192,197-199}. Cependant, la régénération et la séparation du OG des milieux aqueux sont difficiles parce qu'il se disperse très facilement dans l'eau. Pour résoudre ce problème, plusieurs tentatives ont été faites pour combiner des nanoparticules magnétiques avec l'oxyde de graphène²⁰⁰⁻²⁰². Ainsi, Vu *et al.* ont fabriqué de l'oxyde de graphène magnétique encapsulé dans des billes d'alginate de calcium (OG/billes) pour absorber le Cr(VI) et l'As(V)²⁰³. Ils ont observé que les billes d'OG maintiennent leur activité dans les eaux usées et présentent une efficacité d'adsorption plus grande pour le Cr(VI) et l'As(V) que le charbon actif et les nanotubes de carbone. Dans le but toujours de mettre en relief, les matériaux à base d'alginate utilisés dans l'adsorption des ions des métaux lourds, on peut également citer l'encapsulation des nanotubes de carbone (NTC) par l'alginate. Ainsi, Li *et al.* ont mélangé des NTC et de l'alginate de sodium (Na-Alg) et les ont ensuite ajoutés à une solution de CaCl₂ pour préparer des composites NTC/Na-Alg. Les résultats montrent que la surface spécifique et le volume des pores de gel d'alginate de calcium (AC) sont respectivement de 28 m².g⁻¹ et 0,06 cm³.g⁻¹. Associés au NTC, la surface spécifique et le volume de pores sont améliorés pour former des micro-canaux dans les composites. La surface spécifique et le volume des pores des composites CNT-AS atteignent de 76 m².g⁻¹ et 0,37 cm³.g⁻¹, respectivement. Dans les mêmes conditions, la capacité d'adsorption du Cu(II) sur le gel d'AC était meilleure que celle des NTC. Lorsque la concentration d'équilibre est de 5 mg.L⁻¹, la capacité d'adsorption était de 52,1 mg.g⁻¹ pour le gel d'alginate de calcium et augmente à 67,9 mg.g⁻¹ pour les NTC/alginate de calcium²⁰⁴.

De nombreux rapports ont indiqué que les matériaux magnétiques à base d'alginate offrent une excellente performance dans l'élimination du Co(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Cr(VI), Au(III)²⁰⁵⁻²⁰⁷. Bee *et al.* ont mis au point un adsorbant prometteur par encapsulation de particules magnétiques nanométriques et fonctionnalisées dans des billes d'alginate de calcium et ont signalé qu'il était facile de le récupérer des milieux aqueux en utilisant un champ magnétique externe. Les auteurs ont conclu que les billes d'alginate magnétiques peuvent efficacement être utilisées pour retirer les métaux lourds dans le cadre d'un processus de traitement de l'eau²⁰⁶. La synthèse de billes hybrides d'alginate magnétique a également été testée pour l'élimination efficace du chrome (VI)⁷⁷.

1.9 Études préalables réalisées au laboratoire

Une des recherches menées au sein de notre équipe est centrée sur l'utilisation de colloïdes pour la dépollution des solutions aqueuses. Je vais donc brièvement présenter le travail effectué avant le début de ma thèse au sein de l'équipe dans le cadre de ces activités pour préciser le point de départ de mes travaux.

1.10 Adsorption de polluants métalliques par des particules modifiées chimiquement

Parmi les particules précédemment testées dans l'équipe, on compte des silices colloïdales fumées AEROSIL 200 d'Evonik, d'une surface spécifique (S_{BET}) de 200 (+/- 25 m²/g), établie selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET). Elles sont soit fonctionnalisées carboxyle et notés **SiO₂(CO₂H)**, soit amine et notés **SiO₂(NH₂)**, puis encapsulés avec du CS ou avec du **carboxyméthylchitosan (CM-CS)** synthétisé par réaction entre le CS et l'acide monochloro acétique. Les précédents travaux décrits par Singhon *et al.* ont montré que ces composites, en particulier les silices encapsulées avec du **CM-CS (SiO₂+CM-CS)** sont capables de fixer de grandes quantités d'ions nickel (la capacité maximale d'adsorption de ces silices modifiées pour les ions Ni(II) est de l'ordre de 210 mg/g et par rapport aux ions cuivre (II) de 263 mg/g)²⁰⁸. Pour compléter ce travail, nous avons cherché à améliorer les propriétés de captation des ions nickel(II) et ou plomb(II) en enrichissant en groupements fonctionnels (amine et ou carboxyle) non seulement les particules de silice modifiées mais aussi le CS. Dans le cadre de cette thèse un autre biopolymère (alginate) est également investigué d'une manière détaillée pour la même application.

1.11 Objectif de l'étude

L'objectif principal de la présente recherche est centré sur la préparation de nouveaux matériaux utilisant des particules à base de silice comme support de biopolymère. La silice a été choisie comme matériau de support en raison de sa grande surface spécifique, de son faible coût et de ses caractéristiques telles que ses propriétés de non-gonflement et son excellente résistance mécanique. De plus sa surface peut être facilement modifiée par de nombreux réactifs pour améliorer les propriétés d'adsorption. Dans le cadre de ce projet de recherche, deux stratégies ont été élaborées pour la préparation de biocomposites à base de silice afin d'améliorer la capacité d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques. La première consiste à revêtir les particules de silice fonctionnalisées ou non par le biopolymère **CM-CS**, la deuxième est l'extrusion de la silice avec des groupes amine et/ou carboxyle liés en surface avec des alginate issus la biomasse algale de Djibouti. Un des objectifs de ce projet consiste à envisager la possibilité d'utiliser des effluents industriels pour ensuite les traiter.

Ce manuscrit est scindé en quatre parties :

Après ce premier chapitre bibliographique, Le 2^{ème} chapitre porte sur la fonctionnalisation des particules de silice par des groupes amine et/ou carboxyle dans des conditions de reflux après une introduction sur les nanoparticules de silice et leur chimie de surface. Les silices greffées portent des groupes amines et/ou carboxyles qui peuvent se lier aux ions métalliques divalents. Les composites fonctionnalisés ont été caractérisés par FT-IR pour confirmer la présence des groupes fonctionnels greffés sur la surface de la silice, ainsi que par d'autres techniques telles que ; la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique qui ont permis d'étudier l'aspect des composites. La surface spécifique a été déterminée par la méthode BET.

Le troisième chapitre porte sur le carboxyméthylchitosan (**CM-CS**) obtenu à partir du (**CS**) fonctionnalisé avec un réactif organique et ceci afin d'améliorer la capacité d'adsorption vis-à-vis des ions de métaux lourds. Le **CM-CS** ainsi synthétisé est caractérisé par RMN¹H, RMN¹³C et FTIR. Ce chapitre décrit également la préparation des matériaux composites par encapsulation. Le **CM-CS** est ensuite choisi pour revêtir les particules de silices préalablement fonctionnalisées par des groupes amine ou carboxyle. Les matériaux ainsi obtenus ont été caractérisés par des approches différentes. Leurs propriétés en solution aqueuse ont été suivies par mesures du pH, de la conductivité des solutions ainsi que du potentiel zêta et de la taille

hydrodynamique des particules. Et comme dans le chapitre précédent, les composites préparés sont caractérisés par spectroscopie FT-IR, MEB, analyse élémentaire, mesure de leurs surfaces spécifiques (S_{BET}).

Le quatrième chapitre traite de deux types d'alginate et leurs composites :

- ✓ Les alginates issus des algues brunes de Djibouti et obtenus d'une part par l'espèce *Turburania* et d'autre part par l'espèce *Sargassum sp.*

Cette étude traite les alginates depuis l'extraction jusqu'à leur identification par différentes techniques (RMN, SEC, mesure viscosimétrique, FTIR)

- ✓ Il présente également la préparation des matériaux composites à base de ces alginates par la technique d'extrusion. Les alginates décrits précédemment ont été choisis pour être extrudés en présence des particules de silice préalablement fonctionnalisées par des groupes amine ou carboxyle. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. Leurs propriétés en solution aqueuse ainsi que des mesures de stabilité ont été entreprises en étudiant le pH, le potentiel zêta et la taille des particules hydrodynamiques. Et comme dans le chapitre précédent, les composites préparés ont été caractérisés par spectroscopie FT-IR, MEB, analyse élémentaire, mesure de leurs surfaces spécifiques.

Dans les chapitres 5 et 6, le potentiel des nouveaux composites préparés pour le traitement des eaux usées est investigué. On trouve de nombreux polluants dans l'eau, mais pour cette thèse, nous nous sommes concentrés sur les ions de métaux divalents comme polluants modèles et nous avons choisi les ions Pb(II) et Ni(II). Le chapitre 5 traite de l'utilisation de matériaux composites valorisés comme adsorbants pour la capture d'ions Ni(II) que sont:

- La silice AEROSIL 200 SiO_2 encapsulée par le **CM-CS ($SiO_2+CM-CS$)**,
- La silice amine SiO_2NH_2 encapsulée par le **CM-CS ($SiO_2NH_2+CM-CS$)** et
- La silice carboxyle SiO_2CO_2H encapsulée par le **CM-CS ($SiO_2CO_2H+CM-CS$)**

Le chapitre 6 présente l'adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) des matériaux à base d'alginate préparés par extrusion à savoir :

- La silice extrudée par les alginates extraits des espèces (*Turburania (T)* et *Sargassum(S)*) **Alg.T/S+ SiO_2**
- Les silices amine et carboxyle extrudées par les alginates **Alg.T/S+ SiO_2NH_2** et **Alg.T/S+ SiO_2CO_2H**

Dans les deux derniers chapitres, le pH le plus approprié pour l'adsorption de ions métalliques Ni(II) et Pb(II) a été déterminé et l'effet du temps de contact pour l'adsorption est investigué. Pour étudier les isothermes d'adsorption, les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et Dubinin-Radushkevich ont été appliqués. L'effet des contres ions sur les capacités d'adsorption est également examinés. La cinétique d'adsorption est aussi investiguée à l'aide de modèles du premier ordre.

2 Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de la silice AEROSIL 200 greffée amine (SiO_2NH_2) et carboxyle ($\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$)

Dans le souci de bien cerner les conditions et la complexité du greffage des alcoxysilanes sur la silice, le présent chapitre propose en premier un état des lieux bibliographique portant sur les deux partenaires du processus de greffage : d'une part, la surface de la silice et sa nature chimique, et d'autre part sur les organosilanes et leur réactivité. En complément, une analyse du travail portant spécifiquement sur la fonctionnalisation proprement dite sera présentée. Ensuite dans le cadre de cette thèse, ce chapitre se concentrera plus particulièrement sur l'étude du greffage de la silice AEROSIL 200 par deux types de silanes (les amino-organosilanes et cyano-organosilane) qui sont des membres spéciaux du groupe des alcoxysilanes. Ils portent les fonctions amine et cyanure respectivement, nécessaires à l'établissement d'une liaison chimique. Cela les rend plus réactifs que les autres organosilanes et réduit la complexité du système réactionnel à étudier en phase liquide notamment en milieu aqueux pour le processus d'adsorption.

2.1 Introduction

La silice comprend une grande classe de produits de formule générale SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. C'est un polymère inorganique tridimensionnel naturellement présent dans les minéraux, tels que le quartz et le silex. Il est également présent dans les plantes telles que le bambou, le riz et l'orge. Dans sa forme naturelle, il se présente principalement sous une forme cristalline.

Cet état cristallin est caractérisé par l'existence d'un haut degré d'organisation. La surface active, impliquée dans les interactions chimiques ou physiques, est limitée à la surface externe des particules. Dans ce cas la surface spécifique est intimement liée à la géométrie des surfaces des particules. Cependant la plupart des silices utilisées dans les applications chimiques, a une origine synthétique. Les silices sont généralement produites sous forme amorphe. Selon les applications souhaitées (fibres, feuilles, sols, gels et poudres), une large gamme de silice amorphe peut être fabriquée. L'intérêt des silices amorphes réside dans leur porosité qui confère ainsi une grande surface à l'intérieur des particules de silice. Les silices amorphes sont ainsi beaucoup plus intéressantes pour les applications chimiques et physiques que leurs homologues cristallins. La taille, la surface spécifique, le volume et la taille de pore

de celles-ci peuvent être contrôlés indépendamment les uns des autres. Un aperçu de différentes silices amorphes et cristallines, est donné en Figure 18.

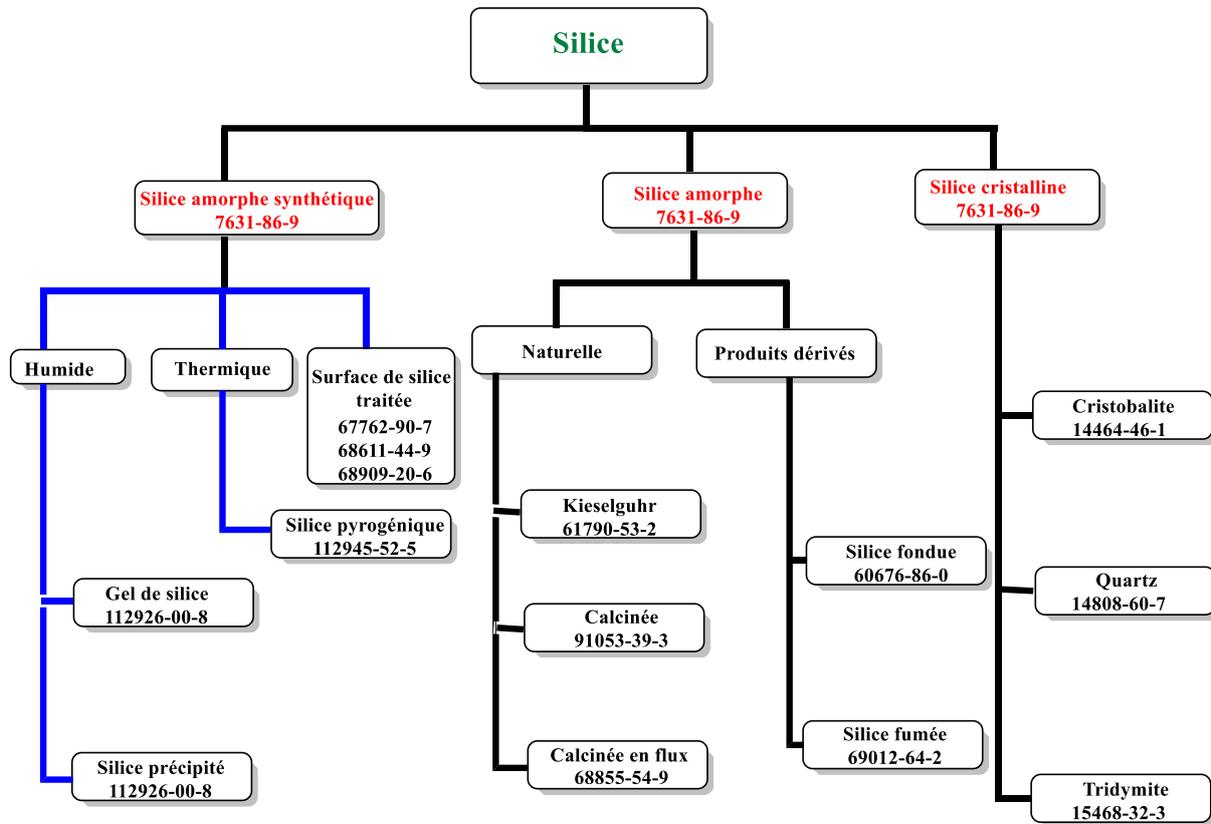


Figure 18: Différentes formes de silices avec les numéros CAS

2.2 Préparation de la silice amorphe

On distingue un grand nombre des silices amorphes synthétiques dont les caractéristiques dépendent du procédé de préparation utilisé^{209,210}. Les silices pyrogénées ou silice fumée (AEROSIL 200, Evonik), très pures, sont préparées par hydrolyse à haute température de vapeur de tétrachlorosilane (SiCl_4) dans une flamme oxygène-hydrogène (Figure 19). Elles se présentent sous la forme d'une poudre amorphe fine. Dans le processus de précipitation, les particules de silice hydratée sont obtenues en traitant les silicates avec des acides minéraux²¹¹. Bien que les silices fumée soient plus largement utilisées, le manque de stabilisation des suspensions pendant la préparation des composites limite leur application dans la technologie des polymères²¹². Par conséquent, les nanoparticules de silice (NP) non agrégées ont plus récemment suscité un intérêt pour plusieurs systèmes polymères en raison du contrôle précis de la taille des particules ainsi que de leur distribution. La silice colloïdale commerciale est souvent préparée sous forme de sol, avec de l'eau ou d'autres solvants comme milieu de dispersion.



Figure 19: Synthèse de la silice fumée par fumage à haute température

Les silices obtenues par la méthode sol-gel restent celles qui sont les plus étudiées^{213,214}. Stöber *et al.* ont rapporté un procédé simple pour synthétiser des particules de silice mono-disperses et sphériques par hydrolyse de tétraéthoxysilane (TEOS), suivie par une condensation de silice dans une solution alcoolique en présence d'un catalyseur ammoniacal (Figure 20)²¹⁵. Les particules qui en résultent ont généralement un diamètre de 0,05 µm à 2 µm. Osseasare *et al.*²¹⁶ ont synthétisé des particules de silice monodisperses dans la gamme de 50 à 70 nm par hydrolyse contrôlée de TEOS dans une microémulsion inverse de surfactant non-ionique/hydroxyde d'ammonium. Cette technique est largement utilisée pour la préparation des nanoparticules de silice. Des particules de silices sphériques et monodisperses de grande tailles peuvent être également obtenues par la méthode de Stöber. La taille des particules es réduite par ajustement des conditions de réaction, telles que les concentrations en TEOS, en ammoniac et en eau, ainsi que des conditions opérationnelles telles que le temps d'alimentation et la vitesse d'agitation²¹⁷.

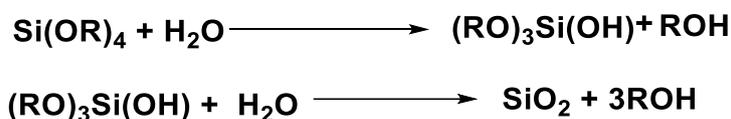


Figure 20 : Synthèses des particules de silices par le procédé Stöber

2.3 Caractéristique de la surface de silice

2.3.1 Groupement chimique

La surface de la silice est couverte de groupements silanols très réactifs. A l'exception du pont siloxane, on distingue essentiellement trois types de groupements silanols comme illustré à la Figure 21:

⇔ Les groupements silanol libres, pour lesquels l'atome de silicium développe trois liaisons covalentes avec l'oxygène de cœur et une quatrième avec un groupement hydroxyle libre de surface.

⇔ Les groupements silanol pontants ou vicinaux, pour lesquels deux groupements silanols isolés suffisamment proches sont pontés par une liaison de type hydrogène.

⇔ Les groupements silanols géminaux sont composés de deux fonctions hydroxyles attachées à un même atome de silicium.

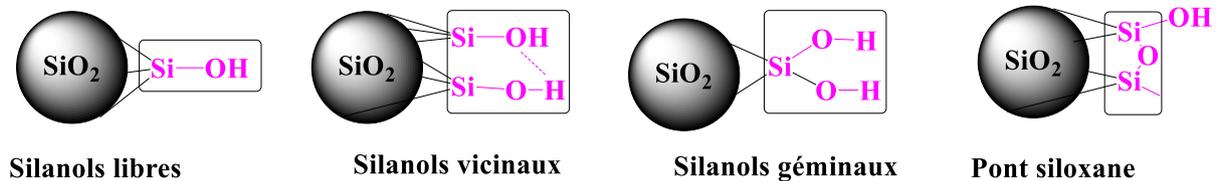


Figure 21: Type des groupements hydroxyles sur la surface de la silice ²¹⁸

Le mélange de particules de silices avec des polymères n'est pas possible en raison d'un cisaillement important et de la formation d'agrégats de particules. Les groupes silanol à la surface de la silice peuvent former des liaisons hydrogène entraînant ainsi la formation d'agrégats ²¹⁹. Sadhan et *al.* ont étudié la dispersion de particules de silice fumée de taille nanométrique dans une matrice de polyéthersulfone (PES) à l'aide de petites quantités d'époxy de faible poids moléculaire. Ainsi, les particules de silice fumée ont été dispersées avec succès à l'échelle nanométrique. La dispersion des nanoparticules de silice dans une matrice polymère peut avoir un impact significatif sur la performance du matériau. Cependant, des changements dans les propriétés rhéologiques et mécaniques peuvent être observés lorsque les NP sont fortement dispersées dans la matrice polymère ²²⁰. La littérature décrivant les propriétés rhéologiques et mécaniques des composites obtenus à partir de nanoparticules de silice de taille variables n'est pas très abondante. Certaines des propriétés telles que la surface spécifique et les propriétés de photoluminescence par rapport à la taille des particules sont à peine rapportées. Plus la surface spécifique des particules est élevée plus le nombre des interactions particules-polymères est importante, ce qui entraîne à la réduction de la mobilité de la chaîne. L'interaction interfaciale entre les nanoparticules de silice et le polymère est le principal facteur affectant les propriétés, par exemple une meilleure résistance mécanique des nanocomposites obtenus. L'absence d'interactions polymère-particules entraîne une séparation des phases.

2.3.2 Réactivité de la silice

La quantité d'atomes de silicium (Si) se trouvant à la surface augmente avec la diminution de la taille des particules²²¹. Pour les nanoparticules de silice inférieures à 5 nm, plus de la moitié des atomes de Silicium sont présents à la surface. Ainsi, la surface doit avoir un ou plusieurs

groupes silanol ($\equiv\text{Si-OH}$)²²². Par conséquent, l'ampleur de la modification chimique de la silice, comme le greffage de groupes organofonctionnels et l'incorporation d'ions métalliques, dépend fortement de la concentration des groupes silanol par gramme de silice. Le nombre de groupes silanol par unité de surface de silice fournit des informations sur la répartition des groupes silanol sur la surface de la silice²²³. La concentration des groupes silanol augmente avec la diminution de la taille des particules qui est étroitement liée à la surface spécifique (Figure 22, Figure 23). Par conséquent, l'activité chimique de la surface est dépendante de la concentration et de la distribution des différents type de groupes hydroxyles qui doivent être bien répartis et accessibles²¹⁸. Cependant, la diminution du nombre de silanols libres en lien avec la diminution de la taille des particules suggère que ces nanoparticules peuvent être chimiquement réactives, donc adaptées aux applications tel que l'adsorption ou la catalyse.

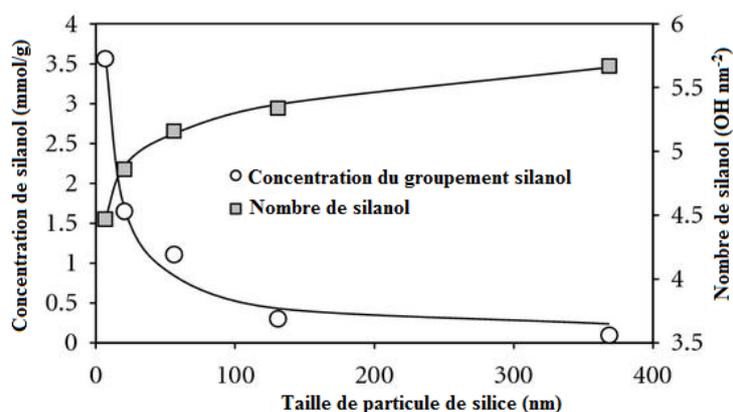


Figure 22: variation de la concentration et du nombre de silanol en fonction de la taille des particules de silice préparé par la méthode sol-gel²¹⁸.

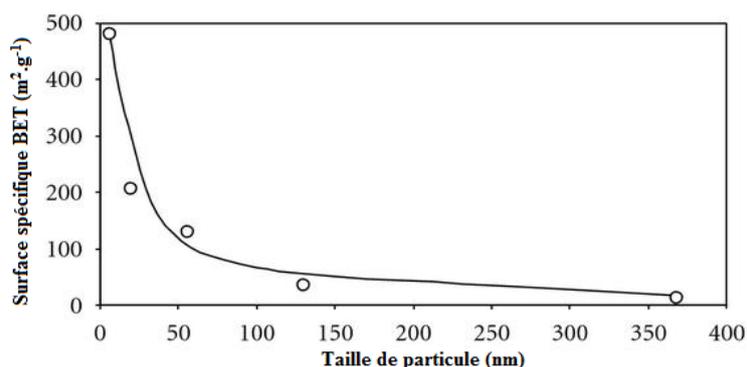


Figure 23: Variation de la surface spécifique BET en fonction de la taille des particules de la silice

Résultats et discussion

Greffage d'agents organosiliciques sur une surface de silice - État de l'art

2.4 Modification de la surface des nanoparticules de silice

La modification de la surface des particules de silice en vue d'améliorer la compatibilité entre la silice et le polymère peut être effectuée par une réaction chimique ou par un processus physique (physisorption) ²²⁰. La post-fonctionnalisation chimique de la surface des NP de silice est en fait préférable que la co-condensation, car elle entraîne une forte interaction entre les particules de silice et les agents de couplage à base d'alkoxysilane fonctionnel. Cette technique implique une modification soit par des agents modificateurs (agents de couplage silane), soit par greffage de chaînes polymériques sur la surface de la silice. Une méthode courante pour la fonctionnalisation de surface est la réaction de groupes silanol avec des réactifs silane dans un solvant approprié tel que le toluène. La formule générale des agents de couplage est RSiX_3 , où X représente le groupe hydrolysable et R représente le groupe terminal organo fonctionnel (Figure 24). Les groupes hydroxyle à la surface de la silice peuvent réagir avec le groupe fonctionnel X, tandis que la chaîne alkyle réagit avec le groupe pour obtenir de la silice hydrophobe. Le Tableau 5 montre une sélection de la grande variété d'agents de couplage à base de silane utilisés pour modifier les nanoparticules de silice. L'un des plus couramment utilisés est le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS). En outre, le tolylène-2,4-diisocyanate (TDI) ²²⁴, le glycidylphényléther (GPE) ²²⁵ et l'épichlorohydrine ²²⁶ ont également été signalés comme agents modificateurs.

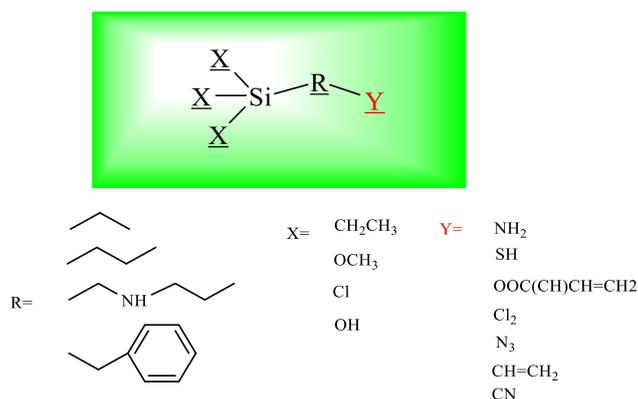


Figure 24: Structure typique d'un réactif de silanisation avec Y représentant un groupe fonctionnel et X un site hydrolysable

Tableau 5: Les organosilanes typiques pour le greffage covalent de la silice

NOMS	Abréviations	STRUCTURES
3-Aminopropyltriéthoxysilane	APTES	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
Vinyltriéthoxysilane	VTES	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Vinyltriméthoxysilane	VTMS	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-Isocyanatopropyltriéthoxysilane	IPTES	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Méthacryloxyméthyltriéthoxysilane	MePTES	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
3-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	MePMES	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Mercaptopropyl triéthoxysilane	SPTES	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Méthyltriéthoxysilane	MTES	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
3-Cynopropyltriéthoxysilane	CPTES	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
Phenyltriméthoxysilane	PhTMS	$\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$
Bis(triéthoxysilylpropyl)tetrasulfane	TESPS	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane	GPTMS	$\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Diméthylchlorosilane	DMDS	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

Ces organosilanes remplissent le rôle d'agent de couplage et de précurseur²²⁷. Les avantages de la silice greffée par des organosilanes sont non seulement la forte liaison sur la surface de la silice, mais aussi la possibilité de post-fonctionnaliser les groupes terminaux amino, halogénure, thiol et nitrile.

Deux réactions se produisent simultanément au cours de la silanisation. Une hydrolyse des groupes hydroxyle du silane en silanols réactifs et la condensation de ces silanols avec les groupes OH libres ont lieu. Il en résulte des liaisons Si-O-Si stabilisées par des liaisons

covalentes. La température, le type de solvant et le temps sont des paramètres qui affectent la réaction ^{228,229}. Plusieurs procédés de silanisation sont illustrés à la Figure 25 ²³⁰.

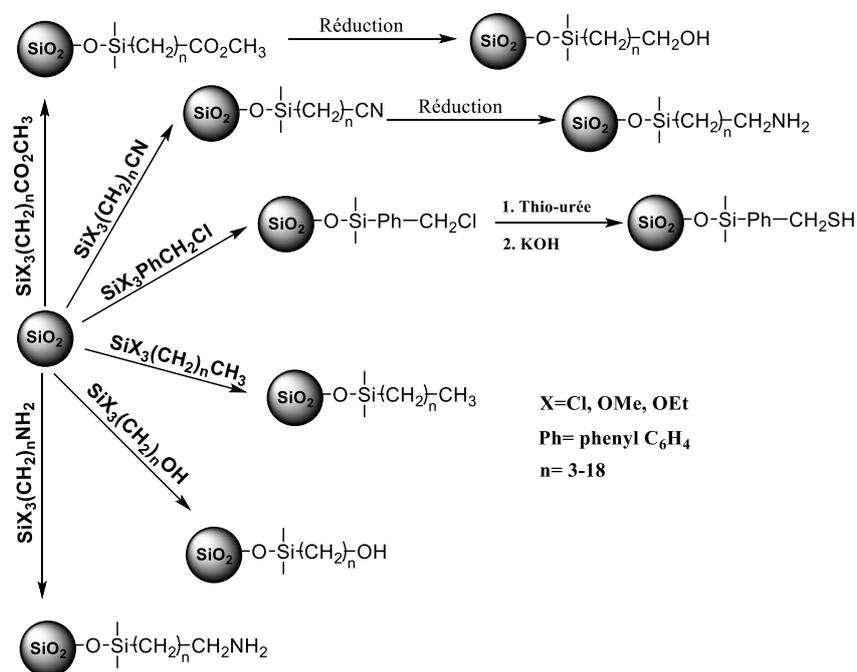


Figure 25: Mécanisme réactionnel de plusieurs procédés de silanisation

Plueddemaan *et al.* ont rapporté de manière exhaustive l'utilisation d'agent de couplage de silane pour le lier avec un polymère ²³¹. Sur cette base, des efforts remarquables ont été réalisés pour produire des NP fonctionnalisées avec des agents de couplage de silane pour résoudre les problèmes liés à l'incompatibilité entre les NP et les polymères. Ceci est particulièrement intéressant pour obtenir une dispersion homogène des NP dans une matrice de polymère et pour améliorer les interactions interfaciales, et donc les propriétés finales du matériau composite. La modification de la surface d'une NP à l'aide d'un agent de couplage de silane est illustrée sur la Figure 26.

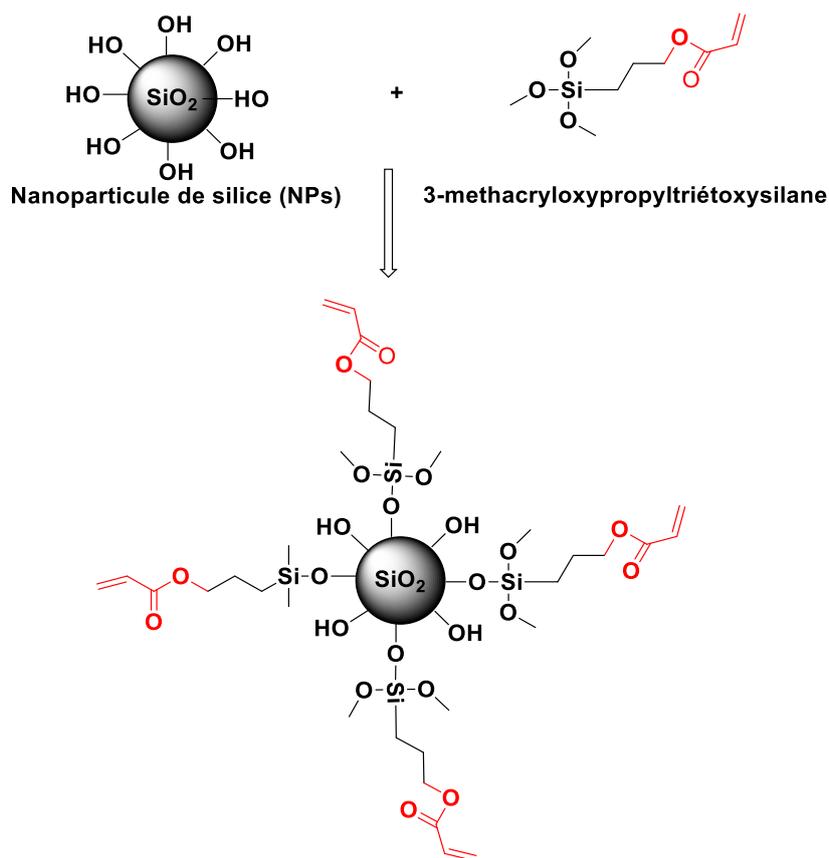


Figure 26 : Modification de nanoparticule de silice avec le 3-méthacryloxypropyltriéthoxysilane.

Dans cet exemple, le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane est utilisé comme agent de couplage de silane. Comme le montre la Figure 26, seuls les groupes -OH couvrent la surface des NP non modifiées tandis que la surface des NP modifiées par le silane est couverte de groupes 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane. Les NP modifiées affichent différentes caractéristiques fonctionnelles et une dispersion plus efficace dans une matrice polymérique que leurs équivalents non modifiés. De plus, des alcoxydes métalliques, des époxydes et des isocyanates d'alkyle ou d'aryle peuvent également être utilisés pour synthétiser des NP modifiées ²³².

Dans une autre étude, Soliman *et al.* ont fait la synthèse de bis-naphtaldéhyde et de salicyaldéhyde immobilisés sur la surface de la silice en deux voies. Ils ont traité la diéthylènetriamine (DETA) avec du gel de silice fonctionnalisé avec du 3-chloropropyltriméthoxysilane et le produit a ensuite été traité avec du 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde ou du salicyaldéhyde²³³. Leurs capacités d'adsorption vis-à-vis des ions Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Pb(II) sont étudiées et évaluées par des techniques discontinues et sur colonne.

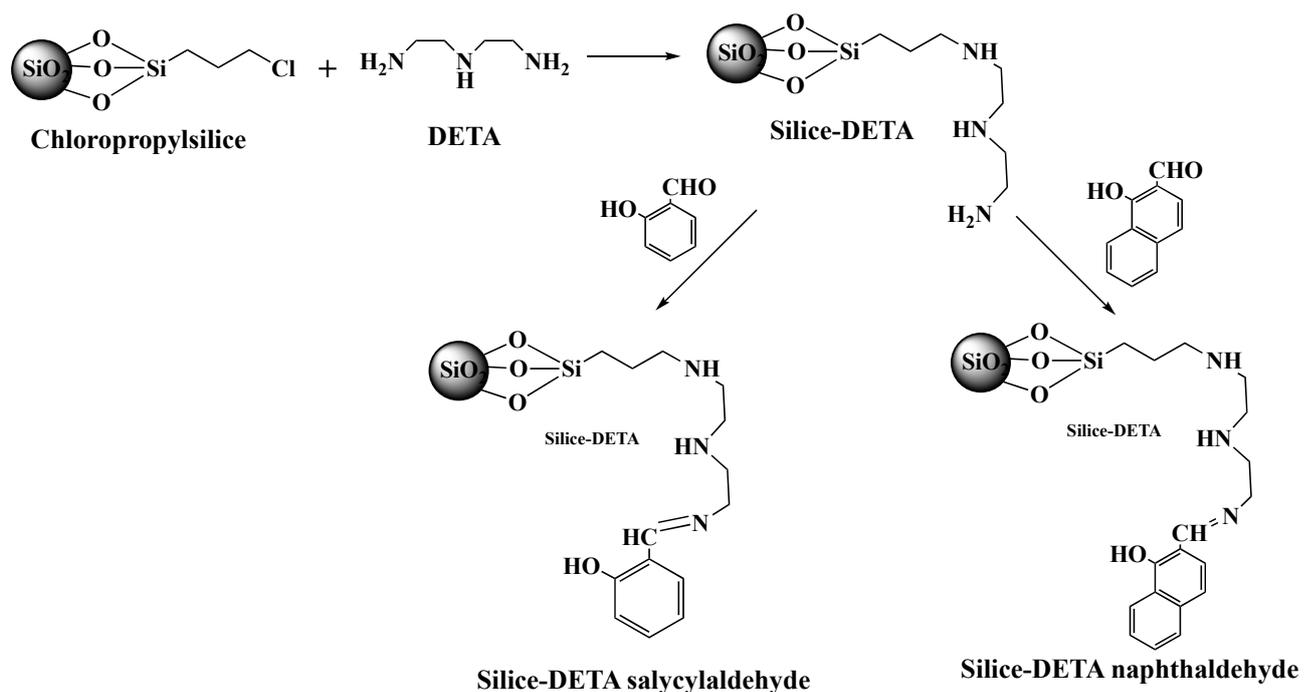


Figure 27: Voies de synthèse vers les phases de silice-DETA salicylaldehyde et de silice-DETA naphthaldehyde.

2.4.1 Fonctionnalisation de la silice avec l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et l'aminopropyltriméthoxysilane (APTMS)

En général, la modification chimique de la surface de la silice à l'aide d'agents de couplage à base de silane peut être effectuée par un procédé aqueux ou non aqueux, également connu sous la technique de post-modification. Le procédé non aqueux est utilisé souvent pour greffer des molécules d'APTES sur la surface de la silice. La principale motivation de l'utilisation d'un système non aqueux est de prévenir l'hydrolyse. Les silanes tels que l'APTES qui porte des groupes amine (base) peuvent subir des réactions d'hydrolyse et de polycondensation incontrôlables dans le système aqueux. Par conséquent, l'utilisation d'un solvant organique permet un meilleur contrôle des paramètres de réaction et est préférable pour les réactions de couplage à l'aide de l'APTES. Dans le cas d'un système non aqueux, les molécules de silane sont fixées à la surface de la silice par réaction de condensation directe et la réaction se déroule habituellement dans des conditions de reflux²⁰⁹. Par contre, le système aqueux est favorable à la production à grande échelle. Dans ce système, les silanes subissent une hydrolyse et une condensation avant de se déposer en surface (Figure 28). Les molécules d'alcoxy sont hydrolysées en trisilanol au contact de l'eau. Il s'ensuit des réactions d'auto-condensation entre les silanes hydrolysés. Ensuite, les molécules de silane sont attachées à la surface de la silice

par formation de liaisons siloxane entre les groupes silanol et les silanes hydrolysés avec libération des molécules d'eau²⁰⁹.

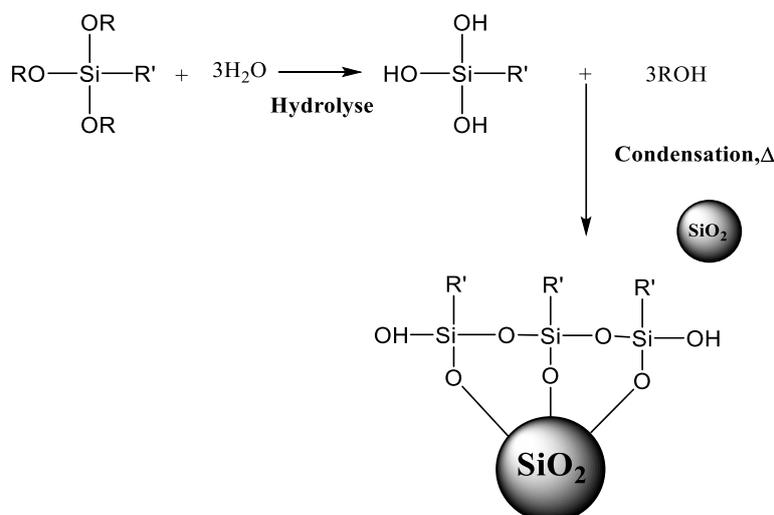


Figure 28: Modification chimique de la surface de la silice dans un système aqueux.

La silanisation de la silice s'effectue par reflux de silice avec APTES dans du toluène sec afin de permettre une diffusion homogène du silane et une couverture à la surface des silices²³⁴. Le processus de condensation des groupes silanols de surface avec les groupes éthoxy de l'APTES libère de l'éthanol (Figure 29).

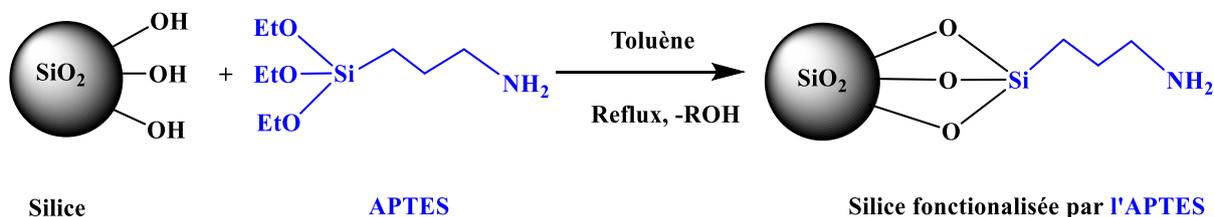


Figure 29 : Modification de la surface de la silice par greffage d'APTES

Par ailleurs, ce procédé a aussi été utilisé par P. Punyacharoenon *et al.* pour condenser l'APTES à la surface de l'AEROSIL 200²³⁵. Après une première réaction dans le toluène, un mélange méthanol/eau a été ajouté. Il a été constaté que la teneur en groupement amino de la silice greffée APTES, a tendance à augmenter avec l'augmentation de la quantité d'eau. Des rapports (méthanol : eau) de 4:1 et 2:1 ont été utilisés avec un temps de réaction de (72 heures). Le matériau ainsi obtenu a par la suite été utilisé pour la post-fonctionnalisation en vue de préparer un composite revêtu d'une couche de polymère de polyamidoamine hyperramifiée. Tout récemment, des particules de silice AEROSIL 200 ont également été silanisées avec APTMS. La quantification de la silanisation a révélé la présence de 3-4 groupes -NH₂ réactifs par nm² de silice AEROSIL, qui ont ensuite été traités avec une série d'anhydrides acides pour

obtenir une silice amidoalkyle et imidoalkyle plus stable²³⁶. Quelques autres exemples de réactions de silanisation utilisant différents types de groupes amino contenant un agent alcoxysilane et leur greffage sur silice (silice poreuse obtenue via procédé sol-gel et/ou silice non-poreuse) sont présentés ci-après. Sun *et al.*²³⁷ ont fait état de l'effet de la modification de la surface sur la dispersion des nanoparticules de silice pour une application potentielle comme sous-matière de remplissage dans les emballages semi-conducteurs. Deux types de silanes : l'aminoéthylaminopropyl-triméthoxysilane (AEAPTS) et le 3-glycidyloxypropyltriéthoxysilane (GPTS) portant respectivement des groupes amino et époxy ont été utilisés pour activer la surface des particules de silice AEROSIL 200.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, de la silice AEROSIL 200 a été greffée d'une part par l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et d'autre part par le cyanopropyltriéthoxysilane (CPTES) pour fournir respectivement de la silice greffée amine $\text{SiO}_2(\text{NH}_2)$ (Figure 29) et de la silice greffée cyanure $\text{SiO}_2(\text{CN})$ (Figure 30). La silanisation de la silice AEROSIL 200 avec l'APTES ou le CPTES est réalisée par reflux dans du toluène sec permettant ainsi la diffusion et la condensation de ces précurseurs sur la surface de la silice. L'utilisation de l'acide sulfurique H_2SO_4 a ensuite permis la transformation de la silice greffée $-\text{CN}$ (composite intermédiaire) en silice greffée carboxyle $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ à la suite d'une réaction d'hydrolyse acide. Le procédé de synthèse de la silice greffée carboxyle est représenté ci-dessous.

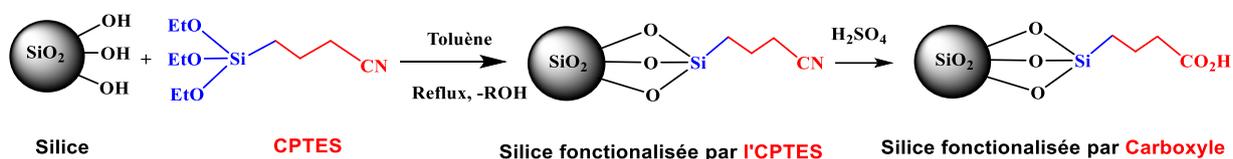


Figure 30. Procédé de synthèse de la silice greffée carboxyle

Les silices fonctionnalisées ont ensuite été caractérisées par spectroscopie FT-IR afin de confirmer la présence de groupes amino et carboxyle à la surface de la silice. La quantité de groupes aminés contenus à la surface a également été mesurée par l'analyse élémentaire. La caractérisation des composites de SiO_2NH_2 et $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ a également été effectuée par des mesures de surface BET, SEM et AFM. De plus, les caractéristiques physico-chimiques en solution aqueuse telles que le pH, la conductivité, le potentiel zêta et la taille des particules hydrodynamiques ont été étudiées et discutées.

2.4.2 Caractérisation des particules fonctionnalisées d'AEROSIL

2.4.2.1 Par FTIR

Dans le présent travail, les silices AEROSIL native (SiO_2) et celles fonctionnalisées (SiO_2NH_2 et $\text{SiO}_2(\text{CO}_2\text{H})$) sont caractérisées par FT-IR (Figure 31). En noir le spectre FT-IR de la silice native (SiO_2) présente des bandes caractéristiques aux alentours de 3455 cm^{-1} , 1136 cm^{-1} et 822 cm^{-1} . Ces pics sont affectés respectivement à la vibration de valence de $-\text{OH}$ du groupe silanol (Si-OH), à la vibration d'élongation symétrique du pont siloxane (Si-O-Si-) et à la vibration symétrique de la liaison Si-O en accord avec la littérature²³⁸⁻²⁴⁰. Après silylation, on observe quelques changements mineurs dans le spectre de l'aminopropyle silice (SiO_2NH_2) en raison de la couverture partielle de la surface de la silice AEROSIL 200 par des groupes aminopropyle notamment par l'apparition des bandes faibles à 2977 cm^{-1} et 1654 cm^{-1} attribuées à la vibration d'élongation des groupes $-\text{CH}_2$ et à la vibration de déformation de la liaison (N-H) de l'amine primaire²⁴¹. On constate également un léger décalage de la bande de vibration $-\text{OH}$ sortant 3447 cm^{-1} vers un nombre d'onde plus élevé (3486 cm^{-1}) en raison de l'interaction entre les groupes hydroxyles de la silice AEROSIL et la fonction amine de l'APTES²³⁶. Pour la silice greffée carboxyle ($\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$), en plus des bandes caractéristiques de la silice native, on observe l'apparition d'une bande faible à 1730 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison (C=O) du groupement carboxyle ($-\text{CO}_2\text{H}$) et la disparition de la bande d'absorption caractéristique du groupe nitrile sortant à 2394 cm^{-1} confirmant ainsi la conversion réussie en particule de silice fonctionnalisée cyanure (SiO_2CN) en silice greffée carboxyle $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$.

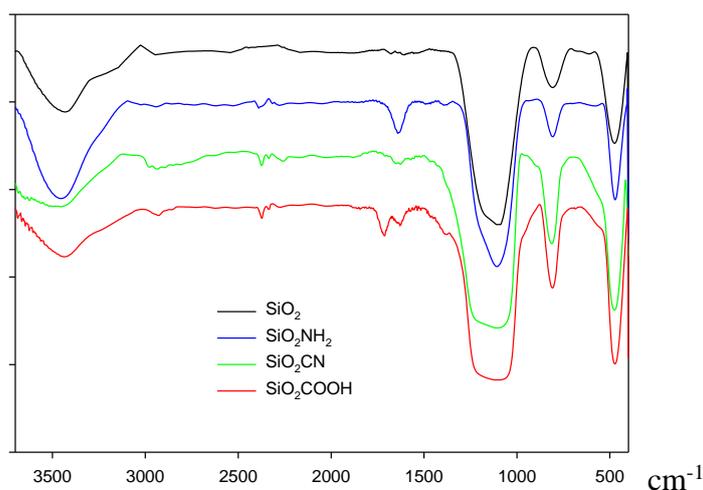


Figure 31 : Spectre FT-IR de silice native (SiO_2), silice-amine (SiO_2NH_2), silice-nitrile (SiO_2CN) et silice-carboxyle ($\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$)

2.4.2.2 Détermination de la teneur en azote et en groupe carboxyle par analyse élémentaire

Le taux en amine et ou groupe carboxyle de deux types de silice greffée est déterminée par analyse élémentaire. Les pourcentages respectifs de C et N de silice native AEROSIL 200, de silice modifiée sont présentés dans le Tableau 6. La proportion en carbone et en azote obtenue par analyse élémentaire est de 2,73% et 0,86% respectivement, pour la SiO_2NH_2 et de 2,03% et 0,05% pour la silice $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Tableau 6 : Analyses élémentaires des silices SiO_2 , $\text{SiO}_2(\text{NH}_2)$ et $\text{SiO}_2(\text{CO}_2\text{H})$

Particules de silices	Analyse élémentaire (%)	
	C	N
SiO_2	<0,05	<0,05
$\text{SiO}_2(\text{NH}_2)$	2,73	0,86
$\text{SiO}_2(\text{CO}_2\text{H})$	2,03	<0,05

La densité de greffage et la surface spécifique de la silice AEROSIL 200 modifiée par l'APTES et le CPTES après 12 h et 18 h de réaction, respectivement, ont été déterminées. Le taux de greffage $\tau(-\text{NH}_2)$ et $\tau(\text{CO}_2\text{H})$ du greffon a été estimé par analyse carbone, permettant de quantifier le greffage en supposant que l'agent de greffage forme une monocouche moléculaire sur la surface de la silice AEROSIL 200. Dans ce cas la densité globale de greffage peut être estimée en utilisant l'équation décrite par Kazakevich et al. ²⁴².

$$\tau = \frac{f_c \times 10^6}{S_{\text{BET}} (M_c \times n_c - M_{\text{groups}} \times f_c)} \quad (1)$$

Où:

f_c est la fraction massique du carbone dans l'échantillon,

M_c est le poids moléculaire du carbone (g/mol^{-1}),

n_c est le nombre de carbone dans le ligand greffé,

S_{BET} est la surface spécifique de la poudre de silice mesurée par la méthode BET (m^2/g), et

M est le poids moléculaire du ligand greffé (g/mol).

2.4.2.2.1 Cas de la silice amine (SiO₂NH₂)

La densité du greffage de la silice (SiO₂) modifiée par l'APTES après 18 h est donnée dans le Tableau 7.

Tableau 7: Taux de greffage et taux de greffage en nombre d'APTES/nm²

Pourcentage en carbone %(p/p)	2.73
Nombre de carbone par groupe greffé	3
Poids moléculaire de l'agent de greffage (g/mol)	221.37
Taux de greffage τ (pmol / m ²)	4.45
Le poids moléculaire des groupes partants (g / mol)	(-O-CH ₂ CH ₃) : 45 × 3
Nombre de densité de ligands greffés (1 / nm ²)	2.67

Comme nous pouvons le voir, la densité de greffage (τ) calculée à partir de la fraction de carbone est d'environ 4.45 pmol*m⁻², ce qui représente à 2.67 groupes APTES greffés par nanomètre carré de surface. Un calcul basé sur le pourcentage d'azote a également permis d'obtenir une densité de greffage de 0.34 (pmol/m²). La densité de greffage des groupes amine varie selon les différents processus et conditions. Des recherches antérieures ont montré que dans un solvant non aqueux, la densité de greffage peut varier de 1,69 nm⁻² à 2,5 nm⁻² 243–245.

2.4.2.2.2 Cas de la silice carboxyle (SiO₂CO₂H)

Après modification chimique de la silice AEROSIL 200 par le 3-cyanoPpropyltriéthoxysilane (CPTES) suivi d'hydrolyse acide par H₂SO₄, l'analyse élémentaires de SiO₂CO₂H fournit 2.03 % en carbone ; 0.05% en hydrogène. La densité de greffage fournit par la fraction de carbone est d'environ 3.3 pmol m⁻² ce qui correspondrait à 1.98 (groupes -CO₂H/nm²).

Dans une étude antérieure, Shoucang Shen *et al.* ont synthétisé une série de matériaux mésoporeux SBA-15 sous forme de bâtonnets, modifiés au carboxyle par co-condensation rapide du tétraéthylorthosilicate (TEOS) et du 2-cyanoéthyltriéthoxysilane (CETS), suivie par une hydrolyse acide des groupes cyanure. Ils ont montré que la concentration des groupes

carboxyliques augmente à mesure que le rapport CTES/TEOS augmente. Quand ce ratio passe de 0,05 à 0,3, la concentration en surface du groupe carboxyle (COOH/nm²) oscille entre 0,6-2,10²⁴⁶.

2.4.2.3 Détermination des surfaces spécifiques des particules des silices

Pour exprimer la concentration des espèces réactives de surface, il est essentiel de connaître précisément la surface spécifique des particules de silices. Pour ce faire, il est nécessaire de tracer le graphique et la forme du BET qui permettent d'obtenir la valeur de la capacité du monocouche (n_m).

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{(n_m * C)} + \frac{C - 1}{n_m * C} * \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

La constante C est sensible à la fois à la polarité de la surface et à la présence de microporosité. La valeur C se situe normalement entre 50 et 200²⁴⁷. La surface spécifique BET est calculée dans la mesure où la courbe BET est linéaire et ne coupe pas l'axe des ordonnées à x=0. Le calcul nécessite que a_m , l'aire moyenne occupée par chaque molécule dans la monocouche, ait une valeur connue. Pour N₂ à 77 K, la valeur de a_m est généralement estimée à 0,162 nm². En outre, pour v_p , le volume total spécifique des pores est déterminé par l'isotherme d'adsorption sous forme de volume liquide adsorbé à l'extrémité du remplissage poreux.

La surface spécifique de SiO₂, SiO₂NH₂ et de SiO₂CO₂H a été déterminée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) utilisant les données des isothermes de physisorption²⁴⁷ (Tableau 8).

Tableau 8: Les valeurs de surface spécifique BET des silices SiO₂, SiO₂NH₂ et SiO₂CO₂H

Matériaux	Surface spécifique (BET), m ² /g
SiO ₂	182 ± 2
SiO ₂ (NH ₂)	98 ± 1
SiO ₂ (CO ₂ H)	101 ± 5

Les surfaces spécifique BET de SiO₂NH₂ et de SiO₂CO₂H sont estimés à environ 98 ± 1 et 101 ± 5 m²/g. Ces valeurs de BET de SiO₂NH₂ et SiO₂CO₂H passent de 182 m²/g à environ 98 ± 1 m²/g et de 101 ± 5, respectivement par rapport à la silice native SiO₂. Ces résultats confortent le succès de la modification de surface des nanoparticules de silice. Nos résultats concordent avec les données de la littérature rapportées par Min Li *et al.* où la surface spécifique BET de la silice greffée amine est ramenée à 327 m²/g par rapport à la silice non modifiée (265 m²/g)²⁴⁸.

Cela peut être attribué à la présence de groupes fonctionnels organiques dans les canaux mésoporeux, ce qui peut réduire la taille des pores et augmenter la densité du matériau^{249,250}.

2.4.2.4 Microscopie électronique à balayage de SiO_2 , SiO_2NH_2 et $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$

La taille des particules de la silice native SiO_2 ainsi que les particules de silices fonctionnalisées SiO_2NH_2 et $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ et leur uniformité ont été déterminées par imagerie MEB. Les silices greffées SiO_2NH_2 et $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ ont un diamètre d'environ 0,5 et 0,4 μm respectivement et une distribution granulométrique très étroite, comme le montre l'image MEB. La structure cœur-enveloppe des particules fonctionnalisées ne sont pas est clairement visibles mais les coquilles restent uniformes.

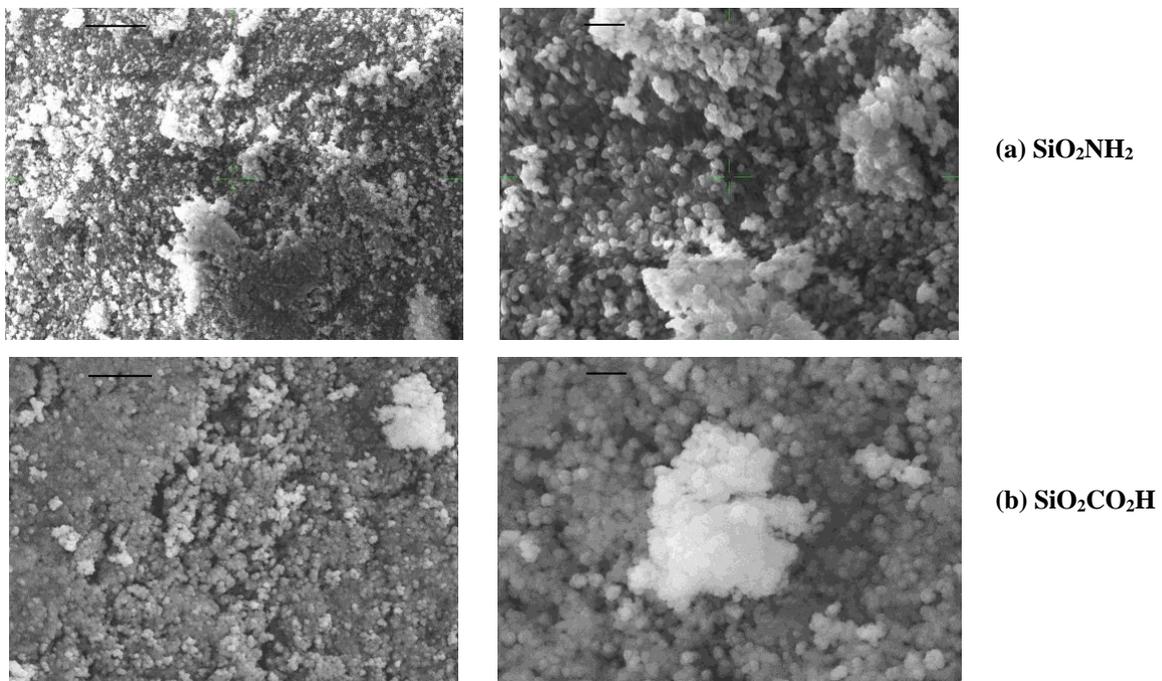


Figure 32: La morphologie de surface de la silice greffée avec des groupes amines : SiO_2NH_2 et $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$

2.4.2.5 Potentiel zêta

L'effet du pH sur le potentiel zêta de silices SiO_2 , SiO_2NH_2 et $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ est tracé comme le montre la Figure 33. Le potentiel zêta de la silice AEROSIL 200 est presque nul à un pH compris entre 2 et 3. A $\text{pH} > 3$, le potentiel zêta diminue, résultant de l'augmentation de la concentration des charges négatives sur la surface de la silice. Le potentiel zêta de la silice fonctionnalisée par des amines SiO_2NH_2 est positif à un pH compris entre 2-9. Cela peut

s'expliquer par la protonation des groupes amine pour donner des espèces chargées positivement ($-\text{NH}_3^+$). En conditions alcalines, une augmentation de la concentration d' OH^- dans la solution réduit la densité de charges positives. La silice fonctionnalisée avec des groupements carboxyle $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ Cela s'explique par la présence des groupes carboxyle $-\text{CO}_2\text{H}$ neutre ^{251,252}. À pH plus élevé, la silice à fonctionnalité carboxyle affiche un potentiel zêta négatif de -38,4 mV, -49,3 mV et -53,3 mV à pH 6, 7 et 8, respectivement. Le potentiel zêta de la silice modifiée par le groupement carboxyle est supérieur à celui de SiO_2 en raison de la déprotonation des groupes carboxyle greffés à la surface de la silice

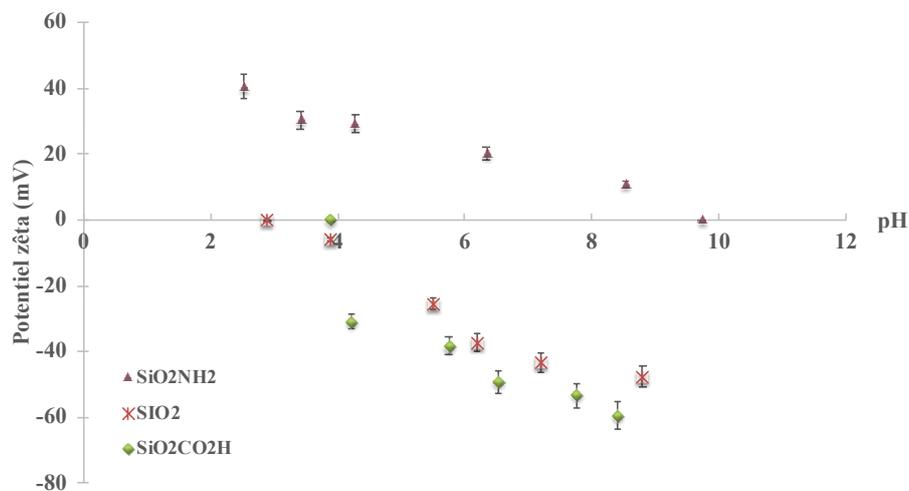


Figure 33: Le potentiel zêta des silices SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ et SiO_2NH_2

2.4.2.6 Mesure hydrodynamique de la taille

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est utilisée pour déterminer la taille hydrodynamique d'une nanoparticule. Le mouvement brownien déplace les particules à une certaine vitesse, laquelle est liée à la taille des particules, définie par l'équation de Stokes-Einstein.

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D_T} \quad (3)$$

Où k est la constante de Boltzmann, η est la viscosité du solvant, T est la température absolue, D_T est le coefficient de diffusion et D_H est le diamètre hydrodynamique des particules.

Lorsque des particules en suspension sont éclairées par une source lumineuse, comme un laser, elles diffusent la lumière dans toutes les directions. Dans cette étude, les mesures DLS ont été effectuées à 298 K, à l'aide d'un laser monochromatique, avec une longueur d'onde de travail

de 632,8 nm et une rétrodiffusion non invasive (NIBS), le détecteur étant placé à 173° relativement au faisceau laser incident.

La Figure 34 présente le schéma d'un instrument DLS typique, qui montre une cellule comportant un échantillon de particules dispersées dans un liquide. La cellule est placée sur un porte-échantillon qui intègre des systèmes de contrôle de la température et de la stabilité mécanique de la solution, et les particules de l'échantillon sont éclairées par un faisceau de lumière cohérente (laser) d'intensité constante. Les particules de l'échantillon sont éclairées par un faisceau de lumière cohérente (laser) d'intensité constante. Dans une direction donnée, l'intensité de la lumière diffusée est mesurée par un photodétecteur. Dans certains instruments, le photodétecteur est porté sur un goniomètre pour permettre de varier l'angle d'observation. L'instrument comprend un ensemble d'éléments optiques (lentilles, ouvertures, ...) permettant de conditionner le faisceau de lumière incidente et de collecter la lumière diffusée. La section de la cellule contenant l'échantillon peut prendre différentes formes (ronde, carrée, ...). Dans une cellule carrée, la lumière diffusée par les particules est réfractée lorsqu'elle traverse les parois de la cellule. L'angle de diffusion est différent de l'angle de détection (l'angle entre le détecteur et l'axe de la lumière incidente). L'avantage de l'utilisation d'une cellule ronde est qu'il n'y a pas de réfraction à travers les parois de la cellule et donc que l'angle de diffusion est le même que l'angle de détection.

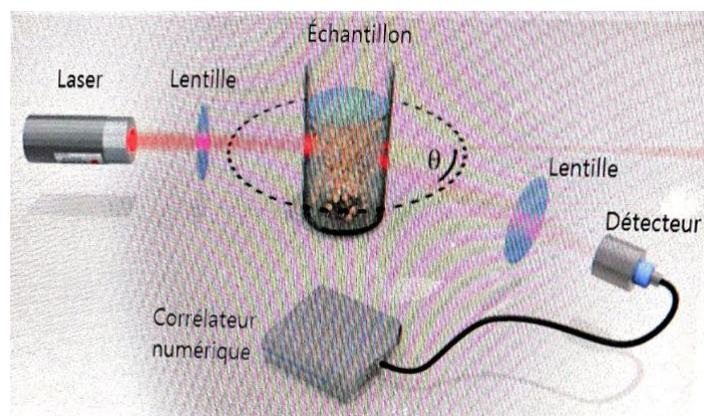


Figure 34: Un instrument typique de la technique de la DLS (source : LS Instruments).

. Pour la corrélation, les particules plus grosses s'ajustent plus longtemps pour les données recueillies par rapport au point de données précédent (Figure 35). Après avoir déterminé la fonction de corrélation, il est possible de calculer la distribution granulométrique (Figure 36). Dans le cas d'un échantillon composé de particules de deux classes de taille égales en nombre, les particules les plus grosses diffusent plus de lumière, ce qui donne une plus grande surface

de pic par intensité. Ceci résulte de l'approximation de Rayleigh, qui décrit l'intensité de la diffusion comme étant proportionnelle à la sixième puissance du diamètre des particules. La distribution granulométrique des particules peut également être déterminée par volume et par nombre (Figure 37). Toutefois, ces données sont générées à partir des données brutes de l'intensité^{253,254}.

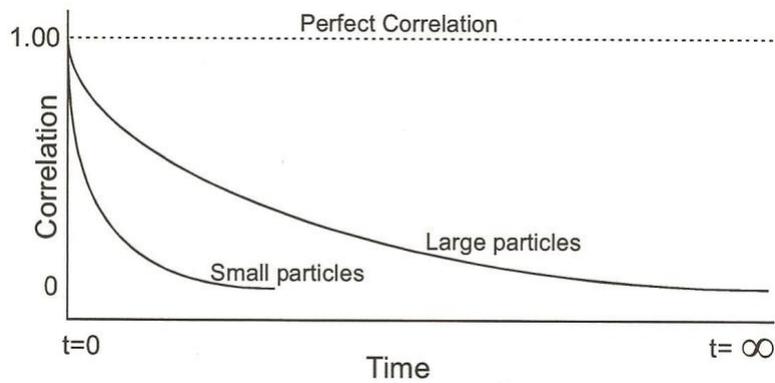


Figure 35: Illustration d'une fonction dynamique de corrélation de diffusion de la lumière pour les petites et grandes particules. Le taux de décroissance de la corrélation est lié au diamètre des particules^{253,254}

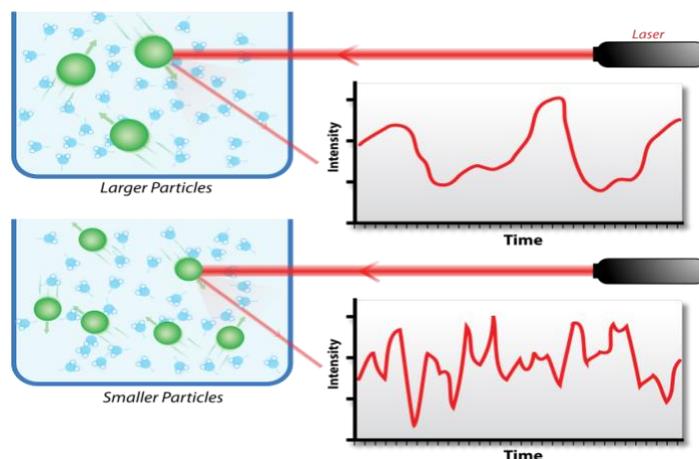


Figure 36: Diffusion dynamique de la lumière²⁵⁵

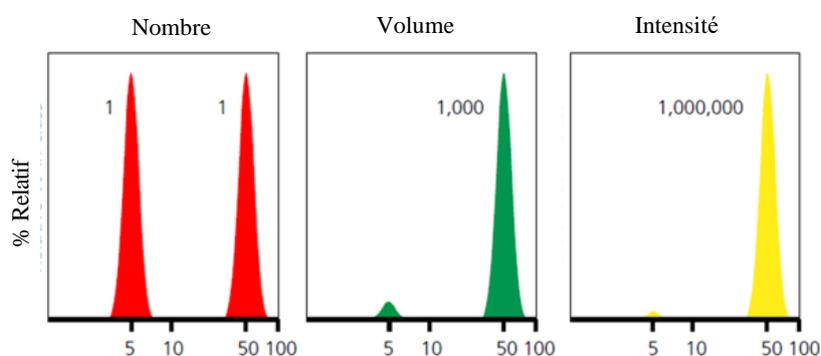


Figure 37: Mesure DLS (fictive) présentée en nombre, en volume et en intensité²⁵⁶

Les silices greffées par des amines SiO_2NH_2 et par des carboxyles $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ ont été séchées à 100°C avant de déterminer leur taille hydrodynamique par diffusion de la lumière. On a observé que la taille hydrodynamique de $\text{SiO}_2(\text{NH}_2)$ est environ de 750 nm et est supérieure à la taille de la silice native (taille moyenne ≈ 302 nm) (Figure 38). A ce pH, le potentiel zêta des particules $\text{SiO}_2(\text{NH}_2)$ ($\approx +20\text{mV}$) n'est pas suffisant pour assurer une répulsion électrostatique entre les particules, ce qui entraîne leur agrégation. Contrairement à la silice amine, la taille hydrodynamique de la silice AEROSIL 200 greffée carboxyle $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ est inférieure (208 ± 15 nm) à celle de SiO_2 . Le potentiel zêta des particules $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ est de l'ordre de -50mV . La répulsion électrostatique entre les charges négatives des particules est alors suffisante pour empêcher leur agrégation (Figure 39). Nos résultats concordent également avec ceux rapportés par de Y. An *et al.* et Schiestel *et al.* qui ont observé une agrégation des nanoparticules de SiO_2NH_2 à pH 7-8 en raison du changement de la charge de surface après modification de la surface^{257,258}.

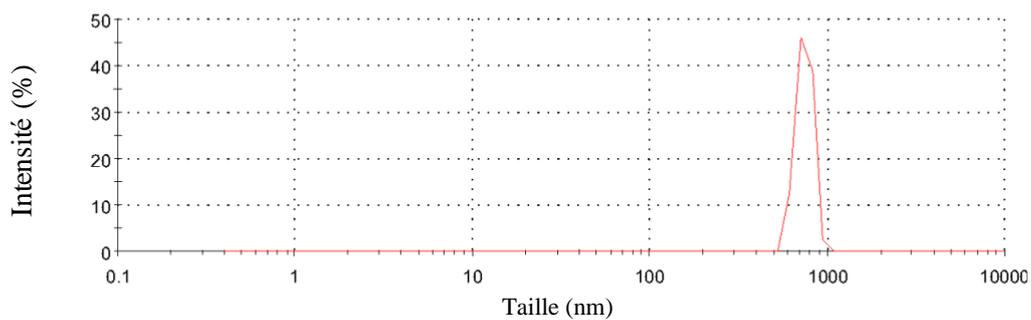


Figure 38: Distribution des tailles en intensité des particules SiO_2NH_2

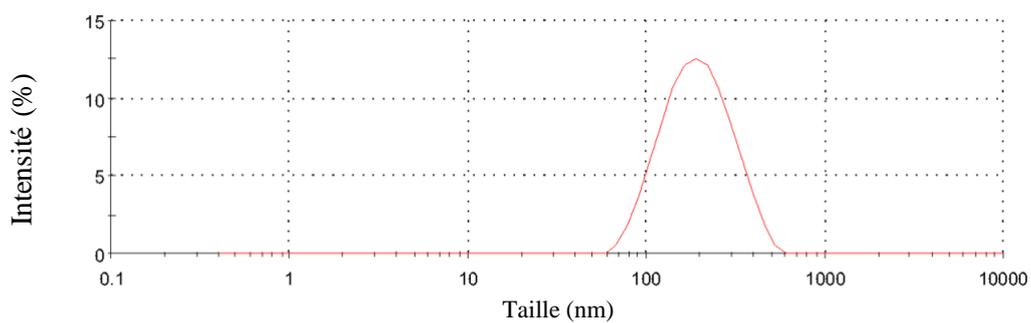


Figure 39: Distribution des tailles en intensité des particules $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$

Partie expérimentale

2.5 Matériaux et appareils

L'APTES (98%), et le CPTES (98%) ont été achetés à Aldrich. Les teneurs en groupes carboxyle et amine des silices greffées ont été quantifiées par analyse élémentaire de

combustion (UMR 7565 CNRS Université de Lorraine, BP 70279, VANDOEUVRE les NANCY). Les spectres infrarouges à transformées de Fourier (FTIR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre VERTEX 70 équipé d'un détecteur DTGS (BRUKER). La morphologie des composites est étudiée par microscopie électronique à balayage (JSM 5600, JEOL, Allemagne) et par microscopie à force atomique (PicoSPM, imagerie moléculaire, USA). Les potentiels zêta ont été obtenus à l'aide d'un Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments). Les suspensions ont été préparées en mettant en suspension les particules dans de l'eau DI et en ajustant le pH avec du HCl ou NaOH 0,1 M. Après sonication des échantillons pendant 30 minutes, le potentiel zêta et le pH sont déterminés. L'appareil a été étalonné avec une suspension standard, dont la valeur était de 686,8 mV, l'écart est donc d'environ 10%. Trois mesures ont été effectuées au cours des expériences, puis la moyenne et l'écart-type sont calculés.

2.6 Préparation de la silice fonctionnalisée amine $\text{SiO}_2(\text{NH}_2)$

La synthèse de $\text{SiO}_2(\text{NH}_2)$ est effectuée selon de la procédure légèrement modifiée d'A. Goswam *et al.* ²⁵⁹. 10 g de particules de silice sont dispersés dans 300 cm³ d'une solution d'APTES dans du toluène sec (10% v/v). Le mélange est mis sous reflux avec agitation sous atmosphère d'azote pendant 12 h. La suspension est ensuite filtrée et l'aminopropyle silice SiO_2NH_2 obtenu est lavé successivement avec du toluène, de l'éthanol et de l'éther diéthylique. Il est enfin séché et dégazé à 373 K sous vide poussé pendant 8 h.

2.7 Fonctionnalisation de la surface de la silice avec des groupes carboxyle

La synthèse de $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ est entreprise selon un procédé quelque peu modifié de Ho *et al.* ²⁶⁰. La préparation du $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ se déroule en deux temps. Le CPTES est d'emblée greffé sur la silice AEROSIL 200 par reflux sous atmosphère d'azote pendant 18 h à 381 K. 5 g de poudre de silice sont dispersés dans 500 mL du toluène sec contenant 0,4 mole de CPTES. Après centrifugation suivi d'un séchage à 373 K pendant 24 h, une silice greffée cyanure SiO_2CN est obtenue. Le groupe cyanure est ensuite hydrolysé en acide carboxylique par reflux avec 200 mL d'une solution d'acide sulfurique à 50 % (95-97 %, BDH) pendant 3 h, à 408 K. L'échantillon est enfin lavé et séché pour obtenir la poudre de la silice greffée carboxyle $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu préparer des silices greffées amine et carboxyle en utilisant deux triéthoxysilanes à savoir l'APTES et le CPTES. On a de ce fait aussi caractérisé par FTIR ces deux types de composites de silice greffée par FT-IR pour confirmer la présence de groupes fonctionnels amine et/ou carboxyle après le processus de fonctionnalisation. La morphologie de particule des silices greffées a pu être caractérisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les images MEB de **SiO₂NH₂** et **SiO₂CO₂H** présentent une surface plus régulière, plus lisse et plus homogène que celle de la silice native. Les surfaces spécifiques BET de SiO₂NH₂ (98 nm) et de **SiO₂CO₂H** (101 nm) ont toutes les deux été réduites par rapport à celle de la silice native SiO₂. L'analyse élémentaire est également utilisée pour déterminer la teneur en C et N des particules à fonction amine et carboxyle. Pour SiO₂NH₂, la teneur en N était de 0,86 %. Cette valeur correspond à une concentration de groupements amine à la surface des particules de 4,4 pmol.m⁻². Pour **SiO₂CO₂H**, la teneur en C déterminé par l'analyse élémentaire était de 2,03 %, ce qui correspond à une concentration de 3,3 pmol.m⁻² de groupes carboxyle sur les surfaces de silice. L'analyse élémentaire et le BET ont également permis de calculer la densité de greffage à l'aide de l'équation de Berendsen.

3 Chapitre 3 : Modification de CS et revêtement du CM-CS sur les surfaces de particules de silice

Le présent chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation du CS modifié par l'acide monochloroacétique. Il présente également la préparation des hybrides à base de CS et de silice par encapsulation et leurs caractérisations pour identifier leurs groupes fonctionnels. Leurs morphologies, leurs compositions élémentaires, leurs stabilités, leurs surfaces spécifiques sont aussi investiguées.

3.1 Introduction

La modification de surface de la silice par un biopolymère présente un grand intérêt dans la mesure où des groupes fonctionnels appropriés sur le squelette du biopolymère permettent en solution aqueuse la captation de polluants organiques ainsi que des ions métalliques. Nous présentons quelques exemples de composites à base de biopolymères pour des applications spécifiques. A titre d'exemple, Retuert *et al.* ont synthétisé des composés hybrides à base de silice et d'un assemblage polyélectrolytique entre le CS et le poly(itaconate de monométhyle) (PIMM). La phase inorganique est préparée par un protocole sol-gel appliqué au TEOS. Les PMMI ont des groupes fonctionnels polaires qui pourraient interagir avec les groupes silanols résiduels du gel de silice par liaison hydrogène. La plupart des groupes amine du CS (pK_b 7.7) sont quaternisés dans un milieu acide à pH 2, où une réticulation physique par liaison hydrogène pourrait se produire par l'intermédiaire des groupes carboxyle du PMMI²⁶¹. Afin d'évaluer pour l'application dans la libération de médicaments, l'équipe d'Anirudhan a développé des complexes de polyélectrolytes (acide hyaluronique@carboxyméthylchitosan (cPE)) déposé sur la surface de nanoparticules de silice mésoporeuse aminée (MSNA) à travers un assemblage couche par couche pour une libération contrôlée du 5-fluorouracil (5-FU). Les résultats ont montré que l'MSNA@cPE chargé de 5-FU a conservé d'importantes activités antitumorales. Cette étude a démontré que le système d'administration de médicaments préparé a une application potentielle en tant que vecteur médicamenteux ²⁶².

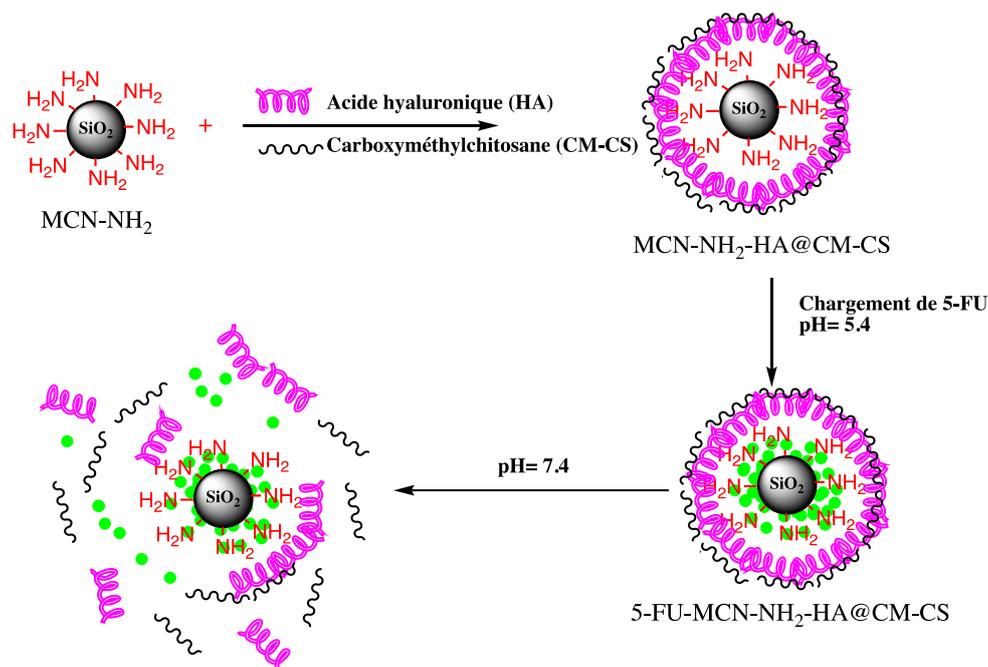


Figure 40: Préparation de complexes de polyelectrolytes revêtus de nanoparticules de silice mésoporeuse aminée (MCN-NH₂-HA@CM-CS) pour la libération du 5-FU

Dans des études de la littérature, les composites de silice et de CS peuvent être utilisés pour l'extraction et la concentration de métaux toxiques dans les solutions²⁶³⁻²⁶⁵. Ming *et al* ont également mis en évidence l'élaboration de films hydrophobes préparés à partir de particules de silice SiO₂ greffées d'une manière covalente sur une matrice de chitosan époxylé. En raison de la nature hydrophile de la silice, une couche de poly(diméthylsiloxane) enrobée de monoépoxydes terminaux a été greffée sur les particules de silices pour conférer au film des propriétés superhydrophobes²⁶⁶. La modification chimique du CS constitue un autre moyen intéressant pour préparer de nouveaux matériaux. Elle permet d'introduire des propriétés particulières, élargissant ainsi le champ d'application de ces biopolymères. Quelques exemples de la modification du CS pour obtenir les dérivés carboxyméthylchitosan (**CM-CS**) sont discutés.

Avec pour objectif de marier les propriétés intrinsèques propres à ces biopolymères naturels pour l'adsorption des polluants avec celles des particules de silice comme support, nous avons tenté d'élaborer de nouveaux matériaux absorbants composés d'une enveloppe en CS et/ou en alginate sur un noyau en nanoparticules de silice. La coquille de CS a subi une modification chimique afin d'améliorer la capacité d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques divalents. Comme support, des particules d'AEROSIL 200 ou chimiquement modifiées comme décrit dans le chapitre 2), ont été choisies. Ce chapitre décrit ainsi la préparation et la caractérisation

de trois nouveaux composés organominéraux à base de silice revêtue par encapsulation par le (CM-CS).

3.2 État de l'art

3.2.1 Modification du CS par alkylation

Les groupes amines primaires du CS peuvent subir une réaction de Schiff avec des aldéhydes et des cétones pour donner les aldimines et cétimines correspondantes, qui sont ensuite converties en un dérivé *N*-alkylé par réduction au borohydrure de sodium (NaBH₄) et/ou au cyanoboro-hydrure de sodium (NaBH₃CN). Le choix de l'agent réducteur est crucial pour le succès de la réaction, car l'agent réducteur doit réduire sélectivement les imines. Le NaBH₃CN est largement utilisé dans les systèmes d'alkylation réductrice parce qu'il est plus sélectif que les agents réducteurs standards. Cependant, il est très toxique et génère des sous-produits toxiques tels que HCN ou NaCN^{267,268}. Par conséquent, l'utilisation de cet agent réducteur n'est pas acceptée en synthèse verte.

Guo *et al.* ont rapporté divers CS alkylés sous forme de méthyle, éthyle, propyle, butyryle, et isobutyryle obtenus par ce procédé suivi par leur quaternisation par alkylation directe avec réaction avec un mélange iode méthyle/iodure de sodium dans les conditions basiques²⁶⁹.

A ce propos, le CS d'ammonium quaternaire qui est l'un des plus importants dérivés hydrophiles du CS a fait l'objet de nombreuses études pour son activité antimicrobienne et anticoagulante liée au groupe ammonium²⁷⁰. Dans cette modification chimique, la *N*-substitution se fait par transformation du groupe amino (-NH₂) en un sel d'ammonium par introduction. Ce procédé est couramment utilisé en raison de sa facilité de modification pour obtenir des dérivés aux propriétés biologiques et aux solubilités améliorées dans l'eau grâce à une charge positive permanente sur le squelette du polymère. Ainsi, Pardeshi *et al.* ont préparé le Chlorure de *N,N,N*-triméthylchitosan (CTM) en deux étapes, à savoir:

- Alkylation du CS à partir d'iodure de méthyle^{*3} en présence d'une base forte (hydroxyde de sodium) à 60°C.
- Puis un traitement par chlorure de sodium (NaCl) est réalisé comme observé dans la Figure 41.

* Bien que toxique, le CH₃I est préféré, car il est à la fois bon marché et liquide.

Le CTM ainsi obtenu a permis d'améliorer les propriétés de bioadhésion, de biocompatibilité et de la solubilité et il a également accru l'indice de gonflement.

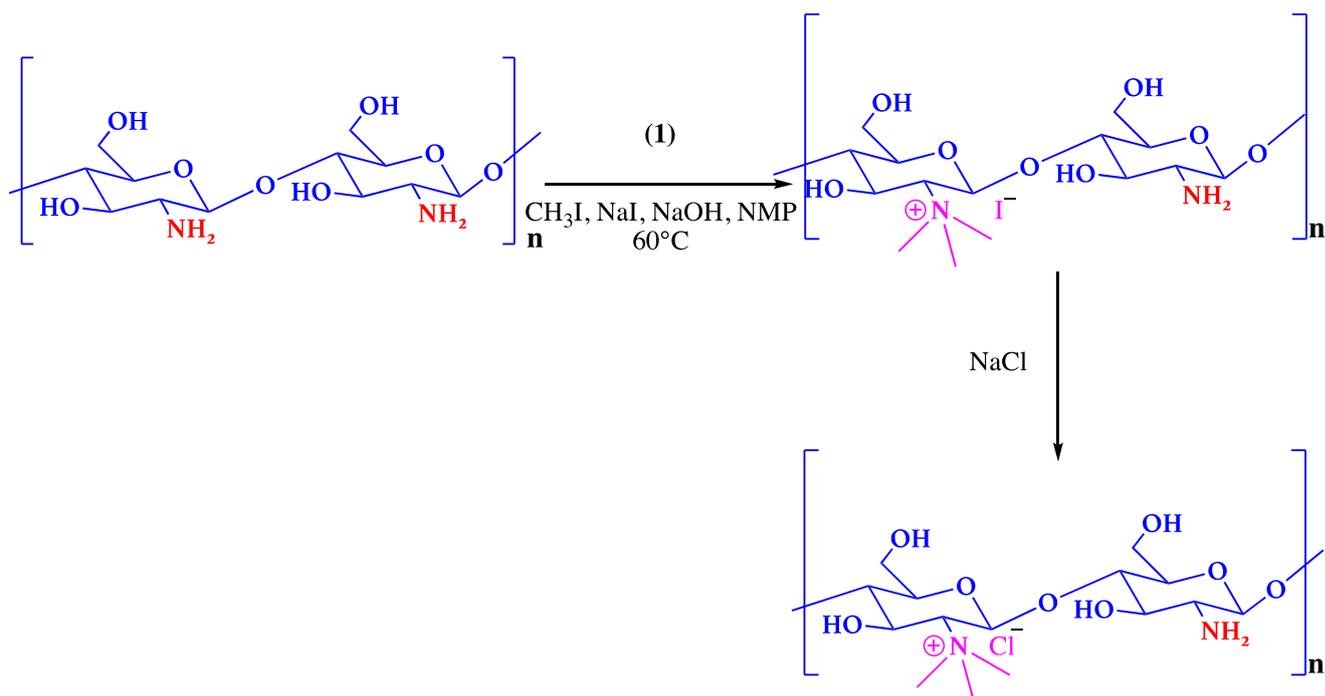


Figure 41: Synthèse du TMC par méthylation réductrice en deux étapes. NMP (*N*-méthyl-2-pyrrolidone)²⁷¹.

Récemment, l'utilisation de liquides ioniques (LI) dans la modification chimique du CS a pris de l'importance, en raison de la capacité des LI à dissoudre les matériaux issus de la biomasse et en raison de leur haute régiosélectivité pour les réactions de dérivatisation et de dégradation. Ces sels ont gagné le nom de " solvants verts ". Mu *et al.* ont rapporté à ce propos la réaction entre le CS et le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthyl ammonium quaternaire (Eptac) assisté par le liquide ionique (1-allyl-3-méthylimidazolium de chlorure [Amim]Cl)²⁷². Les auteurs ont démontré que le groupe -NH₂ est plus réactif que les groupes -OH et hydroxyméthyle (-CH₂OH) et ont également indiqué qu'il existe six voies potentielles de réaction, comme le montre la Figure 41. La réaction n'a pas bénéficié de la présence d'eau mais a été considérablement assistée par le liquide ionique [Amim]Cl. Ensuite, les auteurs ont utilisé des LI à base d'imidazolium pour favoriser les réactions de greffage du CS avec les composés époxy. Yang *et al.* ont rapporté la synthèse d'un CS greffé résultant de la réaction entre le CS et l'Eptac en présence du LI [Amim]Cl. Ce dernier affiche un degré de substitution amélioré et une meilleure régiosélectivité que ceux obtenus avec l'eau, un acide et une base²⁷³. De plus, Wang *et al.* ont synthétisé du chlorure de *N*-[2-(hydroxyle)-propyl-3-triméthylammonium] CS en utilisant le [Amim]Cl comme milieu réactionnel vert. Le biopolymère obtenu est un fluide

pseudoplastique, capable de former des structures de type gel, et la viscosité apparente de la solution était légèrement affectée par la température²⁷⁰.

3.2.1.1 Préparation du *N,O*- carboxyméthylchitosan

Le **CM-CS** est un biopolymère de la famille de CS dont la structure renferme des groupes actifs tels que l'hydroxyle (-OH), le carboxyle (-CO₂H) et l'amine (-NH₂) (Figure 42). Il est hydrosoluble et forme des films et des membranes semi-perméables²⁴. Il possède une viscosité élevée, un volume hydrodynamique important, une capacité à former des films et des gels ainsi que d'autres propriétés utiles, qui le rendent attractif pour son utilisation dans les aliments et cosmétiques, comme la biocompatibilité, la biodégradation, son activité biologique et sa faible toxicité^{275,276,277}. En raison de sa solubilité dans une large gamme de pH, son utilisation s'est donc étendue à diverses applications. Il est notamment employé comme adsorbant à faible coût²⁷⁸, comme agent antimicrobien^{269,279,280}, pour sa capacité antioxydante^{281,282} et comme système de stabilisation d'émulsion à des fins cosmétiques²⁸³.

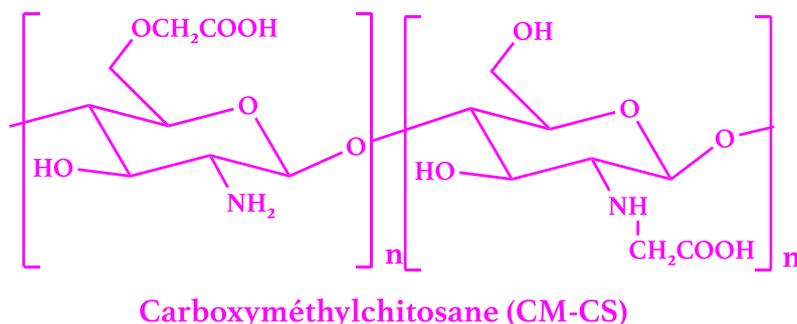


Figure 42: Structure du *N*-carboxyméthylchitosan (*CM-CS*)

Le carboxyméthylchitosan peut être obtenu par alkylation directe du CS^{275,284}. Les **CM-CS** ainsi obtenus peuvent être de plusieurs types: *N*-carboxyméthylchitosan (***N,CM-CS***), *O*-carboxyméthylchitosan (***O-CM-CS***), *N,O*-carboxyméthylchitosan (***N,O-CM-CS***) et *N,N*-carboxyméthylchitosan (***N,N-CM-CS***). Des conditions différentes permettent d'orienter la réaction vers la formation sélective de ***N-CM-CS***, de ***O-CM-CS*** et de ***N,O-CM-CS*** avec un degré de substitution (DS) variable.

3.2.1.2 *N*-Carboxyméthylchitosan

Le *N*-carboxyméthylchitosan peut être préparé à partir du CS, de l'acide glyoxylique dans une solution de cyanoborohydrure de sodium (NaBH₃CN) (Figure 43)²⁸⁵⁻²⁸⁷. A des pH alcalins

relativement faibles (pH 8-8,5), les halogénures d'alkyle tels que l'acide monochloroacétique réagissent préférentiellement avec les groupes amine du CS plutôt qu'avec les groupes hydroxyle, formant ainsi des dérivés de CS *N*-carboxyméthylés (Figure 43).

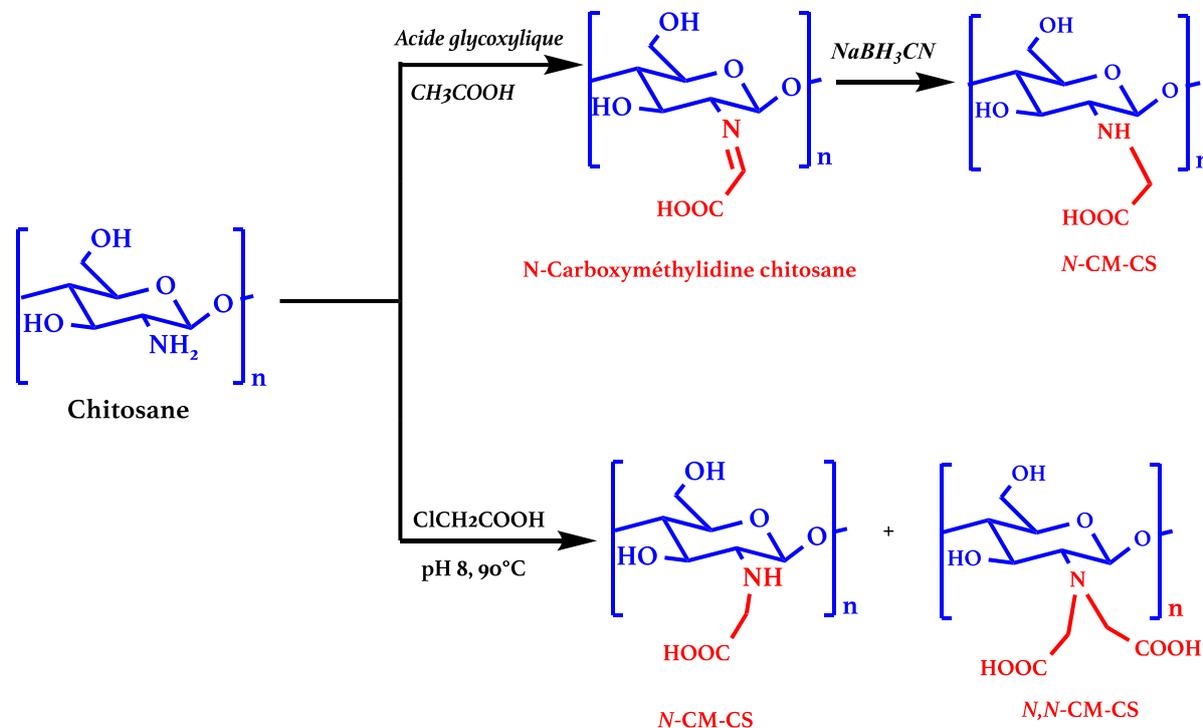


Figure 43: Préparation de *N*-carboxyméthylchitosan

3.2.1.3 *N,O*-Carboxyméthylchitosan (*N,O*-CM-CS)

A des concentrations alcalines élevées ($\text{NaOH} > 25\%$), l'alkylation avec de l'acide monochloroacétique donne des dérivés mixte *N*- et *O*-alkyl CS avec une substitution sur les groupes C_6 et $\text{C}_3\text{-OH}$ mais aussi une certaine substitution sur les groupes $\text{C}_2\text{-NH}_2$ est observée. La facilité de substitution est de l'ordre de $6\text{-OH} > 3\text{-OH} > 2\text{-NH}_2$ (Figure 45).

La carboxylation est effectuée de deux façons.

- Soit sur les groupes hydroxyles portés par le carbone C_6 ou par C_3 (*O*-Alkylation)
- Soit par sur le groupe amine porté par le C_2 (*N*-Alkylation)

Dans le même esprit, Liu *et al.* ont rapporté la synthèse de CS *N,O*-carboxylé synthétisé par oxydation et réactions de substitution²⁸⁸. Plus précisément, l'oxydation catalytique de la fonction $\text{-CH}_2\text{OH}$ en formiate a été effectuée dans une solution aqueuse à l'aide du réactif radicalaire TEMPO (TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine 1-oxy), et pour la réaction de substitution consécutive, le produit a été traité avec l'acide 3-chloropropionique en présence de NaHCO_3 à pH de 8-9 (Figure 44).

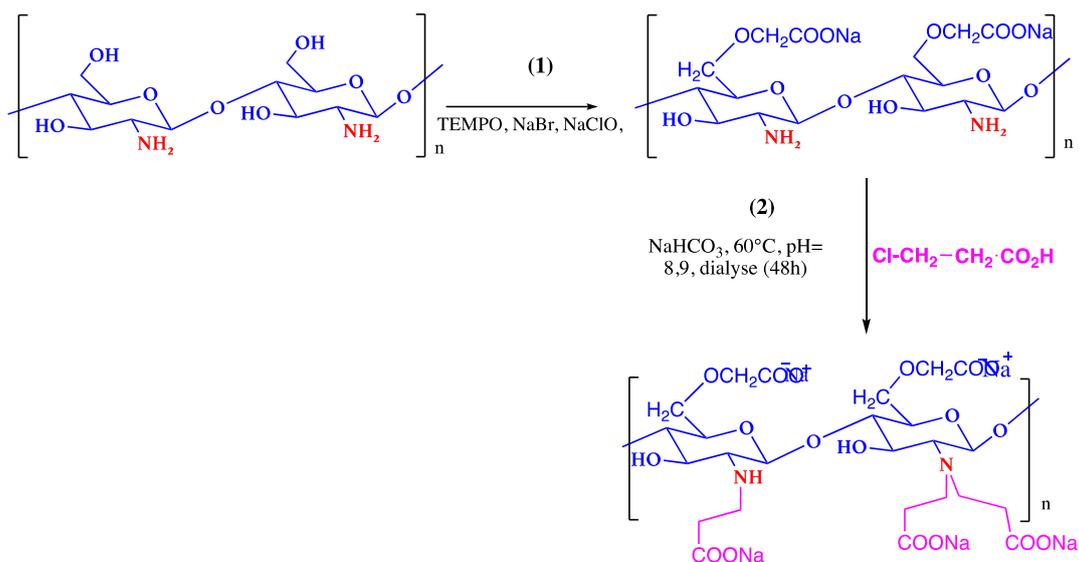


Figure 44: Schéma de la voie de préparation du dérivé CS N,O-carboxylés

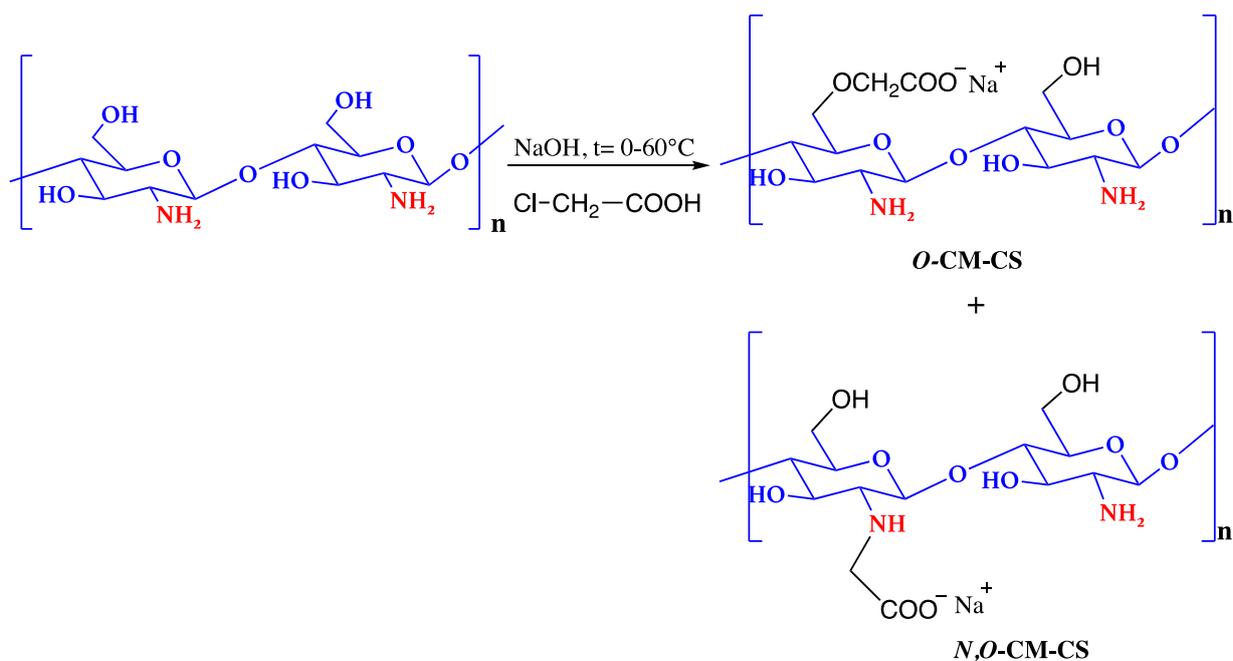


Figure 45: Préparation de O-carboxyméthylchitosan et de CM-CS

Dans une autre étude, Doshi *et al.* ont synthétisé du **CM-CS** par carboxyméthylation du CS dans un milieu hydroalcoolique à 50°C avec de l'acide chloroacétique²⁸⁹. Le **CM-CS** ainsi synthétisé a permis de contrôler la salinité et l'alcalinité (Figure 45).

3.3 Composite à base de CS et de silice

Le procédé sol-gel est la technique la plus versatile et la plus flexible utilisée pour combiner le CS et la silice pour former des matériaux hybrides SiO₂/CS bien définis et monodisperses. La

présence des groupes amine primaire et hydroxyle permet une fonctionnalisation et peut ainsi améliorer la solubilité des polymères par couplage covalent. Suzuki *et al.* ont préparé des hybrides à base de CS et de silice pour former des membranes, en utilisant le TEOS comme précurseur de la silice. Les auteurs ont constaté que la teneur en silice est fortement influencée par le potentiel zêta et l'angle de contact de la membrane du complexe SiO₂/CS²⁹⁰. En augmentant la teneur en silice jusqu'à 43% dans la membrane du complexe hybride SiO₂/CS, le potentiel zêta a basculé en négatif et la mouillabilité des films a considérablement augmenté. Cependant, une augmentation supplémentaire de la teneur en silice jusqu'à 50% a permis d'augmenter l'angle de contact humide du film hybride ainsi que le potentiel zêta. Le film hybride préparé et renfermant 50% de silice a favorisé l'adhésion et la croissance des cellules de fibroblastes de souris baptisées L-929 pouvant ainsi ouvrir la porte à l'utilisation de ce type de matériaux dans la production de peau artificielle. Un autre essai de préparation d'un hybride **SiO₂/CS** a été réalisé par Jun et ses collaborateurs²⁹¹. Ils ont synthétisé l'hybride CS/xérogel siliceux comme nouveau agent de traitement de surface pour les implants métalliques. L'augmentation de la teneur en xérogel de silice s'est accompagnée d'une augmentation de l'hydrophilicité de la surface métallique. De plus, la surface de ces hybrides a été répertoriée comme matériau de revêtement potentiellement bioactif pour la précipitation du phosphate de calcium.

Dans un autre article, Lee *et al.* ont étudié le potentiel des hybrides de **CS** et de silice comme vecteurs des médicaments²⁹². Les résultats ont montré que les propriétés mécaniques et la libération de vancomycine étaient significativement améliorées avec l'augmentation de la teneur en **CS** dans le composite. De plus, la surface BET de ces composites a diminué avec l'augmentation de la teneur en **CS**.

En plus de ces applications, des microsphères de **SiO₂/CS** ont été utilisées comme adsorbants pour les traitements des eaux usées contaminées par les métaux lourds. Zhao *et al.* ont préparé des microsphères hybrides monodispersées de **CS** et de silice en utilisant la technologie microfluidique. Ces microsphères présentaient une porosité élevée avec une grande surface spécifique et de bonnes propriétés mécaniques. Après avoir optimisé les conditions de préparation pour obtenir une porosité élevée, les microhybrides poreux ont montré une haute performance pour l'adsorption des ions Cu(II). Comparé aux microparticules de **CS** pur, les microhybrides ont montré des avantages dans la performance d'adsorption²⁹³.

Dans une autre étude, Plohl *et al.* ont lié de façon covalente des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer enrobés de silice aux groupes carboxyle du **CM-CS** à l'aide de la chimie des

carbodiimides (Figure 46)²⁹⁴. Le nanoadsorbant (20 nm) obtenu a révélé des capacités d'adsorption vis-à-vis du cuivre (II) de l'ordre de ($\sim 350 \text{ mg.g}^{-1}$) prouvant ainsi le potentiel prometteur du nanocomposite pour la rétention des ions des métaux lourds.

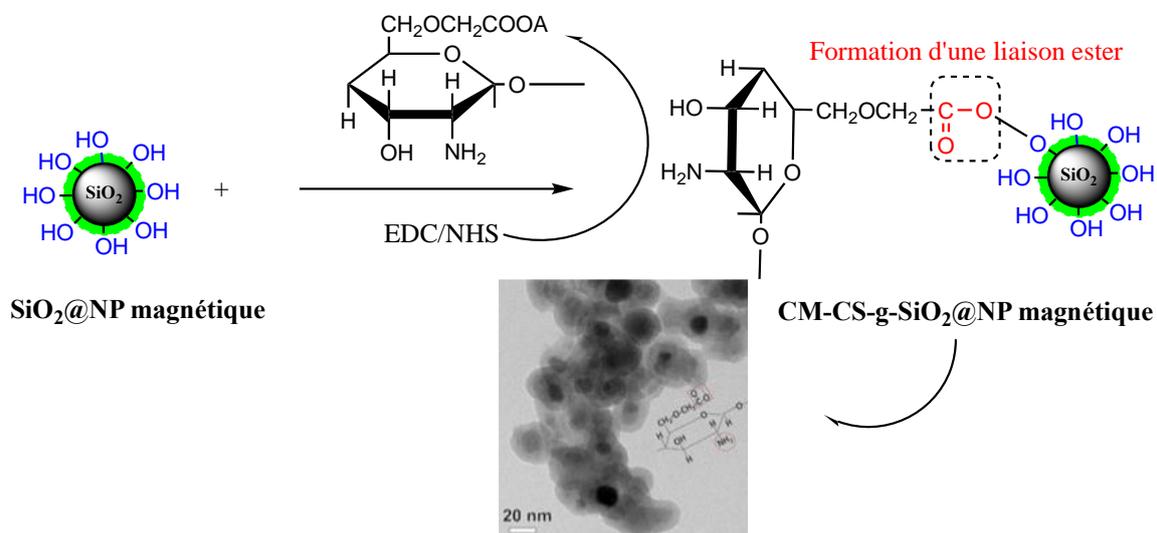


Figure 46: Nanoparticules (NP) magnétiques revêtus de silice et recouverts du CM-CS comme bioadsorbant

Résultats et discussions

3.4 Propriétés physico-chimiques du CS

Dans le présent travail, un chitosan de qualité industrielle est utilisé. Ses caractéristiques, notamment son poids moléculaire moyen en masse (M_w), son DD (%) (analysé pour permettre une interprétation fiable des résultats) sont consignées dans le Tableau 9:

Tableau 9: Le CS commercial utilisé dans ce travail

Biopolymères	CS
Sources	Aldrich, U.S.A
DD, %	75-85
M_w , kDa	~150
Apparence	Poudre blanche

3.4.1 Degré de désacétylation DD (%) du CS

Le degré de désacétylation, DD, du CS est un paramètre indiquant le pourcentage molaire des unités monomériques de glucosamine et varie de 0% (chitine) à 100% (chitine entièrement désacétylée). Le DD de CS est le facteur le plus important qui influence leurs propriétés physicochimiques, biologiques et mécaniques et, par conséquent, l'efficacité du CS et de ses dérivés. En général, le CS ayant un DD élevé présente de meilleures propriétés biologiques que le CS insuffisamment désacétylé, en raison de la concentration importante des groupes $-NH_2$ et de la fraction *N*-acétyl glucosamine. Par conséquent, la détermination du DD du CS est essentielle pour prédire ses propriétés telle que l'adsorption notamment dans le cadre de notre travail de thèse.

Ainsi, plusieurs possibilités peuvent être envisagées en vue de déterminer le degré de désacétylation du CS :

- A partir de son spectre RMN 1H .
- A partir de l'analyse élémentaire.

La Figure 47 représente le spectre de RMN 1H du CS dissous dans 2% en poids de CD_3CO_2D/D_2O à 70°C. Les détails de l'affectation de chaque proton sont également donnés ci-dessous :

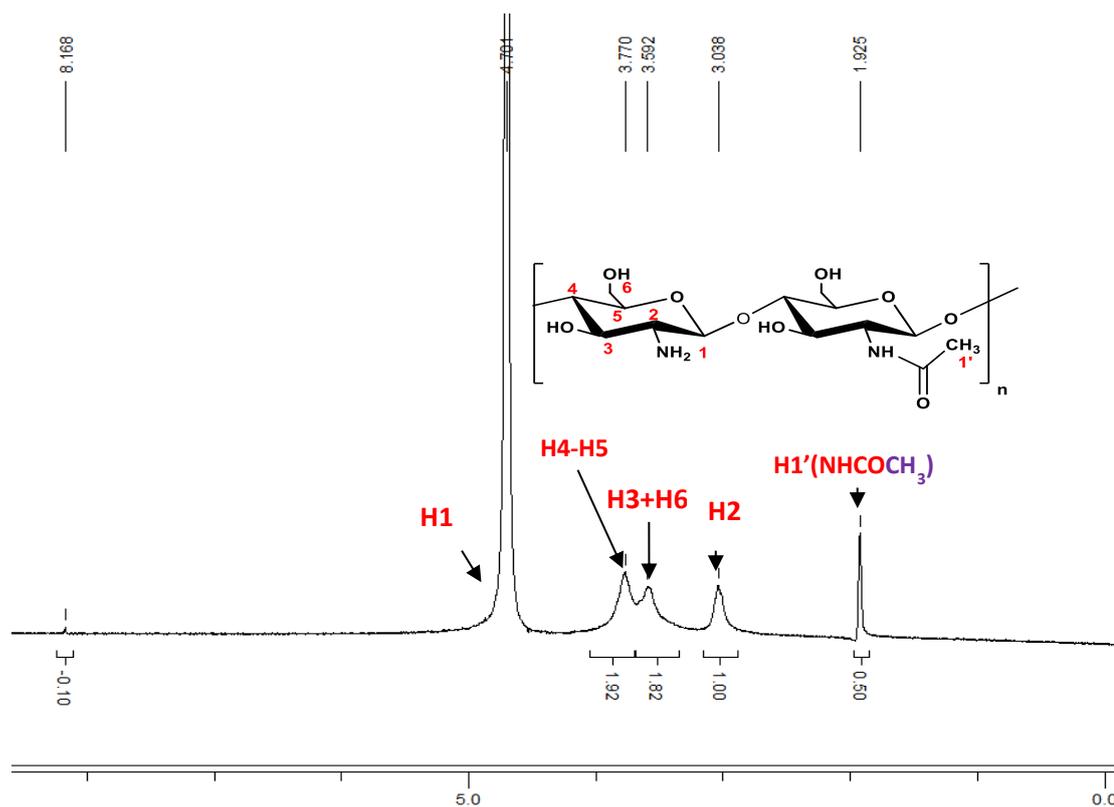


Figure 47: Spectre RMN 1H, attributions et intégrations des signaux les plus pertinents du CS (70°C, 400MHz)

Ainsi, le DD est évalué à partir de l'équation (4) en utilisant l'intensité intégrale (I_{CH_3}) relative au proton *N*-acétyle, et la somme des intensités intégrales, $I_{H_2-H_6}$, des protons H2, H3, H4, H5 et H6.

$$DD (\%) = 1 - \frac{\left(\frac{1}{3}\right) I_{N-COCH_3}}{\frac{1}{6} I(H_2 - H_6)} * 100 \quad (4)$$

où I_{N-COCH_3} est l'intégrale du signal correspondant aux protons méthyle H1' des unités acétylées et $I_{H_2-H_6}$ est la somme des intégrales de H2, H3, H4, H5 et H6.

La valeur de DD ainsi calculée à l'aide de l'équations ci-dessus est de $78,9 \pm 2,2 \%$.

Ce degré peut être mesuré par analyse élémentaire du CS (Tableau 10) à partir de l'équation (5) suivante :

Tableau 10: Analyses élémentaires en C, N et H du CS

Matériaux	Pourcentages trouvés %		
	C	H	N
CS	40.36	-	7.29

$$DD(\%) = 1 - [(C/N - 5.145)/(6.816 - 5.145)] * 100(\%) \quad (5)$$

Le DD calculé à partir de cette équation est $77.2\% \pm 2,7\%$.

3.5 Synthèse et Caractérisation du CM-CS

3.5.1 Préparation du CM-CS

Les groupes $-NH_2$ et $-CH_2OH$ de l'unité glucopyranose du **CS** sont tous deux des sites réactifs et peuvent être fonctionnalisés par des groupes carboxyliques. Nous avons préparé du **CM-CS** à partir de **CS** et d'acide monochloroacétique dans des conditions alcalines comme indiqué sur la Figure 48. Afin d'obtenir un maximum de **CM-CS**, *N,O* substitués, nous avons légèrement modifié la méthode décrite par Patale en changeant la stœchiométrie de **CS**/ $ClCH_2CO_2H$ *⁴ par un rapport de 1:2 plutôt que par 1:1. En effet, le degré de substitution pourrait être encore amélioré de 0,5 à 1,48, ce qui permettrait d'obtenir un **CM-CS** avec des groupes carboxyle plus réactifs pour la complexation des ions métalliques pour l'étude ciblée du pouvoir adsorbant.

* Bien que conscient des inconvénients des composés organohalogénés, nous avons cherché par-ici l'optimisation pour un meilleur rendement.

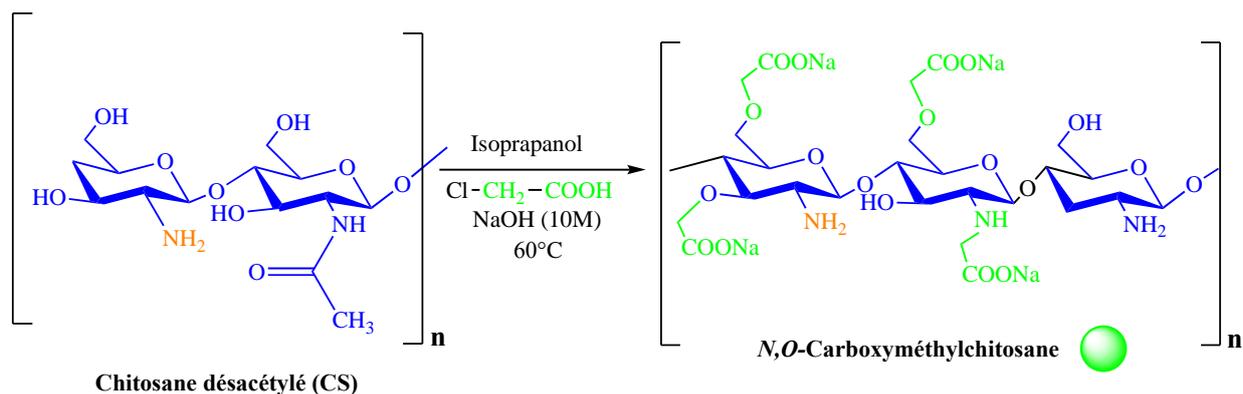


Figure 48: Préparation du CM-CS

3.5.2 Caractérisation du CM-CS

3.5.2.1 Spectre infrarouge du CM-CS

Le spectre FT-IR du **CM-CS** (Figure 49) montre les caractéristiques de base du **CS** avec des vibrations de valences ($\nu\text{O-H}$), ($\nu\text{C-H}$) et ($\nu\text{C-O}$), sortant respectivement à 3455, 2867 et 1091 cm^{-1} et à la déformation ($\delta\text{N-H}$) sortant à 1598 cm^{-1} ^{295,296}. La bande à 3462 cm^{-1} est décalée à 3471 cm^{-1} après la réaction de carboxyméthylation, prouvant ainsi la *N,O*-substitution. Le spectre du **CM-CS** se distingue de celui du **CS** par la présence d'une bande de vibration de valence ($\nu\text{C=O}$) supplémentaire due au groupe $-\text{CO}_2\text{Na}$ et sortant vers 1717 cm^{-1} .

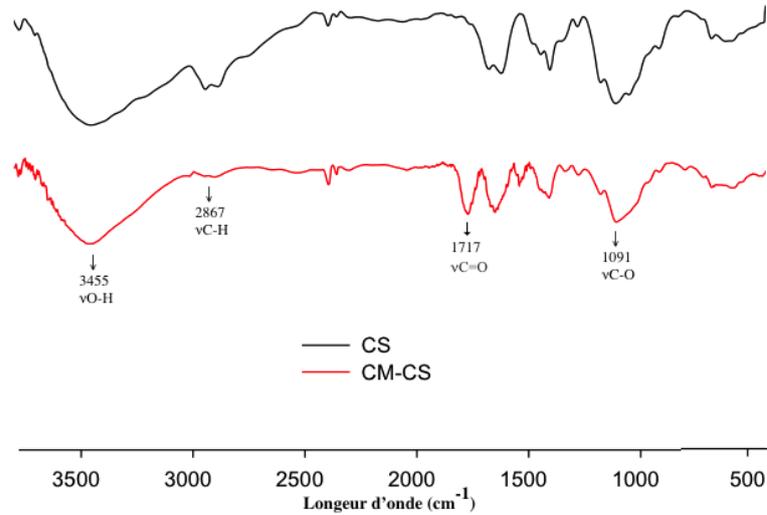


Figure 49: Spectre FT-IR de CS et CM-CS

3.5.2.2 Par RMN ^1H et ^{13}C

La réaction de carboxyméthylation du **CS** a également pu être confirmée par spectroscopie RMN- ^1H (Figure 50). Les signaux assignés au mono et à la disubstitution des groupes amines du **CM-CS** sortant à 3,81 ppm ont mis en évidence la *N*-carboxyméthylation. Les résonances dans la région comprise entre 4,27 et 4,38 ppm sont attribuées aux protons des groupes carboxyméthyles ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$) substitués sur les groupements hydroxyle portés par les carbones 3 et 6, respectivement. Le spectre de RMN- ^{13}C et les données spectrales du **CM-CS** enregistrées dans D_2O (Figure 51) correspondent à ceux rapportés dans la littérature²⁹⁷. On a également déterminé le degré de substitution (**DS**) du carboxyméthylé sur le site amine et hydroxyle à partir des spectres RMN- ^1H . Les fractions *O*-substitués en position 3 et en position 6, ainsi que la fraction d'unité *N*-substitué sont déterminés selon la méthode de Ragnhild²⁹⁸. Les équations permettant d'apprécier le DS sont les suivants:

$$f_6 = (1/2) (I_d - I_c)/(I_b + I_g) \quad f_3 = I_d/(I_b + I_g) \quad (6)$$

$$f_3 = I_d/(I_b + I_g) \quad (7)$$

$$f_2 = (1/2) I_f/(I_b + I_g) \quad (8)$$

$$\mathbf{F} = f_2 + f_3 + f_6 \quad (9)$$

Où f_6 , f_3 et f_2 sont les fractions de carboxyméthylation en positions 6-*O*-, 3-*O*- et 2-*N*-, respectivement. F est la fraction totale de carboxyméthylation.

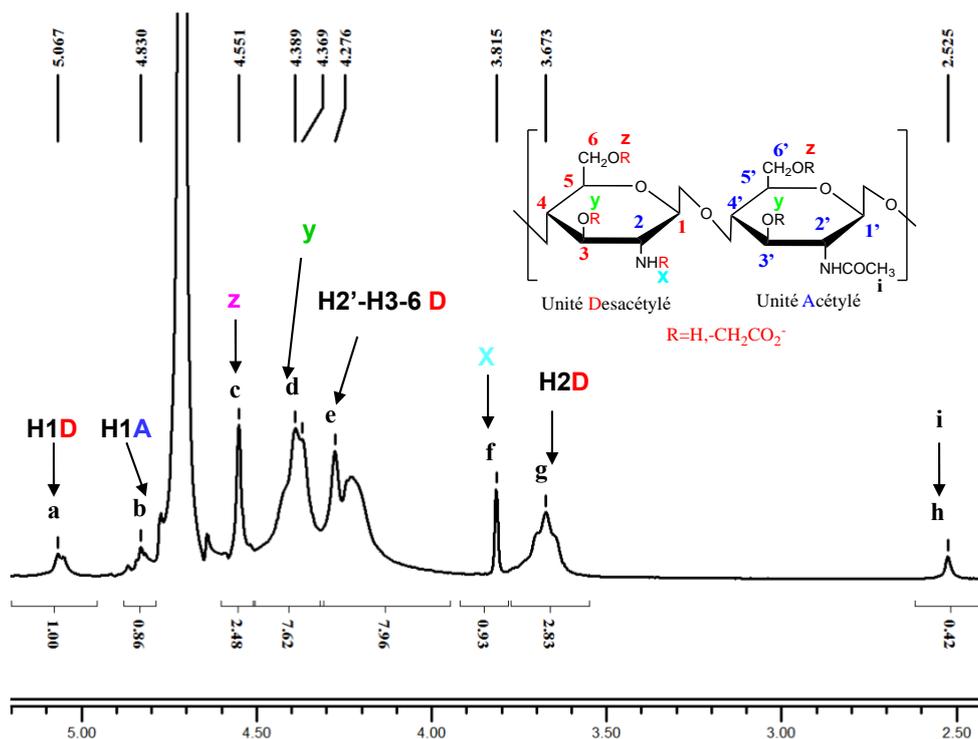


Figure 50: Analyse RMN 1H du CM-CS in D_2O à 80°C

Le DS ainsi déterminé est de 1,48. La facilité de ces réactions de substitution est dans l'ordre $\text{C}_6 > \text{C}_3 > \text{C}_2$ ($0,70 > 0,65 > 0,13$). Dans ce milieu fortement alcalin, non seulement les groupes hydroxyles sont alkylés, mais aussi des substitutions $-\text{NR}$ ont eu lieu.

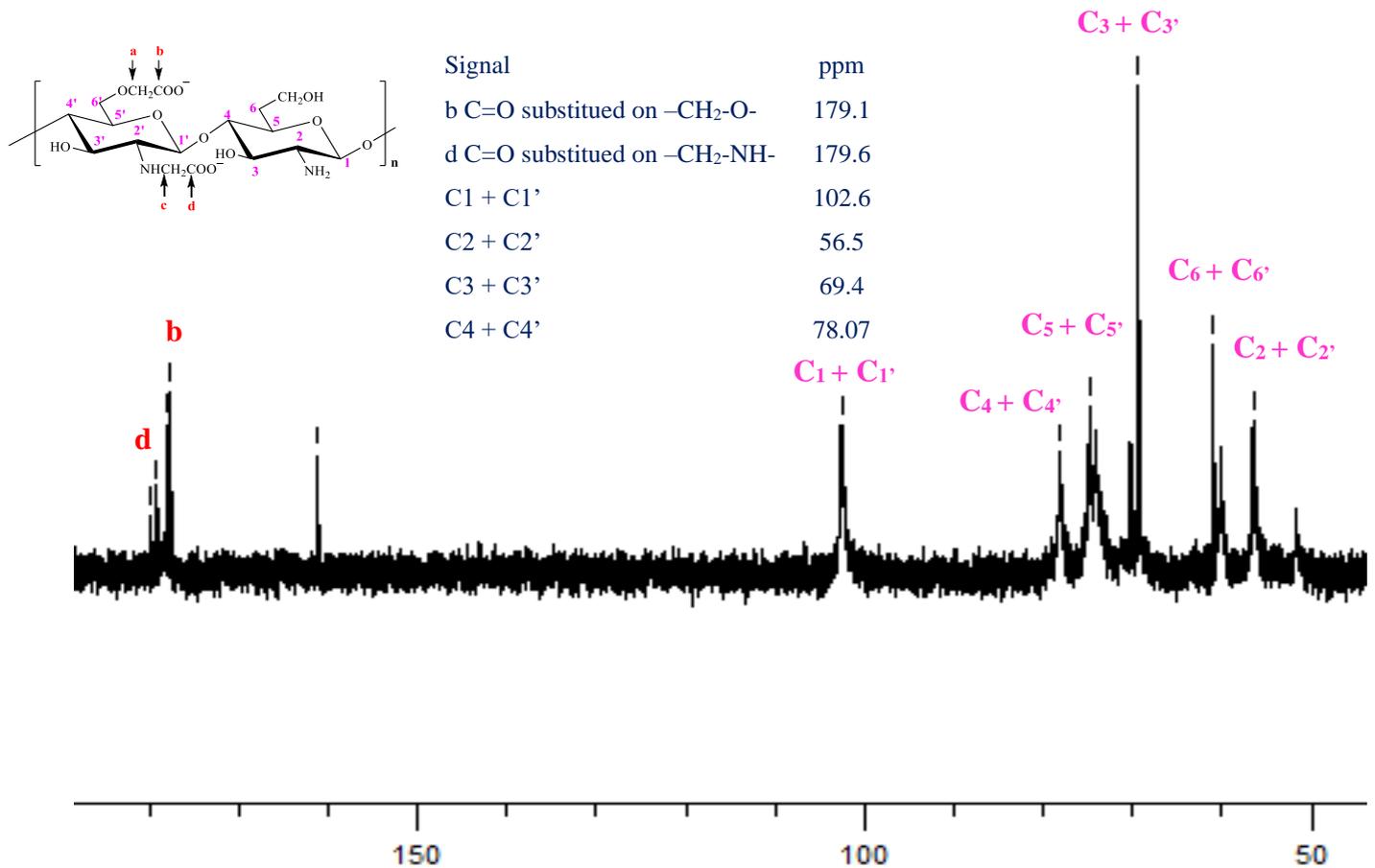


Figure 51: Spectre de RMN-¹³C du CM-CS (400 MHz, D₂O)

3.6 Détermination du degré d'ionisation du CM-CS

On a utilisé la courbe de titrage de **CM-CS** pour déterminer le degré d'ionisation (Figure 52). Le **CM-CS** est dissous avec un excès connu de HCl et la solution est ensuite titrée avec NaOH, tout en contrôlant le pH de la solution avec une électrode calibrée et sensible au pH. La courbe pH-métrique du **CM-CS** affiche un profil présentant trois points d'inflexion. Le premier apparaît à un pH de 2,09 correspond à la neutralisation de l'excès de HCl présent dans la solution. Le deuxième point d'équivalence est obtenu à environ pH 6,01 et correspond à la neutralisation des groupes carboxyle (-CO₂H). La différence entre les deux points d'inflexion donne les moles de H⁺ nécessaires à la protonation des groupes carboxylates libres. Le troisième point d'équivalence est relatif à la neutralisation des groupes ammonium et la différence correspond aux moles de H⁺ nécessaires à la protonation des groupes amine primaires et secondaires (-NH₃⁺, -NH₂R⁺, -NHR₂⁺, où R = -CH₂CO₂H)²⁹⁷.

Le degré d'ionisation des groupes carboxyles de **CM-CS** est déterminé selon l'équation (10) décrite par Wang *et al*²⁹⁹.

$$\chi^c = 1 - \frac{(n_{\max} - n_r)}{cVD_s} \quad (10)$$

Où n_r est la mole de H^+ libérée lors de la dissociation de $-CO_2H$, n_{\max} est le nombre de mole de H^+ quand la libération de protons est nulle, c'est-à-dire quand l'addition de NaOH n'entraîne que des modifications du pH, c étant la concentration en glucosamine (mol/L), DS le degré de substitution du CM-CS et V le volume dans lequel la **CM-CS** est dissoute (L).

Le degré d'ionisation du groupe carboxyle ainsi calculé est de 0,74 à pH 7. Le point isoélectrique du **CM-CS** a un pH de 6,0 (+/- 5%).

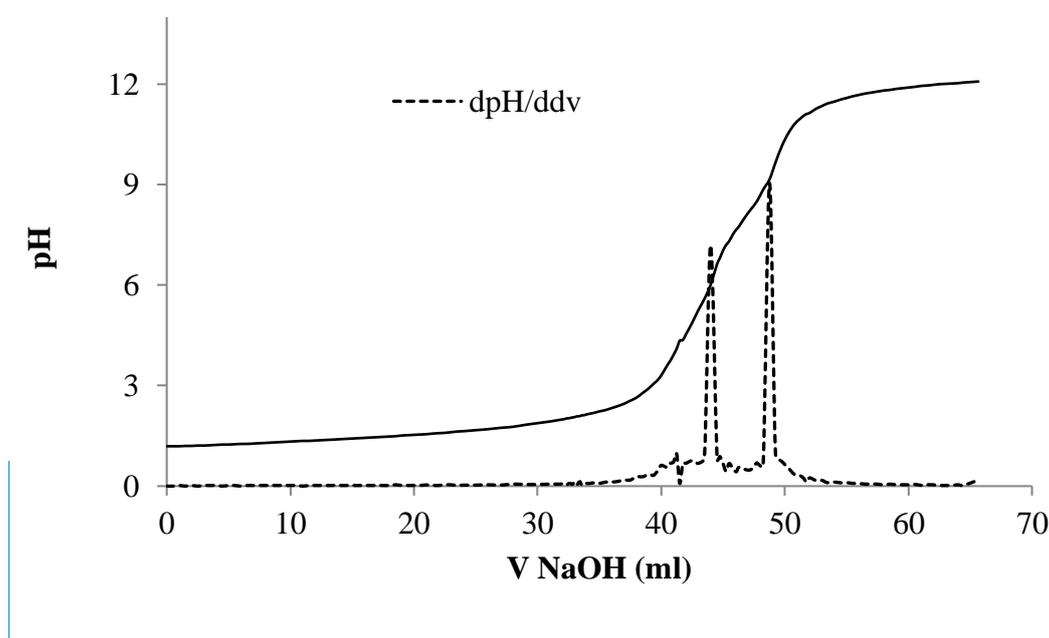


Figure 52: Courbe de titrage potentiométrique du **CM-CS**

3.7 Solubilité du **CM-CS**

Pour déterminer la solubilité du **CM-CS**, nous avons recouru à la turbidimétrie. On a constaté que le pH a une influence sur la précipitation du **CM-CS** et que la stabilité du **CM-CS** se situe dans une gamme de pH compris entre $6.0 < \text{pH} < 8.5$ comme montre la Figure 53. Ce résultat est donc tout à fait comparable avec les données obtenues par Chen *et al.*²⁹⁸ Ils ont signalé que la réaction de carboxyméthylation dans une plage de température comprise entre 0 et 10°C produit un **CM-CS** hydrosoluble, tandis que le **CM-CS** préparé entre 20 et 60°C est insoluble à un pH presque neutre.

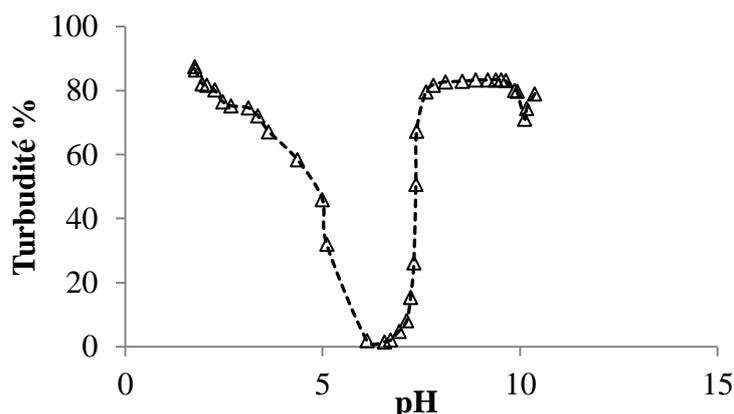


Figure 53: Solubilité du **CM-CS** (0,2%) dans l'eau déterminée par turbidimétrie en fonction du pH

3.8 Préparation et caractérisation des composites à base de **CM-CS**

En vue de préparer des nouveaux matériaux adsorbants pour éliminer les cations métalliques, nous avons élaboré trois types de particules de silice revêtues de **CM-CS**, selon le procédé décrit Figure 54. Les modalités de préparation de ces nouveaux composites à base de **CM-CS** sont décrites dans la partie expérimentale :

- (I) Silice encapsulée par du **CM-CS** ($\text{SiO}_2 + \text{CM-CS}$)
- (II) Silice greffée amine encapsulée par du **CM-CS** ($\text{SiO}_2\text{NH}_2 + \text{CM-CS}$)
- (III) Silice greffée carboxyle encapsulée par du **CM-CS** ($\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{CM-CS}$)

Les particules de silice native AEROSIL 200 sont encapsulées avec du **CM-CS** fournissant ainsi des particules $\text{SiO}_2 + \text{CM-CS}$. La cohésion entre le **CM-CS** et la silice SiO_2 est assurée alors probablement par des liaisons de type hydrogène entre les groupes silanols et les groupes amine secondaire du **CM-CS**. Les mêmes procédures ont été appliquées pour le dépôt de **CM-CS** sur les silices préalablement silanisées SiO_2NH_2 et $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ (voir chapitre 2) pour fournir d'une part le $\text{SiO}_2\text{NH}_2 + \text{CM-CS}$ et d'autre part le $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{CM-CS}$ (Figure 54).

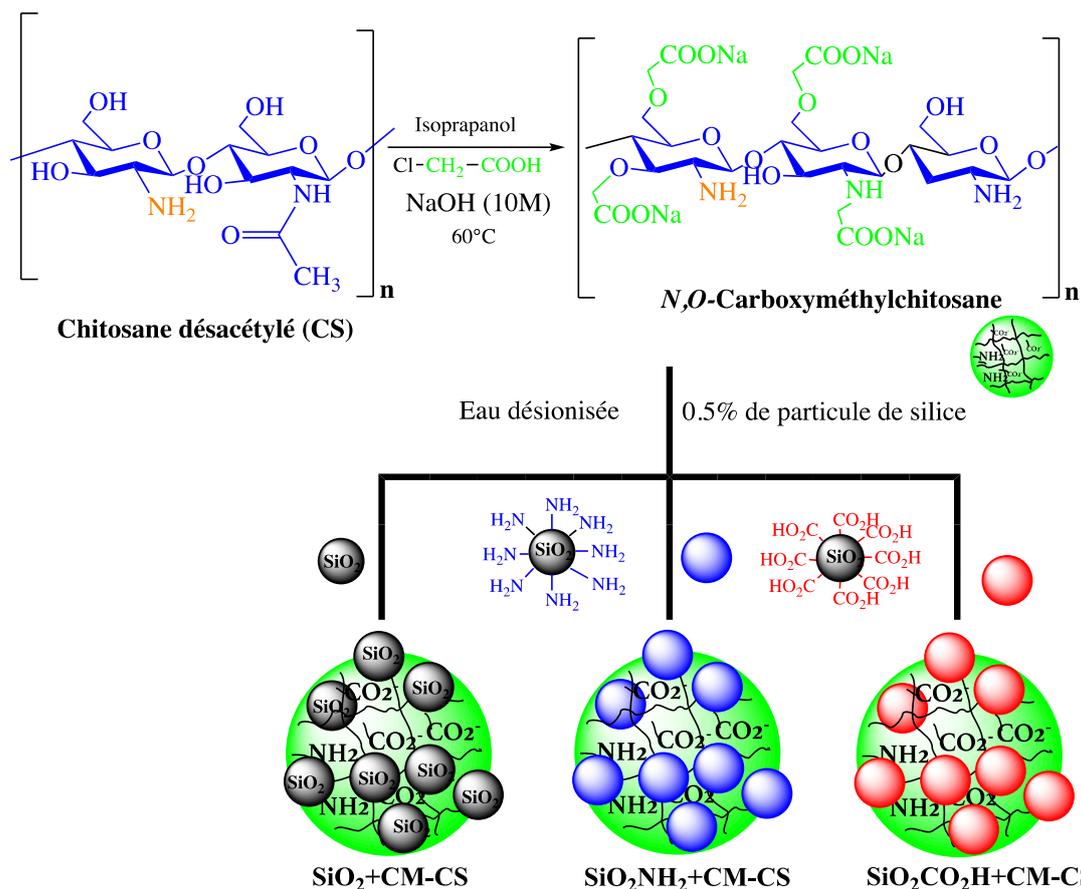


Figure 54: Préparation des absorbants par carboxyméthylation de CS (2%p/v) et déposition subséquente sur des particules de silice(0,5% p/v)

Avant de procéder aux expériences de caractérisation et d'adsorption, la stabilité des composites **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS** est vérifiée. La Figure 55 présente l'évolution en fonction du temps de la variation du pourcentage de carbone relargué en solution à pH 5 et 7. Comme on peut le constater, les matériaux composites présentent un pourcentage stable de carbone. Toutefois, lors de l'essai de stabilité à 25 °C, le pourcentage de carbone relargué dans le système aqueux passe de 0,26% (30 min) à 0,48% après une semaine pour **SiO₂+CM-CS** et 0,28% à 0,88% pour **SiO₂CO₂H+CM-CS** à pH 7. A pH 5, la libération de carbone est passée de 0,20% à 0,59% pour **SiO₂+CM-CS**, et de 0,18% à 0,86% pour **SiO₂CO₂H+CM-CS** après une semaine. Cette faible variation des pourcentages de carbone relâché nous réconforte dans la preuve que nos composites présentent la stabilité attendue pour les expériences d'adsorption.

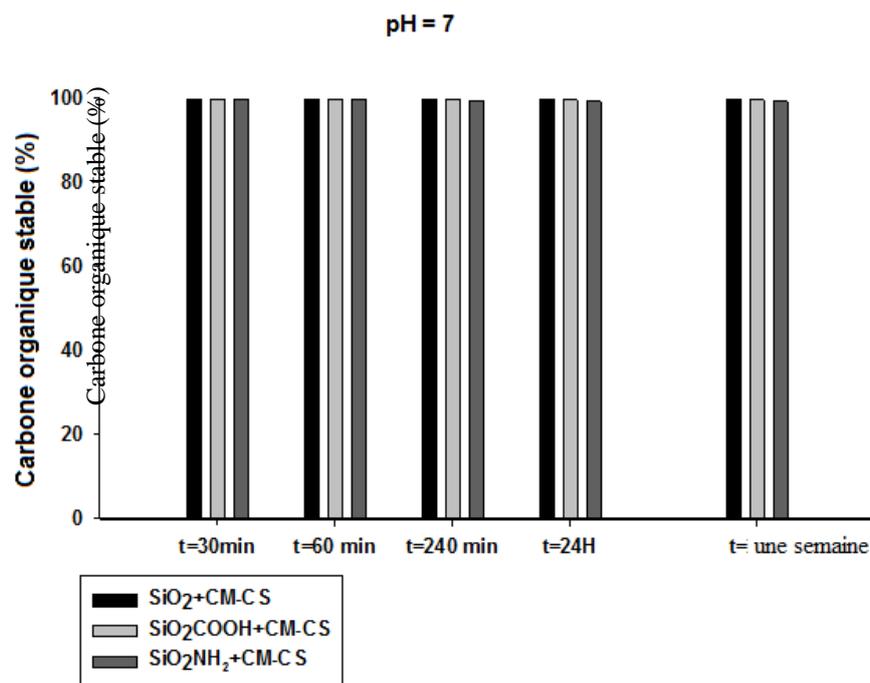


Figure 55: Stabilité des biocomposites en fonction du temps par mesure de carbone organique totale COT

3.9 Caractérisation des matériaux composites par analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des composites à base de **CM-CS** et des silices fonctionnalisées ou non est réalisée en utilisant le carbone (C) et l'azote (N). Les teneurs en C et en N des composites **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS** sont résumées au Tableau 11. Les composites organique-inorganiques ne manifestent pas une augmentation significative du rapport C/N par rapport au **CM-CS**. La silice revêtue **SiO₂+CM-CS** affiche un pourcentage de C de 30,62 % et un pourcentage de N de 5,39 %, indiquant que **SiO₂+CM-CS** est composé de 84,03 % de **CM-CS** et 15,97 % de silice. Les deux autres matériaux, **SiO₂CO₂H+CM-CS** et **SiO₂NH₂+CM-CS**, contiennent respectivement 16,1 % et 30,63 % de carbone, soit 64,9 % et 86,14 % de **CM-CS**.

Tableau 11: Analyse élémentaire des composites à base de **CM-CS**

Materials	C%	N%	C/N
CS	40.39	7.31	5.52
CM-CS	38.81	5.34	7.27
SiO₂+CM-CS	30.62	5.39	5.68
SiO₂NH₂+CM-CS	30.63	5.35	5.72
SiO₂CO₂H+ CM-CS	16.10	3.73	4.31

3.9.1 Détermination de la surface spécifique BET

L'analyse BET a permis de mesurer les surfaces spécifiques de nos matériaux. Les résultats obtenus ont montré que la procédure d'hybridation peut donc être considérée comme très reproductible. Tout d'abord, on a vu que les surfaces spécifiques de nos matériaux composites ont considérablement diminué (Tableau 12). Les valeurs S_{BET} des particules de silices revêtues de **CM-CS** sont toutes inférieures à $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Il est fortement probable que les sites d'adsorption soient obstrués et bloqués après l'application d'une couche de **CM-CS** sur les particules de silice pour expliquer cet écart important du S_{BET} . Ces résultats sont en parfait accord avec celui Xu et al.³⁰⁰. Les auteurs ont préparé un matériau composite (**MSN-NH₂@CM-CS**) comme support de pesticide à partir d'une silice mésoporeuse (MSN) fonctionnalisée amine et déposée sur du **CM-CS**. Cette étude a révélé que la silice MSN fonctionnalisée amine affiche une diminution manifeste de sa surface spécifique S_{BET} en passant de $1724 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $720 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ par rapport à la MSN du départ, évidemment en raison de la présence de certains groupes amines dans les pores. Après l'ajout de **CM-CS** sur le site de modification, la S_{BET} a encore drastiquement chuté en passant de $720 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ensuite, après chargement de l'azoxystrobine, un fongicide à large spectre sur le matériau composite **MSN-NH₂@CM-CS**, la S_{BET} est de nouveau fortement réduite passant de $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $0,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ainsi, nos constatations rejoignent celles de cette dernière étude.

Tableau 12: La surface spécifique BET (S_{BET}) des silices revêtues de **CM-CS**.

$S_{BET}, \text{m}^2/\text{g}$	SiO_2	SiO_2NH_2	SiO_2CO_2	$\text{SiO}_2+\text{CM-}$	$\text{SiO}_2\text{NH}_2+\text{CM-}$	$\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{C}$
	$182 \pm$	98 ± 1	101 ± 5	6 ± 1	2 ± 1	4 ± 1

3.9.2 Analyse par spectroscopie FT-IR

On peut également vérifier l'encapsulation en surface des silices fonctionnalisées par **CM-CS** à partir des spectres FT-IR des composites **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS** représentés dans la Figure 56. Les pics larges d'environ $3428\text{-}3446 \text{ cm}^{-1}$ se rapportent aux vibrations d'étirement $\nu\text{O-H}$ et νNH_2 libres³⁰¹, ceux de $2900\text{-}2928 \text{ cm}^{-1}$ aux vibrations d'élongation $\nu\text{C-H}$. Les bandes d'absorption apparaissant à $1602\text{-}1644 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de déformation de $\delta\text{N-H}$, les pics à 1384 et $1103\text{-}1107 \text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations de valence de $\nu\text{N-H}$ et de $\nu\text{C-O}$. Dans tous nos composites, des bandes d'élongation intenses de siloxane sortent entre $1071\text{-}1104 \text{ cm}^{-1}$ dominant les spectres, ainsi que

d'autres bande caractéristique de la silice. Trois principales bandes d'absorption caractéristiques du groupe O-Si-O ont été observées dans le spectre infrarouge de nos composites. Par exemple, les bandes observées à 478 cm^{-1} , 803 cm^{-1} et 1104 cm^{-1} sont dues aux vibrations symétriques de Si-O-H, Si-OH et asymétriques de Si-O-Si, respectivement³⁰²⁻³⁰⁴. Les bandes caractéristiques de la silice apparaissent dans la même région pour les trois composites, ce qui corrobore le revêtement assez épais du **CM-CS** sur les particules silices.

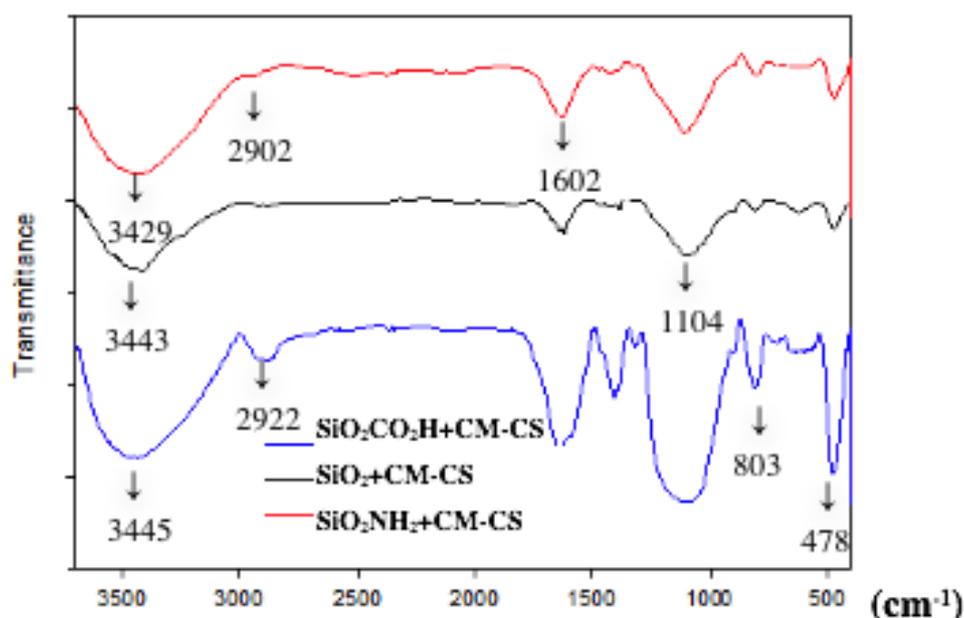


Figure 56: Spectres FT-IR de $\text{SiO}_2+\text{CM-CS}$, $\text{SiO}_2\text{NH}_2+\text{CM-CS}$ et $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{CM-CS}$

Tableau 13: Analyse IR des différents types de matériaux hybrides de silice revêtus de **CM-CS**

Groupes fonctionnels	Fréquence (cm^{-1})		
	$\text{SiO}_2+\text{CM-CS}$	$\text{SiO}_2\text{NH}_2+\text{CM-CS}$	$\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{CM-CS}$
Siloxane (de silice)	1104	1078	1102
Vibrations symétriques $-\text{CO}_2^-$ (acide carboxylique)	-	-	1454
Vibration asymétrique $-\text{CO}_2^-$ (acide carboxylique)	-	-	1627
Vibration d'élongation d'alkyle	2906	2902	2922
-OH (silanols provenant de groupes silice ou hydroxyle sur CM-CS)	3443	3429	3445

Pour le composite $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{CM-CS}$, la bande faible à 1716 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison (C=O) de la silice carboxyle n'apparaît plus dans le spectre de ce

dernier. On peut attribuer cette situation à un nombre relativement faible de groupes CO_2H dû aux interactions de type hydrogène entre les groupements $-\text{OH}$ du **CM-CS** et le groupe $-\text{C}=\text{O}$ de **$\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$** . Dans le cas de la **$\text{SiO}_2\text{NH}_2+\text{CM-CS}$** , la vibration de déformation de $-\text{NH}_2$ observée à 1617 cm^{-1} est décalée vers une fréquence inférieure 1602 cm^{-1} (la fréquence inférieure de cet hybride peut s'expliquer par la présence du sel primaire $-\text{NH}_3^+$)³⁰⁵. En accord avec nos données, des caractéristiques similaires ont été observées pour un **CM-CS** déposé sur une silice mésoporeuse (MSN)³⁰⁰. Le **CM-CS** a une grande affinité avec la surface de la silice carboxyle **SiO_2COOH** en raison de l'interaction entre une partie des groupes amino protonés du **CM-CS** et les groupes hydroxyle dissociés de la silice, formés en solution aqueuse (Figure 57)³⁰⁶.

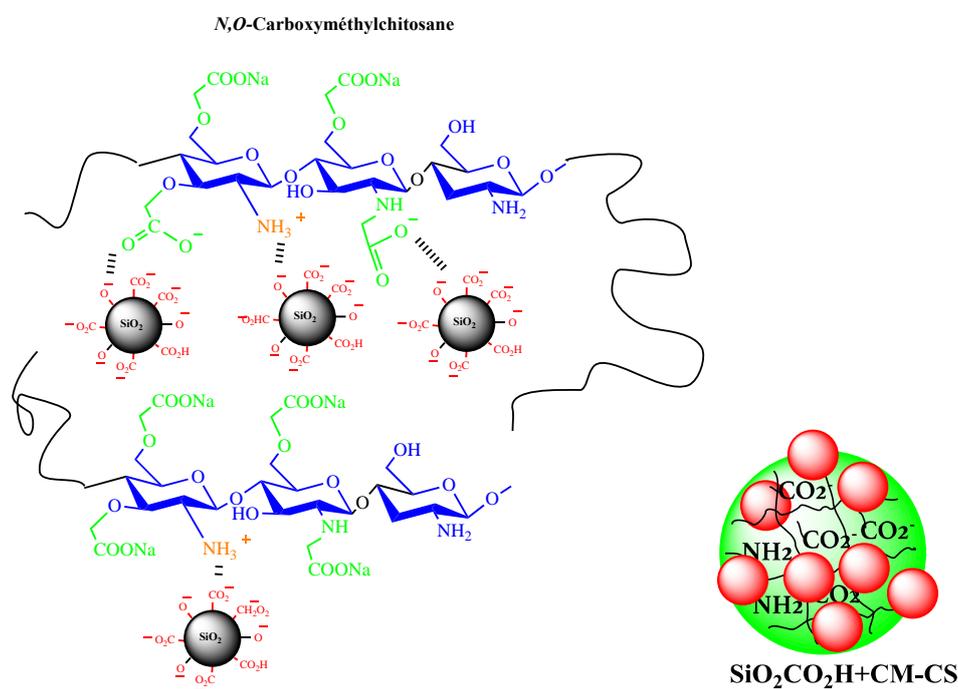


Figure 57: Proposition d'interaction entre la $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ et le CM-CS

3.9.3 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une des techniques les plus utiles pour caractériser la morphologie ou la structure de nos composites. La Figure 58 présente les clichés obtenus en MEB de la surface de nos composites (**$\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{CM-CS}$** et **$\text{SiO}_2\text{NH}_2+\text{CM-CS}$**) avec un grossissement $\times 30000$ et $\times 60000$. Au grossissement $\times 30000$, comme au grossissement $\times 60000$, tous les échantillons ont une structure granulaire, dans laquelle ils présentent une surface non lisse et relativement hétérogène. On note également la présence des petites particules sphériques. Le MEB révèle également que leurs morphologies sont plus rugueuses

avec de petits grains de particules de silice répartis de façon hétérogène dans la matrice **CM-CS** et montrant une surface rugueuse. La taille de nos composites varie de 2 à 5 μm .

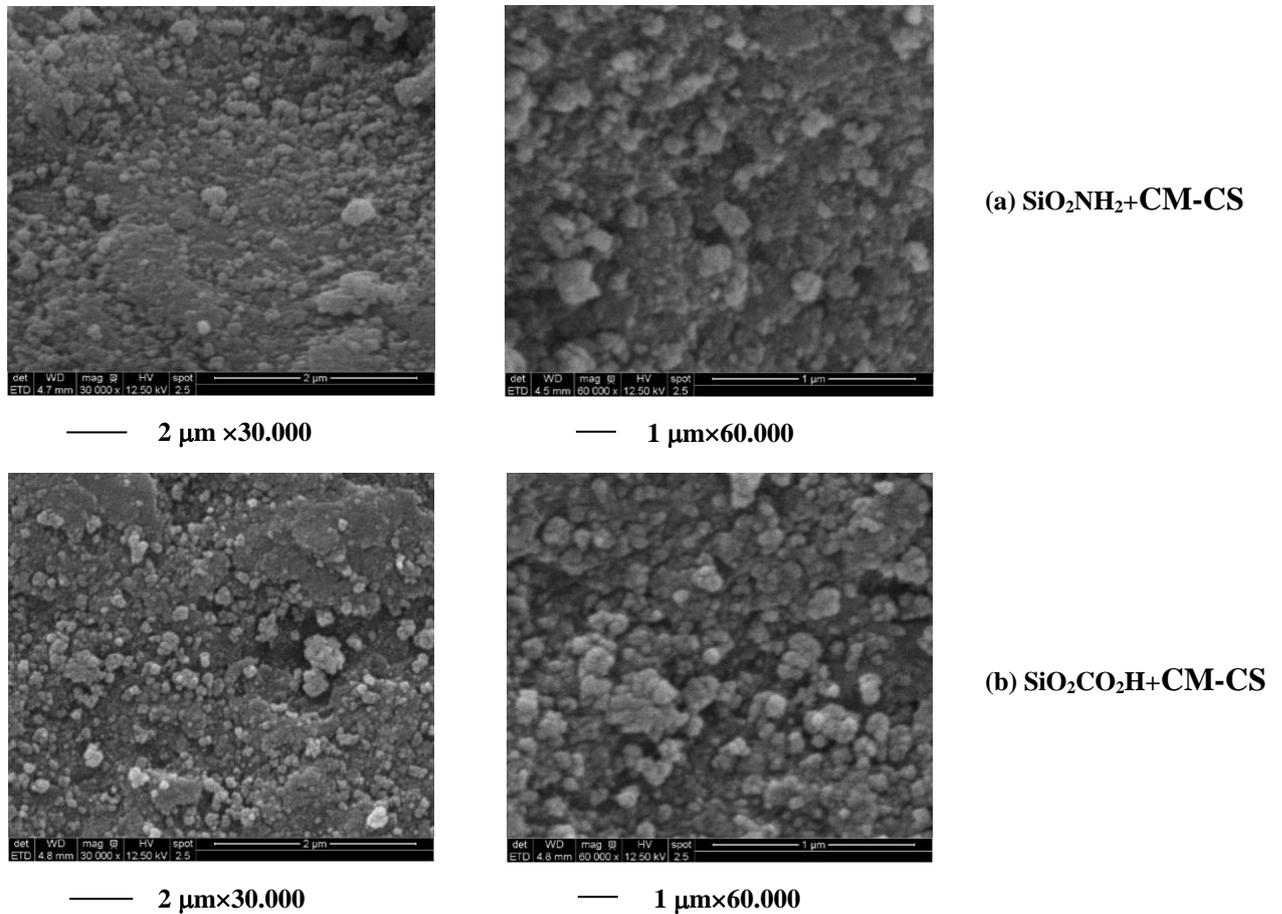


Figure 58: Images MEB de matériaux siliceux revêtus de *CM-CS*

3.9.4 Potentiel zêta des composites

La répulsion électrostatique des particules colloïdales est souvent la clé pour comprendre la stabilité d'une dispersion. La mesure de la mobilité électrophorétique (même dans des liquides non polaires) apporte des informations précieuses. Le potentiel zêta a donc été déterminé pour étudier les propriétés interfaciales de nos particules en milieu aqueux. Les potentiels Zêta de la silice native (SiO_2) ainsi que ceux de nos trois composites ($\text{SiO}_2+\text{CM-CS}$, $\text{SiO}_2\text{NH}_2+\text{CM-CS}$, $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{CM-CS}$) sont montrés en Figure 59. Par des études antérieures, on a constaté que lorsque le pH de la solution est supérieur au point isoélectrique de la silice (pH 2), les groupes Si-OH à la surface de l'AEROSIL sont déprotonés, produisant des charges négatives à la surface²⁰⁸.

Le potentiel ζ des trois composites diminue avec l'augmentation du pH, et le point isoélectrique se situe autour d'un pH égal à 6,3. Les charges superficielles des composites sont donc positives dans la gamme de pH 3 à 6,3, en raison de la protonation de groupements amine du polymère **CM-CS** et de groupements amine primaire non substitués de **CM-CS**. En effet, nous avons montré au chapitre 2 que le pic des particules **SiO₂NH₂** est situé vers pH9, ces particules sont donc chargées positivement à pH < à pH 6,3. D'autres études issue de la littérature corroborent notre étude et montrent la présence de charges positives dues à la protonation de l'amine^{307,308}. A un pH supérieur à 7, les composites ont des potentiels zêta (ζ) négatifs dû au groupements carboxylates du **CM-CS**.

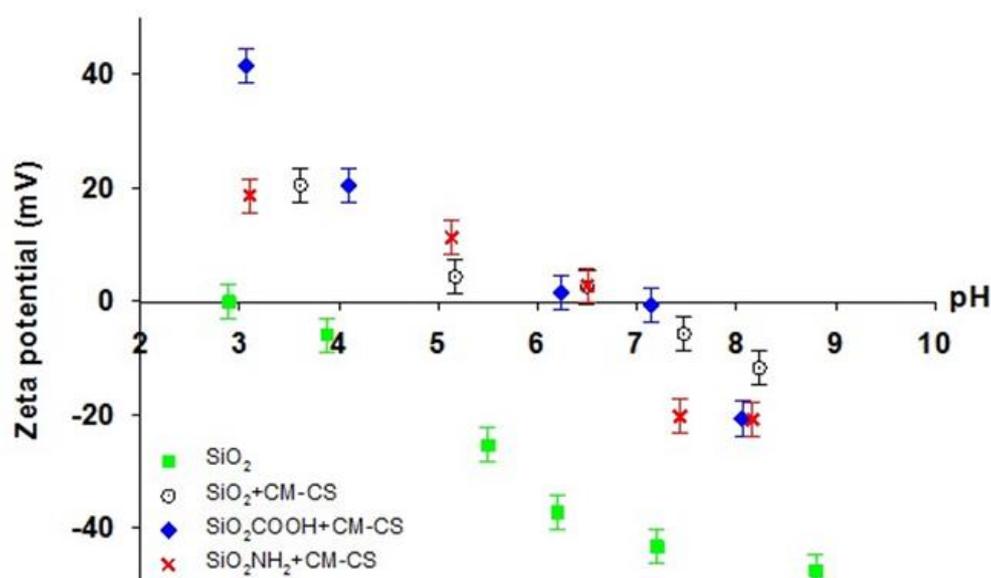


Figure 59: Potentiels zêta des particules de silice native SiO₂ et de particules de silice revêtues de CM-CS

3.9.5 Taille hydrodynamique des composites

On a également étudié la taille hydrodynamique de nos trois matériaux de silice à base de **CM-CS**. Les composites séchés (**SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS**) ont fait l'objet d'ultrasonisation pendant 1h avant de faire leur mesure de taille. La taille hydrodynamique de ces trois hybrides est donnée au Tableau 14. La taille hydrodynamique des six composites hybrides était supérieure à 1 μ m. Ces résultats sont semblables aux hybrides à base CS et SiO₂ obtenus par Singhton *et al.*²⁰⁸. La taille moyenne des matériaux hybrides mesuré par diffusion de la lumière est passée à 328 nm pour la silice native à plus d'un micron > 1 μ m pour les matériaux composites en raison des dépôts de **CM-CS**.

Tableau 14: Taille hydrodynamique de silice non traitée et de six composites hybrides

Composites	Taille hydrodynamique moyenne
SiO₂	302 ± 12 nm
SiO₂+CM-CS	> 1 µm
SiO₂NH₂+CM-CS	> 1 µm
SiO₂CO₂H+CM-CS	> 1 µm

Conclusion

Les particules des silices amorphes préparées dans le chapitre 2 ne possèdent pas des capacités d'établir des interactions très fortes vis-à-vis des ions de métaux lourds, ce qui rend leurs utilisations peu pratiques dans l'adsorption des ions des métaux lourds. La présente étude a pour objectif de mettre au point des stratégies de préparation des matériaux composites rentables à base de biopolymère **CM-CS** obtenu par carboxyméthylation avec l'acide monochloroacétique et de la silice AEROSIL 200 fonctionnée ou non, pour améliorer le processus d'adsorption. Afin d'augmenter la capacité de rétention des ions métalliques, des particules de silice native ou greffées avec des groupes amine et/ou carboxyle ont été fonctionnalisées par un biopolymère (**CM-CS**). Cette technique a permis l'élaboration de trois types de matériaux composites à base de **CM-CS** à savoir **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS**.

Dans le présent chapitre et avant toute préparation des matériaux composites, nous avons d'emblée caractérisé le **CS** par analyse élémentaire et par spectroscopie (RMN-¹H) pour déterminer le degré exact de désacétylation de **CS**. Un degré de désacétylation (DD) de 78,9 et 77,2 % est obtenu par RMN-¹H et par analyse élémentaire respectivement. Il est ressorti des résultats que les valeurs DD déterminées à partir des deux méthodes ne présentaient pas de différence significative. En vue de renforcer les propriétés d'adsorption et de solubilité, le **CS** est chimiquement transformé par synthèse modifiée en **CM-CS**. Le **CM-CS**, résultant est caractérisé par FTIR et par RMN-¹H. La spectroscopie FT-IR a confirmé avec succès l'introduction des groupes carboxyle sur l'amine primaire et sur les groupements hydroxyle portés par le carbone 3 et le carbone 6 du **CS**. Un degré de substitution amélioré de 1,48 est obtenu par RMN-¹H, laissant présager que le polymère **CM-CS** est un bon candidat pour l'adsorption des ions métalliques en raison de sa richesse en groupement carboxylate³⁰⁹.

Tous les matériaux composites ainsi préparés ont été caractérisés à l'aide de FT-IR et SEM. Le potentiel zêta et la taille des composites ont été mesurés en fonction du pH de la solution. Ces composites à base de biopolymères ont également fait l'objet d'une mesure de leurs surfaces spécifiques (BET). Il ressort clairement que la quantité de carbone de la couche de **CM-CS** relargué en milieu aqueux reste très faibles, ce qui indique que nos composites à base de **CM-CS** affichent une très bonne stabilité pour des expériences d'adsorption. Par conséquent, les composites hybrides à base de **CM-CS** (**SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS**) ont été testés comme adsorbants pour la rétention des ions Ni(II) en milieu aqueux à pH optimal, dont nous avons fait état dans le Chapitre 4

Partie expérimentale

3.10 Matériaux et appareils

Tous les réactifs étaient de qualité analytique. Le pourcentage de carbone relargué en milieu aqueux a été quantifié au moyen d'un analyseur TOC (TOC-505050, Shimadzu, Japon). Les mesures FT-IR sont réalisées avec un spectromètre VERTEX 70 équipé d'un détecteur DTGS (BRUKER). Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service d'Analyse Élémentaire de l'UMR 7565 Vandoeuvre-les-Nancy. Les potentiels zêta ont été obtenus au moyen d'un Zetasizer Nano ZS, Malvern. La morphologie des composites a fait l'objet d'un examen au microscope électronique à balayage (MEB, JEOL JSM-7600F).

3.11 Préparation du CM-CS

CS (10 g) est dispersé dans 100 ml d'alcool isopropylique, la solution est mise sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante. Puis 25 ml d'une solution aqueuse de NaOH (10 N) sont ajoutés en six portions égales toutes les 4 minutes. Après avoir agité la suspension alcaline pendant 45 minutes supplémentaires, de l'acide monochloroacétique solide (24,0 g, 0,25 mole) y a été ajouté en cinq portions égales et à intervalles de 5 minutes sur une période de 20 minutes. Le mélange réactionnel a ensuite été agité en continu pendant 3 h à une température de 60 °C. Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le résidu est versé dans 300 ml d'un mélange constitué de méthanol/eau à (70% (v/v)). Le produit solide est filtré, puis dispersé dans 300 ml de MeOH anhydre pour le laver à nouveau. Le produit purifié a été recueilli et séché pendant une nuit dans un four à 60 °C pour donner 8,1 g.

3.12 Titrage potentiométrique de CM-CS

Le degré d'ionisation est estimé par une méthode décrite dans la littérature par Wang *et al*²⁹⁹. CM-CS (0,20 g) est dissous dans 40 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1 M). On a utilisé une solution aqueuse de NaOH (0,1 M) comme réactif de titrage. On a enregistré les courbes par titrimétrie. Le titrage a été interrompu lorsque le pH de la solution a atteint une valeur de 12,0. Par souci d'exactitude, les mesures ont été répétées 3 fois.

3.13 Solubilité dans l'eau du CM-CS

La mesure de la turbidité a permis d'obtenir un profil de solubilité du **CM-CS** en fonction de pH ²⁹⁸. La dépendance de la solubilité du **CM-CS** dans l'eau aux variations de pH a été estimée en mesurant la transmittance à 550 nm. La concentration de **CM-CS** était de 2 g/l. Les valeurs de pH du **CM-CS** sont ajustées vers des valeurs basses avec une solution aqueuse de HCl à 0,1M.

3.14 Préparation des composites à base de CM-CS

0,5 g de silice native et/ou greffée est ajouté à 100 ml de **CM-CS** à 2% avant d'ajuster le pH à 4 avec de l'acide acétique glacial. Le mélange a ensuite été agité magnétiquement pendant 24 h, ce qui a entraîné la formation d'une suspension **CM-CS/Silice**. Le pH de cette suspension a été ajusté à pH7 avec une solution de NaOH (0,1M) pour neutraliser l'excès d'acide. Après centrifugation (12.000 tr/min pendant 10 min), les composites à base de **CM-CS** sont lavés avec de l'eau déionisée (DI). Cette opération a été répétée 10 fois jusqu'à ce que la conductivité de l'eau soit inférieure à 40 $\mu\text{S/cm}$. Les composites ont ensuite été séchés dans un four à 100 °C pendant 24 heures avant d'être utilisés comme adsorbants.

4 Chapitre 4 : Extraction, purification et caractérisation des alginates issus des espèces *Turbunaria* et du *Sargassum Sp.* comme de leurs composites obtenus par extrusion

*Ce chapitre décrit l'extraction, la purification et la caractérisation des alginates issus des algues brunes collectées à Ile-Musha (Djibouti). Au cours de ce chapitre, deux espèces d'algue sont exploitées pour extraire les alginates. Il s'agit de l'espèce *Turbunaria* et l'espèce *Sargassum Sp.* La première partie se concentre donc sur l'extraction, la caractérisation structurale, l'évaluation des propriétés des alginates issues de ces macroalgues non exploitées. Dans un second temps, le chapitre expose la préparation par extrusion de composites à base d'alginate et de particules de silice et leurs caractérisations. Sont également étudiées leurs morphologies, leurs compositions élémentaires, leurs stabilités et leurs surfaces spécifiques.*

4.1 Algue et macroalgue

4.1.1 Type et classification d'algue

Trois principales catégories d'algues sont généralement décrites dans la littérature. Elles sont classées en fonction de leur couleur. Les algues vertes, rouges et brunes³¹⁰. Dans le système de classification classique composé de cinq règnes, les macro-algues sont assignées au règne des Protistes (Figure 60). Dans ce règne, des algues sont réparties en trois grandes divisions (phylums), à savoir Rhodophyta (algues rouges), Phaeophyta (algues brunes), Chlorophyta (algues vertes), essentiellement sur base de leur couleur, bien qu'elles diffèrent en ce qui concerne leur réserve en polysaccharide.

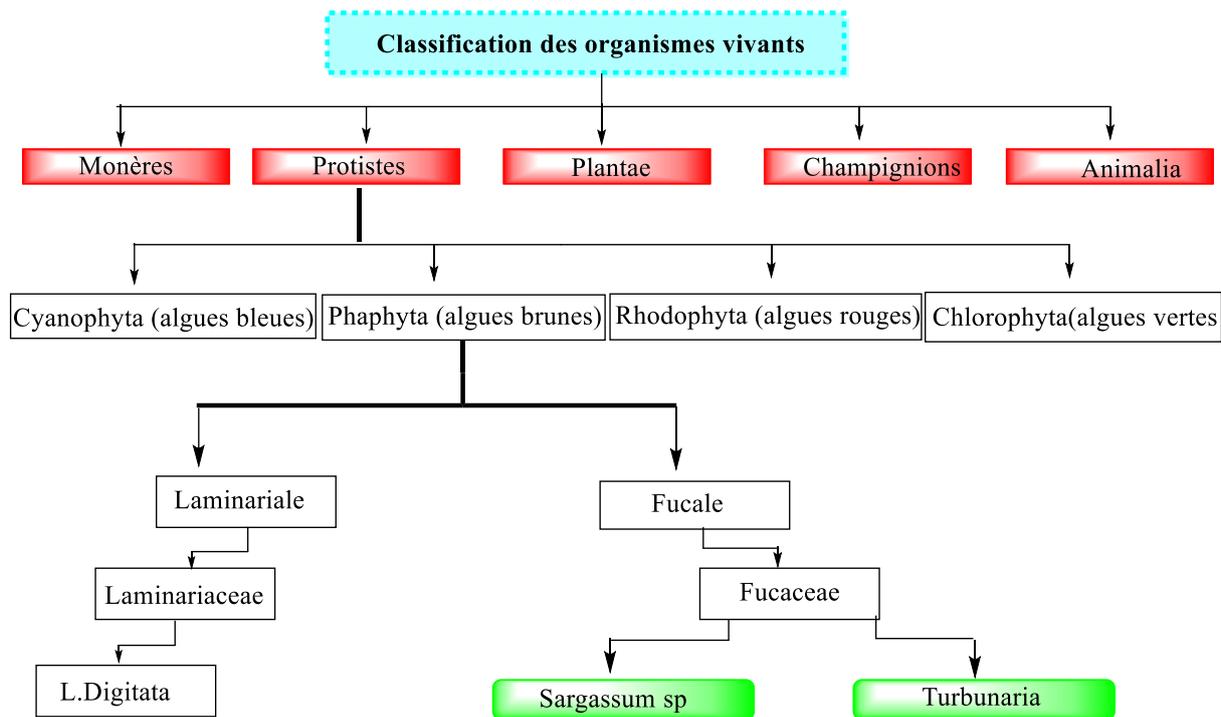


Figure 60: Classification des algues sous le règne des protistes et classification de *Sargassum* et *Turbunaria*

Les macroalgues étudiées dans le cadre de cette thèse c'est-à-dire le *Sargassum Sp.* et le *Turbunaria* appartiennent à l'ordre de Fucales, de la famille fucaceae.

4.1.2 Division de Phaeophyta (Algues brunes)

La Division de Phaeophyta constitue un assemblage important d'algues marines, classées dans au moins environ 265 genres et se compose d'un peu plus de 1500 espèces³¹¹. Considérées à l'origine comme des plantes, une recherche plus récente a permis de reclassifier les brunes comme des Strameophiles, filière évolutionnaire distincte des plantes terrestres. Les algues brunes se développent principalement dans le milieu marin, où elles sont observées surtout dans les zones intertidales, s'étendant de la zone littorale supérieure à la zone sublittoral. Elles se manifestent généralement en eau tempérée où elles montrent la plus grande diversité en termes d'espèces et d'expression morphologique³¹². Plusieurs formes d'algues, en particulier celles appartenant à l'ordre de Fucales, font face à de longues périodes d'immersion pendant la marée haute. La composition chimique des parois et des membranes cellulaires constitue également des caractéristiques biologiques utilisées pour classer une algue. En effet, les divisions d'algues sont définies selon leur couleur résultant de la composition chimique en colorant. En effet, les polysaccharides constitutifs de la paroi cellulaire sont spécifiques aussi pour chaque division. Les composés d'intérêt que l'on trouve principalement dans les algues sont récapitulés dans le Tableau 15, et par catégorie. Toutes les algues contiennent la chlorophylle mais en

différentes proportions. Elle est plus élevée dans les algues vertes. La couleur brune du Phaeophyta est due à un pourcentage élevé en caroténoïdes (Fucoxanthine).

Tableau 15 : Compositions chimique en polysaccharide, pigment dans les parois cellulaires des macroalgues³¹²

Division	Nom commun	Pigments	Produits de stockage	Parois cellulaires
Chlorophita	Algues Vertes	Chlorophylle a,b; α , β et γ -Carothene et plusieurs Xanthophylle	Amidons (Amylose et Amilopectines)	Celluloses (β -1,4- Glucopyronoside ; hydroxy-proline glycoside ; Xylane ; Mannane
Phaeophita	Algues Brunes	Chlorophylle a,c; Fucoxanthine; β -carothene, Plusieurs xanthophylles	Laminarane (β -1,3- Glucopyronoside) ; Mannitol	Acide alginique ; Fucoidane ; Cellulose
Rhodophita	Algues Rouges	Chlorophylle a,d; C-Phycocyanine ; β -Carothene et plusieurs Xanthophylle	Amidons (Amylopectine)	Xylane ; Galactane ; Caraghenane etc...

4.1.3 La famille de Fucaeae

Les Sargasses sont de grandes algues brunes vivant accrochées à des substrats ou flottant à la surface des océans. Elles sont capables de se reproduire par voie sexuée (gamètes) ou végétative (fractionnement du thalle). Les Fucaeae ont généralement une teneur plus élevée en antioxydants (comme les substances phénoliques et les pigments). Ces composants aident ces algues marines à résister aux stress abiotiques tels que le rayonnement UV et l'oxydation de l'air (Stengel *et al.* 2011³¹³). A Djibouti, chez les espèces *Sargassum Sp.*, les croissances les plus fortes sont observées quand la température de l'eau est à 28-30°C en moyenne, ensuite l'algue perd ses ramifications et passe l'hiver sous une forme primaire pérennante. Aujourd'hui, un peu plus de 575 espèces de *Sargassum* et 30 espèces de *Turbinaria* sont connues, la taxonomie se basant sur des études morphologiques et moléculaires :

4.1.4 Structure d'algues brunes marines et morphologie :

Le corps d'une algue est connu sous le nom de thalle. Les principales parties du thalle sont les suivantes : le crampon, le stipe et la fronde. La Figure 61 compare les différentes composantes d'une algue marine et d'une plante terrestre.

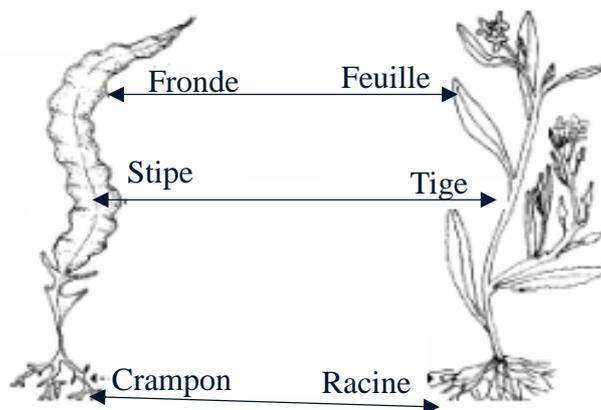


Figure 61 : Comparaison de composante d'une algue à celui d'une plante

4.1.5 Principaux composés dans les algues brunes :

4.1.5.1 Composés à faible poids moléculaire :

Sans tenir compte des produits métaboliques dans les algues marines (les fucoxanthines, les phorotannins etc.), d'autres composés à faible poids moléculaire tels que les glucides (monosaccharides libres) sont présents dans les algues brunes. Dans ces dernières, Le *D*-mannitol est universellement présent et peut atteindre 25% de la matière sèche de certaines laminaires en automne. Sept autres alcools, de sucre et de volemitol, ont été également identifiés dans l'algue brune *Pelvetia canaliculata* (Pfetzing *et al.* 2000³¹⁴).

Une certaine quantité de saccharose, du galactose libre et du mannose ont également été signalés (Percival & McDowell, 1968³¹⁵).

En raison de leur milieu de vie, de l'eau salée et de leur croissance sur les roches, les algues brunes sont particulièrement riches en différents micronutriments et surtout en cations divalents (Fe(II), Mn(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II)) etc... De plus, les algues dont l'habitat est proche du littoral sont également exposées à la contamination par les métaux lourds par l'élimination des déchets industriels dans la mer. De plus, les cations divalents peuvent se lier à des structures anioniques telles que les alginates et les fucoïdanes. En effet, il a été démontré que cette liaison des cations dépend du type de polysaccharide (Giusti 2001³¹⁶).

4.1.5.2 Les polysaccharides dans les algues brunes :

4.1.5.2.1 Le Fucoïdane

Les polysaccharides sulfatés sont des polysaccharides structuraux dont la composition diffère d'un embranchement à l'autre. Les polysaccharides sulfatés sont très répandus dans la nature, se produisant dans une grande variété d'organismes. Ils sont en effet universels dans les algues marines mais ne se trouvent pas dans les plantes terrestres, bien qu'ils soient présents dans les tissus des animaux comme le concombre de mer (Ribeiro *et al.* 1994³¹⁷) ou de l'oursin (Mulloy *et al.* 1994³¹⁸). Leurs rôles physiologiques sont mal compris, mais peuvent inclure l'homéostasie, en raison de leur nature anionique et de leur caractère hygroscopique, ils peuvent empêcher la déshydratation lors d'une longue exposition, ce qui expliquerait la teneur plus élevée en fucoïdane rapportée dans Fucaceae (Percival & McDowell 1968³¹⁵).

Certaines études ont montré une corrélation entre la teneur en fucoïdane et la profondeur de croissance des algues brunes. Il a été suggéré que les algues proches de la surface, ont une bonne croissance en raison de leur teneur en fucoïdane (Evans 1989³¹⁹). De plus, les fucoïdanes semblent jouer un rôle dans l'organisation de la paroi cellulaire des algues et peuvent également être impliqués dans la morphogénèse des algues.

Les fonctions des polysaccharides sulfatés dépendent en fait fortement de la présence et du positionnement spatial de leurs groupes sulfate. Tandis que les glucoaminoglucanes et les mucines seraient les composés polyanioniques les plus répandus dans les tissus animaux, le fucoïdane et le carraghénane sont représentatifs des algues et plus spécifiquement des algues marines (macroalgues).

Les principaux polysaccharides sulfatés des algues brunes sont riches en fucose. Fucoïdane a d'abord été nommé fucoïdine lorsqu'il a été isolé pour la première fois par Kylin en 1913³²⁰. Aujourd'hui, il est connu sous le nom de fucoïdane selon l'UICPA (Union internationale de la chimie pure et appliquée) ("an" se référant au fait qu'il s'agit d'un glycane). La structure et la composition du fucoïdane ne sont pas encore bien définies en raison de sa complexité et des différences de composition entre les espèces (Li *et al.* 2008³²¹). Le premier modèle de structure du fucoïdane, de *F. vesiculosus* (source du fucoïdane commercial), a été décrit par Percival³²² *et al.* en 1950. Il était basé sur un polymère de L-fucose avec principalement des liaisons glycosidiques de type 1,2 avec des groupes sulfate (Figure 62).

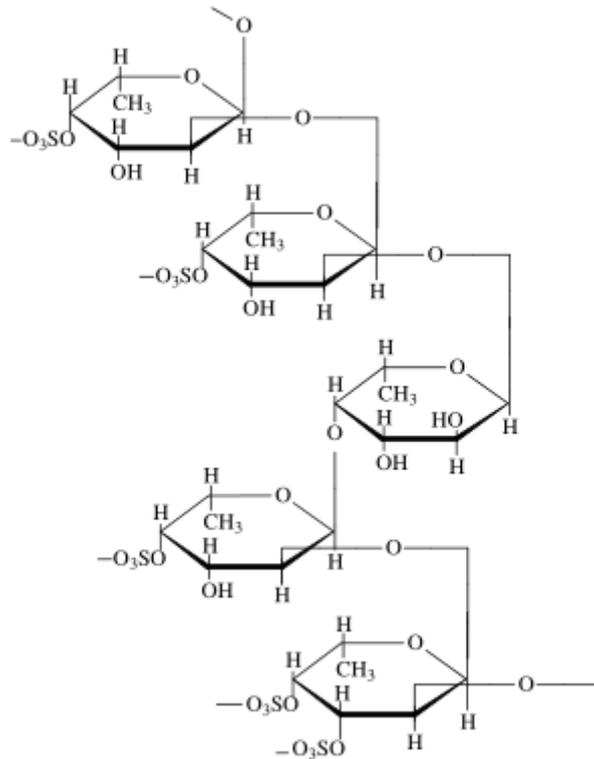


Figure 62: Fucoïdane : Polysaccharide sulfaté avec une prédominance d'une unité -L-Fucose lié alternativement par une liaison de type - α 1,2.

4.1.5.2.2 Le laminarane

Le laminarane est un polysaccharide de stockage des aliments dans les algues brunes et son isolement est décrit par Graiff *et al.*³²³ La teneur en laminaires varie de moins de 2 à 34 % de l'algue en poids sec en fonction de l'espèce d'algues brunes. Dans les espèces sargasse *sp* , le pourcentage de laminarane varie de 1 à 5 %³²⁴, tandis que les niveaux de laminarane dans *Laminaria* varient de 0,75 % à 27,5 % en poids sec (Manners *et al.* 1973³²⁵). Sa structure est plus simple que celle du fucoïdane et est élucidé (Figure 63).

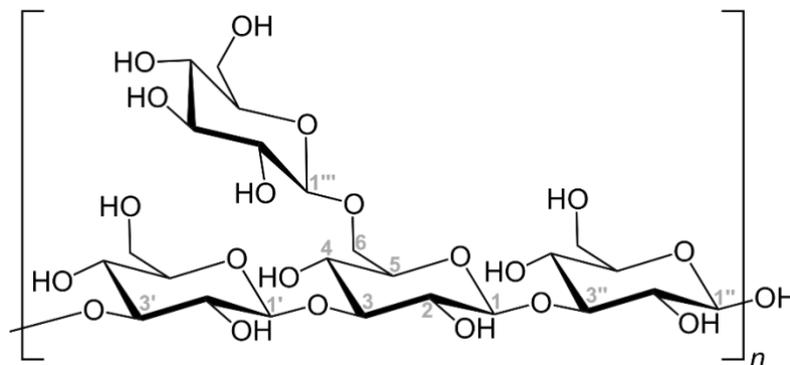


Figure 63: Structure du Laminarane

Partie A

Dans le cadre de cette thèse, des algues ont été collectées sur le littoral de l'île Musha et à la plage siesta (Djibouti). Ces sites ont été sélectionnés en raison de leurs conditions environnementales différentes. Afin de détecter d'éventuels changements saisonniers, l'échantillonnage a été effectué pendant la saison chaude (7 juillet 2014), et la saison des pluies (12 Février 2015). Pour chaque saison, et pour chaque site, 4 spécimens de chaque espèce ont été échantillonnés au hasard dans des parcelles bien développées de *Sargassum*, *Turbinaria* et du *Padina*. Une fois de retour au laboratoire, les algues ont été triées pour éliminer les périphytes et l'épifaune, puis lavées à l'eau déminéralisée pour éliminer le sable et les autres débris. Elles ont ensuite été mélangées selon le site, la saison et l'espèce.

Les échantillons sont ensuite séchés à 60 °C pendant 24 heures. Nous avons ensuite sélectionné deux espèces pour l'extraction des alginates à partir l'espèce *Sargassum Sp.* (**S**) (**Alg.S**) et de l'espèce *Turbinaria* (**T**) (**Alg.T**). Les images des espèces *Sargassum Sp* collectées pendant l'été (juillet 2014) (Figure 64) ont des réceptacles qui sont caractéristiques de leur période de reproduction. Par conséquent elles présentaient une quantité plus faible d'alginate (13%) dans les branches et les tiges, d'où le choix des algues brunes collectées en période fraîche (Figure 65).

Résultats et discussions

4.2 Extraction et purification des Alg.S et Alg.T

Les Alg.S et Alg.T extraits, sont purifiés toutes les deux comme décrit dans la partie expérimentale. Au cours du processus d'extraction, l'alginate de sodium soluble diffuse hors de l'algue dans des conditions basiques, il est ensuite purifié par précipitation avec de l'éthanol. La Figure 66 présente le procédé d'extraction des alginates de sodium.

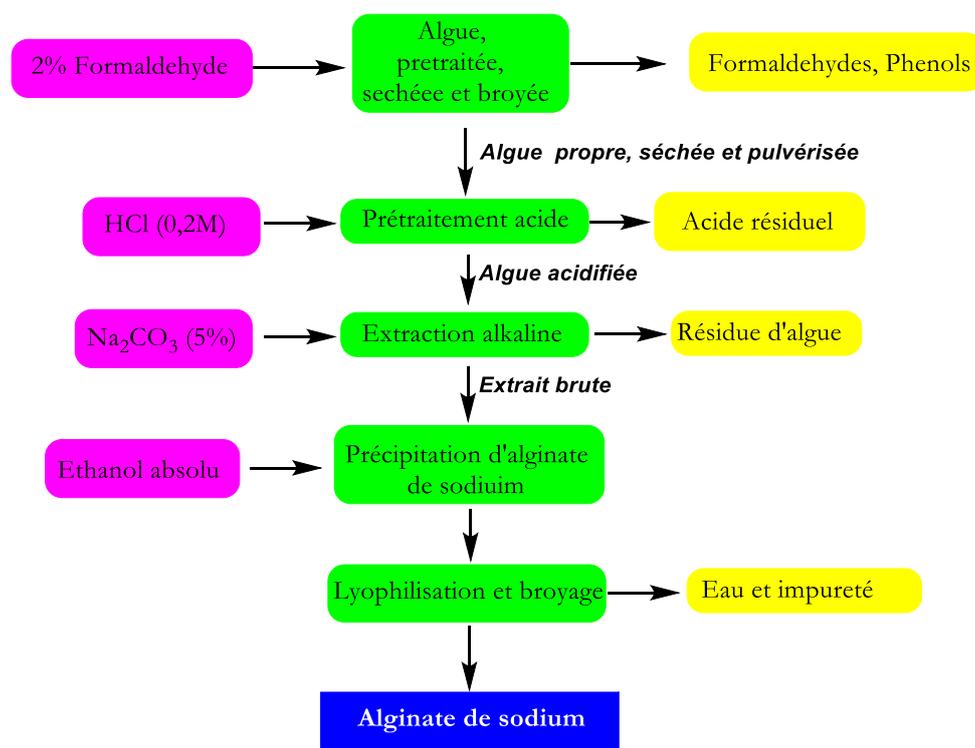


Figure 66: Procédé global d'extraction d'alginate de sodium de *Sargassum Sp.* (S) et de *Turbunaria*(T)

Dans un premier temps, une phase d'acidification par immersion dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 0.2M) a été utilisée pendant une durée de 24h à une température de 35°C. Au-delà, il y aurait dégradation du colloïde. Le calcium et le magnésium, qui bloquaient l'acide alginique dans les parois cellulaires sous la forme d'un gel dur en empêchant son extraction, sont dissous par de l'acide sulfurique sous forme de chlorure de calcium et de magnésium puis expulsés avec une solution de lavage (eau).

Le prétraitement des algues avec du formaldéhyde est essentiel car l'étape de prétraitement acide n'élimine pas à elle seule tous les composés phénoliques. Le formaldéhyde réagit avec les

composés phénoliques dans les parois cellulaires des algues, ce qui permet d'améliorer la pureté du produit³²⁶.

Une fois l'alginate de calcium transformé pendant le prétraitement acide, l'acide alginique insoluble formé peut être transformé en alginate de sodium sous forme soluble. Comme le montre la Figure 67, l'acide alginique peut être neutralisé par l'action du carbonate de sodium (Na_2CO_3) selon l'équation décrite par Calumbong *et al.*³²⁷.



Les conditions étudiées lors de l'extraction alcaline ont été retravaillées par de nombreux auteurs³²⁸⁻³³⁰. On a également retravaillé pour améliorer l'efficacité du procédé d'extraction, pour ce faire l'effet de la concentration de bicarbonate de sodium et de la température ont été investigués. 1 g de *Sargassum* et/ou *Turbunaria* traité préalablement à l'acide et au formaldéhyde a réagi avec du carbonate de sodium Na_2CO_3 dans une plage de concentration de 2 à 10 % (p/v) en fixant premièrement la température à 45°C. La figure 7 représente le rendement de l'alginate en fonction de la variation de la concentration en bicarbonate de sodium. Le pourcentage d'alginate a été calculé en pesant le matériau séché. Le rendement de l'alginate a été estimé en procédant comme suit :

$$R \text{ de d'alginate (\%)} = m \text{ d'alginate (g)} / m \text{ de l'algue sèche (g)} \quad (12)$$

Avec,

R = Rendement d'alginate et m sa masse en gramme

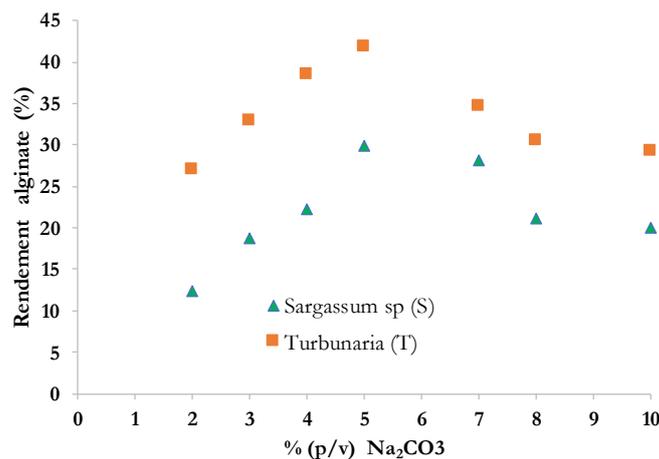


Figure 67: Effet de la concentration de bicarbonate de Na_2CO_3 sur l'efficacité de l'extraction d'alginate

Comme le montre la Figure 67, les résultats reproductibles obtenus dans notre étude ont montré qu'une concentration de (Na_2CO_3 , 5%) est appropriée pour obtenir des alginates avec un bon

rendement, 29.9 % et 41.8% pour les alginates issus de l'espèce *Sargassum* et *Turbunaria*, respectivement. La dégradation alcaline à forte concentration entraîne la formation d'acides monocarboxyliques et dicarboxyliques et peut ainsi expliquer la baisse du rendement en alginate de sodium extrait du *Sargassum Sp.* et *Turbunaria* observé à Na₂CO₃ (8% et 10%). Le pH alcalin des solutions aqueuses de Na₂CO₃ à 7 % et 10 % favorise donc la dégradation de l'alginate de façon significative ³³¹⁻³³³. Pour maximiser le rendement des alginates, l'effet de la température sur le rendement d'extraction a été étudié en choisissant différentes températures (25, 35, 45 et 60 °C) et en fixant la concentration en bicarbonate de sodium à 5%. Les résultats sont présentés dans le Tableau 16:

Tableau 16 : Le rendement d'extraction de l'alginate pour différentes températures.

Espèces	Alg.S				Alg.T			
	25	35	45	60	25	35	45	60
Température °C	25	35	45	60	25	35	45	60
Pourcentage (%)	23.3	27.4	29.5	30.8	31.0	35.9	38.9	41.7

Il ressort du Tableau 16 que la température est un paramètre important qui influe sur le rendement d'extraction. Une température élevée constitue un avantage en faveur de l'augmentation du rendement d'extraction. Le Tableau 16 montre qu'une température de 60° est justifiée pour obtenir un rendement d'alginate élevé (30.8% pour **Alg.S** et 41.7 % pour **Alg.T**). Ce qui peut s'expliquer par la dégradation des chaînes macromoléculaires naturelles quand on augmente la température d'extraction. Ces résultats sont en accord avec ceux décrits par Mohamed Fertah ³³⁴.

Après optimisation en choisissant une concentration en Na₂CO₃ (5%) et une température de 60°C, nous avons procédé à l'extraction proprement dite. Les rendements d'extraction d'**Alg.T** (42,7%) sont supérieurs à ceux d'**Alg.S** (31%). La Figure 68 présente une photo de l'algue *Sargassum Sp.* (a) et de l'alginate extrait de cette algues (b).

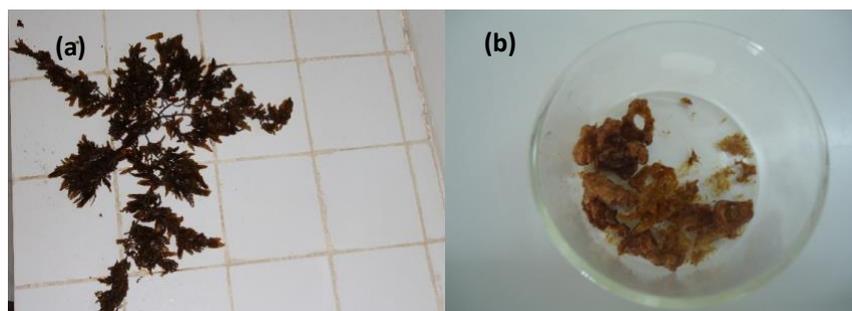


Figure 68: Photos de l'algue *Sargassum Sp.* (a) et de l'alginate extrait de cette algue (b).

Par rapport aux données citées dans la littérature, la teneur en alginate des espèces de *Turbinaria* (**Alg.T**, 42,7%) est très prometteuse et très supérieure à celle de certaines algues brunes telles que *Macrocystis pyrifera* (18-20%), *Laminaria japonica* (20-26%), *Sargassum natans* (23%) (Tableau 17). La teneur en alginate du *Sargassum* (**Alg.S**, 31%) est comparable à celle obtenue par certaines algues brunes telles que *Laminaria digitata* (22-36%). Néanmoins, ces teneurs restent inférieures à celles d'autres algues brunes dominant le marché mondial de l'industrie des alginates comme *Durvillaea antarctica* (53 %).

Tableau 17 : Comparaison de la teneur en alginate des espèces étudiées avec celle des principales espèces alginophytes du monde.

Espèces	Rendement (%)	Références
<i>Sargassum Sp.</i>	31	Ce travail
<i>Turbinaria</i>	42.7	Ce travail
<i>Sargassum vulgare</i>	17	335
<i>Laminaria Japonica</i>	20-26	336
<i>Durvillaea antarctica</i>	58	337
<i>Hormosira banksii</i>	22	337
<i>Xiphophora chondrophylla</i>	24	337
<i>Macrocystis pyrifera</i>	18-20	336
<i>Laminaria digitata</i>	22-36	336
<i>Sargassum natans</i>	23	335

4.3 Caractérisation des Alginates de sodium (Alg.S et Alg.T)

4.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

FT-IR est l'une des techniques les plus utiles pour identifier les groupes fonctionnels et la composition de l'alginate de sodium. Le

Tableau 18 résume les caractéristiques des bandes d'absorbance entre 400 et 3400 cm^{-1} . Les spectres FTIR des alginates extraits des algues brunes djiboutiennes ont tous les deux révélé une large bande intense aux alentours de 1025 cm^{-1} attribuée à l'élongation O-H des motifs d'acide guluronique, tandis que la bande autour de 1100 cm^{-1} correspond à celle des motifs d'acide mannuronique^{338, 339}(Figure 69). Ces fréquences sont très similaires à celles d'un alginate commercial dans l'expérience d'attribution (tableau 4.).

Les bandes autour de 1600 et 1400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations asymétriques et symétriques des groupes carboxylates du mannuronate et du guluronate des alginates présents sous la forme du sel de sodium. La présence de groupes carboxylates est corrélée avec le fait que les alginates sont extraits à pH alcalin et donc extraits sous forme de sels d'alginate. Les variations du nombre d'ondes autour de 1600 cm^{-1} pourraient indiquer une interaction des blocs d'acide homoguluronique avec les ions sodium³³⁸. Les bandes d'absorption aux alentours de 820 à 840 cm^{-1} indiquent les groupes sulfate et la bande d'absorption de 817 cm^{-1} peut donc être attribuée au polysaccharide sulfaté (fucoidane)^{340,341}.

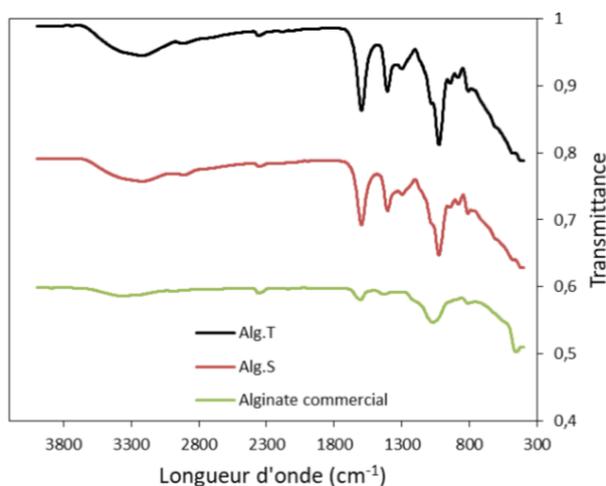


Figure 69: Spectre IR-TF des alginates (Alg.T et Alg.S) comparé avec celui d'un alginate commercial

Tableau 18 : Bande d'absorbance de l'alginate de sodium extrait du *Sargassum Sp.* (**Alg.S**) et *Turbinaria* (**Alg.T**)

N°	Alg.Commercial	Alg.S	Alg.T	Attribution
1	3461	3453	3458	Vibration d'élongation de O-H
2	2940	2940	2940	Vibration d'élongation de C-H
3	1687	1689	1691	Vibration asymétrique de -CO ₂ ⁻
4	1463	1465	1471	Vibration symétrique de -CO ₂ ⁻

En se basant sur l'analyse FTIR, les alginates (**Alg.S**) et (**Alg.T**) se distinguent par une forte intensité d'absorbance avec une fréquence spécifique. Ces fréquences spécifiques sont très similaires à celles d'un alginate commercial dans l'expérience d'attribution.

4.3.2 Caractérisation des alginates de sodium (**Alg.T** et **Alg.S**) par RMN ¹H

La spectroscopie RMN-¹H est un outil fiable pour la détermination de fraction d'unité d'acide manuronique F_M et guluronique F_G et des fractions diadique (F_{GG}, F_{MM}, F_{MG} et F_{GM}) d'un alginate³⁴². Afin d'obtenir des résonances bien résolues, les spectres RMN-¹H des alginates (**Alg.T** et **Alg.S**) ont été enregistrés à 80 °C (Figure 70). Ils montrent les résonances typiques attribuées aux séquences de blocs polymannuroniques et polyguluroniques (Figure 14, chapitre 1) notamment les pics représentant les protons covalents individuels sur les différentes positions des acides uroniques. Le rapport M/G de **Alg.S** et de **Alg.T** a été calculé en comparant les surfaces des signaux H_{G-1} (**A_I**), H_{M-1} + H_{GM-5} + H_{MG-5} (**A_{II}**), et H_{G-5} (**A_{III}**) en utilisant les équations ((13), (14) et (15) décrites par Grasdalen *et al*³⁴³.

$$F_G = A_I / (A_{II} + A_{III}) \quad (13)$$

$$F_{GG} = A_{III} / (A_{II} + A_{III}) \quad (14)$$

$$F_M = 1 - F_G \quad (15)$$

Des rapports M/G de 0,49 et 3 ont été estimés, respectivement pour **Alg.S** et **Alg.T**. Ces résultats sont conformes aux résultats décrits dans la littérature. Les échantillons d'**Alg.S** contiennent une fraction plus élevée d'acide guluronique G (F_G) que l'**Alg.T**. Il est à noter que la séquence d'acide uronique (blocs M et/ou G) influence fortement la capacité de l'alginate à former des gels³⁴⁴. Les blocs M présentent des conformations souples et linéaires tandis que les blocs G ont des conformations structurales rigides qui donnent lieu à une rigidité distincte des chaînes moléculaires³⁴⁵. La formation de gel est principalement due à la formation de zones de jonctions GG enrichies. Les alginates qui possèdent un faible rapport M/G donnent des gels durs et

cassants tandis que ceux qui ont un rapport M/G élevé forment des gels mous et élastiques³⁴⁴. L'Alg.S éliminera très probablement mieux les ions des métaux lourds que ceux extraits à partir du Turbunaria (Alg.T), dû au fait que l'Alg.S est plus riche en unité d'acide guluronique G que l'Alg.T.

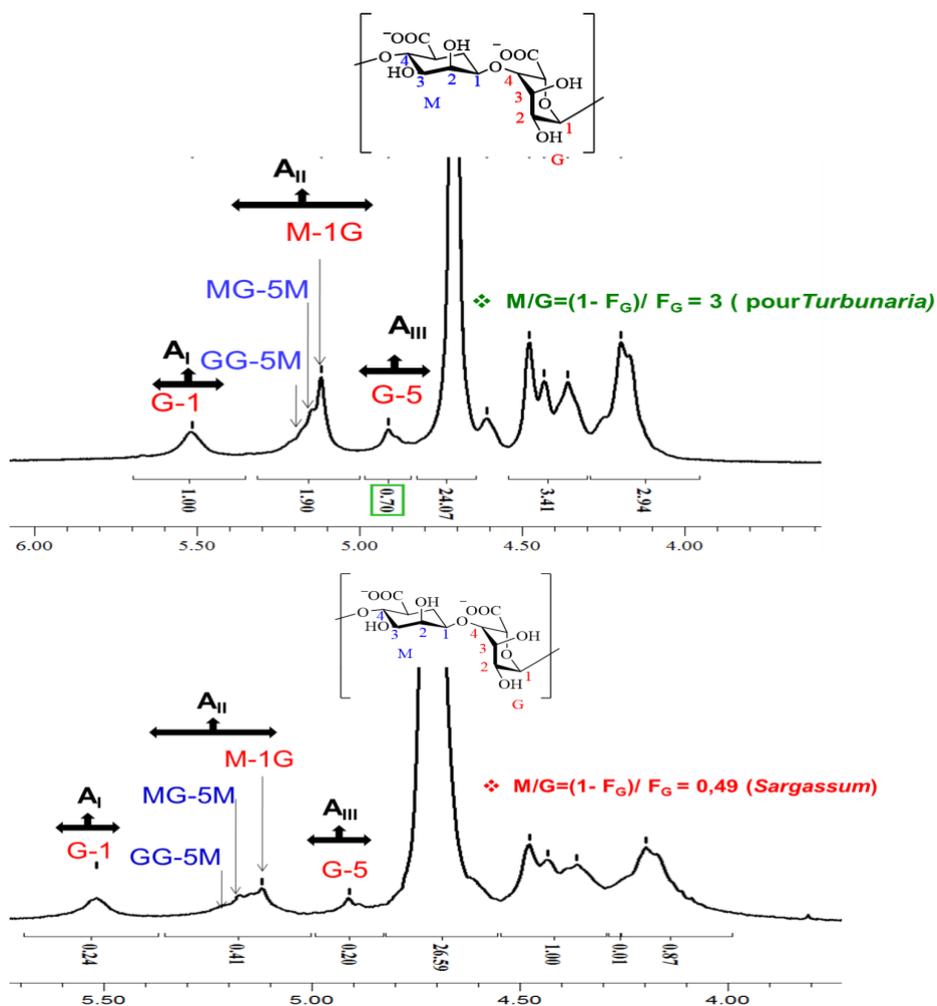


Figure 70 : Spectres de RMN- ^1H des algines de sodium (Alg.T et Alg.S) à $80\text{ }^\circ\text{C}$

4.3.3 Masses molaires moléculaires des algines (Alg.T et Alg.S)

4.3.3.1 Détermination des masses molaires moyennes par la méthode viscosimétrique

L'une des mesures la plus précise, la plus simple et la moins chère pour déterminer le poids moléculaire de l'alginate est la mesure de la viscosité intrinsèque. Elle est mesurée à partir du

temps d'écoulement d'une solution à travers un simple capillaire en verre, et a une importance historique considérable pour établir l'existence même des molécules polymériques (Figure 71).

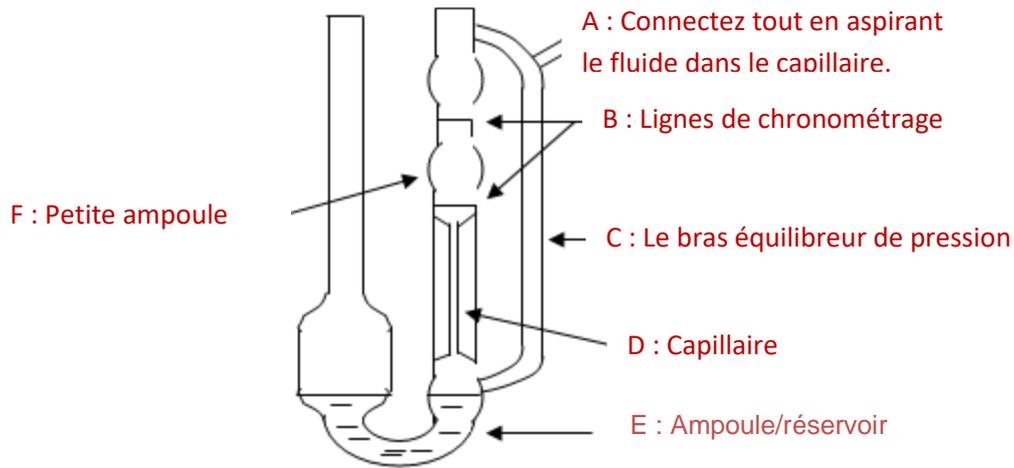


Figure 71 : Schéma de viscosimètre de type Ubbelohde utilisé pour déterminer la viscosité intrinsèque des alginates

La viscosimétrie capillaire est conceptuellement simple : le temps qu'il faut à un volume de solution du polymère pour s'écouler à travers un mince capillaire est comparé au temps nécessaire à l'écoulement d'un solvant (équation 16). Il s'avère que le temps d'écoulement pour l'un ou l'autre est proportionnel à la viscosité, et inversement proportionnel à la densité.

Lors de la mesure du temps d'écoulement du solvant (eau) et des solutions d'alginates, la température du bain-marie est maintenue à 25°C pour assurer la cohérence des résultats obtenus. Comme le temps d'écoulement d'un bon solvant pur devrait dépasser 100 s³⁴⁶, on a choisi l'eau comme solvant. D'autres auteurs recommandent l'utilisation d'une solution de NaOH comme solvant^{347,348}. Dans notre cas, ce n'est pas un bon solvant car il favorise l'hydrolyse de l'alginate. De ce fait, la viscosité intrinsèque (équation 19) est déterminée en traçant le graphique de la viscosité réduite, η_{sp}/c (18) en fonction de la concentration en alginate et en déterminant la limite lorsque la concentration tend vers zéro.

☼ Viscosité relative :

$$\eta_{réel} = t / t_0 \quad (16)$$

☼ Viscosité spécifique :

$$\eta_{sp} = \eta_{réel} - 1 \quad (17)$$

☼ Viscosité réduite :

$$\eta_{sp}/c = (\eta_{réel} - 1)/c \quad (18)$$

☼ La viscosité intrinsèque est déterminée par l'équation suivante :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \equiv \lim_{c \rightarrow 0} c^{-1} \ln \eta_{rel} \quad (19)$$

En se basant sur la viscosité intrinsèque, la masse molaire viscosimétrique moyenne (M_v) des alginates (**Alg.S** et **Alg.T**) est calculée en utilisant l'équation de Mark Houwink-Sakurada (19) où k est égal à 0,023 et α à 0,984, valeurs proposées par Clementi *et al.*³⁴⁹ et citées par Torres *et al.*³⁵⁰. La valeur de α de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada varie de 0,73 à 1,31 selon la force ionique et la composition en alginate³⁵⁰.

$$[\eta] = k * M_v^\alpha \quad (20)$$

Le graphique de la viscosité réduite en fonction de la concentration des alginates (**Alg.S** et **Alg.T**) est présenté à la Figure 72.

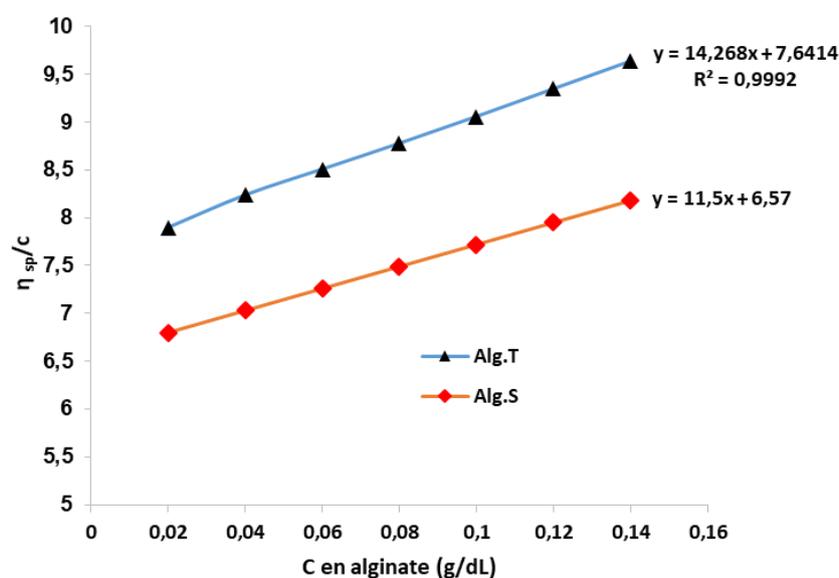


Figure 72: Viscosités spécifiques des échantillons d'alginate (*Alg.T* et *Alg.S*) dans 0,1 M NaCl

Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ pour l'**Alg.T** et l'**Alg.S** ainsi déterminées sont de 7,67 et 6,57 dL/g, respectivement. L'**Alg.S**, en particulier a une valeur de $[\eta]$ plus faible par rapport à l'**Alg.T**. La valeur de $[\eta]$ plus faible observé pour l'**Alg.S** serait due au fait que sa masse molaire viscosimétrique M_v ($0,40 \times 10^5$ g.mol⁻¹) est inférieure à celle de l'**Alg.T** ($1,10 \times 10^5$ g.mol⁻¹) et donc présente une longueur de chaîne moins longue. Les valeurs pour tous les alginates sont de l'ordre de 10^5 g mol⁻¹³⁵⁰. Les valeurs des viscosités intrinsèques de nos alginates sont dans le même intervalle observé que celles provenant d'autres sources d'algues (Tableau 19). L'**Alg.S** a un poids moléculaire similaire à celui rapporté pour *Sargassum fluitan*³⁵¹, tandis que celui de *Turbunaria* a un poids moléculaire plus élevé comparé aux valeurs des alginates de ces deux derniers mais aussi nettement inférieurs à celles du *Sargassum Binderi*, *Turbunaria Conoide* et du *L. hyberborea* comme montré dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Viscosités intrinsèques et masses molaires moyennes des alginates provenant de différentes sources

Source d'alginate	$[\eta]$ dL/g	$M_v \times 10^5$ (g/mol)	Référence
<i>Sargassum fluitan</i>	6.3	0.30	351
<i>L. hyperborea</i>	6.4	3.05	352
<i>Sargassum baccularia</i>	2.6	1.23	347
<i>Sargassum binderi</i>	9.5	4.55	347
<i>Turbunaria conoide</i>	14.5	7.00	347
<i>Sargassum Sp. (S)</i>	6.57	0.40	Ce travail
<i>Turbunaria (T)</i>	7.67	1.10	Ce travail

4.3.3.2 Détermination des masses molaires des alginates par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).

La distribution du poids moléculaire est déterminée à l'aide de l'analyse SEC. Le poids moléculaire moyen en poids (M_w), le poids moléculaire moyen en nombre (M_n) et les polydispersités (M_w/M_n) des **Alg.T** et **Alg.S** ont été estimés. Les masses molaires obtenues sont résumées dans le Tableau 20:

Tableau 20 : Masses molaires et polydispersité des échantillons d'alginate

Échantillon	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	Proportion (%)
Alg.S	1 956 000	669 700	2.92	1.0
	34 410	19410	1.77	99.0
Alg.T	107 500	55300	1.94	100.0

Nous reportons également sur la Figure 73, les chromatogrammes obtenus par réfractométrie (dRI en bleu) et par diffusion lumineuse (LS en rose), en fonction du volume d'éluion.

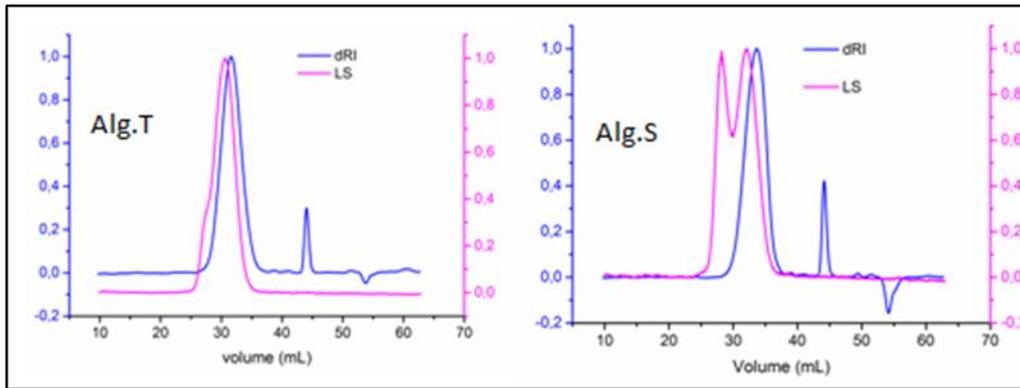


Figure 73 : Profils d'alginate obtenus par SEC par réfractométrie (bleu) et diffusion lumineuse (rose)

Pour l'échantillon d'**Alg.S**, nous observons 2 populations en diffusion de lumière. La première population ne possède pas de réponse réfractométrique. Cela signifie qu'elle est en proportion très faible dans le produit. Ce type de comportement (masses molaires très élevées et proportion négligeable) est généralement associé à des agrégats. En ce qui concerne l'échantillon **Alg.T**, nous observons également une 2ème population en diffusion de lumière, absente en réfractométrie. Mais pour cet échantillon, elle n'apparaît pas sous la forme d'un pic bien séparé mais plutôt d'un épaulement. Nous ne pouvons pas traiter les 2 populations séparément dans ce cas. Cela signifie que si cet épaulement correspond également à des agrégats. **Alg.T** a un poids moléculaire de 107 500 g/mol, tandis qu'**Alg.S** a un poids moléculaire de 34 410 g/mol. En comparaison, les poids moléculaires des **Alg.T** et **Alg.S** extraits dans cette étude se situent dans une fourchette similaire à ceux rapportés par Rioux *et al.*³⁵³. Les masses molaires ainsi estimés sont tout à fait similaires à celles calculées par la technique viscosimétrique.

Partie B

Cette partie de nos travaux présente d'un point de vue physico-chimique les adsorbants employés : c'est-à-dire les billes composites à base des alginates extraits des algues brunes de Djibouti décrit dans le chapitre 2 et des silices AEROSIL 200 fonctionnalisées ou non ainsi que le protocole de synthèse des billes d'alginate composites.

4.4 Préparation et caractérisation des composites à base d'alginate

Pour préparer les particules composites, l'alginate de sodium, qui contrairement à l'alginate de calcium presque insoluble en solution aqueuse, est déposé sur les silices (SiO_2 , SiO_2NH_2 et $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$) préalablement préparées comme décrit dans le chapitre 1. Le dispositif expérimental est montré dans la Figure 74.



Figure 74: billes à base de biopolymère formées par extrusion d'alginate

On a utilisé la technique de synthèse par extrusion (Figure 74) Le procédé de synthèse par extrusion est une technique qui a pour but d'introduire goutte à goutte une solution de sel d'alginate renfermant le matériau à encapsuler dans une solution contenant l'agent de réticulation à l'aide d'une seringue munie d'une pompe péristaltique. Nos biocomposites sont donc préparés suivant une méthode modifiée décrite dans la littérature . On introduit la solution d'alginate et particule de silice à l'aide d'une pompe péristaltique et d'une seringue adéquate dans une solution de chlorure de calcium de 0,5 mol/L CaCl_2 sous agitation mécanique. La réactivité rapide entre l'alginate et l'agent de réticulation à la surface de la goutte permet de la figer sous une forme sphérique dans la solution. Le volume interne de la goutte se fige au fur et à mesure que le réticulant se répand à travers la surface et se dépose sur des particules de silice natives d'AEROSIL 200, fonctionnalisées par des amines et des carboxyles. Ce procédé permet de former des billes millimétriques qui permettent d'encapsuler facilement les différents matériaux. Ainsi, une série de cinq matériaux composites sont préparés par cette technique, à savoir :

- ⇒ Alginate extrait du *Sargassum Sp. (S)* et/ou *Turbunaria (T)* et de la silice native SiO_2 (**Alg (T /S)+SiO₂**).
- ⇒ Alginate extrait du *Sargassum Sp. (S)* et/ou *Turbunaria (T)* et de la silice greffée amine SiO_2NH_2 (**Alg (T/S)+SiO₂NH₂**).
- ⇒ Alginate extrait du *Sargassum Sp. (S)* et/ou *Turbunaria (T)* et de la silice greffée carboxyle $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$ (**Alg (T)+SiO₂CO₂H**).

On notera sur la Figure 75, une architecture structurale dite de boîte à œufs résultant de la coordination spécifique d'ions calcium dans les blocs de guluronate de l'alginate. Elle forme des zones de jonction qui implique la dimérisation des chaînes de polymères d'alginate, ce qui confère une structure très stable. Cependant dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas pu effectuer une analyse détaillée des interactions entre les particules incorporées dans la matrice du biopolymère (figure 26).

Des essais préliminaires ont montré que l'alginate de sodium était plus approprié comme matériau de départ constitué de microsphères adsorbantes de haute performance formées au moyen d'une technologie à buses vibrantes. Ainsi, dans une étude, Roosen *et al.* ont mis en évidence une approche pour la préparation de microsphères hybrides alginate-silice. Elle consiste à ajouter de la poudre de silice à une solution d'alginate avant d'ajouter cette suspension goutte à goutte dans une solution de chlorure de calcium. Ils ont obtenu ainsi un matériau composite (alginate-silice M600) aux caractéristiques facilement modulables. Leur performance d'adsorption en mode batch vis-à-vis du néodyme(III) est étudiée .

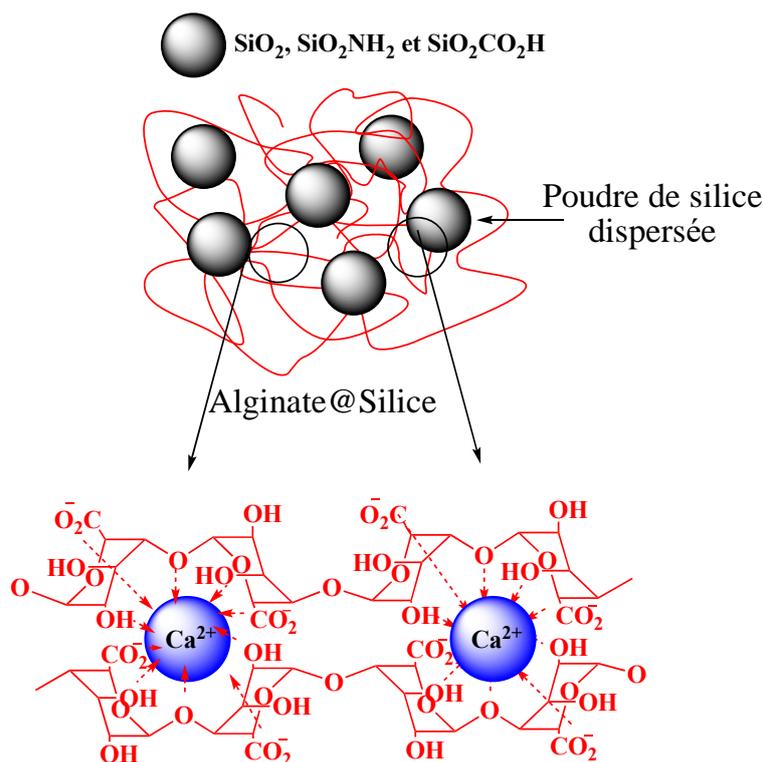


Figure 75: Architecture structurale en boîte à œuf de particules de silice incorporé dans la matrice de microsphères d'alginate

4.5 Caractérisation des particules composites à base d'alginate et de silice

4.5.1 Par analyse élémentaire

On a effectué une analyse élémentaire en vue de déterminer la composition chimique des alginates extrudés avec des particules de silice AEROSIL native ou fonctionnalisées pour en révéler le pourcentage en C et en N (Tableau 21). Le pourcentage de carbone d'**Alg.T**, **Alg.T+SiO₂**, **Alg.T+SiO₂NH₂** et **Alg.T+SiO₂CO₂H** est de respectivement 13,1, 13,7, 13,9 % et 12,3 %. Il n'est pas observé de variation significative des taux de carbone pour ce type d'alginate. Seule une diminution de la teneur en carbone de 29,6 % dans le cas de l'**Alg.S** à 23,4 % dans l'**Alg.S+SiO₂** est constatée. L'intégrité structurale de l'**Alg.T** et l'**Alg.S** n'est pas significativement affectée lors de la préparation des composites à base des particules de silice AEROSIL.

Tableau 21: Analyse élémentaire des composites à base d'alginate

Biocomposites	C%	N%
Alg.T	13.10	<0.05
Alg.S	29.6	<0.05
Alg.T+SiO₂	13.76	<0.05
Alg.S+SiO₂	23.42	<0.05
Alg.S+SiO₂NH₂	31.66	5.42
Alg.T+SiO₂NH₂	13.90	0.47
Alg.T+SiO₂CO₂H	12,37	0,1

4.5.2 Par FTIR

Les spectres infrarouges FT-IR de l'alginate de sodium extrait de l'algue marines *Turbinaria* (**Alg.T**) et des billes composite résultant de l'extrusion avec les particules de silice fonctionnalisées ou non sont illustrés à la Figure 76. Ces spectres affichent des bandes caractéristiques des alginates. Le pic large d'environ 3400 cm⁻¹ indique des vibrations d'élongation de O-H. Toutes les microparticules à base d'alginate de *Turbinaria* présentent des pics caractéristiques aux alentours de 1600 et 1430 cm⁻¹ en raison des bandes de vibration de valence asymétriques et symétriques du groupe carboxylate (CO₂⁻). La présence de silice est également confirmée par la présence de bandes de vibration classiques de Si-O-Si et de Si-OH se situant autour de 1050 cm⁻¹ et 825 cm⁻¹. La faible intensité de bande relative à la vibration Si-O-Si indique que le signal est probablement atténué par la matrice de biopolymère. Pour

comparaison, les spectres IR des particules de silices purs non revêtus (SiO_2 , SiO_2NH_2 et $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}$) sont montrés dans le chapitre 2.

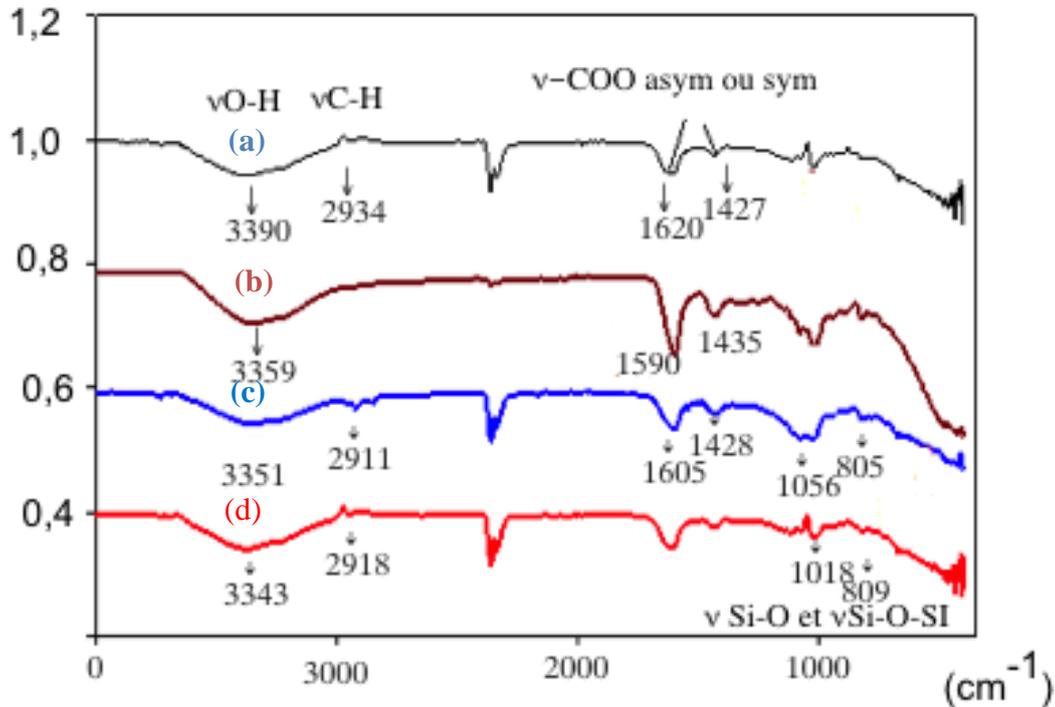


Figure 76: Spectre FT-IR d'Alg.T+SiO₂CO₂H (a), Alg.T (b), Alg.T+SiO₂ (c) Alg.T+SiO₂NH₂ (d)

4.5.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie EDS

Les morphologies de surface des billes d'alginate de calcium issu de l'espèce *Turbunaria* (Alg.T) immobilisés sur les particules de silices (Alg.T+SiO₂ (a), Alg.T+SiO₂CO₂H (b) et Alg.T+SiO₂NH₂ (c) ont été observées par MEB avant de procéder à l'adsorption des métaux. La figure 28 montre que tous les composites ont une forme sphérique ou ovoïde avec un diamètre variant entre 0,5 à 0,8 mm. Il apparaît dans les images quelques fissures importantes sur les billes composites qui supposent que nos composites ne sont pas assez rigides pour résister à l'environnement sous vide pendant l'analyse MEB. On peut clairement observer aussi que la surface de ces composites à base d'alginate est rugueuse et uniforme. La présence de particule de silice dans la matrice d'alginate de calcium est apparente sur le grossissement × 2000 sur la Figure 77, montrant ainsi le piégeage des particules de silice dans la matrice d'alginate. De plus, le pourcentage d'éléments présents dans nos composites a été déterminé à l'aide de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) qui est une technique reposant sur la détection des rayons X produits par un échantillon placé dans un faisceau d'électrons³⁵⁵.

Les spectres EDX des composites (**Alg.T+SiO₂** et **Alg.T+SiO₂CO₂H**) sont illustrés figure 29. La présence d'un pic du silicium (Si) est visible sur la Figure 78. Selon les résultats obtenus par analyse EDX, le pourcentage en poids du Ca, Si, Na et C dans le composite **Alg.T+SiO₂** sont de 10,88 ; 2,79 ; 1,64 et 24.83 %, respectivement. Ceci dénote la séquestration efficace de particules de silice par l'alginate. Ces résultats sont similaires à ceux décrit par Reza *et al.*³⁵⁶.

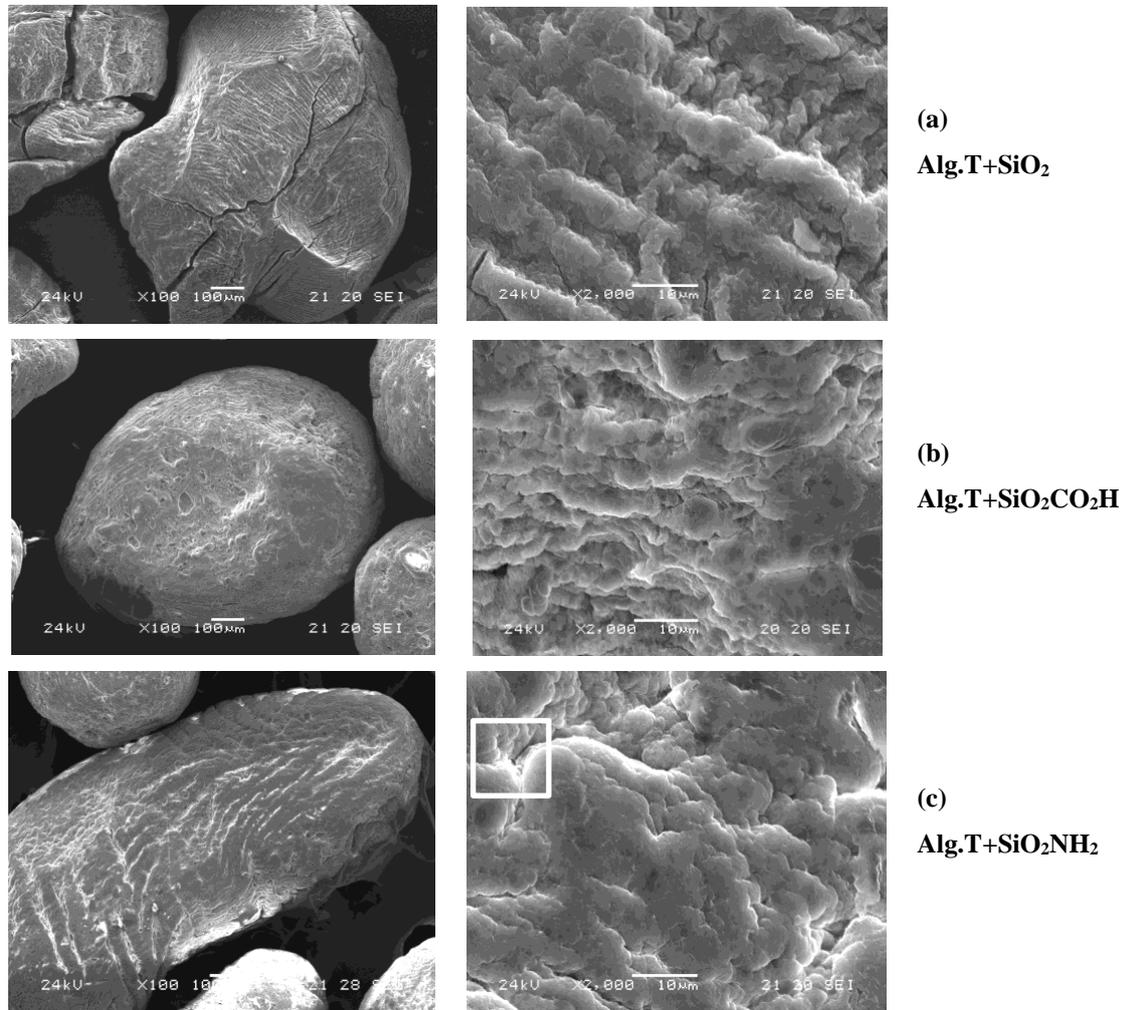


Figure 77: Images MEB de billes composites à base d'alginate et de particule de silice avant adsorption avec grossissement de 100 et 2000.

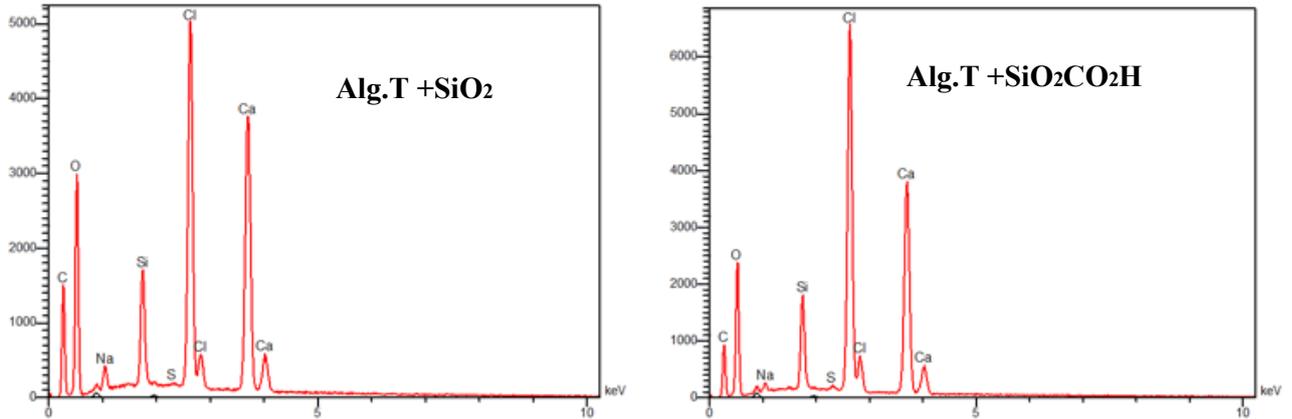


Figure 78: Spectre EDX des composites *Alg.T+SiO₂* et *Alg.T+SiO₂CO₂H* avant adsorption.

4.5.4 Potentiel zêta

Les particules d'alginate ont été broyées puis la poudre obtenue a été dispersée dans l'eau ultrapure. Nous avons également étudié les propriétés interfaciales des matériaux composites à base d'alginate (**SiO₂**, **Alg.S+SiO₂**, **Alg.S+SiO₂NH₂** et **Alg.S+SiO₂CO₂H**). La Figure 79 illustre leurs potentiels zêta pour des pH compris entre 2 et 8. Nous avons vu au chapitre 2 (figure 33) que : i) les particules de silice (**SiO₂**) sont chargées négativement au-dessus de pH 4 et leur potentiel zêta augmente avec l'augmentation du pH, ii) la fonctionnalisation des particules de silice par des groupes carboxyle augmente le nombre de sites négatifs des particules **SiO₂CO₂H**, ce qui augmente leur potentiel zêta et iii) le potentiel zêta des particules **SiO₂NH₂** est positif en raison de la protonation des amines. Les potentiels zêta des particules composites **Alg.S+SiO₂NH₂**, **Alg.S+SiO₂** et **Alg.S+SiO₂CO₂H** sont inférieurs à ceux des particules nues. De plus, les particules composites **Alg.S+SiO₂** et **Alg.S+SiO₂CO₂H** ont à peu près le même point isoélectrique (p.i.e) autour de pH 4, ce qui indique que leur charge est principalement liée aux groupements carboxylates de l'alginate. Comme, les valeurs de pKa des unités α -L-gulonate et du β -D-mannuronate de l'alginate sont respectivement de 3,6 et 3,2³⁵⁷, toute augmentation du pH au-dessus de pH 4 augmente le nombre de groupes carboxylate -CO₂⁻. La diminution du p.i.e. des particules **Alg.S+SiO₂NH₂** vers pH 7 et des valeurs du potentiel zêta indique la présence de particules **SiO₂NH₂** à la surface des composites à base d'alginate, le potentiel zêta résultant des fonctions amines et carboxylates à la surface des composites ;

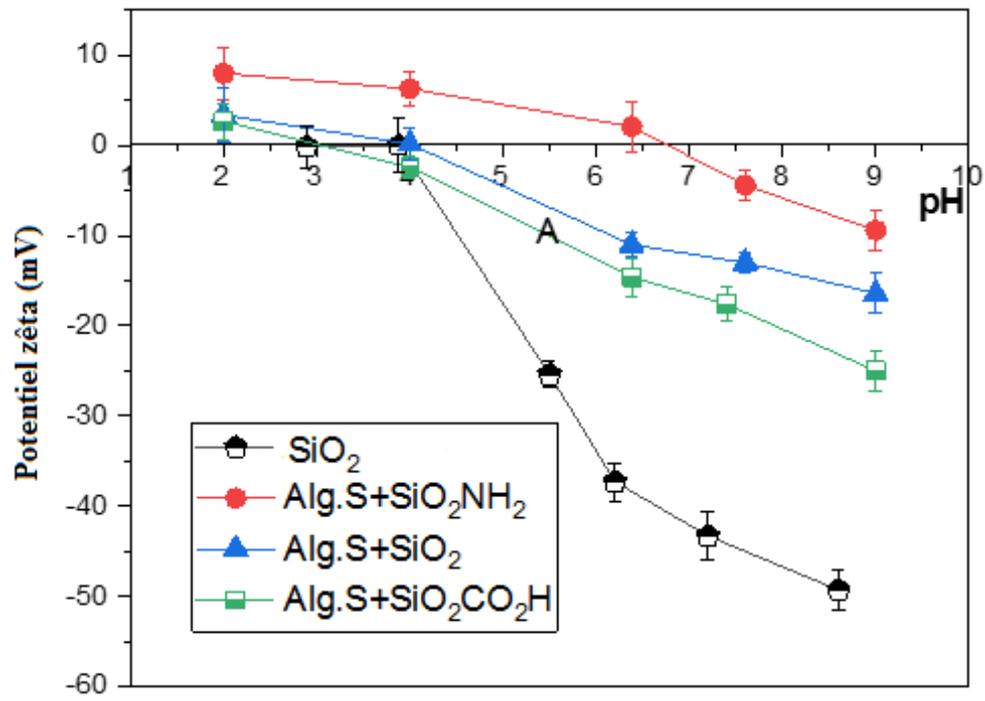


Figure 79: Potentiels zêta de la silice pure SiO₂ et des particules de silice fonctionnalisées revêtues d'alginate

Conclusion

Cette étude fournit des conditions optimisées pour le procédé d'extraction et de purification de l'alginate de sodium extrait à partir des espèces *Sargassum Sp.* (**Alg.S**) et du *Turbunaria* (**Alg.T**), deux algues brunes appartenant à la famille des Sargassaceae, collecté à l'île Musha. Les conditions optimales pour obtenir les alginates (**Alg.S** et **Alg.T**) sont ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un temps d'extraction de 5 h). De plus, pour l'extraction alcaline, un rendement brut maximal est trouvé en utilisant une concentration de 5 % de Na_2CO_3 . On a constaté qu'à des concentrations élevées d'alcali, la dégradation se produisait, entraînant une faible conversion de l'acide alginique en alginate de sodium.

Ces alginates ont fait l'objet d'une caractérisation par SEC, RMN¹H et par FT-IR. Cette étude constitue la première caractérisation des alginates de sodium du *Sargassum Sp.* et du *Turbunaria*. Des rendements d'extraction d'alginate de 31% et 42% sont trouvés pour l'**Alg.S** et **Alg.T**, respectivement. Leurs masses moléculaires et leurs indices de polydispersité ont été évalués à l'aide de SEC à (0.34×10^5 g/mol et 1.07×10^5 g/mol) et à (1.77 et 1.94), respectivement. Par comparaison, les valeurs de M_w pour les échantillons d'alginates ont également été calculées à l'aide des données de viscosité intrinsèque. La valeur de M_w pour le **Alg.S** (0.4×10^5 g/mol) est inférieure à celle du **Alg.T** (1.1×10^5 g/mol). Ces valeurs sont tout à fait comparables avec celles trouvées par SEC. Les valeurs du rapport M/G obtenues par RMN¹H est de 3 pour l'**Alg.T** et 0.49 pour l'**Alg.S**. Par conséquent, les échantillons d'**Alg.S** sont beaucoup plus riches en structure de bloc d'acide homogulonique (**GG**), tandis que l'alginate extrait de *Turbunaria* (**Alg.T**) a une teneur plus élevée en blocs (**MM**).

L'extrusion de particules de silice native ou greffées avec des groupes amine et/ou carboxyle avec l'**Alg.T** et l'**Alg.S** a permis l'obtention de cinq types de matériaux composite à savoir **Alg(T/S)+SiO₂**, **Alg(T/S)+SiO₂NH₂** et **AlgT+SiO₂CO₂H**. Tous les composites ainsi élaborés ont été caractérisés par différentes techniques. Leur composition a été analysée par FT-IR et EDX. La morphologie de surface a été observée par SEM. Les tailles hydrodynamiques et les potentiels zêta ont été mesurés par diffusion dynamique de la lumière. Ces composites à base de biopolymères ont aussi fait l'objet de mesures de leurs surfaces spécifiques (BET).

Ainsi, les résultats de cette étude fournissent un nouveau procédé optimisé qui peut être appliqué à d'autres systèmes d'alginate (algues brunes). Ce nouveau procédé peut être d'une importance fondamentale à Djibouti puisque les alginates sont de plus en plus attrayants dans les industries des soins, de santé, pharmaceutique et dans l'environnement. Le but de ce chapitre

et de trouver un système d'optimisation pour réduire les coûts et fournir un produit de meilleure qualité ainsi qu'un meilleur rendement.

De plus, cette étude constitue la base des travaux futurs pour élaborer des matériaux composites pouvant servir ainsi comme agents adsorbants pour le traitement des eaux usées contaminées par les métaux lourds.

Partie expérimentale

4.6 Extraction et caractérisation des alginates

La procédure d'extraction est décrite par Calumpong *et al.* avec quelques modifications mineures³⁵⁸. La biomasse a d'abord été rincée avec de l'eau de robinet. Les spécimens sont ensuite séchés à poids constant à 60 °C dans une étuve. 40 g d'algues séchées furent mis à macérer pendant une nuit dans 800 ml d'une solution de formaldéhyde à 2% pour éliminer les pigments, lavés avec de l'eau DI et versés dans du HCl 0,2 M (800 ml) puis laissés pendant 24 h. Après cette période, les échantillons furent à nouveau lavés avec de l'eau distillée avant d'être extraits dans une solution de Na₂CO₃ (5,0%) agitée pendant 3 h à 60°C. Les échantillons d'alginate ont été séparés de l'extrait brut par précipitation avec de l'éthanol (95%). Les alginates de sodium sont enfin isolés, lavés à l'acétone et séchés à 40°C. Les rendements d'extraction ont été calculés par le rapport entre la masse initiale de l'alginate et la masse sèche de l'algue.

4.7 Analyse par SEC

L'analyse SEC est effectuée par la Plateforme de caractérisation accréditée de l'Institut Charles Sadron (Strasbourg), à l'aide d'un système équipé d'une pompe HPLC Dionex Ultimate 3000, d'un injecteur d'échantillons automatisé et d'un détecteur d'indice de réfraction DAWN HELEOS II. La séparation par chromatographie d'exclusion de taille haute performance est réalisée sur une colonne Shodex OH-pak de 30 cm (802.5HQ, 804HQ, 806HQ, 807HQ). L'élution a été réalisée avec du (NaNO₃ + NaN₃) 0,1 M (200 ppm à un débit de 0,5 ml/min).

4.8 Préparation des composites Silice/Alginates

Les particules natives ou silanisées en surface sont mélangées dans une solution d'alginate de sodium à 1,5% avec un rapport volumétrique de 1:3 (**SiO₂** :Alginate de sodium). Les biocomposites sont préparés en utilisant une méthode modifiée selon la littérature²⁰⁶. 0,5 g de SiO₂ est ensuite dispersé dans la solution d'alginate de sodium (100 ml, 1,5 % (p/v)). Le mélange résultant est agité pendant 24 h pour obtenir une solution homogène. Ensuite, le mélange a été ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue à une solution de 200 ml de CaCl₂ (0,5 mol/L) pour provoquer une gélification. Enfin, les composites obtenus sous forme de perles sont finalement lavés plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et séchées pendant 24 heures à température ambiante.

5 Chapitre 5 : Utilisation des composites à base de CM-CS et des particules de silices pour éliminer les ions Ni(II) des eaux usées

Ce chapitre décrit l'utilisation des particules de silice encapsulées par le CM-CS comme adsorbants pour l'élimination des ions nickel Ni(II). Les équilibres d'adsorption et les expériences cinétiques à différentes concentrations en ion métalliques sont également étudiés et discutés. Différents paramètres ont été suivis au cours du processus d'adsorption tel que le temps de contact, la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et le pH. Les données expérimentales sont examinées avec divers isothermes d'adsorption. Des modèles cinétiques simplifiés (pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre, diffusion intraparticulaire et Elovich) ont été appliqués pour déterminer les mécanismes qui régissent dans le processus d'adsorption. Ce travail est publié dans le Journal Carbohydrate Polymer. 173, 372-382 (2017).

5.1 Physisorption et chimisorption

La physisorption est un terme général qui décrit toutes les interactions électrostatiques faibles, y compris les interactions de van der Waals, de dipôles et de London. La formation de ces faibles interactions entre l'adsorbat et le substrat se situe généralement entre 0,2 et 4 kcal/mol. Ces liaisons peuvent être facilement rompues. La chimisorption se produit lorsque l'adsorbat se lie de manière covalente au substrat par le partage ou le transfert d'électrons, avec des interactions qui sont généralement deux ordres de grandeur plus fortes que celles des espèces physisorbées^{359,360}. Le processus est moins réversible voir irréversible comparé à la physisorption. Quelques caractéristiques utiles sur la physisorption et chimisorption sont présentées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Caractéristiques générales de physisorption et de chimisorption

Physisorption	Chimisorption
→ Basse chaleur libérée au cours du processus d'adsorption (généralement comprise entre 3 et 6 Kcal)	→ Forte chaleur libérée (rarement inférieur à 20Kcal /mol)
→ Température basse	→ Température élevée
→ L'adsorption a lieu sur une monocouche unitaire ou multicouche	→ L'adsorption a lieu sur une monocouche unitaire
→ Requier une faible énergie d'activation	→ Requier une forte énergie d'activation
→ Réversible avec alternance des cycles d'adsorption-désorption	→ Réversible seulement à hautes températures
→ Aucun transfert d'électron bien que la polarisation de l'adsorbat puisse se produire.	→ Interactions forte (covalente, ionique) entre adsorbat-surface

Il y a essentiellement trois étapes lors du processus d'adsorption. Au niveau de la particule, on considère en général les étapes élémentaires suivantes: diffusion externe, « réaction » de surface et diffusion interne³⁶¹ :

→ La diffusion externe concerne le transfert de l'adsorbat par diffusion des molécules ou ions du sein du liquide jusqu'au voisinage immédiat de la surface de l'adsorbant

→ Le mouvement d'adsorbat à travers le film liquide externe vers les sites extérieurs de la particule adsorbante (diffusion de film). Cette deuxième étape correspond à la fixation des molécules sur la surface du solide, c'est-à-dire l'adsorption proprement dite. Elle est considérée en générale comme très rapide.

→ La diffusion interne concerne la migration d'adsorbat dans les pores de l'adsorbant par diffusion intraparticulaire (diffusion de pore). Par opposition à la diffusion externe, la diffusion interne concerne tout transfert à l'intérieur de la surface géométrique externe d'une particule. Toutefois on peut distinguer deux contributions couplées mais en deux phases différentes :

- Diffusion dans la phase liquide à l'intérieur des pores, caractérisée par un coefficient de diffusion.
- Diffusion dans la couche adsorbée sur les parois des pores

4. Adsorption d'adsorbat sur les sites extérieurs internes.

Tous ces processus jouent un rôle primordial dans la sorption globale de l'adsorbat dans les pores des espèces adsorbantes. Dans une adsorption en mode batch, agitée et bien mélangée, le transport de masse de la solution vers la surface externe de l'adsorbant est habituellement rapide. En outre, l'adsorption de l'adsorbat sur les sites extérieurs (étape 4) est habituellement

très rapide et offre une résistance négligeable par comparaison aux étapes 2 et 3. Ainsi, ces processus ne sont pas considérés les étapes limitantes dans le processus d'adsorption ³⁶².

5.1.1 Équilibre d'adsorption

L'adsorption est décrite par des isothermes qui montrent l'efficacité d'un adsorbant à éliminer un corps dissout, à une température donnée. Une isotherme d'adsorption traduit l'équilibre entre la concentration du corps dissout, sur la surface de l'adsorbant, et sa concentration dans le fluide avec lequel l'adsorbant est en contact. Ces valeurs sont généralement déterminées expérimentalement, mais il existe néanmoins des modèles théoriques pour interpréter les données expérimentales. Bien que les isothermes de Langmuir et Freundlich soient les deux isothermes les plus utilisées et notamment dans les adsorptions d'ions métalliques simples, d'autres modèles d'adsorption à l'équilibre sont représentés dans le Tableau 23 ci-dessous :

Tableau 23 : Équations des modèles d'isothermes pour l'équilibre d'adsorption.

Isothermes	Équations	Observations
Langmuir	$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q_m est la capacité maximale d'adsorption et K_L est la constante de Langmuir. ³⁶³ C_e est la concentration à l'équilibre
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n_F}$	K_F et n_F sont des paramètres empiriques. n_F est généralement inférieur à 1. ³⁶³
BET	$q_e = \frac{q_m K_b C_e}{(C_s - C_e)[1 + (K_b - 1)C_e / C_s]}$	q_m est la capacité maximale d'adsorption, K_b est une constante sans dimensions ; C_s étant la concentration à laquelle tous les sites sont saturés. Ce modèle décrit une adsorption multicouche. ³⁶⁴
Redlich-Pertson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}}$	K_R et a_R sont les constantes de Redlich-Peterson. Le terme en exposant (b_R) est compris généralement entre 0 et 1. ³⁶³
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$	R est la constante universelle de gaz parfait. T est la température absolue. A_T et B_T sont Les constantes de Temkin. ³⁶³
Dubunin-Radichkevitch	$q_e = q_D \exp(-B_D \varepsilon^2)$	Q_D est la capacité d'adsorption de Dubinin-Radushkevich , BD est une constante traduisant l'énergie libre d'adsorption par mole d'adsorption et ε est le potentiel auquel est lié la concentration à l'équilibre. ³⁶⁴
Tots	$q_e = \frac{q_m a_t C_e}{(1 + (a_t C_e)^{t_T})^{1/t_T}}$	a_t est une constante qui joue le rôle de l'inverse du potentiel adsorptif, et l'exposant t_T caractérise l'hétérogénéité de l'adsorbant. t_T est habituellement inférieur à 1. ³⁶⁴
Langmuir-Freundlich (Sips)	$q_e = \frac{q_m a_s^{1/b_s} C_e^{1/b_s}}{1 + (a_s C_e)^{1/b_s}}$	a_s and b_s (sans dimension) sont les paramètres de l'isotherme de Sips. ³⁶⁴

Brunauer *et al.* ont classé les isothermes d'adsorption en cinq types³⁶⁵:

- Isotherme de type I: Cette isotherme est typique d'une adsorption de Langmuir. Elle est facilement identifiable par une région concave. On observe également qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration, l'isotherme atteint un plateau de saturation.
- Isothermes de type II et III: Ces isothermes sont caractéristiques d'une adsorption multicouche : épaissements progressifs de la couche adsorbée.
- Isotherme de type IV: Cette isotherme suggère la formation d'une double couche extérieure.
- Isotherme le type V: ce type d'isotherme s'observe généralement lorsque les effets des interactions intermoléculaires sont grands.

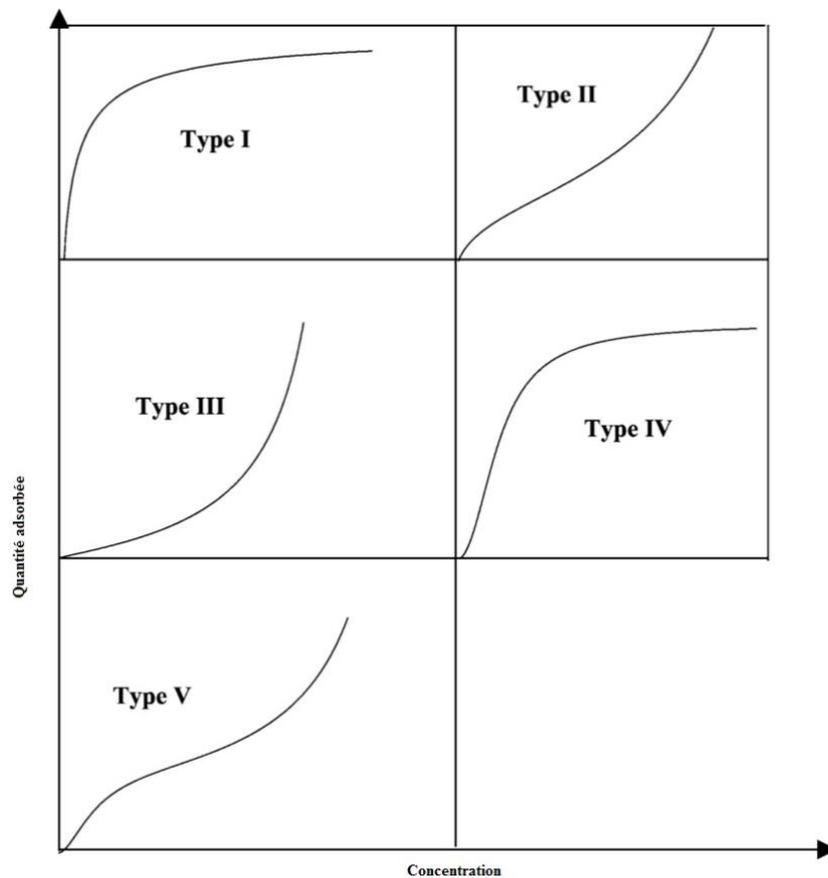


Figure 80: Les cinq types d'isothermes d'adsorption, I à V, dans la classification de Brunauer, Emmett et Teller

Résultats et Discussions

Ce chapitre sur l'adsorption de cations métalliques traite de l'adsorption des ions Ni(II) par trois nouveaux biocomposites à base de silice. Pour cette série, les matériaux hybrides élaborés à cette fin sont composés de la silice AEROSIL 200, fonctionnalisée ou non, et d'un biopolymère (**CM-CS**). Dans des études précédentes réalisées dans notre laboratoire, Singhon et *al.* ont rapporté des résultats sur l'adsorption de Ni(II) sur des matériaux de silice encapsulée par du **CS** (LMW)²⁰⁸. En complément, nous avons étudié l'adsorption de Ni(II) sur la silice AEROSIL 200 portant une amine primaire ou une fonction carboxylique encapsulée par le **CM-CS**. L'objectif consiste à étudier l'influence de la modification chimique sur l'efficacité d'élimination des ions Ni(II). Les eaux usées contiennent souvent divers types de sels. La présence des contre-ions peut entraîner une force ionique élevée pouvant affecter de manière significative les performances du processus d'adsorption. De ce fait, on a étudié l'effet des contre-ions sur l'adsorption des ions Ni(II) à partir de sels de sulfate, de chlorure, d'acétate, de nitrate et de bromure, ce qui est un aspect souvent négligé dans littérature. Une étude comparative sur les capacités d'adsorption vis-à-vis des ions nickel Ni(II) de deux séries de matériaux est ensuite réalisée. Nous avons également étudié l'influence de quelques paramètres clés sur leurs capacités d'adsorption vis à vis de cations Ni²⁺. Une modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips), cinétique (Diffusion Intraparticulaire et Elovich) et une étude cinétique sont ensuite présentées afin de comprendre la nature des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du phénomène de bioadsorption.

5.2 Adsorption des ions Nickel(II) sur les composites

Dans cette première partie, divers matériaux siliceux, à savoir la silice AEROSIL 200 SiO₂ encapsulée par le **CM-CS** (SiO₂+**CM-CS**), la silice amine SiO₂NH₂ encapsulée par le **CM-CS** (SiO₂NH₂+**CM-CS**) et la silice carboxyle SiO₂CO₂H encapsulée par le **CM-CS** (SiO₂CO₂H+**CM-CS**) ont été testés comme adsorbants à température ambiante pour l'adsorption des ions Ni(II) à partir des solutions aqueuses.

La stabilité des composites, les isothermes à l'équilibre, la cinétique ainsi que l'aspect thermodynamique de l'adsorption ont été étudiés. Les biocomposites après adsorption des ions nickel sont ensuite caractérisés en utilisant la spectroscopie FT-IR et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX).

5.2.1 Influence du pH de la solution initiale

Le pH est l'un des paramètres cruciaux dans la procédure d'adsorption des métaux lourds. Le pH de précipitation de **CM-CS** est de l'ordre (6,2-7,0). Cependant, à un pH faible, les ions H_3O^+ peuvent effectivement concurrencer les ions de métaux lourds sur les sites d'adsorption du **CM-CS**³⁶⁶.

En conséquence, l'adsorption des ions des métaux lourds peut être réduite. En outre, la concurrence de H_3O^+ peut également ralentir la cinétique d'adsorption. Par exemple, Hui *et al.* ont montré qu'une rétention complète d'ions métalliques se produit à pH 4 dans un délai de 60 minutes, tandis que cela prend 120 minutes à pH 3³⁶⁷. Ces études montrent qu'un pH optimal est nécessaire pour une élimination efficace des ions métalliques. La concurrence de H_3O^+ avec les ions de métaux lourds sur les sites d'adsorption dépend aussi de plusieurs autres facteurs tels que la concentration et le type d'ion métallique adsorbé. Parallèlement, la quantité de nickel fixée sur nos biocomposites à l'instant t a été estimée à partir de l'équation (21):

$$q_e = (C_0 - C_e) * V/m \quad (21)$$

Avec :

q_e : quantité de d'ions Ni^{2+} adsorbés en mg/g à l'instant t , C_0 : concentration initiale en chlorure de nickel (mg/L), C_e : concentration résiduelle à l'instant t (mg/L), m : masse du support adsorbant (g), V : volume de la solution (L).

Toutes les expériences d'adsorption ont été effectuées en mode batch et agitées à 150 tr/min. La quantité d'adsorbant est fixée à (0,4%, w/w). Par conséquent, l'effet du pH sur l'adsorption a été étudié sur une solution de concentration de 500 mg/l en Ni(II). Deux biocomposites sont sélectionnés à savoir **SiO₂+CMCS** et **SiO₂CO₂H+CMCS**. L'adsorption n'a pas été effectuée à un pH>8 en raison d'une possible précipitation de Ni(OH)₂. Par conséquent, les expériences ont été effectuées dans une gamme de pH compris entre 2 à 7 (Figure 81).

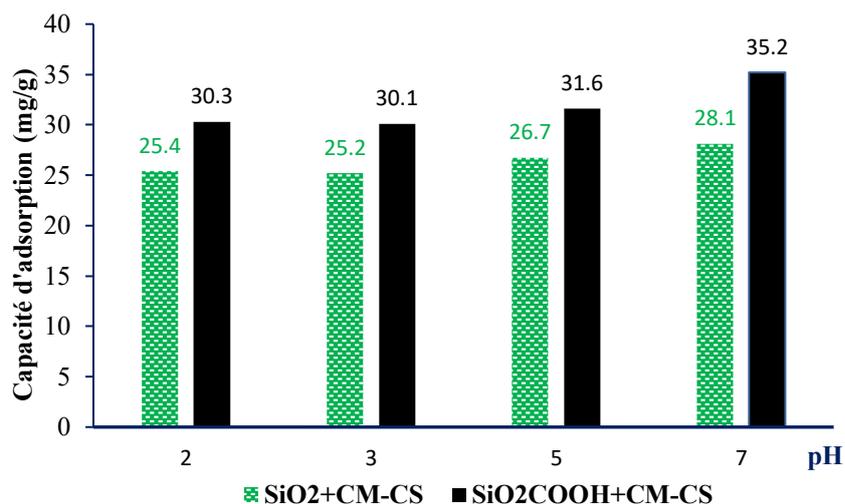
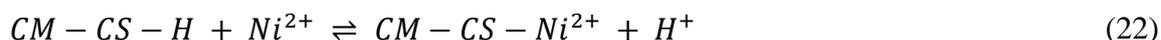


Figure 81: Effet du pH sur l'adsorption des ions Ni(II) par (SiO₂+CM-CS et SiO₂CO₂H+CM-CS)

La Figure 81 montre une étroite relation entre le pH et les capacités d'adsorption de deux composites testés vis à vis des ions Ni(II). On constate que les capacités d'adsorption des ions Ni(II) par les **SiO₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS** augmentent avec l'accroissement du pH. Pour des faibles valeurs du pH, les capacités d'adsorption des ions Ni(II) diminuent. Cette caractéristique commune est expliquée par un équilibre d'échange ionique entre les ions Ni(II) et le proton sur les sites d'adsorption (équation 22)³⁶⁸.



5.2.2 Influence de la dose d'adsorbant

On a étudié l'effet de la dose de (**SiO₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS**) sur la capacité d'adsorption des ions Ni(II) à un pH de 7, en faisant varier la quantité des adsorbants de 20 à 140 mg tout en maintenant la concentration de la solution de Ni(II) à 200 mg/L (Figure 82). On a démontré que la capacité d'élimination du Ni(II) augmentait progressivement à mesure que la dose passait de 20 à 140 mg dans 20 ml que ce soit avec **SiO₂+CM-CS** ou **SiO₂CO₂H+CM-CS**. Après une certaine dose d'adsorbant, l'efficacité de l'élimination ne connaissait pas d'augmentation significative et avait atteint son maximum à la dose de 80 mg. Cela peut être attribué au fait que les sites d'adsorption restent saturés pendant la réaction d'adsorption. L'augmentation du pourcentage d'adsorption avec l'augmentation de la dose d'adsorbant est due à l'augmentation des sites actifs sur les deux adsorbants testés et donc à une pénétration plus

facile des ions Ni(II) vers les sites de sorption. Une augmentation plus grande de la dose d'adsorbant au-delà de 80 mg ne conduit pas à une amélioration significative du rendement de bioadsorption. Par conséquent, la dose optimale d'adsorbant de 80 mg a été choisie dans toutes les expériences d'adsorption ultérieures.

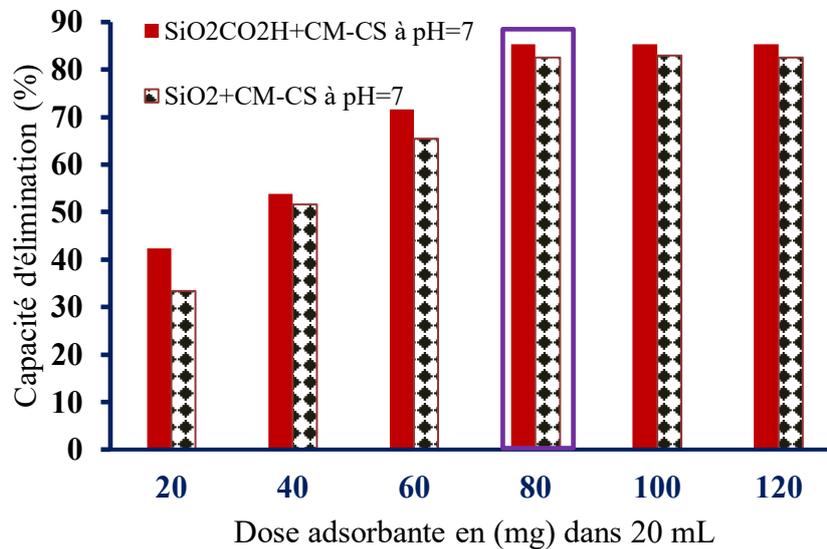


Figure 82: Effet de la dose adsorbante sur la capacité d'élimination des ions Ni(II)

5.3 Isotherme d'adsorption

Un isotherme d'adsorption représente à température constante, la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution. Il décrit plus précisément la façon dont les molécules ou les ions agissent entre elles d'une part et d'autre part avec les surfaces des supports adsorbants. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich. Cependant, Il existe un grand nombre d'équations mathématiques permettant de modéliser pour décrire l'adsorption des corps dissous. Ces isothermes sont classées en :

- ※ Isotherme avec un seul paramètre (Isotherme d'Henry)
- ※ Isothermes avec deux paramètres (K_L , n) exemple (isotherme de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich).
- ※ Isothermes avec trois paramètres exemple (Langmuir-Freundlich, Toth, Redlich-Peterson, Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz, etc...)
- ※ Isothermes avec quatre paramètres par exemple Fritz-Schluender.

Les hypothèses sur lesquelles sont basées ces isothermes d'adsorption sont décrits plus en détail en dessous.

5.3.1 Isothermes avec un paramètre

5.3.1.1 Isotherme d'Henry

Le modèle d'isotherme d'Henry est le plus simple des modèles selon lequel la capacité d'adsorption varie directement avec la concentration du soluté à l'équilibre. Il est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K * C_e \quad (23)$$

Avec,

q_e étant la capacité d'adsorption en mg/g et C_e la concentration à l'équilibre. Ce modèle constitue un cas particulier du modèle de Langmuir pour des faibles concentrations.

5.3.2 Isothermes avec deux paramètres

5.3.2.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse que la surface est uniforme avec une absence d'interactions entre les molécules adsorbées sur la surface adsorbant et qu'elle possède des sites bien définis d'adsorption³⁶⁹. Ce modèle suppose que l'adsorption s'opère par la formation d'une monocouche d'adsorbat et conduit à l'équation suivante :

$$q_e = q_m * (K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e) \quad (24)$$

Avec,

q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg/g), K_L : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant (L/mg), Elle dépend de la température et des conditions expérimentales, C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L). Cette équation est linéarisée (voir tableau 5), et En traçant C_e/q_e en fonction de C_e , on obtient une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_L.q_m$.

5.3.2.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies d'adsorption avec la quantité de soluté adsorbée. Cette distribution peut s'expliquer par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux solutions diluées³⁷⁰. Par ailleurs, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est donnée ci-dessous :

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (25)$$

Avec : C_e étant la concentration à l'équilibre (mg/L), K_F : constante relative à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{(n-1)/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$) et n : facteur d'hétérogénéité. La linéarisation de l'équation (3) conduit en traçant $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$, une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

5.3.2.3 Isotherme de Temkin

Cette isotherme tient compte explicitement les interactions adsorbant-adsorbant. Elle suppose que la chaleur d'adsorption diminuerait linéairement plutôt que logarithmique en fonction de la couverture. Sa dérivation est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale) et en traçant la quantité q_e absorbée en fonction de $\ln C_e$. Elle est représentée par l'équation empirique ci-dessous :

$$q_e = R * \frac{T}{b_T} * \ln (K_T * C_e) \quad (26)$$

Où b_T et K_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R : constante de gaz l'universel (8.314 K J/mol),

C_e : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l)

T : la température absolue

5.3.2.4 Isotherme Dubinin Radushkevitch

L'isotherme de Dubinin–Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. Elle est représentée par l'équation ci-dessous :

$$q_e = X'_m * \text{Exp}(-K' * \varepsilon^2) \quad (27)$$

Avec :

ε : le potentiel de Polanyi, $\varepsilon = \ln (1 + 1/C_e)$

q_e : la quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g),

X' : la capacité d'adsorption (mg/g)

C_e : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/L)

K' : une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

R : la constante universelle de gaz ($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : température (K)

Sa forme Linéaire est exprimée comme suit :

$$\ln q_e = \ln X'_m - K' * \varepsilon^2 \quad (28)$$

5.3.2.5 Isotherme d'Elovich

Cet isotherme admet une équation basée sur un principe cinétique qui suppose une augmentation exponentielle de nombre des sites d'adsorption avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Ce modèle est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_F * C_e * \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (29)$$

Avec :

K_E : la constante d'équilibre d'Elovich ($L \cdot mg^{-1}$)

q_m : la capacité maximum d'Elovich (mg/g). la capacité maximum d'Elovich peut-être estimée à partir du tracé de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction du q_e .

5.3.3 Isothermes avec trois paramètres

5.3.3.1 Isotherme de Redlich-Peterson (Sips)

L'isotherme de Peterson est décrite par une équation empirique impliquant trois paramètres. Elle combine des éléments de l'équation de Langmuir et de Freundlich. Le mécanisme de l'adsorption est donc un hybride de deux modèles et ne suit pas une adsorption idéale formant une monocouche d'adsorbats³⁷¹.

$$q_e = A * C_e / (1 + B * C_e^n) \quad (30)$$

Avec:

A , étant la constante d'isotherme de Redlich-Peterson ($L \cdot g^{-1}$), B une constante ayant l'unité de $(L \cdot mg^{-1})^n$, et n est un exposant compris entre 0 et 1. C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbant ($mg \cdot L^{-1}$) et q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$).

A des concentrations élevées en adsorbats, l'équation (30) est réduite à l'équation (25) de Freundlich, c'est-à-dire :

$$q_e = A * C_e^{n-1} / B \quad (31)$$

Avec A/B et $(n-1)$ étant respectivement les paramètres K_F et $1/n$ du modèle de Freundlich.

Pour $n = 1$, l'équation (30) est réduite au modèle de Langmuir avec B étant la constante d'adsorption de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$) qui traduit l'énergie d'adsorption, et $A = K_L * q_m$ avec q_m étant la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant calculé selon le modèle de Langmuir en ($mg \cdot g^{-1}$).

5.3.3.2 Isotherme de Tots

Le modèle de Tots est un modèle empirique à trois paramètres qui est généralement utilisé pour les adsorbants ayant des surfaces hétérogènes comme le charbon activé. Ce modèle est une amélioration des modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich. Mathématiquement, ce modèle est représenté comme suit:

$$q_e = q_m * (K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e^n)^{1/n} \quad (32)$$

Avec K_L étant la constant de l'isotherme de Tots et n l'exponentiel de Toth. Les q_e , q_m et C_e sont évoqués plus haut. Pour des valeurs de $n = 1$, l'isotherme de Tots est réduit à l'isotherme de Langmuir.

5.3.4 Isothermes avec quatre paramètres

5.3.4.1 Isotherme de Radke-Prausnitz

L'isotherme de Radke-Prausnitz (Radke et Prausnitz, 1972) permet de rendre cohérent thermodynamiquement le modèle de Langmuir-Freundlich. Il est cependant utilisé aux composants faiblement adsorbés. La forme non-linéaire de l'isotherme de Radke-Prausnitz peut être représentée comme suit:

$$q_e = q_m * (K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e^n) \quad (33)$$

Avec K_L étant la constant et n l'exposant de l'isotherme Radke-Prausnitz. The q_e , q_m , et C_e ont été définies préalablement.

Tableau 24 : Avantages et inconvénients des différents modèles d'isotherme

Modèles d'isotherme	Équations	Nomb re de para mètre	Avantages/Désavantages
Henry's Law ³⁷²	$q_e = K * C_e$	1	-Facile à utiliser -Applicable sur des faibles concentrations en polluant
Langmuir ³⁷³	$q_e = q_m * (K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e)$	2	-Applicable sur des fortes concentrations en polluant -Facile à utiliser mathématiquement -Paramètre interprétable -Adsorption sur une monocouche
Freundlich ³⁷⁴	$q_e = K_F * C_e^{1/n}$	2	-Expression simple -Considération d'une surface d'adsorption hétérogène -Distribution exponentielle de site et de leur énergie
Temkin ³⁷⁵	$q_e = R * \frac{T}{b_T} * \ln(K_T * C_e)$	2	-Pas un avantage spécial -Peut être appliqué à des très faibles concentration
Dubinin-Radushkevich ³⁷⁶	$q_e = X'_m * \text{Exp}(-K' * \varepsilon^2)$	2	-Indépendant de la température, appropriée aux adsorbants poreux
Redlich-Peterson ³⁷¹	$q_e = A * C_e / (1 + B * C_e^n)$	3	-Appropriée pour une chimisorption irréversible - Peut-être appliqué à de très forte concentration
Tots ³⁷⁷	$q_e = q_m * (K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e^n)^{1/n}$	3	Appropriée pour une chimisorption réversible
Sips	$q_e = \frac{q_m a_s^{1/b_s} C_e^{1/b_s}}{1 + (a_s C_e)^{1/b_s}}$	3	- Indépendant de la température, appropriée aux adsorbants poreux

5.4 Les isothermes d'adsorption : Le cas des biocomposites à base de CM-CS et de la silice greffée à l'amine et ou carboxyle

Afin d'étudier les isothermes d'adsorption, une série des solutions de nickel à différentes concentrations (10-3000 mg/l) à pH 5 et 7 ont été préparées. Ces solutions contiennent une masse constante d'adsorbant (0,4% p/v). Le temps de mise en contact est de 24 H. L'isotherme d'adsorption des ions Ni(II) par trois types des biocomposites a été étudié :

➔ **SiO₂+CM-CS**),

➔ **SiO₂NH₂+CM-CS**),

➔ **(SiO₂CO₂H+CM-CS)**

Les données expérimentales d'isotherme d'adsorption des ions nickel sur nos biocomposites ont été calculées à partir de l'équation (21). Dans cette étude, nous avons employé divers modèles d'adsorption pour interpréter les données expérimentales. La variation de la quantité d'ions nickel adsorbés q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre en ions nickel pourrait être décrite par plusieurs modèles d'adsorption. Les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin, et de Sips ont été utilisés expérimentalement. Les équations correspondantes à ces modèles sont présentées dans le tableau 24. Les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) de ces modèles sont également rassemblées dans le

Tableau 25.

Tableau 25: Constantes des isothermes

Composites	Langmuir				Freundlich			Modèle de Sips				Temkin		
	K_L (L/mg)* 10^{-3}	R_L	q_m (mg/g)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2	q_s (mg/g)	K_s (L/mg)* 10^{-3}	n_s	R^2	B	A_T (L/g)	R^2
SiO₂+CM-CS pH5	2.3	0.126	105.2	0.98	1.09	1.64	0.98	178.6	3.1	1.28	0.98	29.8	0.020	0.90
SiO₂+CM-CS pH7	2.2	0.131	140.0	0.96	3.84	2.15	0.96	87.6	13.1	1.04	0.99	39.7	0.014	0.95
SiO₂CO₂H+CM-CS pH5	1.9	0.149	106.4	0.96	1.89	1.92	0.96	294.9	1.8	1.35	0.97	30.2	0.034	0.82
SiO₂CO₂H+CM-CS pH7	0.6	0.357	256.0	0.95	1.68	1.71	0.96	564.9	9.9	2.38	0.99	45.7	0.011	0.83
SiO₂NH₂+CM-CS pH5	2.9	0.103	35.2	0.98	1.64	2.59	0.95	36.5	3.4	1.06	0.98	8.3	0.023	0.92
SiO₂NH₂+CM-CS pH7	1.1	0.232	105.2	0.99	0.48	1.44	0.98	98.7	1.4	0.96	0.95	20.1	0.024	0.92

Tableau 26: Valeur de R_L calculées selon le modèle de Langmuir à pH 7

[Ni(II)] _{Initiale} , mg/L	SiO₂+CM-CS	SiO₂NH₂+CM-CS	SiO₂CO₂H+CM-CS
3000	0.131	0.232	0.357

L'isotherme de Temkin qui tient compte du fait que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbant est employée pour représenter le comportement adsorptif entre l'adsorbant (ions nickel) et adsorbant (nos biocomposites). Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 de l'isotherme de Temkin pour **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS** sont comprises entre 0,82 et 0.95. Comme il apparaît sur le

Tableau 25, nous avons calculé expérimentalement les constantes de Temkin (B_T) relatives à la chaleur d'adsorption. Les énergies d'adsorption calculées à pH 7 sont de 45,7 J/mol, 39,7 J/mol et 20,1 J/mol pour **SiO₂CO₂H+CM-CS**, **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** respectivement. Lorsque le pH passe de 7 à 5, nous constatons une diminution de l'énergie d'adsorption correspondant ainsi à une diminution de la charge négative du fait de la protonation de groupement carboxylate **CO₂⁻** sur la surface de nos biocomposites et donc conduit à une interaction plus faible qu'à pH 7. Cela se traduit par une diminution des énergies d'adsorption à pH 5 qui passe de 45,7 à 30,2 J/mol pour **SiO₂CO₂H+CM-CS**, de 39,7 à 29,8 J/mol pour **SiO₂+CM-CS** et de 20,1 à 8,3 J/mol pour **SiO₂NH₂+CM-CS**. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs d'une chimisorption.

Les valeurs de la constante d'adsorption de Freundlich K_F (Tableau 25) sont calculées à partir de l'équation linéarisée de Freundlich sont de 1,68, 3,84 et 0,48 pour **SiO₂CO₂H+CM-CS**, **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** respectivement. Ces valeurs de n sont toutes supérieures à 1 et encadrées selon $1,44 < n < 2,59$. Par conséquent cela indique que l'adsorption des ions Ni(II) sur les trois types biocomposites (**SiO₂CO₂H+CM-CS**, **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS**) sont aussi bien favorable à forte concentration comme à faibles concentrations en ion nickel.

Dans cette étude, la capacité maximale adsorbée (q_m) est calculée à partir de l'équation linéarisée de Langmuir. Les valeurs de q_m calculées sont égales à 256 mg/g, 140 mg/g correspondants respectivement à **SiO₂CO₂H+CM-CS** et **SiO₂+CM-CS** à pH 7. Les constantes d'équilibre (K_L) caractéristiques de l'adsorbant et dépendante de la température et des conditions expérimentales sont comprises entre $0,48 \cdot 10^{-3}$ et $3,84 \cdot 10^{-3}$ L/mg. Les capacités maximales d'adsorption pour la formation d'une monocouche de **SiO₂CO₂H+CM-CS** à pH 5 et **SiO₂NH₂+CM-CS** à pH 7 sont également comparées. L'adsorption des ions nickel observée pour le composite **SiO₂CO₂H+CM-CS** à pH 5 (105,2 mg/g) est inférieure à celle obtenue à pH 7 (256,3 mg/g). Les capacités maximales q_m pour nos biocomposites selon le modèle de Langmuir sont indiquées (Figure 83).

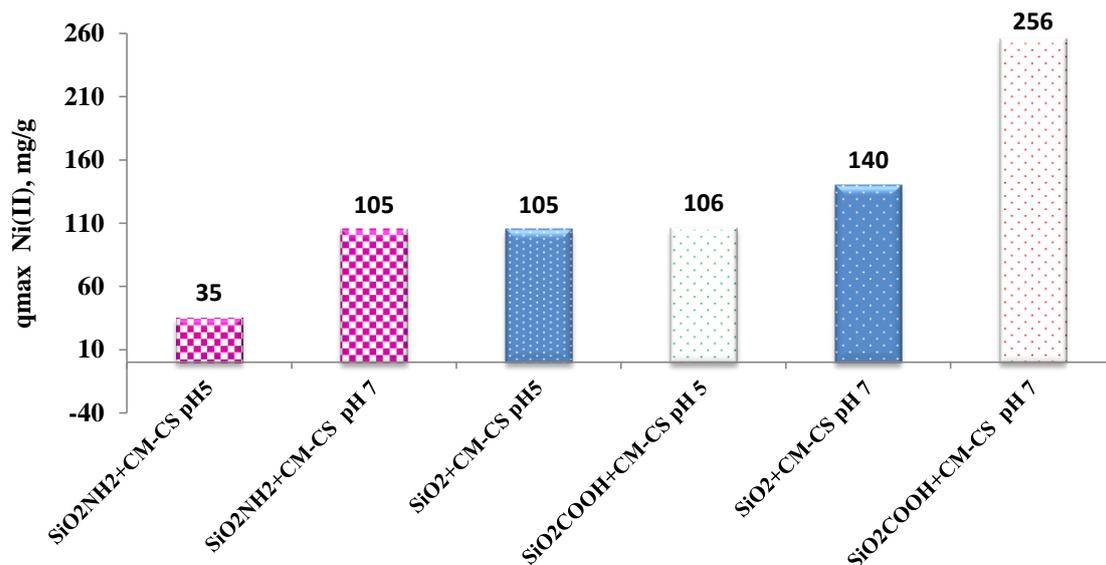


Figure 83: Capacité maximale d'adsorption des composites selon le modèle de Langmuir

Les mêmes tendances s'observent également pour les autres composites (**SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS**) à pH 5 et 7, ceci est dû aux propriétés de chacun de ces adsorbants, tels que la structure, les groupes fonctionnels extérieurs et le pH du milieu. Nous voyons que les valeurs adimensionnelles R_L (Tableau 26) sont inférieures à 1 (0.28-0.96) et indiquent par conséquent que le modèle de Langmuir s'applique bien aux résultats expérimentaux obtenus pour nos biocomposites et cela sur toute la gamme de concentration. Il semble que le modèle de Langmuir soit représentatif du mécanisme d'adsorption au vu des coefficients de corrélation supérieurs à 0,95. Globalement, il semble donc que l'adsorption des ions Ni²⁺ se fasse par monocouche sur des sites d'énergie identiques. Notons aussi que les capacités maximales d'adsorption de Ni(II) sur nos adsorbants sont r dans l'ordre suivant.



De ces résultats, il en découle que l'introduction en surface de groupements carboxylate sur non seulement le CS mais aussi sur la silice AEROSIL 200 a toutefois sensiblement augmenté la capacité d'adsorption par interaction avec les ions Ni²⁺.

Selon le modèle de Sips, les constantes d'isotherme (K_s) varient de 1.4 à 13.1 pour l'adsorption d'ions Ni (II) sur nos biocomposites. L'exposant n du modèle de Sips est très proche de 1 et indique de ce fait que les données d'adsorption de Ni²⁺ pour **SiO₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS** se simplifient et deviennent comparables au modèle de Langmuir plutôt qu'à celui de Freundlich. Le modèle de Sips est donc très approprié pour décrire le comportement d'adsorption Ni²⁺ sur nos composites du fait des coefficients de corrélation (R^2) très élevés (0.95-0.99). En outre, nous avons également testé d'autres modèles à savoir le modèle de

Dubinin-Radushkevich et de Redlich-Peterson. Malgré des valeurs de $R^2 > 0,98$ pour nos composites dans le modèle de Redlich-Peterson, il est constaté que les données expérimentales utilisées pour ce modèle causent une grande fluctuation de ses constantes d'isotherme. On observe aussi que les coefficients de corrélation de Dubinin-Radushkevich sont inférieurs à 0.90. D'après le

Tableau 25, les meilleurs modèles pour la représentation des résultats sont les modèles de Sips et de Langmuir, les coefficients de corrélation sont dans ces deux cas supérieurs ou égaux à 0.95. Par ailleurs les données expérimentales indiquent que l'adsorption de Ni^{2+} sur nos composites ne suit ni le modèle de Dubinin-Radushkevich ni de Redlich-Peterson.

Les isothermes d'adsorption du nickel sur nos adsorbants à base de CS sont obtenues par la représentation graphique de la variation de la quantité de Ni^{2+} adsorbée (q_e) en fonction de la concentration de Ni^{2+} résiduelle à l'équilibre (C_e) à 25 °C (Figure 84 et Figure 85).

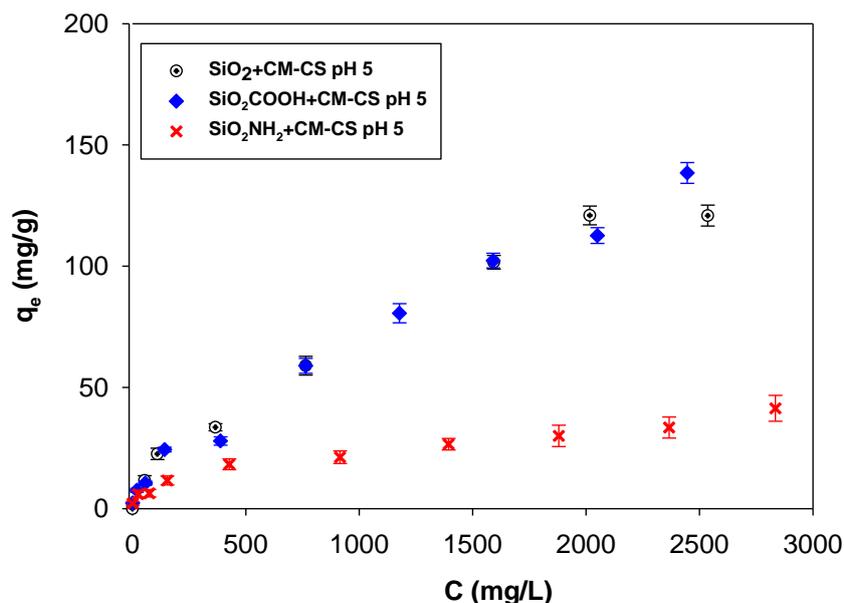


Figure 84: Quantité de Ni^{2+} adsorbée en (mg/g) sur les adsorbants à pH 5.

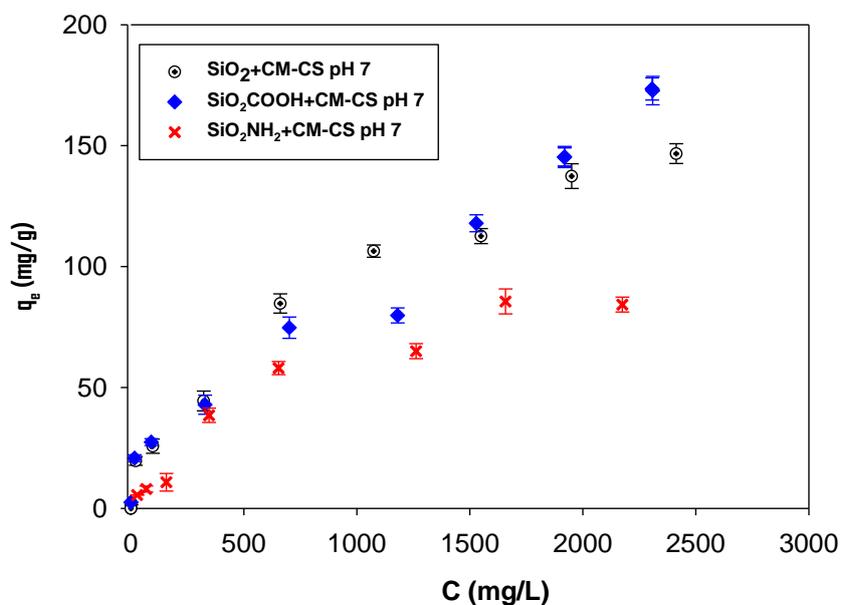


Figure 85 : Quantité de Ni^{2+} adsorbée en (mg/g) sur les adsorbants à pH 7.

Les Figure 84 et Figure 85 représentent les isothermes obtenues pour les trois types de composites. Quel que soit le composite utilisé, nous observons que les trois courbes ont la même allure : la quantité adsorbée en Ni^{2+} augmente dans un premier temps, et pour les composites **SiO₂+CM-CS** et **SiO₂NH₂+CM-CS** plus lentement pour atteindre un plateau. La croissance observée à basse concentration est plus rapide pour les adsorbants à pH 7 qu'à pH 5. A pH7, les isothermes montrent que la saturation est atteinte pour une concentration de 80 mg/L pour le **SiO₂NH₂+CM-CS** contre 150 mg/L pour le **SiO₂+CM-CS**. Dans le cas des composites

SiO₂CO₂H+CM-CS, le plateau d'adsorption n'est pas atteint dans le domaine de concentration étudié. Cela met en évidence une bonne aptitude de la silice greffée carboxyle et encapsulée par le **CM-CS** à épurer des eaux peu chargées en nickel. Par ailleurs, à partir du modèle de Langmuir (Tableau 25) le greffage de la silice augmente la capacité d'adsorption de ce composite d'un facteur 1.8 puisqu'elle passe de 140 mg/g pour la silice non greffée à 256 mg/g pour la silice greffée carboxyle.

5.5 Effet des contre-ions sur l'adsorption de Ni(II)

Les eaux polluées renferment, dans les conditions réelles, plusieurs autres ions (cations et anions) qui influent sur l'adsorption d'un métal donné. Bien que les effets des contre-ions sur l'adsorption des ions des métaux lourds soit étudié par quelques auteurs, ce paramètre est souvent négligé selon notre connaissance, l'effet des contre ions sur les capacités d'adsorption pour la rétention d'ion métallique bivalent par des bioadsorbants n'a cependant pas été étudié en détail dans la littérature. Une recherche bibliographique indique une étude décrivant l'utilisation de Cl⁻, NO₃⁻, AcO⁻, et SO₄²⁻ sur l'adsorption des ions Cu²⁺ par le sol Chernozems (sol riche en humus)³⁷⁸. Les auteurs ont constaté que la nature des anions affecte la capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption de Cu²⁺ est la plus élevée pour l'ion acétate (AcO⁻) et pour l'ion chlorure (Cl⁻), alors qu'elle diminue en présence des ions nitrate (NO₃⁻) et sulfate (SO₄²⁻). Ahuja *et al.* ont également étudié l'effet des contre ions NO₃⁻ et SO₄²⁻ sur l'adsorption de cobalt par la biomasse obtenu à partir d'*Oscillatoria angustissima*³⁷⁹. La présence des ions nitrate et sulfate ont rigoureusement réduit l'adsorption de Co²⁺. Dans un autre travail, Pulsawat *et al.* ont évalué l'effet des anions Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ sur le retrait du manganèse (II) en utilisant une substance polymérique extracellulaire³⁸⁰. Cette équipe a constaté que la rétention de manganèse (II) a diminué dans l'ordre SO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻. Une possible explication des différences constatées en présence des sels de ces métaux serait due à la spéciation des métaux en solution. Parmi les informations déjà publiées, rares sont celles relative au sujet du **CS**. Dans une publication décrivant succinctement l'adsorption de Cu (II) et le Ni(II) sur des perles de **CS**³⁸¹, l'effet des contre- ions (Cl⁻ and SO₄²⁻) a été étudié. Pour chacun des deux ions Ni (II) et Cu (II), les plus grandes quantités adsorbées ont été observées dans l'ordre SO₄²⁻>Cl⁻ dans une gamme de pH de 5,0 à 7,0. Plus récemment, Kopecky *et al.* ont étudié l'adsorption de divers sels de cuivre sur le **CS** à un pH compris entre 4 et 5 et ont constaté que l'adsorption est affectée par la nature de l'anion³⁸². Ces auteurs ont montré que la capacité maximale d'adsorption de

civre par du CS est de 190mg/g, 170mg/g, et 140 mg/g à partir des solutions de CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, respectivement.

Selon notre connaissance, aucune information relative sur l'effet de contre ions dans le cas du CM-CS n'a été donnée dans la littérature. Nous nous sommes donc proposés d'explorer plus en détail l'effet des contre ions sur la quantité adsorbée de Ni(II). Pour cela nous avons réalisé des tests d'élimination sur une quantité de 4 g/l de $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{CM-CS}$ à un pH de 7 avec une vitesse d'agitation de l'ordre de 150 tr/min. La Figure 85 montre les isothermes d'adsorption à l'équilibre pour des solutions préparées à partir de cinq différents types de sels de nickel avec les anions monovalents et bivalents, à savoir $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{SO}_4),6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2,4\text{H}_2\text{O}$ et NiBr_2 à pH 7.

Les meilleures estimations de l'adsorption des ions nickel ont été obtenues pour la solution de NiCl_2 et NiBr_2 en utilisant le biocomposite $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{CM-CS}$ à pH 7. Nous avons limité notre étude sur ce biocomposite.

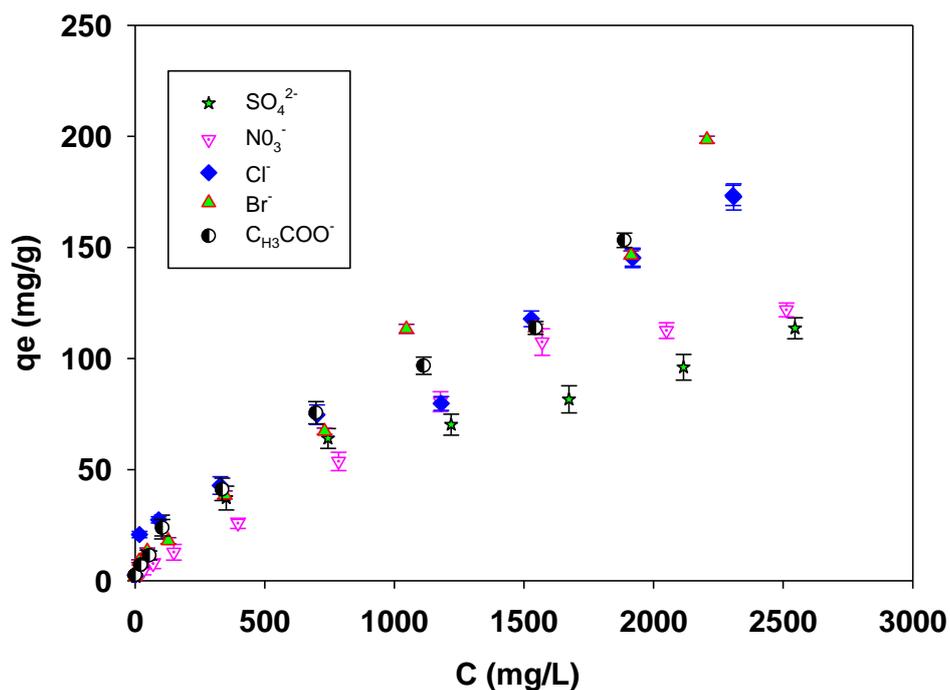


Figure 85: Effet des contre ions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3CO_2^- et Br^-) sur la capacité d'adsorption du $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{CM-CS}$ à pH 7)

Tableau 27 : Influence des contre-ions (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et ^-OAc) sur l'adsorption de Ni(II) sur $SiO_2CO_2H+CM-CS$.

Composites	Contre ions	Langmuir				Freundlich			Sips			Temkin			
		K_L (L/mg)* 10^{-3}	R_L	q_m (mg/g)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2	q_s (mg/g)	K_s (L/mg)* 10^{-3}	n_s	R^2	B	$A_T(L/g)$ R^2	
SiO₂CO₂H+ CM-CS pH7	Cl^-	0.60	0.36	256	0.95	1.68	1.71	0.96	564.9	9.9	2.38	0.99	45.7	0.011	0.83
	NO_3^-	0.85	0.28	131	0.98	0.26	1.25	0.99	154.5	0.5	0.93	0.99	41.9	0.006	0.93
	SO_4^{2-}	2.37	0.12	111	0.99	0.95	1.62	0.98	312.5	2.1	1.37	0.99	21.2	0.034	0.92
	Br^-	0.57	0.33	256	0.99	1.21	1.59	0.96	573.1	4.5	1.73	0.99	62.1	0.198	0.90
	^-OAc	0.84	0.22	128	0.98	0.47	1.44	0.99	75.5	1.0	0.88	0.99	60.9	0.150	0.89

Le Tableau 27 montre également que les meilleures estimations de l'adsorption des ions nickel ont été obtenues pour la solution de $NiCl_2$ et $NiBr_2$ en utilisant le biocomposite **SiO₂CO₂H+CM-CS** à pH 7. Des valeurs de q_m (256,0 et 256,3 mg.g⁻¹) assez élevées sont obtenues pour $NiCl_2$ et $NiBr_2$, respectivement. Il ressort également du tableau 27 que le modèle de Langmuir est bien adapté à la modélisation de l'adsorption de Ni(II). En présence de SO_4^{2-} en solution, l'adsorption du Ni(II) sur le **SiO₂CO₂H+CM-CS** s'avère être inférieure ($q_m \approx 111$ mg.g⁻¹) à celle de NO_3^- ($q_m \approx 131$ mg.g⁻¹) et à celle de $CH_3CO_2^-$ ($q_m \approx 128$ mg.g⁻¹). En conclusion, il ressort de cette étude que les ions Cl^- et Br^- ont la capacité d'améliorer l'adsorption de l'ion Ni(II) sur le **SiO₂CO₂H+CM-CS**. On a donc constaté que la rétention de Ni(II) suit l'ordre Cl^- , $Br^- > NO_3^- > SO_4^{2-}$.

5.6 Effet de la coexistence des cations métalliques

On a également étudié l'effet de la coexistence de cations tels que les ions Fe(II), Mg(II), Pb(II) et Co(II) sur l'adsorption des ions Ni(II) par **SiO₂CO₂H+CM-CS** à pH 7. La concentration initiale d'ion Ni(II) est maintenue à 200 mg. L⁻¹ en faisant varier la concentration initiale des ions coexistant de 0,01 à 0,2 mol.L⁻¹.

Les résultats ont indiqué que la coexistence des ions Mg(II) et Co(II) n'a eu aucun effet significatif sur l'efficacité d'élimination des ions Ni(II) à toutes les concentrations étudiées. Par contre, les ions Pb^{2+} et Fe^{2+} s'adsorbent sur la surface **SiO₂CO₂H+CM-CS**. Ces ions ont eu un impact négatif sur l'adsorption des ions Ni(II). La Figure 86 montre que la capacité d'adsorption des ions Ni(II) diminue avec l'augmentation des concentrations de cations coexistants (Pb^{2+} et Fe^{2+}) de 0,01 à 0,2 mol.L⁻¹. En général, la capacité d'adsorption des ions métalliques varie d'un ion à l'autre et est liée à un certain nombre de facteurs, tels que la masse moléculaire, les charges ioniques, le rayon ionique hydraté et l'énergie d'hydratation des métaux¹³⁵. Les paramètres,

comprenant le rayon ionique, l'électronégativité, la dureté et le rayon hydraté, sont énumérés dans le Tableau 28. Les rayons hydratés du Fe^{2+} et du Pb^{2+} sont inférieurs à ceux du Mg^{2+} et Co^{2+} , ce qui permettrait au Fe^{2+} et au Pb^{2+} d'être plus facilement adsorbés à la surface du **SiO₂CO₂H+CM-CS** pour générer des complexes plus stables et par conséquent de mieux concurrencer l'adsorption de Ni^{2+} . Les électronégativités absolues^{1*} du Co^{2+} et du Mg^{2+} sont supérieures à celle du Pb^{2+} et Fe^{2+} , ce qui laisserait présager normalement que le Co^{2+} et le Mg^{2+} ont une attraction plus forte sur les électrons célibataire de l'atome d'azote du **SiO₂CO₂H+CM-CS** que le Pb^{2+} et Fe^{2+} , ce qui n'est pas conforme à l'ordre des capacités d'adsorption obtenues à partir de nos systèmes binaires. Cependant, la théorie des bases molles et des acides durs et mous (HSAB) peut bien expliquer le mécanisme d'adsorption. Selon la théorie HSAB de Pearson, les ions Fe^{2+} et Pb^{2+} sont classés comme des acides intermédiaires aux propriétés ambivalentes, tandis que le Mg^{2+} est considéré comme un acide dur. La dureté absolue ^{2*} des groupes amine est de 5,3 et correspond à une base intermédiaire. Par conséquent, le biocomposite (**SiO₂CO₂H+CM-CS**) est coordonné avec les ions Pb^{2+} , Ni^{2+} et Fe^{2+} pour former un composé plus stable. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvé par Liao *et al*³⁸³.

Tableau 28: Les propriétés spécifiques du Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Mg^{2+}

Paramètres				
Ions métalliques	Dureté absolue	Rayon ionique(Å)	Électronégativité absolue	Rayon d'hydratation (Å)
Co^{2+}	8.2	0.73	25.3	4.23
Mg^{2+}	47.6	0.65	32.6	4.76
Fe^{2+}	7.3	0.77	23.4	3.37
Pb^{2+}	8.3	1.19	23.5	4.01
Ni^{2+}	8.5	0.69	26.8	4.04

1* On la définit comme étant le pouvoir que possède un atome dans une molécule d'attirer à lui les électrons, PAULING a établi le fondement de ce concept tel qu'il est maintenant accepté.

2* La dureté absolue d'un élément est déterminée par le rapport d'énergie d'ionisation (EI) et de l'affinité électronique (AE)

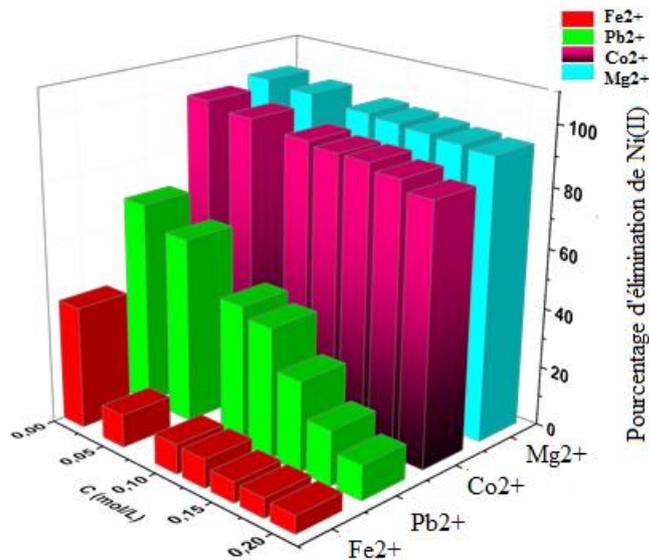


Figure 86: Effet de co-existence des cations métalliques sur l'adsorption de Ni²⁺ par les particules SiO₂CO₂H+CM-CS

5.7 Cinétique d'adsorption par les composites silices fonctionnalisées amine et carboxyle / CM-CS

Plusieurs facteurs contrôlent la cinétique de sorption (Prasad et Saxena, 2008³⁸⁴), notamment :

- (I) Le transfert de soluté de la solution au film limite entourant la particule (diffusion en masse),
- (II) La diffusion du soluté du film à la surface de l'adsorbant (diffusion externe),
- (III) La diffusion du soluté de la surface vers les sites intraparticulaires (diffusion intraparticulaire), et
- (IV) L'adsorption du soluté par complexation ou par sorption physico-chimique ou échange ionique.

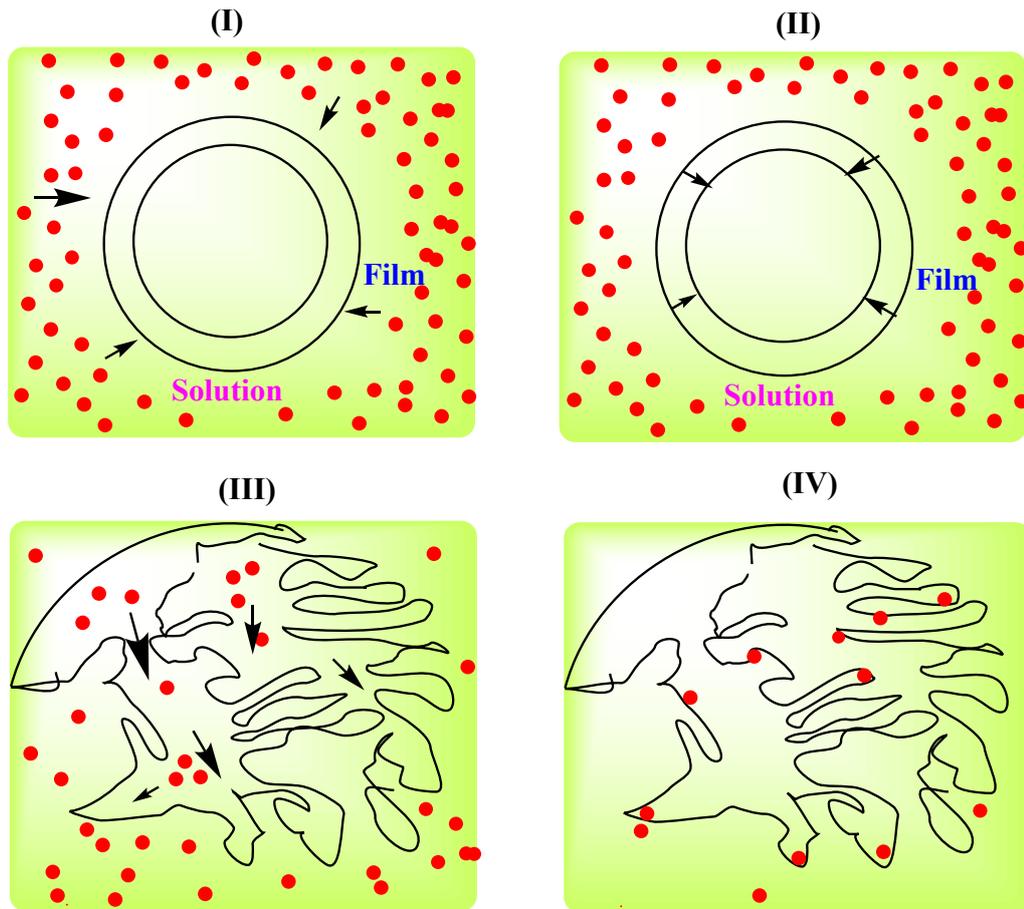


Figure 87: Schéma du mécanisme d'adsorption des molécules à l'aide d'un adsorbant microporeux

Une agitation suffisante permet d'éviter non seulement la sédimentation et les gradients de particules et de solutés mais aussi de limiter la diffusion. On peut supposer que la cinétique d'adsorption n'est pas limitée par le transfert de masse du liquide à la surface externe de la particule. La diffusion du soluté du film à la surface de l'adsorbant, également appelée diffusion externe ou diffusion de film liquide, peut régir sur le processus de sorption. Le processus de sorption dépend du temps, ce qui conduit au terme cinétique de sorption. La cinétique de sorption est la meilleure façon de décrire le comportement d'absorption de tout métal (p. ex. plomb, cuivre, cadmium, arsenic, zinc, etc.) par un adsorbant produit à partir de sources biologiques.

L'équation cinétique est une fonction du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre :

$$\gamma = q_t/q_e \quad (34)$$

où q_t est la quantité de métal lourd adsorbée en (mg/g) sur l'adsorbant au temps t et q_e est la quantité de métal lourd adsorbé (mg/g) sur l'adsorbant à l'équilibre.

γ est la constante d'équilibre

La façon la plus simple de décrire la cinétique d'adsorption du métal peut être exprimé par l'équation décrite par (Prasad et Saxena, 2008³⁸⁴) :



Où P représente un site actif inoccupé sur l'adsorbant et M est un ion métallique libre en solution k_1 et k_2 sont respectivement les constantes d'adsorption et de désorption.

5.7.1 Pseudo-premier ordre (PFO)

Pour comprendre la cinétique du processus d'adsorption, différentes équations sont utilisées pour ajuster les données expérimentales de n'importe quel type de sorption (Ho et McKay, 1998b^{20,21}). Une expression générale du modèle PFO est présentée sous la forme :

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (36)$$

où k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse du modèle de premier ordre, q_e (mg/g) est la quantité d'ions métalliques adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre, q_t (mg/g) est la quantité d'ions métalliques adsorbée à l'instant t (min).

L'expression ci-dessus est connue sous le nom d'équation du premier ordre de «Lagergren» et peut également s'exprimer sous la forme suivante³⁸⁷:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 * t/2,303 \quad (37)$$

La valeur de la constante de vitesse de sorption (k_1) peut être calculée à partir d'une analyse de régression linéaire ou à partir de la pente de la courbe linéaire obtenue à partir des données expérimentales $\log (q_e - q_t)$ vs t .

5.7.2 Pseudo-second ordre (PSO)

L'équation du pseudo second-ordre est l'équation la plus utilisée pour la sorption d'un soluté d'une phase liquide. Les données expérimentales peuvent également être testées sur le modèle PSO. L'équation d'adsorption du pseudo-second ordre est communément représentée comme suit : (Ho *et al.*, 2006³⁸⁸):

$$dq_t/(q_e - q_t)^2 = k_2 q_t \quad (38)$$

où k_2 est la constante de vitesse d'adsorption ($l/\text{mg}.\text{min}.$), q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) et q_t est la quantité adsorbée au temps t (mg/g).

La forme linéarisée de cette équation est :

$$\frac{1}{q_t} = 1/(k_2 * q_e^2) + 1/q_e * t \quad (39)$$

Bien qu'il existe de nombreux facteurs qui influencent la capacité d'adsorption, y compris la concentration initiale des bioadsorbants, la température de réaction, le pH de la solution, la taille, la dose et la nature des particules adsorbantes, un modèle cinétique ne s'intéresse qu'à l'effet des paramètres observables sur les constantes. Les régressions linéaires sont fréquemment utilisées pour déterminer les modèles cinétiques les mieux adaptés et la méthode des moindres carrés est utilisée pour trouver les paramètres des modèles cinétiques (Ho, 2006³⁸⁸). Il existe cinq formes de modèle PSO qui peuvent être utilisées pour l'analyse de régression afin de déterminer les différents paramètres. La forme non-linéaire du modèle PSO est :

$$q_t = k_2 * q_e^2 * t / (1 + k_2 * q_e * t) \quad (40)$$

5.7.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

Dans une solution bien mélangée, la diffusion vers le film qui entoure la particule est négligeable et la constante de vitesse est contrôlée par diffusion intraparticulaire (Yang et Al-Duri, 2005³⁸⁹). Le modèle intraparticulaire peut être dérivé de la deuxième loi de diffusion de Fick, basée sur deux hypothèses. Il s'agit d'un modèle à résistance unique. Les deux hypothèses sont " la diffusivité intraparticulaire D est constante " et " l'adsorption d'adsorbat par l'adsorbant est faible par rapport à la quantité totale d'adsorbat présent dans la solution ". L'expression mathématique du modèle est :

$$q_t = k_p * \sqrt{t} \quad (41)$$

Où k_p ($mg/g \cdot min^{-1/2}$) est défini comme étant la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire et est relié à la diffusivité intraparticulaire de la manière suivante :

$$q_t = \frac{6q_e}{R} * \sqrt{D/\pi} \quad (42)$$

Où R (cm) est le rayon de la particule et q_e (mg/g) est la concentration à l'équilibre en phase solide.

L'équation indique qu'une courbe de la charge moyenne de particules, q_t (mg/g), par rapport à la racine carrée du temps, t , donnerait une ligne droite passant par l'origine si le processus d'adsorption obéissait au modèle de diffusion intraparticulaire. La pente de la droite est égale à k_p , la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire. L'équation peut s'écrire comme suit :

$$q_t = k_p * t^{\frac{1}{2}+c} \quad (43)$$

5.7.4 Modèle cinétique d'Avrami

L'équation du modèle cinétique d'Avrami présente l'exponentielle d'Avrami qui est un nombre fractionnaire lié aux changements possibles du mécanisme d'adsorption qui ont lieu pendant le processus d'adsorption. Ainsi, le mécanisme d'adsorption pourrait suivre plusieurs ordres cinétiques qui sont modifiés pendant le contact de l'adsorbat avec l'adsorbant³⁹⁰.

$$q_t = q_e * (1 - e^{(-t*k_{AV})^{n_{AV}}}) \quad (44)$$

Où, k_{AV} est la constante cinétique d'Avrami et n_{AV} est une autre constante, qui est liée aux changements des mécanismes d'adsorption.

La forme linéarisée de cette équation est présentée comme suit :

$$\ln(\ln(\frac{q_e}{q_e - q_t})) = n_{AV} * \ln k_{AV} + n_{AV} * \ln t \quad (45)$$

Les courbes $\ln(\ln(\ln(q_e/q_e - q_t)))$ en fonction de $\ln(t)$ en rapport avec la température d'adsorption fournissent les valeurs n_{AV} et $\ln k_{AV}$ à partir des pentes et des intersections de la courbe à l'axe des ordonnées, respectivement. L'équation peut s'écrire comme suit :

$$q_t = q_e * (1 - e^{(-t*k_{AV})^{n_{AV}}}) \quad (46)$$

5.7.5 Modèle cinétique d'Elovitch

L'équation d'Elovich a été largement utilisée pour décrire l'adsorption de gaz sur des matériaux solides ; elle a également été appliquée pour décrire le processus d'adsorption de colorants provenant de solutions aqueuses. Le modèle décrit la cinétique du processus de chimisorption (Cheung *et al.*, 2000³⁹¹ ; Chien et Clayton, 1980³⁹²). Le modèle cinétique d'Elovich est le suivant:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha * \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (47)$$

Où α est le coefficient d'Elovich représentant le taux d'adsorption initial [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$] ; β est le coefficient d'Elovich lié à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation pour la chimisorption ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$). Le paramètre α représente le taux de sorption chimique à couverture nulle ; le paramètre β est lié à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation de l'adsorption (Witek-Krowiak et al., 2011³⁹³).

5.8 Cinétique d'adsorption

Pour comprendre les études cinétiques d'adsorption, on a déterminé les concentrations à l'équilibre des ions Ni(II) à différents intervalles de temps, avec une concentration initiale de 500 mg/L. L'élimination des ions nickel par deux matériaux siliceux revêtus de **CM-CS** (**SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS**) a été étudiée en fonction du temps (Figure 88). La dose d'adsorbant est fixée à (0,4 %) et le processus d'adsorption est réalisé à pH 5 et 7 avec un temps de contact compris entre 10 et 1 440 min.

L'augmentation initiale de la capacité d'adsorption de **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS** vis-à-vis des ions nickel à pH 5 et 7 confirme clairement que le nombre de sites d'adsorption est élevé au début du processus, ensuite la pente et le taux d'adsorption diminue avec le temps, ce qui est attribué à la réduction de la quantité de sites d'adsorption actifs et/ou de la concentration de Ni²⁺. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que l'on atteigne un équilibre où la concentration de Ni²⁺ dans le système d'adsorption devient constante (Figure 88). L'adsorption de Ni²⁺ par les deux matériaux testés atteint l'équilibre après presque 300 min.

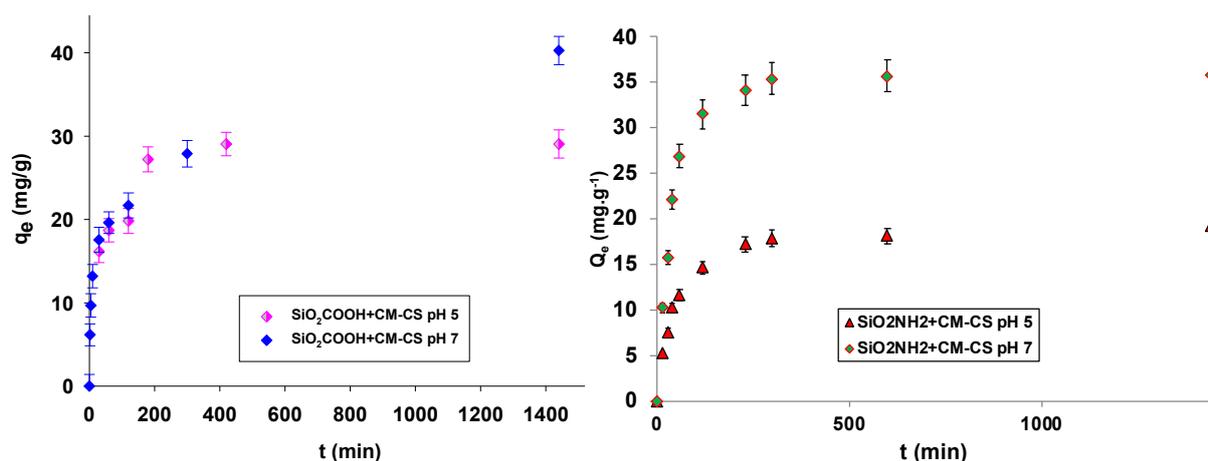


Figure 88: Cinétique de l'adsorption de Ni(II) par **SiO₂CO₂H+CM-CS** et **SiO₂NH₂+CM-CS** à pH 5 et 7

Certains des modèles cinétiques décrit précédemment, en particulier les modèles PFO, PSO et diffusion intraparticulaire (ID) ont été appliqués pour étudier le mécanisme d'adsorption. Les constantes de vitesse pour l'adsorption des ions nickel sont déterminées en utilisant les équations de ces modèles (Tableau 29).

Les valeurs k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de vitesse du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre. La validité de ces modèles cinétiques est appréciée par la grande valeur des coefficients de corrélation (R^2) indiqués dans le Tableau 29. Les valeurs R^2 du modèle du PSO supérieures à 0,99 pour les deux matériaux testés, laissent supposer qu'une adsorption chimique constitue l'étape limitant la vitesse du mécanisme d'adsorption. En plus, les différences entre les capacités maximales théoriques adsorbées et expérimentales (Δq) sont plus faibles pour le modèle PSO que pour le modèle PFO. Par exemple, Cette différence Δq est de 10.71 pour l'hybride **SiO₂CO₂H+CM-CS à pH 7** en utilisant le modèle PFO contre seulement 0.86 pour le modèle PSO (tableau 9). La constante d'adsorption des ions Ni²⁺ ($k_2 = 9.61 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'hybride **SiO₂CO₂H+CM-CS à pH 7**) est 1.22 fois plus élevée que la constante ($k_2 = 7.68 \text{ mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) du même composite à pH 5 (Tableau 9). Ces données concordent avec les résultats expérimentaux et nous confortent dans l'idée que les réactions d'adsorption des ions Ni²⁺ se déroulent plus rapidement à pH 7 qu'à pH 5.

Les modèles PFO et PSO ne sont pas en mesure de décrire les mécanismes de diffusion des particules ; par conséquent, un modèle de diffusion intraparticulaire est utilisé pour déterminer l'étape de limitation du débit. Dans cette étude, pour les composites **SiO₂CO₂H+CM-CS et SiO₂NH₂+CM-CS à pH 7**, les constantes de vitesse K_{id1} sont environ 1.24 et 2.40 et augmente avec l'augmentation de la quantité de groupes fonctionnels en raison d'une augmentation de la vitesse initiale de la réaction d'adsorption. Par la suite, les sites d'adsorption sur la surface externe des composites deviennent saturés. Étant donné que la concentration d'ions Ni²⁺ diminue et que la résistance au transfert de masse augmente, la diffusion intraparticulaire ou la diffusion par les pores s'amorce et les constantes de vitesse diminuent fortement en passant $K_{id2} \approx 0,02 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$ pour **SiO₂CO₂H+CM-CS et $K_{id2} \approx 0,07 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ SiO₂NH₂+CM-CS**.

Tableau 29: constantes des modèles du pseudo-premier-ordre, pseudo-second ordre et de vitesse de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de Ni(II) sur SiO₂CO₂H+CM-CS et SiO₂NH₂+CM-CS à pH 5 et 7.

Modèle cinétique	Paramètres	SiO ₂ CO ₂ H+	SiO ₂ CO ₂ H+	SiO ₂ NH ₂ +	SiO ₂ NH ₂ +
		CM-CS pH 5	CM-CS pH 7	CM-CS pH 5	CM-CS pH 7
PFO	k ₁ (mn ⁻¹) *10 ⁻²	1.32	0.33	0.67	1.13
	q _{eTheo} (mg/g)	29.96	30.21	23.17	39.16
	q _{eExp} (mg/g)	29.06	40.29	19.30	35.80
	Δq (mg/g)	0.90	10.71	3.87	3.36
	R ²	0.88	0.80	0.91	0.93
	k ₂ (g /mg/min) *10 ⁻⁴	7.48	9.61	4.27	6.45
PSO	q _{eTheo} (mg/g)	29.98	41.15	20.02	36.07
	q _{eExp} (mg/g)	29.06	40.29	19.30	0.27
	Δq (mg/g)	0.92	0.86	0.72	0.86
	R ²	0.99	0.99	0.99	0.99
	K _{id1} (mg/g/mn ^{1/2})	0.97	1.24	0.96	2.40
ID	K _{id2} (mg/g/mn ^{1/2})	0.04	0.02	0.036	0.07
	R ²	0.86	0.82	0.81	0.827

5.9 Caractérisation des composites chargés en Ni(II)

5.9.1 Spectres FT-IR de SiO₂CO₂H+CM-CS après adsorption de Ni(II) en utilisant Br⁻, CH₃CO₂⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ comme contre-ions

L'effet de différents contre-ions (Br⁻, CH₃CO₂⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻) sur l'adsorption des ions nickel par le composite SiO₂CO₂H+CM-CS est étudié par FTIR (Figure 89). On sait que lors de la formation d'espèces complexes, les bandes de vibration des groupes fonctionnels peuvent être déplacées en dessous ou au-dessus de la région d'absorption initiale³⁹⁴. Comme on peut le voir sur la Figure 89 et quels que soient les contre-ions employés, les spectres FTIR de SiO₂CO₂H+CM-CS après adsorption des ions nickel(II) présente de nombreuses altérations par rapport à celui de SiO₂CO₂H+CM-CS avant adsorption de Ni(II). Les spectres FTIR de SiO₂CO₂H+CM-CS chargé en nickel ont montré des intensités des pics légèrement plus faibles que celles observées pour SiO₂CO₂H+CM-CS avant adsorption. La principale différence est la bande d'absorption à 3445 cm⁻¹ relative à la vibration d'élongation de -OH et de -NH₂. Cette bande d'absorption se déplace vers des nombres d'onde inférieurs (compris entre 3427-3441 cm⁻¹). Les bandes de vibration de valence asymétrique ν_{asy} et symétrique ν_{sy} du groupement carboxylate avant adsorption sortant respectivement à 1627 et 1454 cm⁻¹ se déplacent vers des valeurs basses comprises entre (1436-1442 cm⁻¹) et 1601-1612 cm⁻¹). Ces décalages dans la

position des bandes suggèrent la participation de ces groupes fonctionnels dans la liaison du nickel avec **SiO₂CO₂H+CM-CS**.

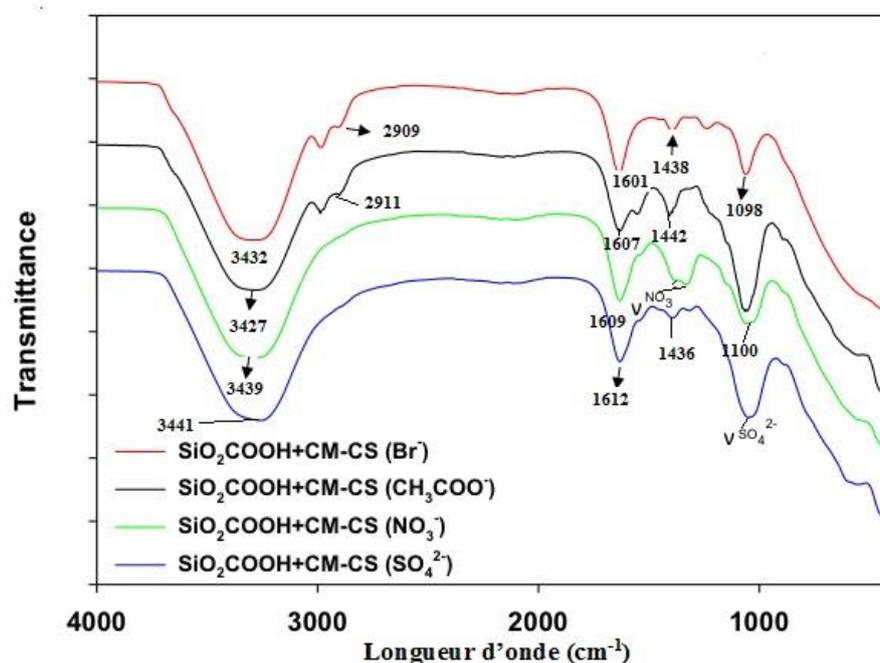


Figure 89: Spectres FT-IR de **SiO₂CO₂H+CM-CS** après adsorption de Ni(II) en utilisant Br⁻, CH₃CO₂⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ comme contre-ions.

Tableau 30: Analyse infrarouge du complexe hybride **SiO₂CO₂H+CM-CS** après adsorption de Ni(II).

Groupes fonctionnels	Fréquence (cm ⁻¹) de SiO₂CO₂H+CM-CS après adsorption			
	Br ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Siloxane (de silice)	1098	1102	1100	1104
Vibrations symétriques -CO ₂ ⁻ (Acide carboxylique)	1438	1442	1439	1436
Vibration asymétrique -CO ₂ ⁻ (Acide carboxylique)	1601	1607	1609	1612
Vibration d'élongation d'alkyle	2919	2911	2920	2925
-OH (Silanols provenant de groupes silice ou hydroxyle sur CM-CS)	3432	3427	3439	3441

5.10 Interaction des ions Ni(II) avec **SiO₂CO₂H+CM-CS**

Différents modèles sont proposés afin d'élucider la structure du CS complexé par des ions métalliques. La coordinence (c.-à-d. les nombres des s entre le centre métallique et le ligand) dans les complexes à base du **CS**-ions métalliques varient d'un métal à l'autre, Il existe à priori deux modèles pour élucider la structure du **SiO₂CO₂H+ Ni** ³⁹⁵. Le premier est le modèle pendant (Figure 90a), selon lequel les ions Ni²⁺ peuvent se fixer sur non seulement à un groupe

-NH₂ d'une chaîne moléculaire de **CM-CS** et à deux ions OH⁻ pour former un complexe [Ni(R-NH₂)²⁺, 2 OH⁻, H₂O] mais aussi à deux groupes (-NH₂, -OH et/ou OH et -CO₂⁻) pour donner un complexe [Ni(R-(OH)CO₂)⁺, 2 OH⁻ ou Ni(R-(OH)(NH₂), 2 OH⁻]. Le second modèle est le modèle en pont (Figure 90b), dans lequel les ions Ni²⁺ se lient à deux ou plusieurs -NH₂, OH et -CO₂⁻ de plusieurs chaînes de **CM-CS**. La Figure 90 montre les structures moléculaires des complexes **CM-CS-Ni**. Ces interactions sont proposées en se basant sur une étude décrite par Rhazi *et al.* qui ont indiqué que le cuivre peut se lier au CS de deux façons (par pontage ou pendant) selon le pH de la solution. Avec un pH variant entre 5 et 5,8, le modèle pendant est largement dominant, le nombre de coordination de CS avec le ligand est de 1 et le complexe [Cu(H₂NR) (OH⁻)₂, H₂O] est plus stable. Pour des pH supérieurs à 5,8, le nombre de coordination est de 2 et le complexe prédominant le plus stable est [Cu(H₂NR)₂ (OH⁻)₂]. Selon une autre étude, le cuivre a été chélaté avec les groupes -NH₂ et -OH de la matrice de **CS**³⁹⁶. Il est confirmé que les groupes amine du CS sont les principaux sites de liaisons efficaces pour les ions métalliques, formant des complexes stables par coordination³⁹⁷. Le doublet non-liant présent sur l'azote permet ainsi d'établir des liaisons datives avec les ions des métaux de transition mais aussi certains groupes hydroxyles du CS peuvent agir comme des sites donneurs. Par conséquent, les groupes hydroxyles et le groupe carboxylate du **CM-CS** sont supposés être impliqués dans la coordination avec les ions nickel³⁹⁸. Ces observations prouvent que des groupes fonctionnels tels que -NH₂, -OH et -CO₂⁻ participent à la liaison de Ni(II) avec le **SiO₂CO₂H+CM-CS**.

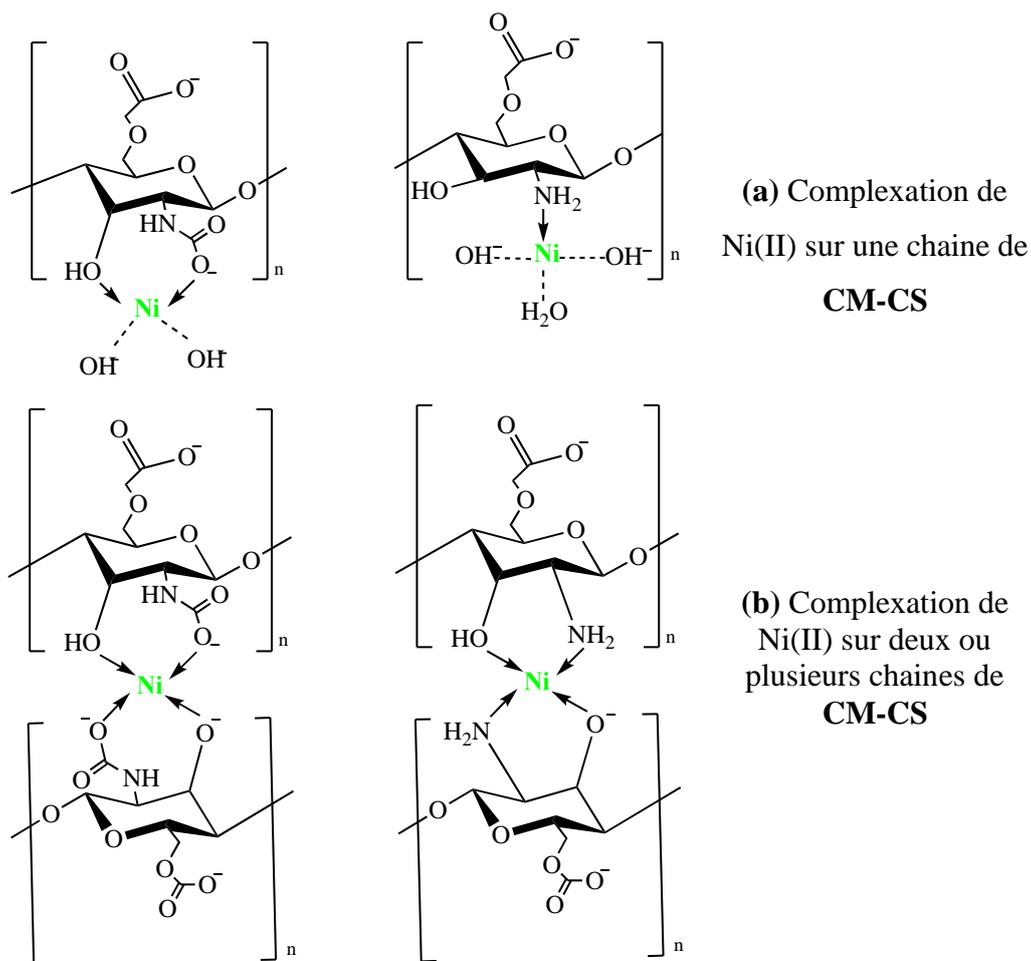


Figure 90: Interactions possibles entre Ni(II) et CM-CS.

Une étude encore plus poussée, basée sur la bonne capacité de CS à coordonner les ions métalliques a été menée par Gomes *et al.*³⁹⁹. Ils ont étudié les interactions entre les unités monomériques du CS, c'est-à-dire la glucosamine et la *N*-acétylglucosamine, et les ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) par des calculs DFT. Cette équipe a identifié cinq sites différents sur la glucosamine et sur la *N*-acétylglucosamine pouvant former des complexes stables avec les métaux, et ceux-ci sont illustrés dans la Figure 91.

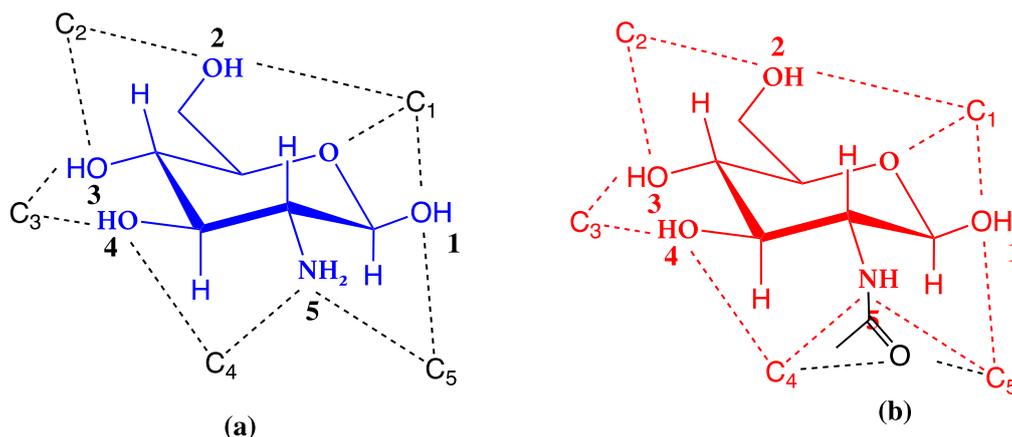


Figure 91 : Schéma des différentes configurations étudiées pour les complexes entre les cations Ni, Cu ou Zn avec la glucosamine (a) ou la N-acétylglucosamine (b).

Ils ont montré que les distances cation-molécule semblent être déterminantes pour la stabilité de chacune des configurations étudiées pour chaque métal. En effet, les sites les plus stables pour la complexation nickel ou du zinc sont le site C1 avec la glucosamine tandis que C4 est préféré dans les interactions avec la N-acétylglucosamine. En outre, pour les interactions entre N-acétylglucosamine avec les cations divalents (Ni(II), Cu(II) ou Zn(II)), les sites C4 et C5 restent toujours préférables lorsque l'ion métallique est coordonné à l'atome d'oxygène du groupe amide, que lorsqu'il est coordonné à l'atome d'azote du groupe amide. Ces dernières configurations où les cations métalliques interagissent avec l'atome d'azote se sont avérées moins stables que leurs homologues où les ions interagissent avec l'oxygène de l'amide. Ce résultat nous reconforte dans l'idée d'avancer que c'est l'oxygène du groupe carbonyle du CO₂⁻ du CM-CS serait engagé dans la coordination des ions Ni(II) plutôt que l'atome d'azote.

5.11 Spectroscopie à dispersion d'énergie

Nous avons également cartographié la distribution de NiCl₂ sur le biocomposite SiO₂CO₂H+CM-CS, en analysant neuf points de la surface et en calculant le pourcentage moyen d'un élément dans le SiO₂CO₂H+CM-CS-Ni (Figure 92). La valeur moyenne de la teneur en nickel adsorbée sur le composite hybride SiO₂CO₂H+CM-CS est donnée au Tableau 31. L'analyse élémentaire révèle quatre constituants principaux : le nickel (11,8 %), le silicium (6,6 %), l'oxygène (40-65,7 %) et le chlore (47,5 %). On peut donc supposer que les ions nickel sont répartis de manière assez homogène sur la surface de silice revêtue de CM-CS.

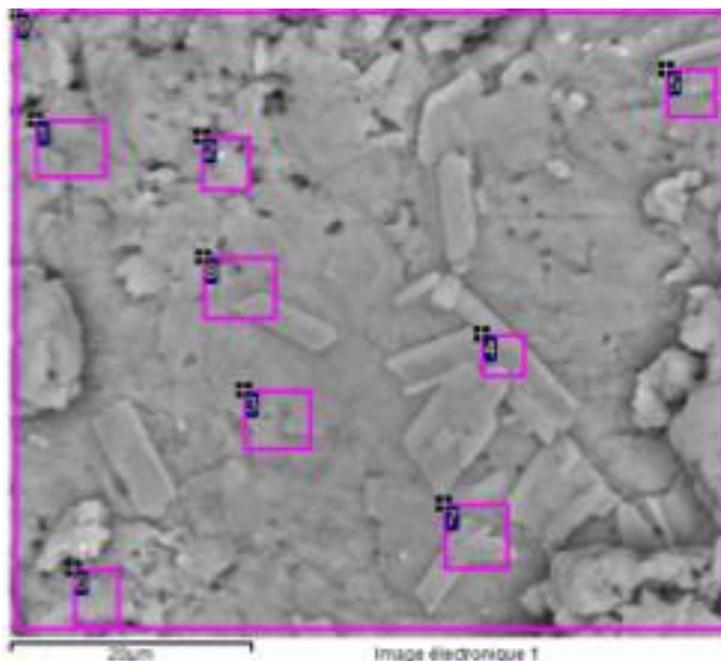


Figure 92: Analyse EDS de $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{CM-CS-Ni}$

Tableau 31 : Analyses des éléments dans $\text{SiO}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{CM-CS-Ni}$

Points Cartographiés	Ni
1	13.8
2	12.0
3	15.2
4	4.2
5	13.5
6	12.3
7	10.4
8	13.0
9	11.4
Moyenne	11.8

5.12 Étude comparative de la capacité d'adsorption du Ni(II) de nos matériaux avec celle d'autres adsorbants.

Le Tableau 32 présente une comparaison des capacités d'adsorption expérimentales maximales de différents adsorbants dérivés du CS pour divers sels de Ni(II). Les données comparatives indiquent que la quantité de nickel adsorbée par nos composites est nettement supérieure à la plupart des capacités de sorption rapportées dans la littérature. Selon le type d'adsorbant dérivé du CS et son support, la quantité retenue des ions nickel est extrêmement variable, allant de 0,7

mg/g à plus de 250 mg/g. Au niveau inférieur, on trouve par exemple l'éther couronne de diacétate de CS ($q_m \approx 0.7$ mg/g), le **CS** lui-même ($q_m \approx 2.4$ mg/g), et le **CS** réticulé à l'épichlorhydrine ($q_m \approx 4.1$ mg/g), suivi du CS/bentonite ($q_m \approx 6.1$ mg/g) et de l'hydroxyapatite/CS ($q_m \approx 8.5$ mg/g). Une membrane de CS macroporeuse atteint un q_m de 10,3 mg/g. **SiO₂CO₂H+CM-CS** ($q_m \approx 111.1$ mg/g ayant comme contre-ion le sulfate) et **SiO₂NH₂+CM-CS** ($q_m \approx 105.0$ mg/g) apparaissent dans la gamme de q_m comprise entre 100-163 mg/g avec le PVC revêtu de **CS** ($q_m \approx 120.5$ mg/g) et le **CM-CS** xanthaté ($q_m \approx 128.4$ mg/g). Une revue de la littérature révèle que pour les valeurs q_m supérieures à 200 mg/g, les biosorbants CS/alginate de calcium ($q_m \approx 210.0$ mg/g) et **CS/clinoptilolite** ($q_m \approx 247.0$ mg/g) sont proches des capacités d'adsorption maximales de **SiO₂CO₂H+CM-CS**. En comparant le q_m des composites **SiO₂CO₂H/CS** précédemment étudié (avec un noyau Aersosil 200) avec celui de **SiO₂CO₂H+CM-CS** (210 vs. 256 mg/g pour NiCl₂, il est évident que le remplacement du CS par du **CM-CS** a permis d'améliorer encore la capacité de rétention vis-à-vis des ions Ni(II) de nos biocomposites, faisant de **SiO₂CO₂H+CM-CS** les bioadsorbants dérivés de CS les plus performants à ce jour. Par conséquent, on peut conclure que le **SiO₂CO₂H+CM-CS** possède une adsorption prometteuse pour l'élimination du Ni(II) des solutions aqueuses à pH 7. Il se positionne clairement avant d'autres adsorbants concurrents.

Tableau 32: Capacité d'adsorption maximale (mg/g) de différents adsorbants à base de CS pour le Ni(II).

Adsorbants	q_m of Ni(II) (mg/g)	pH	Contre-ions	Références
CS-g-acide maléique	70.1	6	Cl ⁻	400
Éther couronne de diacétate de CS (CCT-2)	0.7	5.6	NO ₃ ⁻	401
CS	2.4	5.0	CN ⁻	402
CS réticulée à l'épichlorohydrine	4.1	5.6	NO ₃ ⁻	403
CS/bentonite	6.1	5.0	NO ₃ ⁻	404
CS/fibre de coton	7.6	6.5	-	405
Hydroxyapatite/CS	8.5	6.0	NO ₃ ⁻	406
Perles de CS-8-Hydroxyquinoléine	9.3	5.0	NO ₃ ⁻	407
Membrane de CS macroporeuse	10.3	5.0	SO ₄ ²⁻	408
CS/cellulose	13.2	-	-	409
CS/rectorite	13.3	6.0	-	410
CS magnétique modifié par la thiourée	15.3	4-5	SO ₄ ²⁻	411
CS réticulés	37.8	5.0	Cl ⁻	412
Résine de CS, chélatante magnétique et modifiée	40.1	7.0	Cl ⁻	413
CS-magnetite	52.5	6.0	SO ₄ ²⁻	164
CS modifié avec l'histidine	55.6	5.0	SO ₄ ²⁻	414
CS-MOF	60.0	5.0	NO ₃ ⁻	415
CS/alumine	78.1	4.0	-	416
SiO ₂ NH ₂ +CM-CS	105.0	7.0	Cl⁻	Ce travail
SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS	111.0	7.0	SO₄²⁻	Ce travail
CS-PVC	120.5	4-5	SO ₄ ²⁻	417
acide diéthylènetriaminepentaacétique –CS	123.3	2.0	NO ₃ ⁻	418
SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS	128.0	7.0	AcO⁻	Ce travail
CM-CS Xanthaté	128.4	7.0	NO ₃ ⁻	41956
SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS	131.0	7.0	NO₃⁻	Ce travail
SiO ₂ +CM-CS	140.0	7.0	Cl⁻	Ce travail
CS encapsulé par <i>Sargassum Sp.</i>	163.0	7.0	NO ₃ ⁻	420
SiO ₂ CO ₂ H /chitosan (LMW,150 KDal)	210.0	7.0	Cl ⁻	421
CS/ alginate de calcium	222.2	5.0	SO ₄ ²⁻	422
CS/clinoptilolite	247.0	5.0	Cl ⁻	423
SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS	256.0	7.0	Cl⁻	Ce travail
SiO ₂ CO ₂ H+CM-CS	256.0	7.0	Br⁻	Ce travail

Conclusion

Ce chapitre a permis d'évaluer des adsorbants (issus de la biomasse algale et fongique) adaptés, peu coûteux, simple et très efficace pour éliminer les métaux lourds des eaux usées afin de réduire davantage sa charge polluante et de recycler. La capacité et l'aptitude des composites, particules de silice native ou fonctionnalisées (de type **SiO₂**, **SiO₂NH₂** et **SiO₂CO₂H**) / **CM-CS**, ont été étudiées pour l'adsorption des ions Ni(II). Généralement, il est prouvé que les principaux paramètres permettant d'évaluer la performance des adsorbants sont les suivants :

- ★ Sa cinétique d'adsorption
- ★ Son adsorption à l'équilibre
- ★ Ses caractéristiques de sélectivité
- ★ Sa capacité de régénération

Nous avons donc évalué les cinétiques d'adsorption à l'aide des modèles PFO et PSO. Les cinétiques du pseudo-second ordre décrivent de manière tout à fait satisfaisante l'adsorption du Ni(II) par **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂CO₂H+CM-CS** et **SiO₂NH₂+CM-CS**. Une autre constatation importante réside dans le fait que le modèle d'isotherme de Sips s'ajuste bien aux études d'adsorption, ce qui suggère que les ions Ni(II) s'adsorbent sur nos composites à base de **CM-CS** et forment une multicouche sur la surface de nos biocomposites. Sur la base des isothermes de Langmuir, les capacités d'adsorption maximales vis-à-vis des ions Ni(II) sont de 256 mg/g, 140mg/g, 105 mg/g pour **SiO₂CO₂H+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS**, respectivement. Le matériau **SiO₂CO₂H+CM-CS** affiche une très bonne proportion d'élimination de Ni(II) comparé aux autres biocomposites à base de **CM-CS**. La présence de groupes fonctionnels actifs (-CO₂⁻) sur **CM-CS**, agissant comme des sites de liaison avec une forte affinité pour les ions Ni(II), justifie en partie cette observation. Une étude comparative réalisée avec des solutions de NiSO₄·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, NiBr₂·6H₂O et Ni(CH₃CO₂)₂·4H₂O a par ailleurs mis en évidence l'impact de la nature du contre-ion sur la capacité d'adsorption du Ni(II). Ce test a révélé que dans des conditions analogues, la capacité d'adsorption de **SiO₂CO₂H+CM-CS** pour NiCl₂·6H₂O et NiBr₂·6H₂O est relativement similaire (~256 mg/g), mais reste supérieure à celles de NiSO₄·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O et Ni(CH₃CO₂)₂·4H₂O qui affichent respectivement 111, 131 et 128 mg/g.

Partie expérimentale

5.13 Utilisation de matériaux composites pour la captation de micropolluants métalliques

5.13.1 Produits chimiques et appareils

Les chlorure, sulfate, bromure et nitrate de nickel(II) hexahydraté et l'acétate de nickel (II) tetrahydraté ont été de qualité analytique et achetés à Merck, Allemagne. Des solutions mères fraîchement préparées pour chaque expérience ont été utilisées. Le pH des solutions expérimentales est ajusté en ajoutant une solution de NaOH ou de HCl à 0,1 M. Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau déionisée (DI), 18,2 M Ω .cm, Millipore Milli-Q RO. Après l'équilibre, la solution métallique résiduelle en phase aqueuse est analysée par spectroscopie d'absorption atomique (AAS, spectres 50B, Varian, USA). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (spectroscopie FT-IR, spectromètre VERTEX 70 équipé d'un détecteur DTGS, BRUKER) a été utilisée pour caractériser les composites chargés en ion métallique. L'analyse des composites par spectroscopie à dispersion d'énergie a été réalisée au Centre de Microscopie Electronique, Université de Franche-Comté.

5.13.2 Procédé d'adsorption des ions Ni(II) par les biocomposites à base de CM-CS

Des expériences de sorption du Ni(II) utilisant **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂CO₂H+CM-CS** et **SiO₂NH₂+CM-CS** ont été réalisées à température ambiante. Des solutions mères de 4000 mg/L de Ni²⁺ standardisé sont préparées à partir de NiCl₂*6 H₂O dans de l'eau DI. Des solutions de Ni(II) de concentration comprise entre 10 et 3000 mg/L sont préparées dans de l'eau désionisée à partir de la solution mère avant d'ajuster le pH à 5 et 7, respectivement. Une masse donnée de nos composites (0,4%) a été ajoutée et les échantillons ont été agités à 150 mn⁻¹ pendant 1440 min avec un agitateur mécanique. Une fois l'équilibre atteint, les composites ont été séparés par centrifugation et la concentration de Ni(II) dans le surnageant a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique. Les mesures ont été répétées 3 fois pour nous assurer de la reproductibilité.

La cinétique d'adsorption est également étudiée par l'adsorption de ions Ni(II) à une concentration de (500 mg/L) sur deux matériaux de silice recouverts de **CM-CS**: **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS**. L'adsorption est réalisée aux pH 5 et 7, avec un

temps de contact compris entre 10 et 1440 min. Les données expérimentales ont été interprétées à l'aide des modèles cinétique tels que la diffusion intraparticulaire, pseudo- premier ordre et du pseudo-ordre.

5.13.3 Courbes de calibrage

En vue du dosage de la concentration résiduelle de Pb(II) ou de Ni(II) dans le surnageant par Spectrométrie à Absorption Atomique (AAS), une solution mère expérimentale contenant 3,000 mg/L de Ni(II) ou de Pb(II) a été préparée en dissolvant du chlorure de nickel(II) ou du nitrate de plomb hexahydraté dans de l'eau DI. Le pH de la solution métallique a été ajusté à pH 5 ou 7 selon l'étude par de HCl ou NaOH à 0,1 M. Des aliquotes de la solution mère furent diluées avec de l'eau désionisée pour obtenir une solution expérimentale de concentrations initiales connues (2, 4, 6, 8 et 10, 12, 15 et 20 mg/L).

Des essais d'adsorption par lots sont ensuite effectués en ajoutant un adsorbant à 0,4 % dans les solutions métalliques. Après 24 heures de processus d'adsorption, les liquides surnageants ont été filtrés. La concentration de Ni(II) ou Pb(II) résiduelles dans chaque flacon a été déterminée à l'aide de l'AAS. Pour une estimation quantitative du Ni(II) et ou Pb(II) adsorbés sur la surface de nos matériaux, la courbe d'étalonnage est établie en traçant un graphique entre l'absorbance et la concentration de Pb(II). Cette relation est ensuite utilisée pour transformer les mesures effectuées sur les échantillons d'essai afin de quantifier la quantité de Ni(II) ou Pb(II) présente, comme le montre les Figure 94.

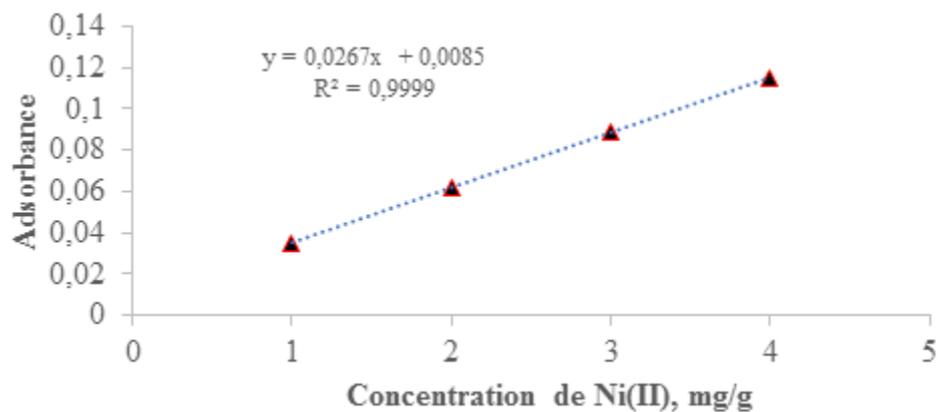


Figure 93: Courbe d'étalonnage pour Ni(II)

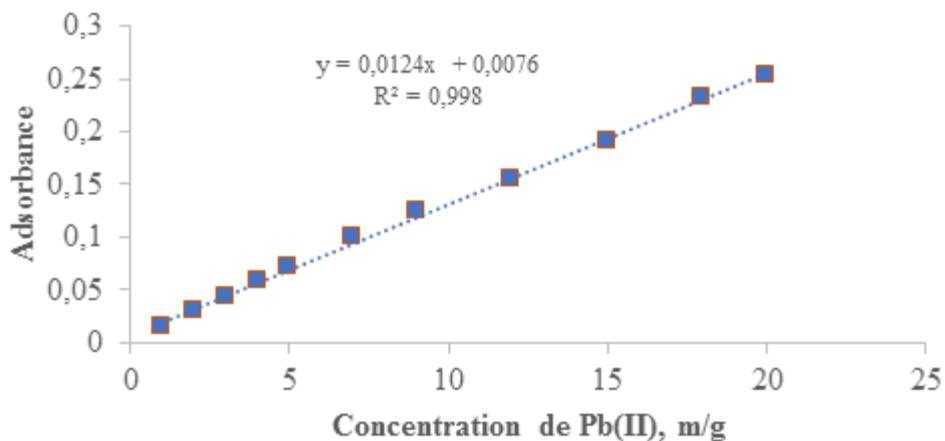


Figure 94 : Courbe d'étalonnage pour Pb(II)

6 Chapitre 6 : Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) par les composites à base d'alginate et des particules de silices

*Le présent chapitre traite de l'application des matériaux à base d'alginate. Ces matériaux obtenus par extrusion de particules de silice avec les alginates issus des algues brunes *Sargassum sp* et *Turbunaria* (voir chapitre 3) sont employés en vue de traiter les eaux usées par adsorption de cations divalents à partir d'une solution aqueuse et dans le cadre d'une expérience discontinue. Ils sont utilisés comme adsorbants pour éliminer les cations Pb(II) et Ni(II) en milieu aqueux. Des essais visant à déterminer l'efficacité de l'adsorption pour la fixation de ces cations métalliques ont été réalisés à température ambiante. Comme au chapitre 4, nous avons utilisé diverses isothermes d'adsorption afin d'étudier les interactions entre les adsorbats et les adsorbants. Des modèles cinétiques tels que le pseudo premier ordre, le pseudo deuxième ordre, et la diffusion intraparticulaire ont également été examinés pour déterminer le taux d'adsorption. L'impact d'autres paramètres d'adsorption tels que le pH de la solution initiale, le temps de contact, la concentration initiale et la présence d'un autre type de cation a également été investigué. Il a été également prévu dans le cas du Pb(II) d'investiguer non seulement l'effet du contre-ion tout comme dans le chapitre 4 mais aussi la détermination des constantes de complexation entre le Pb(II) et les composites à base d'alginate et ceci dans le cadre d'une collaboration initiée avec Pr. Michel MAYER (ICMUB Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne), mais des circonstances personnelles ont entravé la bonne réalisation de ces travaux.*

6.1 Introduction

Les résultats du chapitre précédent ont montré que les matériaux à base de **CM-CS** ont une bonne efficacité pour l'élimination des cations Ni(II). Sachant que l'adsorption est étroitement liée par la présence des groupements fonctionnels, l'occurrence de nombreuses fonctions carboxyliques dans la microstructure des alginates, capables de complexer facilement des ions métalliques toxiques, est exploitée pour élaborer des composites organo-minéraux comme adsorbants à faible coût pour la rétention d'ions métalliques potentiellement nuisibles pour la santé et présents dans les effluents. Le chapitre 3 discute en détail depuis l'extraction jusqu'à l'identification de ces alginates à partir des algues brunes de Djibouti. Par ailleurs, la valorisation d'une ressource locale inépuisable pour le traitement des eaux usées, constitue un

enjeu crucial à la fois économique et environnemental pour Djibouti et les études menées ont jusqu'à présent montré que les capacités d'adsorption des alginates et la régénéralité de leurs homologues, en font des candidats prometteurs pour l'adsorption des ions métalliques bivalents. Le chapitre sur l'adsorption des cations métalliques est divisé en deux grandes parties. La première **partie A** présente l'adsorption des ions Pb(II) par les composites alginates / particules de silice AEROSIL 200 natives, à fonction amine ou à fonction carboxyle (**Alg.(T/S)+SiO₂**) **Alg.(T/S)+SiO₂NH₂**) et **Alg.(T)+SiO₂CO₂H**). Des données supplémentaires telles que les isothermes d'adsorption, la cinétique de l'adsorption (c'est-à-dire la diffusion intraparticulaire et les résultats des études IR et EDX sont présentés. Les isothermes d'adsorption ont été publiées dans *Pure and Applied Chemistry*, « Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution using alginates extracted from Djiboutian seaweeds and deposited on silica particles »⁴²⁴.

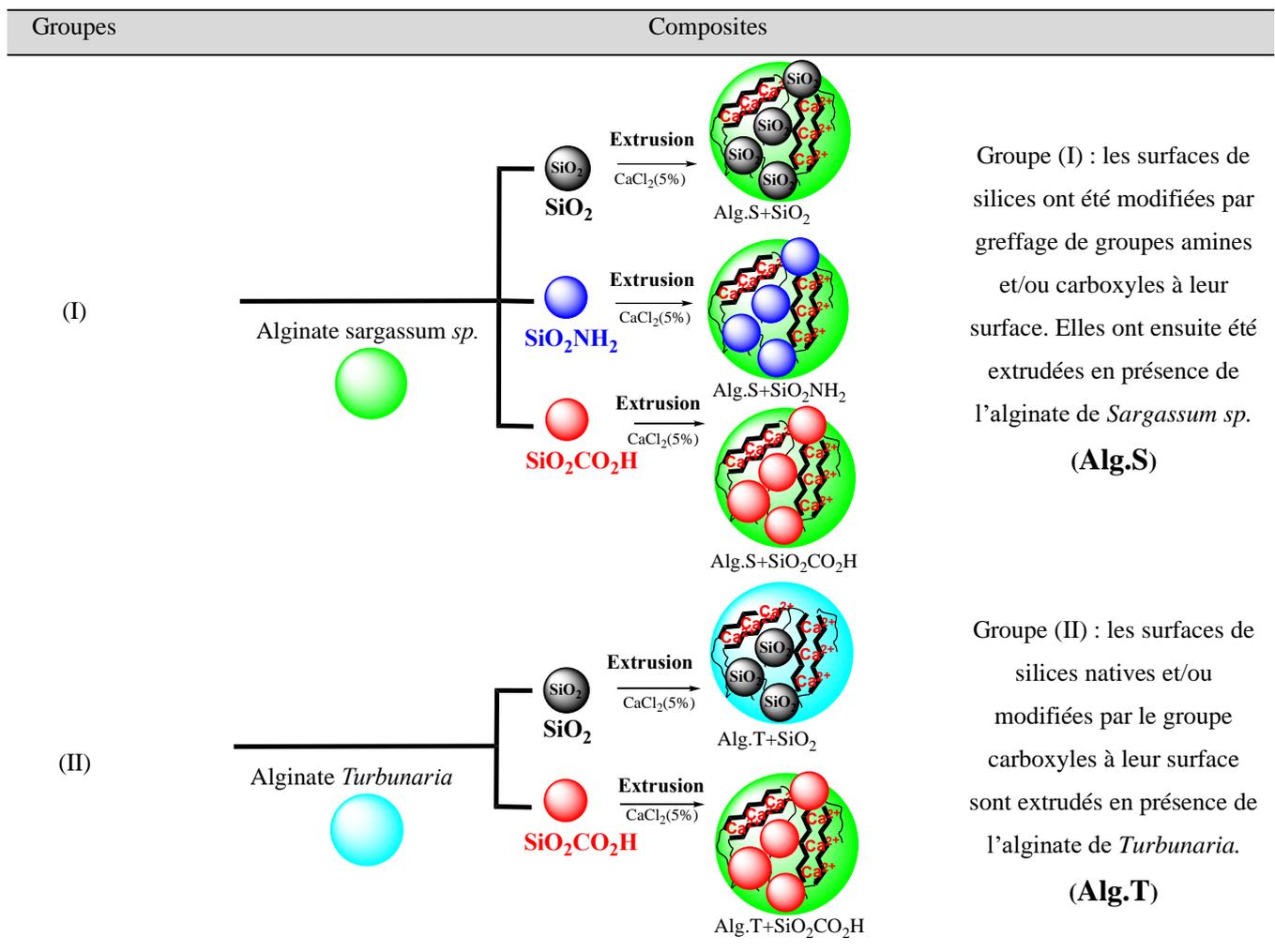
La seconde **partie B** est consacrée à l'adsorption des ions Ni(II) sur ces mêmes composites (**Alg.(T/S)+SiO₂**) **Alg.(T/S)+SiO₂NH₂**) et **Alg.(T)+SiO₂CO₂H**) et comprend une comparaison avec la silice revêtue de **CM-CS**. Les isothermes et cinétiques d'adsorption telles que les paramètres de diffusion intraparticulaires à haute concentration (le PFO, PSO et de diffusion intraparticulaire) sont examinées dans cette partie. Comme nous le savons, les ions métalliques n'existent pratiquement pas seuls dans l'environnement. Les ions Ni (II) se trouvent généralement dans des mélanges avec les ions Pb(II), Cu(II) et d'autres ions métalliques présents dans les eaux usées industrielles réelles. Il nous est donc paru très important d'étudier la sorption simultanée de Pb(II) et Ni(II), car le comportement de sorption pour chaque métal pourrait varier en raison de l'interaction entre l'autre. Toutefois, à notre connaissance, nous avons trouvé une seule étude à ce sujet, celle de Sellaoui *et al.* qui ont étudié l'adsorption des ions Pb(II) et Hg(II) sur le composite bentonite-alginate (BAC) à la fois dans des systèmes mono- et binaires, à trois températures différentes⁴²⁵.

Résultats et discussions

Partie A « Adsorption des ions Plomb (II) sur les composites »

Au cours de cette première partie, divers matériaux composites à base d'alginate à savoir **(Alg.(T/S)+SiO₂)**, **Alg.(T/S)+SiO₂NH₂)** et **Alg.(T)+SiO₂CO₂H)** ont été testés à température ambiante comme adsorbant pour la captation des ions Pb(II) à partir d'une solution aqueuse. Les isothermes d'équilibre et la cinétique d'adsorption ont été étudiées. Les adsorbants de cette étude ont été classés en deux groupes (Tableau 33).

Tableau 33: Matériaux composites à base d'alginate et de particules de silice modifiées



6.2 Effet du pH de la solution

La condition optimale permettant l'élimination de Pb(II) à un pH compris entre 2-8 par le composite **Alg.S+SiO₂** a été déterminée. L'effet du pH sur l'adsorption de Pb²⁺ a été étudié dans des conditions d'essai fixes et les résultats sont présentés Figure 95. Le pourcentage d'élimination du plomb par **Alg.S+SiO₂** augmente de manière significative avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 4 et atteint son maximum à pH 5 avec 121,9 mg.g⁻¹ et demeure ensuite constant jusqu'à pH 6. Cela s'explique par le fait qu'à faible pH, une compétition se produit entre les ions Pb²⁺ et H⁺ sur les sites actifs, entraînant une diminution de l'adsorption du Pb(II). À des valeurs de pH plus élevées, un plus grand nombre de groupes carboxylates (-CO₂⁻) deviennent disponibles pour l'adsorption des cations Pb(II). On sait que les groupes carboxyles ont tendance à se dissocier à \approx pH 4 puisque la valeur du pKa des unités β -D-M et α -L-G constitutif de l'alginate est proche de 4¹²⁹. Il est connu que les ions Pb²⁺ précipitent à des pH supérieurs à 7,0 en raison de la formation d'espèces hydroxyle peu solubles en solution⁴²⁶. Cette précipitation concurrente de Pb(OH)₂ à pH alcalin peut fausser la capacité d'absorption. Pour contourner ce problème, les recherches sur le processus d'adsorption ont été effectuées au pH optimal de 5.

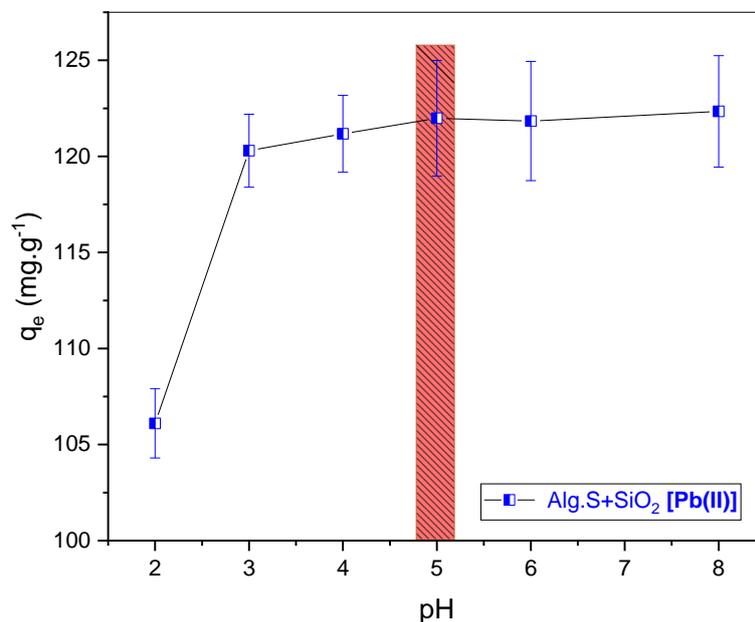


Figure 95 : Effet du pH sur l'adsorption du plomb(II) en solution aqueuse par Alg.S+SiO₂

6.3 L'isotherme d'adsorption et modélisation

En vue de l'étude d'adsorption du plomb par nos matériaux **Alg.T/S+SiO₂**, **Alg.T/S +SiO₂NH₂** et **Alg.T+SiO₂CO₂H** à pH 5, la Figure 96 illustre les quantités adsorbées en fonction des concentrations d'équilibre. Indépendamment de la nature du biocomposite utilisé, toutes les courbes se ressemblent approximativement : la quantité de Pb(II) adsorbée augmente d'abord rapidement en fonction de la concentration d'équilibre C_e , puis plus faiblement pour atteindre un plateau de saturation. La croissance observée aux faibles concentrations est nettement plus rapide pour **Alg.T/S+SiO₂NH₂** que pour **Alg.T/S+SiO₂**. Les courbes isothermes montrent qu'un plateau de saturation est atteint pour une concentration de 300 mg/L et 310 mg/L pour **Alg.S/T+SiO₂**, alors que dans le cas de **Alg.T/S+SiO₂NH₂**, le plateau de saturation est atteint à 210 mg/L et 211 mg/L. Cela souligne la bonne efficacité de l'amine greffée sur la silice et extrudée avec de l'alginate pour purifier l'eau même à faible teneur en plomb

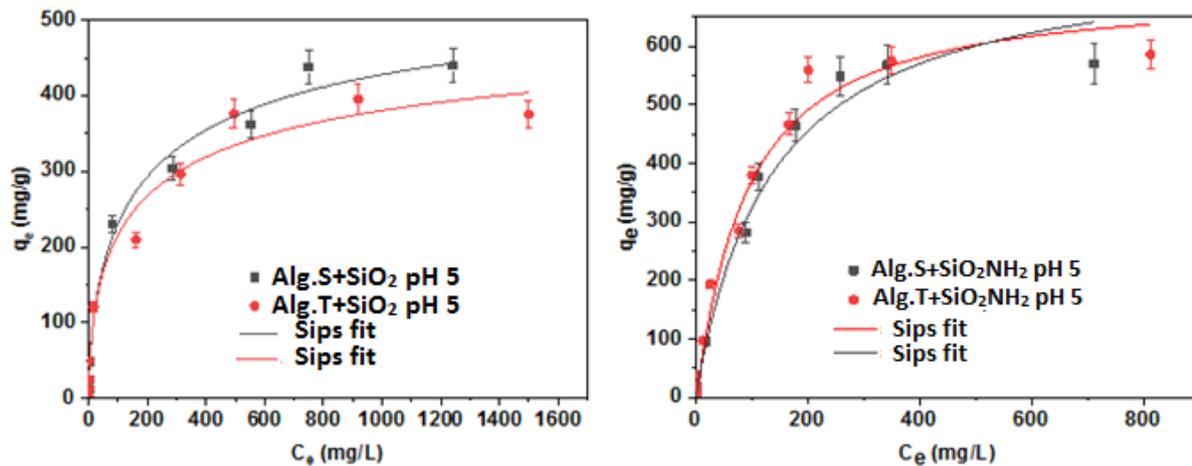


Figure 96: Isothermes d'adsorption des ions Pb(II) des différents biocomposites at pH 5.

Une meilleure compréhension des processus d'adsorption du Pb(II) sur nos composites requiert la modélisation des isothermes d'adsorption selon les modèles les plus couramment utilisés. Les modèles de Langmuir⁴²⁷, Freundlich³⁷⁰, Redlich-Peterson⁴²⁸, Sips⁴²⁹, Temkin³⁷⁵ et Dubinin-Raduskevick⁴³⁰ représenté dans le chapitre précédent sont ainsi utilisés pour interpréter les données expérimentales (tableau S3). L'adsorption de Pb²⁺ sur nos composites correspond de manière très satisfaisante aux modèles de Sips et de Langmuir avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 > 0,97$).

Tableau 34 : Les constantes des isothermes de Langmuir, Freundlich et Sips pour l'adsorption de Pb(II).

Composites	Langmuir				Freundlich			Sips model			Temkin			
	K_L (L/mg)	R_L	q_m (mg/g)	R^2	K_s (mg/g)	n	R^2	q_s (mg/g)	K_s (L/mg)	n_s	R^2	B (J/mol)	A_T (L/g)	R^2
Alg.T+SiO₂NH₂	9.9	0.032	570	0.98	51.7	2.5	0.92	640	2.79	1.1	0.99	87.5	0.79	0.87
Alg.S+SiO₂NH₂	13.2	0.024	585	0.98	64.5	2.8	0.90	664	10.7	1.0	0.98	89.9	0.77	0.88
Alg.T+SiO₂	10.0	0.032	414	0.95	50.8	3.4	0.95	530	50.3	0.6	0.97	51.1	1.2	0.90
Alg.S+SiO₂	13.8	0.023	439	0.97	43.8	2.9	0.97	539	38.3	0.6	0.99	63.8	0.6	0.82
Alg.T+SiO₂CO₂H	28.8	0.010	275	0.97	42.4	3.7	0.97	330	78.5	0.6	0.98	33.3	2.3	0.84

À partir des données fournies par le modèle de Langmuir linéarisé, les capacités d'adsorption maximales (q_m) de **Alg.S+SiO₂**, **Alg.T+SiO₂**, **Alg.T+SiO₂NH₂**, **Alg.S+SiO₂NH₂** et **Alg.T+SiO₂CO₂H** pour les ions plomb sont respectivement de 439, 414, 570, 585, 570 et 275 mg/g. Le tableau 34 révèle qu'à pH 5, les valeurs observées de la capacité maximale (q_m) pour les composites à base d'alginate de *Turbinaria* vis-à-vis du Pb(II) sont inférieures à celles des composites à base d'algue *Sargassum sp.* Cette différence est due aux propriétés de l'alginate extrait. L'alginate extrait de *Sargassum sp.* est plus riche en acide guluronique que l'alginate de *Turbinaria*. Par ailleurs, nous avons évalué le paramètre K_L qui mesure la stabilité du complexe formé entre les ions métalliques et les sites de liaison de l'adsorbant dans des conditions spécifiques. Une valeur K_L élevée permet d'obtenir une liaison plus forte et une bonne stabilité chimique. Comme le montre le tableau 1, les valeurs K_L (9,98 > K_L > 13,2) L/mg) sont plus faibles pour **Alg.T+SiO₂NH₂** que pour **Alg.S+SiO₂NH₂**, ce qui indique une interaction chimique plus forte entre les ions Pb(II) et ce dernier. Une liaison plus forte du Pb(II) vis-à-vis de l'**Alg.S** par rapport à l'**Alg.T** est également constatée lorsque l'on compare les entrées de l'**Alg.S+SiO₂** ($K_L = 13,8$) et de l'**Alg.T+SiO₂** ($K_L = 10,0$). À partir des données du Tableau 34, les paramètres de Freundlich (K_F et n) pour l'adsorption du plomb(II) sur les composites encapsulés dans l'alginate ont été calculés. Les paramètres n de l'isotherme de Freundlich sont compris entre 2,5 et 3,7 pour l'adsorption du Pb(II). Les valeurs R^2 varient entre 0,92 et 0,98 et indiquent que l'adsorption de Pb(II) sur les biosorbants est très favorable.

On a constaté que les constantes de Temkin, A_T et B, ont une valeur de 0,6 < A_T < 2,3 L/g, 33,3 < B < 89,9 J/mol. Au cours de la présente étude, les valeurs de B à 25 °C confirment que le processus d'adsorption est une chimisorption. Des résultats similaires sont rapportés par les autres chercheurs⁴³¹. Comme le modèle Temkin ne fournit pas un coefficient de corrélation élevé ($R^2 < 0,90$), il en découle que, comparé au modèle de Freundlich, Langmuir et Sips, le

modèle Temkin n'est pas approprié en raison d'une mauvaise concordance avec les données expérimentales.

De tous les modèles d'isothermes testés pour l'adsorption du Pb(II), la meilleure représentativité des résultats expérimentaux est obtenue en utilisant le modèle Sips (une combinaison de Langmuir-Freundlich). Selon le Tableau 34, les coefficients de corrélation sont très bons (≥ 0.99) et la valeur moyenne du pourcentage d'erreur pour les composites étudiés est de 3,01%. Par exemple, dans le modèle Sips, pour **Alg.S+SiO₂NH₂**, on obtient une capacité maximale de q_s 664 contre q_s 585 mg.g⁻¹ pour le modèle de Langmuir. Les valeurs de la capacité d'adsorption maximale obtenues à l'aide de l'équation de Sips sont supérieures à celles calculées par le modèle de Langmuir. Le paramètre (n_s) obtenu par ce modèle est compris entre 0 et 1. Dans ce cas, il prédit une adsorption sur une monocouche de Pb(II) sur nos composites. Des études similaires rapportées dans d'autres articles corroborent également nos conclusions, en privilégiant le modèle Sips comme étant le plus approprié^{432,433}.

6.4 Analyse AFM et EDX

Un travail d'analyse morphologique a permis d'élucider les interactions entre l'alginate et la silice AEROSIL 200. La morphologie de surface a d'abord été évaluée par des mesures AFM avec une portée de 1000 nm × 1000 nm. La Figure 97 montre les images AFM pour le composite **Alg.T+SiO₂** (a) et **Alg.T+SiO₂(b)** chargés en Pb(II), où les zones de couleur foncée représentent des dépressions et les régions de couleur claire correspondent aux points les plus élevés de la surface de notre composite. Les images montrent la différence de rugosité de la surface de **l'Alg.T+SiO₂** et de **l'Alg.T+SiO₂-Pb**. Les analyses de rugosité effectuées avec 10 scans (1000 nm *1000nm) en différents points, révèlent une rugosité différente. En effet, pour S_q (hauteur moyenne quadratique) et S_a (hauteur arithmétique moyenne), on a constaté que S_q (**Alg.T+SiO₂-Pb** > S_q **Alg.T+SiO₂**) et S_a (**Alg.T+SiO₂-Pb** > S_a **Alg.T+SiO₂**). La rugosité de surface moyenne calculée (S_a) de **Alg.T+SiO₂** avant l'adsorption est de 2,2 nm et augmente jusqu'à 2,7 nm après l'adsorption des ions Pb(II) (Tableau 35).

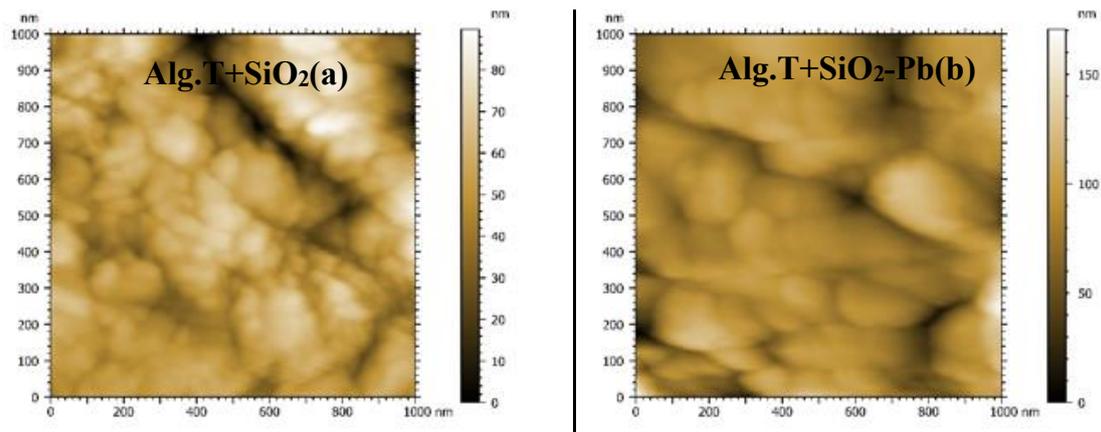


Figure 97: Images AFM de l'Alg.T+SiO₂(a) et Alg.T+SiO₂-Pb (b) (mode de tapotement ; constante de ressort 0,6-3,7 N/m)

Tableau 35 : Mesures de la rugosité de surface par AFM (1000*1000mm)

Alg.T+SiO₂

1*1μm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	Average
Sq (nm)	3,1	2,65	3,1	2,79	2,31	2,98	4,31	3,14	3,89	2,38	3,1
Sz (nm)	41,7	40,1	38,3	41,4	37,7	42,7	89,5	50,3	38,9	25,3	44,6
Sa (nm)	2,07	1,92	2,27	2,03	1,71	2,13	2,9	2,3	2,95	1,83	2,2

Alg.T+SiO₂-Pb

1*1μm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	Average
Sq (nm)	3,19	3,11	3,5	3,75	5,16	4,59	2,63	6,74	5,21	2,87	4,1
Sz (nm)	38,4	41,4	52,2	60,5	97,7	101	58,9	104	83,7	42,1	68,0
Sa (nm)	2,26	2,21	2,37	2,49	3,23	2,75	1,72	4,68	3,57	2,09	2,7

La Figure 98 illustre les spectres obtenus par EDX de l'Alg.T+SiO₂ avant (a) et après le processus d'adsorption de Pb(II) (b). Pour l'Alg.T+SiO₂ préparé à partir de Turbinaria, des pics correspondant au carbone, à l'oxygène, au calcium et au silicium sont observés, en raison de la matrice d'alginate organique et du support inorganique AEROSIL 200. Après l'adsorption de Pb(II), un autre signal intense a été observé à 2,34 keV dû à ce métal lourd remplaçant les pics dus au Ca à 3,72 et 4,02 keV.

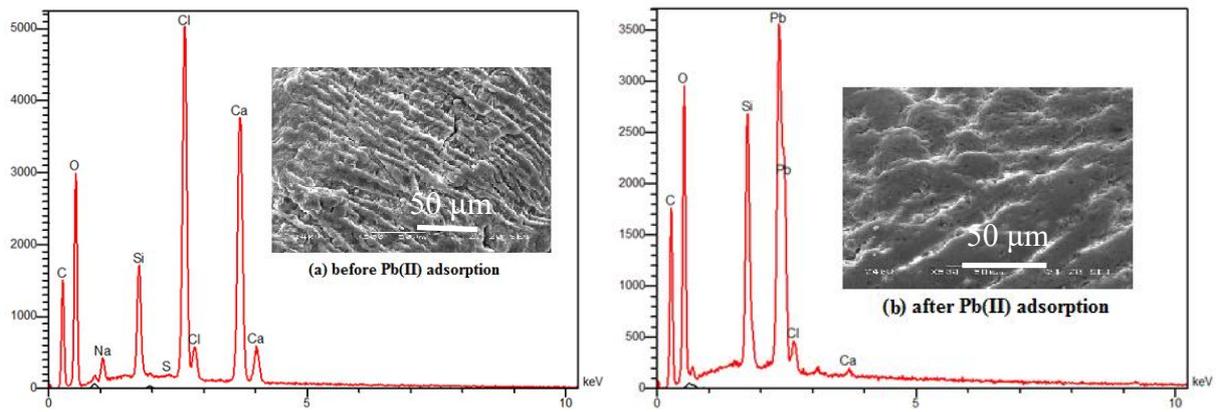


Figure 98: Micrographie SEM et spectres EDX de la perle Alg.T+SiO₂ (a) avant Pb(II) et (b) après adsorption de Pb(II)

6.5 Cinétique d'adsorption

La présente étude sur la cinétique de l'utilisation des composites silice / alginate pour éliminer les ions Pb(II) en solution aqueuse est profitable à l'application pratique des adsorbants dans les systèmes de traitement des eaux usées et à la compréhension du mécanisme d'adsorption⁴³⁴. La Figure 99 représente la cinétique d'adsorption du Pb²⁺ sur les trois substrats (**Alg.S**, **Alg.S+SiO₂NH₂** et **Alg.S+SiO₂**) en utilisant une concentration de 200 mg/L. Ainsi, au début de la réaction, l'adsorption du plomb et sa vitesse d'élimination est rapide, pour **Alg.S**, **Alg.S+SiO₂NH₂** et **Alg.S+SiO₂** au, puis progressivement atteint l'équilibre après 200 minutes. L'adsorption du Pb(II) sur les composites indique que le processus d'adsorption instantanée est principalement dominé par une forte liaison chimique entre l'ion métallique et les fonctions carboxylate jusqu'à la saturation de tous les sites de liaison disponibles. Les données expérimentales relatives à la cinétique d'adsorption ont été testées sur les modèles PFO, de PSO et de diffusion intraparticulaire dont les équations décrites dans le chapitre 4.

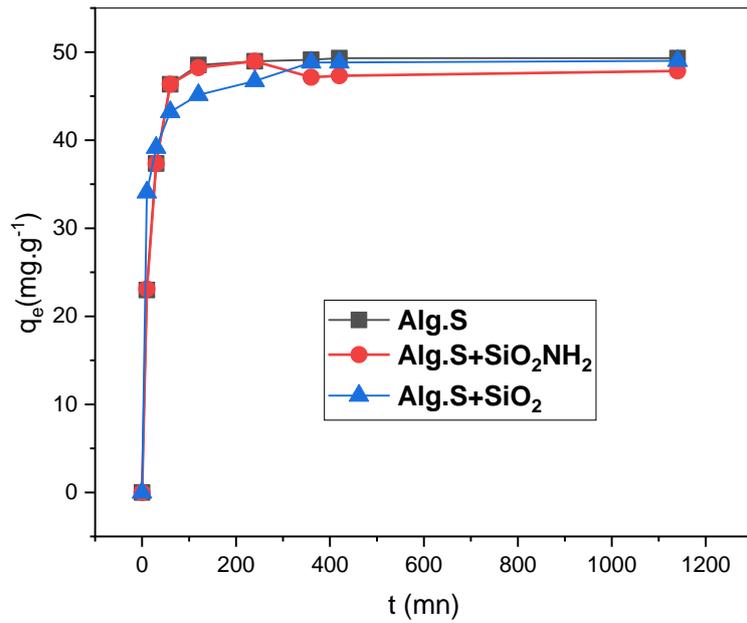


Figure 99 : Cinétique d'adsorption de Pb(II) par Alg.S, Alg.S+SiO₂NH₂ et Alg.S+SiO₂ à pH 5

Tableau 36 : Constantes des modèles PFO et PSR et diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de Pb(II) sur Alg.S+SiO₂ et Alg.S+SiO₂NH₂ à pH 5

Kinetics models	Parameters	Alg.S+SiO ₂ pH 5	Alg.S+SiO ₂ NH ₂ pH 5
		Pb ²⁺	
PFOR	$k_1(\text{mn}^{-1}) * 10^{-2}$	0.3	0.7
	$q_{e\text{Théo}}(\text{mg/g})$	8.3	10.4
	$q_{e\text{Exp}}(\text{mg/g})$	49.3	48.9
	$\Delta q(\text{mg/g})$	41.0	38.5
	R^2	0.92	0.94
PSOR	$k_2(\text{g}/\text{mg}/\text{min}) * 10^{-3}$	1.9	2.3
	$q_{e\text{Théo}}(\text{mg/g})$	49.8	50
	$q_{e\text{Exp}}(\text{mg/g})$	49.3	48.9
	$\Delta q(\text{mg/g})$	0.3	1.1
	R^2	0.99	1
ID	$k_i(\text{mg/g}/\text{mn}^{1/2})$	0.44	0.09
	R^2	0.98	0.92

La Error! Reference source not found. et le

Tableau 36 illustrent les graphiques et constantes des modèles cinétiques du PFO et PSO pour l'adsorption du Pb(II) sur l'**Alg.S+SiO₂** et **Alg.S+SiO₂NH₂**. Le coefficient de corrélation (R^2) du modèle PFO se situe entre 0,92 et 0,94. Il ressort donc que ce modèle avec ses coefficients de corrélation pas si élevées n'est pas le mieux adapté, ce qui l'exclut comme modèle approprié pour la cinétique d'adsorption du Pb(II). Comme indiqué dans la **Error! Reference source not found.** et le

Tableau 36, la cinétique d'adsorption du Pb(II) sur nos matériaux à des concentrations de 200 mg/L peut être simulée de manière satisfaisante par une cinétique de pseudo-second ordre. La valeur élevée de $R^2 > (0,99)$ et la proximité des valeurs expérimentales et théoriques de la capacité d'adsorption (q_e) montrent l'applicabilité du modèle de PSO pour expliquer et interpréter les données expérimentales et confirmer que la principale étape de la vitesse est la chimisorption, c'est-à-dire la rétention de Pb(II) par complexation à travers les groupes carboxylates⁴³⁵.

Dans ce travail sur la cinétique, et pour plus de détail sur le processus d'adsorption, on s'est servi du modèle de diffusion intraparticulaire. Le tracé de q_t par rapport à $t^{1/2}$ a montré une corrélation de multilinéarité, ce qui peut indiquer que le processus pourrait être divisé en trois étapes (illustrées par des sections linéaires). La première pente plus raide représente le transport des ions Pb(II) de la solution aqueuse à la surface externe de l'**Alg.S+SiO₂** par diffusion. La deuxième pente est la diffusion des ions Pb(II) dans les pores de l'adsorbant, qui est déterminante pour la vitesse, donc une étape lente. La troisième pente, correspondant au processus d'équilibre où les ions Pb(II) sont adsorbés sur les sites d'adsorption à la surface interne des pores et la diffusion intraparticulaire, diminue car la concentration en soluté diminue. Les données de la cinétique d'adsorption du Pb(II) sur l'**Alg.S+SiO₂** et l'**Alg.S+SiO₂NH₂** concordent avec le modèle de diffusion intraparticulaire⁴³⁶. Une étude similaire de Gaze *et al.* a montré que la première région linéaire est attribuée à la diffusion dans les couches les plus accessibles du gel d'alginate et notamment les blocs polymannuronique (MM) faiblement interconnectés et la deuxième région correspond à la diffusion intraparticulaire dans la matrice du polymère plus organisée c'est-à-dire des groupes carboxyles faiblement gélifiants des chaînes alternées (MG)⁴³⁷.

6.6 Comparaison du pouvoir adsorbant avec celui d'autres adsorbants

Le Tableau 37 fournit un aperçu comparatif des capacités d'adsorption maximales rapportées dans la littérature de divers adsorbants pour différents sels de Pb(II). Les entrées ont été mises

à jour par rapport au tableau comparatif présenté dans notre article⁴²⁴. Les données comparatives montrent que la quantité de plomb adsorbée par nos composites est considérablement supérieure à celle de la plupart des autres capacités de sorption rapportées dans la littérature. Une inspection de toutes les données classées par ordre croissant de q_m fait apparaître que la quantité de Pb(II) retenue est extrêmement variable. Dans la partie inférieure, se trouvent NH₂-MCM-41 (q_m 54 mg/g)⁴²⁶, les nanotubes de carbone magnétiques/diatomite (q_m 60 mg/g)⁴³⁸, et les billes composites CS/magnétite (q_m 63)¹⁶⁴, suivies du CS/bentonite (q_m 114) et du poly(amidoxime)/SiO₂ (q_m 120)⁴³⁹. Pour les valeurs moyennes de q_m comprises entre 200 et 350 mg/g, les exemples représentatifs sont les nanoparticules magnétiques de CS et de **CM-CS** (243 mg/g)³⁰⁹, les perles de gel d'alginate (q_m 286)⁴⁴⁰ et les perles sèches d'alginate (q_m 339)⁴⁴¹. Une étude bibliographique révèle que même des valeurs q_m supérieures à 500 mg/g peuvent être obtenues. Parmi ces biosorbants à haute performance, on trouve l'hydroxyapatite/alginate/gélatine, dont le q_m de 550 mg/g est proche de la capacité d'adsorption maximale de 585 mg/g trouvée pour **Alg.S+SiO₂NH₂**. Une capacité d'adsorption supérieure à 766 mg/g a été signalée pour un hydrogel nanoporeux à base d'alginate fonctionnalisé au vinyle par le méthacrylate de glycidyle. Mais la préparation de ces biosorbants requiert une post-fonctionnalisation chimique supplémentaire de l'alginate de sodium avec du méthacrylate de glycidyle⁴⁴². Cependant, notons que cette étude ne fournit aucune information concernant le pH, si bien qu'une précipitation chimique partielle comme celle de l'hydroxyde de Pb(II) ne peut être exclue. Parmi la série des 5 composites préparés par nos soins, il ressort de la comparaison du q_m de **Alg.S+SiO₂** et **Alg.S+SiO₂NH₂** (439 contre 585 mg/g) que la fonctionnalisation de la surface avec des groupes amino a considérablement amélioré la capacité de rétention. En revanche, l'utilisation de l'**Alg.T+SiO₂CO₂H** entraîne une diminution considérable de q_m . Pour l'instant, il nous est difficile de rationaliser ce résultat surprenant. Ainsi, on peut conclure que parmi tous les matériaux énumérés dans le Tableau 37, **Alg.S+SiO₂NH₂** est, à pH 5, l'un des adsorbants les plus efficaces pour l'élimination du Pb(II) des solutions aqueuses.

Tableau 37 : capacité d'adsorption maximale q_m (mg/g) de différents matériaux pour le Pb(II).

Adsorbants	q_m du Pb(II)(mg/g)	pH	Contre-ions	Références
Silice mésoporeuse greffée à l'amine (NH ₂ -MCM-41)	54	3.5	NO ₃ ⁻	426
Nanotubes de carbone magnétiques/diatomite	60	6.0	NO ₃ ⁻	438
Bille de Cs/magnetite	63	6.0	CH ₃ CO ₂ ⁻	164
Nanopoudre de silice/alginate	83	5.0	NO ₃ ⁻	443
Hydroxypropyle magnétique CS/ nanotubes de carbone	101	5.0	-	444
Bille de CS/alginate sodium /microcrystalline cellulose	114	6.0	NO ₃ ⁻	445
Alginate de sodium-méso-2,3-dimercaptosuccinique hybride	116	4-6.5	NO ₃ ⁻	446
Charbon actif à base de tiges de coton	119	6.0	NO ₃ ⁻	447
Poly(amidoxime)/SiO ₂	120	6.5	NO ₃ ⁻	439
Bentonite-alginate	162	5.0	CH ₃ CO ₂ ⁻	425
Matériaux de silice mésoporeuse (MCM-48)	169	3.0	NO ₃ ⁻	448
4-(chloro-2-mercaptophényl) carbamodithioate (ACMPC) dopé à la silice mésoporeuse	188	5.0	-	449
Nanohydroxyapatite–alginate	236	5.0	NO ₃ ⁻	450
Fumarate ferroxane	243	6.3	NO ₃ ⁻	451
Nanoparticules magnétiques de CS et CM-CS	243	5.0	Cl ⁻	309
Bille composite d'alginate/montmorillonite	244	6.0	NO ₃ ⁻	452
Acide alginique réticulé	249	5.0	NO ₃ ⁻	453
Oxyde de graphène	250	6.0	-	454
Polysiloxane-oxyde de graphène	256	5.0	NO ₃ ⁻	455
Perle d'alginate-Ca incorporée au phosphate	263	6.0	NO ₃ ⁻	456
Alg.T+SiO₂CO₂H	275	5.0	NO₃⁻	Ce travail
Perles de gel d'alginate	286	-	NO ₃ ⁻	440
Phyllosilicate de magnésium modifié avec du 2 aminophényldisulfure	294	4.5	NO ₃ ⁻	457
Composite silice/chitosan	316	5.0	NO ₃ ⁻	458
Halloysite/alginate	325	5.0	NO ₃ ⁻	459
Nanocristal de cellulose / alginate de sodium	338	6.0	NO ₃ ⁻	460
Perles séchées d'alginate	339	6.0	NO ₃ ⁻	441
Aérogel d'alginate de calcium macroporeux	390	7.0	NO ₃ ⁻	461
Alg.T+SiO₂	414	5.0	NO₃⁻	Ce travail
Alginate de sodium modifié au sulfhydryle (SA)	416	5.0	NO ₃ ⁻	462
Alg.S+SiO₂	439	5.0	NO₃⁻	Ce travail
Hydroxyapatite/alginate/gelatine	550	6.0	NO ₃ ⁻	463
Alg.T+SiO₂NH₂	570	5.0	NO₃⁻	Ce travail
Alg.S+SiO₂NH₂	585	5.0	NO₃⁻	Ce travail
Hydrogel à base d'alginate fonctionnalisé par le méthacrylate de glycidyle	784	5.0	Cl ⁻	442
Bille composite de CS/Fe-hydroxyapatite	1385	-	NO ₃ ⁻	464

6.7 Analyse FTIR et UV-visible de l'Alg.T+SiO₂ chargé en Pb(II)

Pour mieux comprendre l'adsorption du Pb²⁺ et son interaction chimique avec l'alginate, les spectroscopies FT-IR et UV-visible ont été utilisées pour analyser le biopolymère chargé en Pb(II) dans le cas de l'Alg.T+SiO₂. Les fréquences de vibration du CO₂⁻ de l'Alg.T+SiO₂-Pb(II) sont indiquées sur la Figure 100. Les modes vibratoires les plus pertinents sont les étirements asymétriques du CO₂⁻ (ν_{asym}) et les étirements symétriques du CO₂⁻ (ν_{sym}). Les spectres avant et après adsorption de Pb²⁺ par l'Alg.T+SiO₂ présentent peu de divergence. La différence $\Delta\nu = (\nu_{\text{asym}} - \nu_{\text{sym}})$ n'augmente que très légèrement, passant d'environ 213 cm⁻¹ à 217 cm⁻¹ après l'échange de Ca²⁺ par Pb²⁺. D'après $\Delta\nu$, et comme déjà mentionné dans la littérature, le complexe formé entre Pb²⁺ et le groupe carboxylate de l'alginate a probablement une coordination unidentée comme l'illustre la Figure 101. Notez que selon le concept HSAB de Pearson, l'ion Pb(II) est considéré comme un acide de Lewis intermédiaire entre le dur et le mou. Il existe donc une affinité avec les sites donneurs O présents de l'alginate, ce qui donne lieu à une liaison Pb-O relativement forte. Les spectres de réflexion UV-vis de l'Alg.T+SiO₂ et des particules Alg.T+SiO₂-Pb en suspension dans une solution aqueuse sont présentés sur la figure S9. Le groupe carboxyle de l'Alg.T+SiO₂ absorbant à 212 nm présente un décalage bathochromique à 267 nm après adsorption de Pb(II), attribué à une transition n→π*. Ce déplacement important du maximum d'absorption indique à nouveau que le Pb²⁺ forme un fort complexe avec les sites donneurs O.

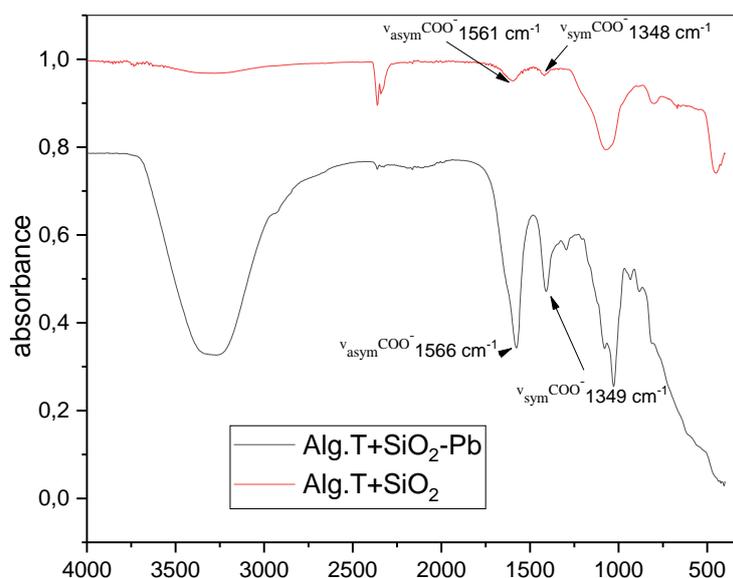


Figure 100: Spectres FT-IR de Alg.T+SiO₂ avant et après l'adsorption de Pb(II) (100 ppm, 24h)

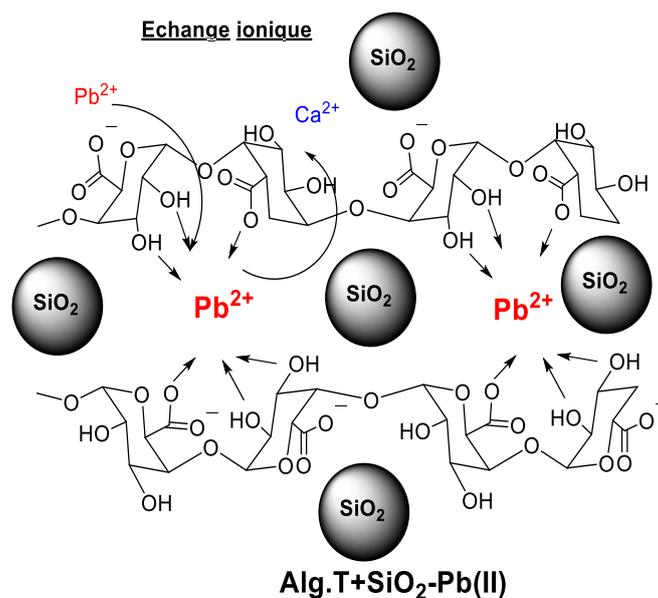
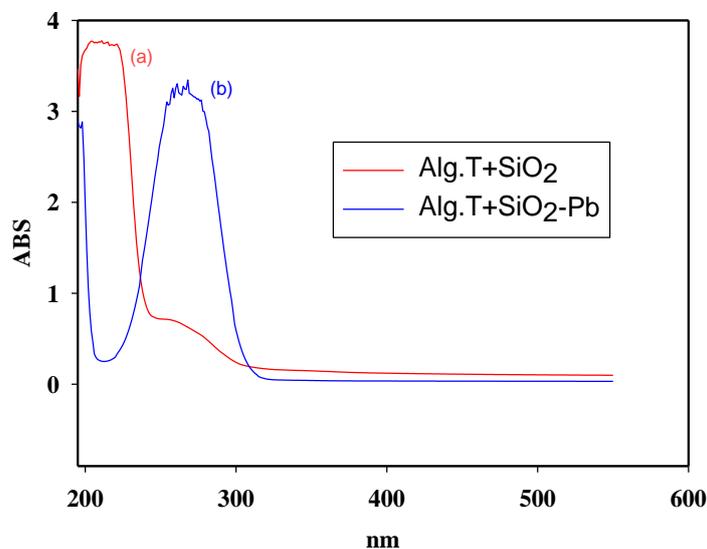


Figure 101 : Spectres UV de : (a) Alg.T+SiO₂ ; (b) complexe et sa structure de l'Alg.T+SiO₂-Pb²⁺

6.8 Récupération de l'adsorbant

Les expériences de désorption ont été réalisées en ajoutant de l'Alg.S+SiO₂ chargé de Pb(II) dans 20 ml d'une solution de HCl 0,01, 0,1 ; 0,5 et 1 mol.L⁻¹ sous légère agitation pendant 3 h. Étant donné que de meilleures capacités de désorption du Pb(II) proches de 99 % ont été trouvées pour des concentrations d'acide plus élevées, nous avons choisi HCl 0,5 M pour l'étude ultérieure du processus de désorption. Sept cycles d'expériences d'adsorption-désorption ont été réalisés pour évaluer la performance de réutilisation de l'Alg.S+SiO₂. La Figure 102 montre la

capacité d'adsorption du Pb^{2+} après chaque cycle. Les capacités d'adsorption de l'**Alg.S+SiO₂** pour le Pb(II) étaient de 98,7% ; 98,1% et 97,5% respectivement dans les trois premiers cycles. Le taux de régénération de l'**Alg.S+SiO₂** dans le cycle 7 pour le plomb a été estimé à 87%. Presque tous les ions Pb(II) complexés par les fonctions carboxylates de l'**Alg.S+SiO₂** ont été remplacés par H^+ . Ces résultats permettent d'affirmer que l'**Alg.S+SiO₂** peut être réutilisé dans un certain nombre de cycles de traitement et semble donc être un candidat prometteur pour l'élaboration d'adsorbants rentables issus de la biomasse marine.

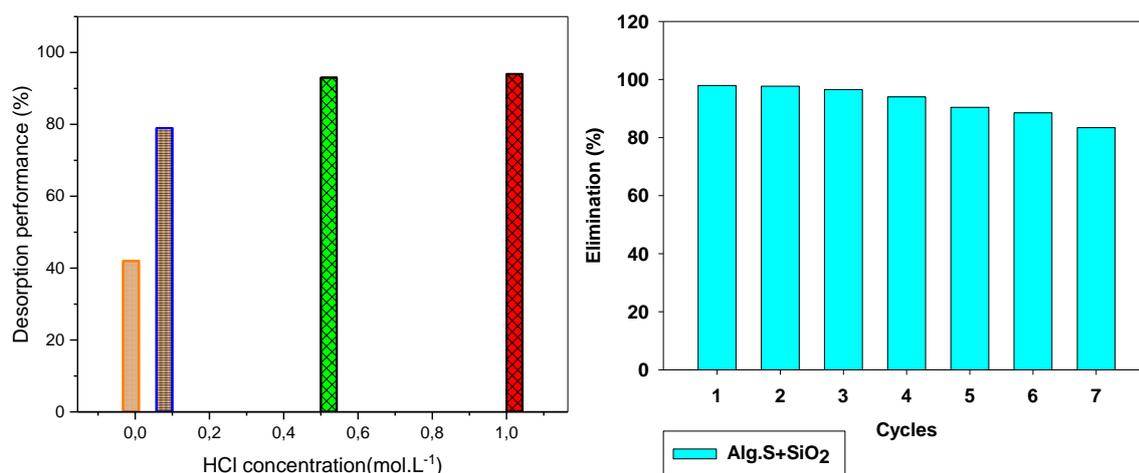


Figure 102: Aptitude à réutiliser la silice à base d'alginate pour adsorber le Pb(II)

Partie B Adsorption des ions Nickel(II) sur les composites à base d'alginate

Après notre étude exhaustive sur les différents paramètres affectant l'adsorption de Pb(II) par nos composites Alg.(T/S)+SiO₂, Alg.(T/S)+SiO₂NH₂ et Alg.(T)+SiO₂CO₂H, nous avons cherché à étendre notre projet sur de métaux de transition divalents. Ces mêmes matériaux ont été sélectionnés pour vérifier leur aptitude à capturer les ions Ni(II). Encore une fois, les isothermes d'équilibre et la cinétique d'adsorption ont été investigués. L'adsorption des ions Ni(II) par les composites a été confirmée par FT-IR et EDX.

6.9 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des ions nickel pour nos matériaux composites dans une large gamme de concentrations initiales de nickel allant de 10 à 3000 mg.L⁻¹ à pH = 5 sont présentés dans la Figure 103.

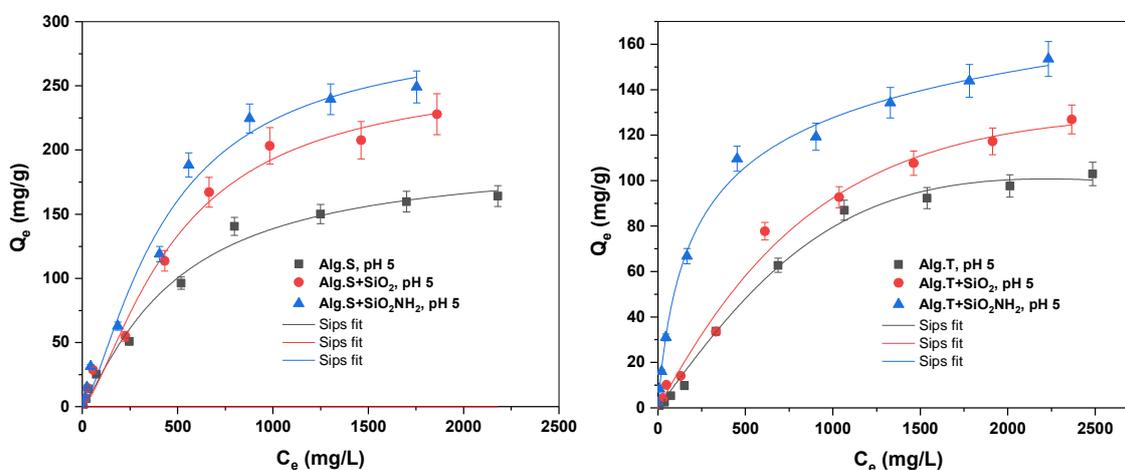


Figure 103: Isothermes d'adsorption des ions Ni(II) par différents biocomposites à pH=5

Tout comme l'adsorption du Pb(II), on constate que les courbes ont sensiblement les mêmes allures : la quantité de Ni(II) adsorbée augmente rapidement, puis ensuite plus lentement pour atteindre un plateau de saturation. Sur la base des données issues du modèle de Langmuir linéarisé, les capacités d'adsorption maximales (q_m) des ions Ni(II) par Alg.S+SiO₂, Alg.T+SiO₂, Alg.S+SiO₂NH₂, Alg.S+SiO₂NH₂, se chiffrent respectivement à 229, 187, 251 et

161 mg/g. Le modèle Sips (Langmuir-Freundlich) par rapport aux autres modèles (R^2 supérieur à 0,99) a permis un meilleur ajustement des données expérimentales (Tableau 38)

Tableau 38 : Constantes des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips pour l'adsorption de Ni(II)

Composites	Langmuir			Freundlich			Sips model			Temkin				
	K_L (L/mg)) [*] 10^{-3}	R_L	q_m (mg/g)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2	q_s (mg/g)	K_s (L/mg)) [*] 10^{-3}	n_s	R^2	B (J/mol) A_T (L/g)	R^2	
Alg.T+SiO ₂ NH ₂	4.4		161	0.99	9.28	2.70	0.97	168	0.43	0.80	0.99	17.2	0.85	0.81
Alg.S+SiO ₂ NH ₂	1.6		251	0.97	5.33	1.88	0.95	294	0.21	1.06	0.99	42.5	0.10	0.84
Alg.T+SiO ₂	0.9		187	0.99	1.49	1.72	0.96	131	0.17	0.98	0.99	13.1	0.5	0.61
Alg.S+SiO ₂	1.3		229	0.98	4.00	1.82	0.96	262	0.14	1.12	0.98	36.4	0.09	0.85
Alg.S	1.6		166	0.98	4.18	2.03	0.95	195	0.50	1.00	0.99	29.1	0.08	0.87
Alg.T+SiO ₂ CO ₂ H	0.9		151	0.98	1.21	1.21	0.94	110	0.02	1.68	0.99	20.9	0.03	0.86

6.10 Cinétique d'adsorption

L'effet du temps de contact pendant l'adsorption des ions Ni²⁺ par 80mg de Alg.S+SiO₂NH₂ et Alg.S+SiO₂ dans 20 mL de solution a été étudiée avec des concentrations initiales de 200 mg.L⁻¹ en Ni(II). La quantité de Ni(II) adsorbée (en mg.g⁻¹) en fonction du temps est indiquée Figure 104.

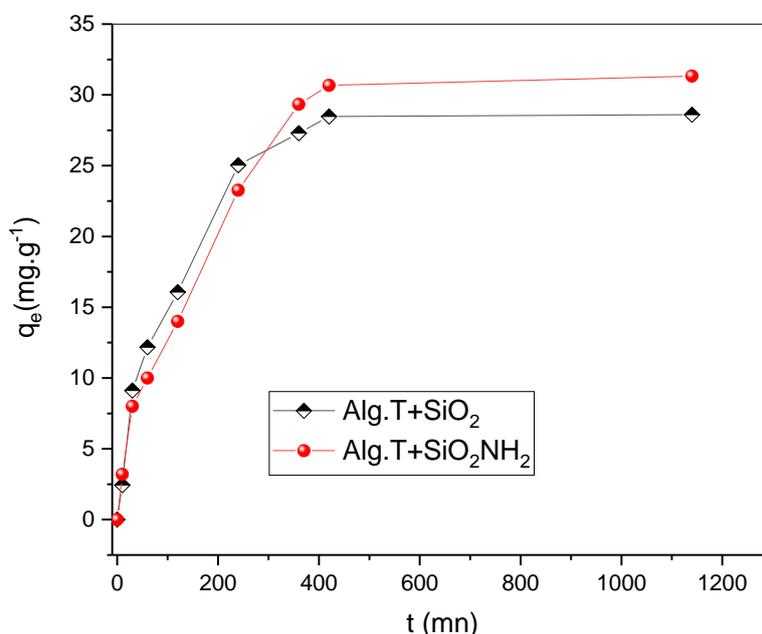


Figure 104 : Cinétique d'adsorption de Ni(II) par Alg.S+SiO₂NH₂ et Alg.S+SiO₂ à pH 5

Les caractéristiques et les processus dynamiques de la bioadsorption de l'ion Ni(II) par les billes composites (Alg.S+SiO₂NH₂ et Alg.S+SiO₂) ont été étudiés en utilisant les modèles de

diffusion pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire décrits précédemment afin d'ajuster les données expérimentales obtenues lors des études cinétiques de biosorption.

Les paramètres cinétiques énumérés au Tableau 39 démontrent que l'adsorption des ions Ni(II) par **Alg.S+SiO₂** et **Alg.S+SiO₂NH₂** à pH 5, peut être adéquatement ajustée par le modèle de pseudo-seconde ordre du fait des valeurs de R² supérieur à 0.99 et en raison du rapprochement entre les valeurs théoriques et expérimentales de la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Tableau 39: Paramètre cinétique des modèles utilisés dans le cas de l'adsorption Ni(II) sur *Alg.S+SiO₂* et *Alg.S+SiO₂NH₂* à pH 5

Modèles cinétiques	Paramètres	Alg.S+SiO ₂	Alg.S+SiO ₂ NH ₂
		pH 5 Ni ²⁺	pH 5 Ni ²⁺
PFO	k ₁ (mn ⁻¹) *10 ⁻²	4,4	13,11
	q _e ^{Théo} (mg/g)	40,7	34,88
	q _e ^{Exp} (mg/g)	28,6	31,33
	Δq (mg/g)	12,1	3,56
	R ²	0,88	0,95
PSO	k ₂ (g /mg/min) *10 ⁻³	0,23	0,22
	q _e ^{Théo} (mg/g)	32,2	35,71
	q _e ^{Exp} (mg/g)	28,6	31,33
	Δq (mg/g)	3,6	4,38
	R ²	0,99	0,99
DI	K _{id} (mg/g/mn ^{1/2})	1,4	1,5
	R ²	0,98	0,99

6.11 Comparaison de l'adsorption du Pb(II) et du Ni(II) sur les composites à base d'alginate

En prenant comme adsorbants **Alg.S+SiO₂** et **Alg.S+SiO₂NH₂** et en comparant l'adsorption de Pb(II) et de Ni(II) à pH 5, on constate que les quantités adsorbées de Pb(II) par **Alg.S+SiO₂** et **Alg.S+SiO₂NH₂** sont plus grandes (439 mg/g et 585 mg/g) que celles des ions Ni(II) (229 mg/g et 251 mg/g). La littérature fait état de peu d'études sur l'adsorption du nickel par des composites à base d'alginate⁴⁶⁵⁻⁴⁶⁷. Généralement, on observe une plus faible adsorption du nickel comparé à d'autres cations comme le plomb, le cuivre ou le cadmium. Une observation dans ce sens est rapportée par Nastaj *et al.* qui ont constaté que l'ordre d'affinité de l'adsorption sur des billes d'alginate est de Pb(II) [261 mg/g] >Ni(II) [97 mg/g] >Zn(II) [88 mg/g]⁴⁶⁷. Dans un constat analogue, Attar *et al.* ont préparé un nouveau adsorbant à base d'alginate et d'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (CA-DiEHPA) pour la rétention des ions Pb(II) et Ni(II). Les

capacités d'adsorption maximales obtenues (à pH 4) étaient de 197 mg.g⁻¹ et 44 mg.g⁻¹ pour le plomb et le nickel, respectivement⁴⁶⁸. Hossain *et al.* ont conclu sur la base d'étude d'adsorption réalisée à partir de déchets de choux que les métaux de masse atomique élevée sont éliminés en plus grande quantité que les métaux de masse atomique plus faible⁴⁶⁹. Bien que le nickel soit considéré comme un métal lourd (masse atomique : 58,7 g/mol), le plomb de masse atomique 207,2 s'avère être 4 fois lourds et semblerait en partie expliquer le fait que les ions (Pb(II)) sont davantage adsorbés sur nos composites que les ions Ni(II) (Tableau 40). En ce qui concerne le rayon d'hydratation des ions, l'ion ayant le plus grand rayon d'hydratation exerce des forces d'attraction plus faibles et a plus de difficultés à atteindre les sites d'adsorption⁴⁷⁰. Lorsque l'on examine les résultats du Tableau 40, on n'observe pas la même tendance puisque le rayon d'hydratation de Pb(II) est de 4.0 Å contre 2.9 Å pour Ni(II). Ce qui devrait se traduire par une meilleure fixation de Ni(II) sur nos matériaux à base d'alginate et donc contraire à notre conclusion.

Une observation similaire confortant nos résultats se dégage de la discussion des valeurs de l'énergie d'hydratation. Plus l'énergie d'hydratation de l'ion est faible (en valeur absolue), plus l'affinité entre l'ion et le groupe fonctionnel est grande⁴⁷⁰. L'énergie d'hydratation de Pb(II) est inférieure en valeur absolue (1480 kJ/mol) que celle de Ni(II) (2105 kJ/mol). Là encore, la tendance d'affinité de Pb(II) sur **Alg.S+SiO₂** et **Alg.S+SiO₂NH₂** est démontrée, comparé aux ions Ni(II).

Les valeurs d'électropositivité indiquées dans le Tableau 40, 2.3 pour le Pb(II) contre 1.91 pour Ni(II) peuvent expliquer également l'affinité pour les ions Pb(II) et donne par conséquent un rendement d'adsorption plus élevé que les ions Ni(II), car il a été signalé que les métaux ayant une électropositivité plus élevée présentent des rendements d'adsorption plus élevés^{471,472}. Selon le concept acide-base de Pearson, le Pb(II) et le Ni(II) sont classés limites comme des acides de Lewis avec des propriétés dures et douces intermédiaires, pouvant réagir avec des bases dures et douce⁴⁷³. En solution aqueuse, la surface de nos composites **Alg.S+SiO₂** et **Alg.S+SiO₂NH₂** possède plus de bases de Lewis dures (OH⁻, CO₃²⁻, CO⁻) que de bases de Lewis molles. Selon ce raisonnement, Pb(II) et Ni(II) s'adsorbent tous les deux efficacement sur nos composites mais ne donne aucunement l'affinité de l'un par rapport à l'autre.

Pour toutes les considérations ci-dessus, il est évident que l'ordre d'affinité Pb(II) > Ni(II) trouvé dans ce travail pour les ions métalliques étudiés peut être lié à leurs propriétés physico-chimiques. Toutefois, cette discussion révèle la complexité du processus d'adsorption des

cations Pb(II) et Ni(II) sur nos matériaux à base d'alginate qui implique probablement plusieurs mécanismes liés aux différentes caractéristiques de ces polluants et de la nature de nos composites⁴⁷⁴.

Papageorgiou *et al.* ont étudié l'adsorption des métaux lourds par des billes d'alginate de calcium de *Laminaria digitata*⁴⁷⁵. Les auteurs ont observé une adsorption dans l'ordre suivant : Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) et ils ont corrélé ces différences d'affinité aux différences de conformation des blocs polyguluroniques et polymannuroniques. Les métaux à faible force de liaison (c'est-à-dire Cd(II)) sont liés par des blocs polymannuroniques, tandis que les métaux ayant une force de liaison plus élevée (c'est-à-dire le Pb(II)) sont adsorbés par tous les groupes carboxyles disponibles (polyguluronique et polymannuronique).

Tableau 40: Propriété de Pb(II) et Ni(II) ^{470,476}

Paramètres	Pb ²⁺	Ni ²⁺
Masse molaire atomique (g.mol ⁻¹)	207.2	58.7
Rayon ionique(Å)	1.19	0.69
Électropositivité	2.30	1.91
Rayon d'hydratation (Å)	4.01	4.04
Énergie d'hydratation (kJ/mol)	-1480	-2105

6.12 Adsorption en solution binaire

La sélectivité de l'adsorption est un paramètre indispensable pour évaluer les propriétés d'un adsorbant. Dans les eaux usées réelles, des ions des métaux lourds tels que le Cd(II), le Cr(III) ou le Cu(II) peuvent coexister avec le Pb(II) et le Ni(II). Il peut y avoir également des métaux biologiquement essentiels, principalement Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Fe(III) et Zn(II). Dans cette étude préliminaire, nous avons étudié, l'adsorption en solution binaire contenant seulement deux ions Pb(II) et Ni(II)) par **Alg.S+SiO₂NH₂** à 30 et 70°C. Comme le montre la Figure 105, la capacité d'adsorption des deux ions a augmenté avec le temps d'adsorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Et la capacité d'adsorption du Pb(II) s'est avérée être plus importante que celle du Ni(II), ce qui indique que les ions Pb(II) sont plus facilement adsorbés par **Alg.S+SiO₂NH₂** que les ions Ni(II). Les capacités d'adsorption à l'équilibre des ions Pb(II) et Ni(II) dans les solutions binaires se chiffrent respectivement à 34 mg/g et 56 mg/g à 30°C, ce qui est inférieur à celui du système unique. Ceci pourrait s'expliquer en partie par la

concurrence des ions Pb(II) et Ni(II) pour les sites de coordinations disponibles du Alg.S+SiO₂NH₂ dans la solution homogène.

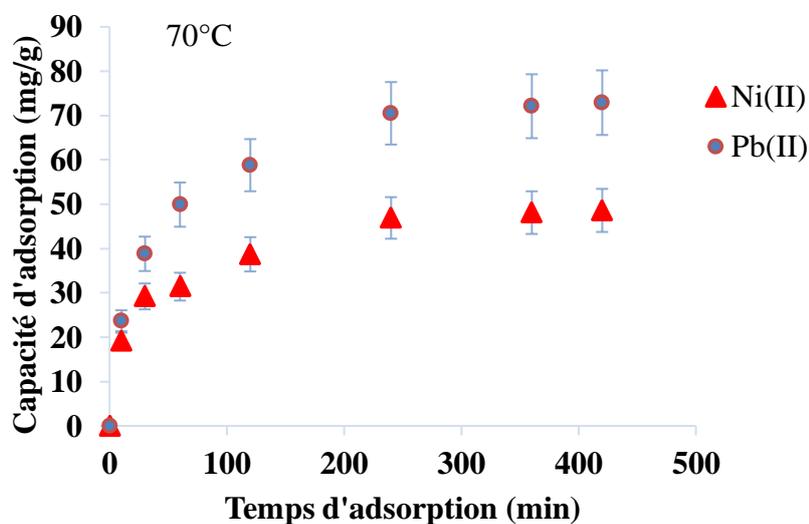
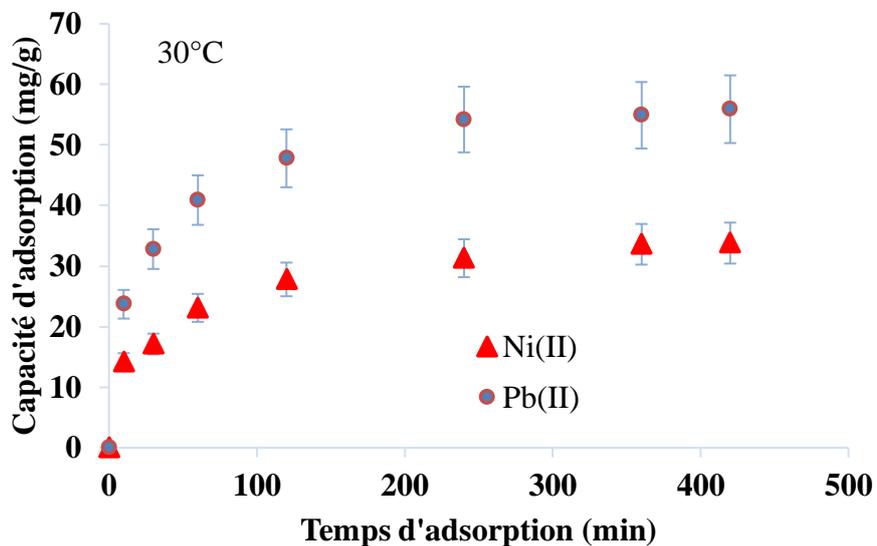


Figure 105: Adsorption binaire des ions Pb(II) et Ni(II) par Alg.S+SiO₂NH₂ (solution initiale d'ions Pb(II) ou Ni(II) (500 mg/L) ; pH : 5 ; température : 30 et 70 °C)

Dans le système unique, la capacité d'adsorption à l'équilibre de Pb(II) (97 mg.g⁻¹) était supérieure à celle de Ni(II) (62 mg.g⁻¹), ce qui a été attribué à l'affinité plus élevée pour Pb(II) que pour Ni(II).

Dans le système binaire, on a également pu constater que la capacité et le taux d'adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) augmentent fortement à 70 °C. L'absorption de l'ion Ni(II) est passée de 34 à 46 mg/g (augmentation de 35,2 %), celle de l'ion Ni(II) de 56 à 72 mg/g (augmentation de 28,7 %), tandis que le temps d'adsorption à l'équilibre n'a pas été diminué d'une manière significative, ce qui indique que la vitesse d'élimination des ions Ni(II) et Pb(II) sur **Alg.S+SiO₂NH₂** est resté la même, lorsque la température est passée de 30 à 70 °C, respectivement. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'avec l'augmentation de la température, des sites d'adsorption supplémentaires sont créés à la surface de nos composites, ce qui augmente la capacité d'adsorption. Cette augmentation peut être également dû à la tendance des ions métalliques Pb(II) et Ni(II) à gagner plus d'énergie cinétique pour diffuser avec l'augmentation de la température de la solution dans notre composite⁴⁷⁷.

Conclusion

L'adsorption du Pb(II) et Ni(II) a été également investiguée à température ambiante en utilisant les composites organo-minéraux **Alg.S/T+ SiO₂**, **Alg.S/T+ SiO₂NH₂** et **Alg.S/T+ SiO₂CO₂H**. Une fois de plus, le modèle de l'isotherme de Sips est bien approprié pour décrire les données expérimentales. L'influence de paramètres tels que la concentration initiale en sels de plomb et de nickel, le temps de contact et le pH du milieu réactionnel a été évaluée. En ce qui concerne le pH, la capacité d'adsorption maximale du Pb(II) sur l'adsorbant est atteinte à pH 5. Les capacités d'adsorption maximum (q_m) de **Alg.S+SiO₂**, **Alg.T+SiO₂**, **Alg.T+SiO₂NH₂**, **Alg.S+SiO₂NH₂** et **Alg.T+SiO₂CO₂H** pour les ions Pb(II) sont de 439, 414, 570, 585, et 275 mg/g, respectivement, et pour Ni(II) des (q_m) de 229, 187, 251, 161 et 151 mg/g. Les valeurs de la capacité maximale (q_m) pour les ions Pb(II) des composites à base d'alginate provenant de *Turbinaria* sont inférieures à celles du composite à base de l'algue *Sargassum Sp*. Cette différence est due aux propriétés de l'alginate extrait. L'alginate extrait de *Sargassum Sp*. est plus riche en acide guluronique que l'alginate de *Turbinaria*.

Des expériences de désorption ont été également réalisées en mettant de l'**Alg.S+SiO₂-Pb** dans de solution de HCl 0,5 M, pendant 3 h. Les résultats ont montré que l'**Alg.S+SiO₂** est parfaitement régénéré même après un certain nombre de cycles d'utilisation. Son taux de régénération dans le cycle 7 est estimé à 87 % pour le plomb, ce qui fait de lui un adsorbant prometteur et rentable provenant de la biomasse marine.

Cette série de composites à base d'alginate, chargés en ion Ni(II) et de Pb(II) ont fait l'objet de caractérisation par spectroscopie IR et EDS ainsi que par microscopie MEB. En comparant de manière approfondie les capacités d'adsorption de nombreux autres adsorbants décrits par d'autres groupes de recherche, il apparaît clairement que nos composites font partie des matériaux les plus efficaces à cette fin. Cette étude confirme la viabilité et le potentiel prometteur que représente notre stratégie de préparation des biocomposites à base de biopolymères (alginate) et en utilisant des particules de SiO₂ chimiquement modifiées dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

Partie expérimentale

6.13 Utilisation de matériaux composites à base d'alginate pour la captation de micropolluants métalliques

6.13.1 Procédé d'adsorption-désorption des ions Pb(II) et Ni(II) par les biocomposites à base d'alginate

Des études d'adsorption ont été effectuées à la température ambiante par un procédé discontinu sur **Alg.T/S+SiO₂** et **Alg.T/S+SiO₂NH₂**. Des solutions mères de 4 000 mg/L de Pb(II) et Ni(II) normalisées ont été préparées à partir de Pb(NO₃)₂.6H₂O et Ni(Cl₂).6H₂O dans de l'eau désionisée. Les solutions de Pb(II) et Ni(II) de concentration comprise entre (10-3000 mg/L) sont ensuite préparées dans de l'eau déminéralisée avant d'ajuster le pH à 5. Une masse donnée de nos composites (0,4%) a été ajoutée et les échantillons ont été agités à 150 rpm pendant 24h dans un agitateur mécanique. Une fois l'équilibre atteint, les composites ont été séparés par centrifugation et les concentrations de Pb(II) et Ni(II) dans le surnageant sont déterminées par spectrométrie d'absorption atomique. La capacité d'absorption à l'équilibre de chaque échantillon ensuite calculée en fonction du bilan massique des ions plomb et nickel. Toutes les mesures AAS ont été répétées 3 fois pour assurer l'exactitude. L'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des ions **Alg.S**, **Alg.S+SiO₂NH₂**, **Alg.S+SiO₂** a fait l'objet d'une étude dans la plage de 10 à 1440 min à une concentration initiale de 200 ppm d'ions Pb(II) et Ni(II). Pour étudier la désorption et la récupération des ions plomb, on a d'abord agité des suspensions de 0,4 % **Alg.S+SiO₂** avec une solution de 100 mg/L de Pb²⁺ (20 mL) pendant 3 heures à une vitesse de rotation de 150 tr/min. Après l'adsorption, les solutions ont été filtrées, et le filtrat a été analysé pour déterminer la concentration du métal. L'**Alg.S+SiO₂** chargé en Pb est agité avec 50 mL de HCl 0,1, 0,5 et 1 M. Après optimisation, l'**Alg.S+SiO₂** régénéré a été utilisé pour l'adsorption dans des cycles successifs.

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail est de se pencher sur le problème du traitement des eaux polluées, un problème majeur pour le futur de notre écosystème et celui de notre santé en raison de la pollution provoquée par les activités d'urbanisation, de l'agriculture et de beaucoup d'industries. Ce travail, bien que d'intérêt général, ne se voulait pas exclusivement applicatif et nous désirions approfondir nos connaissances dans divers domaines de la chimie et en particulier dans ceux liés aux biopolymères, aux particules, qui font partie des sujets de recherche de l'équipe Matériaux et Surfaces Fonctionnelles de l'Institut UTINAM et de l'Institut de Recherche Médicinale de Djibouti (IRM).

La pollution en particulier en ce qui concerne les ions des métaux lourds devient de plus en plus une préoccupation environnementale majeure. Les métaux lourds représentent une menace sérieuse pour les êtres humains en raison de leur toxicité et de leur caractère persistant une fois rejetés dans le milieu naturel. La quantité de métaux lourds produits par les industries métallurgiques et les déchets des activités agricoles a également considérablement augmenté. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration de particules de silice AEROSIL 200 fonctionnalisées ou non comme adsorbants efficaces pour fixer les ions métalliques divalents en solution aqueuse. Nous avons dans un premier lieu réussi, à élaborer des matériaux à base de CS modifié (**CM-CS**) par stratégie d'encapsulation. Par cette technique d'encapsulation, trois types de matériaux sont préparés :

→ Silice AEROSIL 200 revêtue de **CM-CS** (**SiO₂-CM-CS**)

→ Silice amine revêtue de **CM-CS** (**SiO₂NH₂-CM-CS**)

→ Silice carboxyle revêtue de **CM-CS** (**SiO₂CO₂H-CM-CS**)

En deuxième lieu, nous avons préparé des biocomposites à base d'alginate extraits des algues brunes de Djibouti (*Sargassum Sp.* et *Turbunaria*) par la technique d'extrusion. Cinq composites ont été ainsi élaborés :

→ **Alg.S/T+ SiO₂**,

→ **Alg.S/T+ SiO₂NH₂**,

→ et **Alg.S/T+ SiO₂CO₂H**

Le chapitre 2 présente comment la silice AEROSIL 200 est modifiée chimiquement. Les particules **SiO₂NH₂** et **SiO₂CO₂H** ont été synthétisés par un procédé assez simple décrit dans la partie expérimentale. Les deux particules ont fait l'objet d'une étude de la morphologie de surface par MEB. Leur morphologie est constituée de particules monodispersées, non

sphériques, avec de petits agglomérats, ils sont également plus denses et plus rugueux que la silice AEROSIL 200 du départ. Il ressort de cette étude, une réduction des tailles des particules **SiO₂NH₂** et **SiO₂CO₂H** qui seraient liée à la présence de groupes organiques NH₂ et CO₂H, puisqu'en raison de l'ajout de ces fonctions, la densité de charge est augmentée provoquant ainsi une répulsion entre les particules, réduisant ainsi leur taille. La même constatation est observée également quant aux valeurs de surfaces spécifiques S_{BET} des matériaux de silice modifiée qui diminueraient avec l'augmentation de taux de greffage de surface. À l'aide des techniques de caractérisation telles que FTIR, analyse élémentaire, potentiel zêta, nous avons examiné leurs propriétés physicochimiques et leurs propriétés de surface. Les données de l'analyse élémentaire a permis de calculer la densité de greffage des groupes amine ou carboxyle. Ainsi, les densités de greffage de **SiO₂NH₂** et **SiO₂CO₂H** sont respectivement de 4,45 pmol.m⁻² et 3,3 pmol.m⁻². On a étudié également le comportement en solution aqueuse en mesurant le potentiel zêta. À des valeurs de pH entre 2 et 9, les potentiels zêta de **SiO₂NH₂** affichent une valeur positive entre 39,7 mV et 10,2 mV. En ce qui concerne le **SiO₂CO₂H**, les valeurs de potentiel zêta sont passées à des valeurs négatives entre -38,4 mV et -53,3 mV (de pH 2 à pH9). Les valeurs de pH des silices colloïdale greffées amine et carboxyle sont assez stables au cours de la période étudiée.

Le chapitre 3 se concentre à la préparation des matériaux hybrides à base de CS. La modification d'un biopolymère le **CM-CS** est réalisée par réaction de CS avec l'acide monochloroacétique dans un milieu alcool isopropylique via une réaction d'alkylation. En vue de permettre la préparation des nouveaux adsorbants pour le captage de cations métalliques, trois nouveaux composites à base de silice **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS** ont été élaborés et les détails relatifs à la méthode de préparation sont présentés. Nous avons procédé à la caractérisation de ces hybrides en utilisant la spectroscopie FT-IR, l'analyse élémentaire et l'analyse de surface spécifique S_{BET} . La valeur S_{BET} des hybrides à base de silice et contenant le **CM-CS** a fait l'objet d'une mesure en fonction de la teneur en **CM-CS**. La valeur S_{BET} tombe en dessous de 8 m².g⁻¹ pour les matériaux de silice recouverts de **CM-CS**, alors que le SiO₂ pur présente une S_{BET} de 182 ± 4 m².g⁻¹. Ces résultats sont en accord avec les conclusions du rapport de Xu *et al*³⁰⁰. Le MEB a en outre permis d'étudier la morphologie de ces trois types de matériaux hybrides, **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS**. En effet, la texture des particules de silice, avant d'être revêtue de **CM-CS**, était plutôt moins rugueuse et plus régulière. En revanche, après revêtement, le MEB montre que leurs morphologies sont plus rugueuses avec de petits grains de particules de silice distribués de manière hétérogène dans la

matrice **CM-CS**. La taille des composites varie de 2 à 5 μm . Les valeurs des potentiels zêta des composites **SiO₂NH₂+CM-CS** sont positive à $\text{pH} < 6$.

Le chapitre 4 se concentre sur non seulement l'étude des alginates (**Alg.S** et **Alg.T**) obtenues respectivement à partir des algues brunes collectées à Djibouti à savoir le *Sargassum Sp.* et le *Turbunaria* en étudiant leur extraction jusqu'à leur identification, mais aussi sur la préparation des billes composites à base d'alginate obtenus par extrusion de ces derniers avec les particules de silice. Dans un premier temps, **Alg.S** et **Alg.T** ont été caractérisées par RMN ¹H, SEC et FTIR. Des alginates de haut poids moléculaires M_n (**Alg.S** $\sim 34410 \text{ g.mol}^{-1}$ et **Alg.T** $\sim 107000 \text{ g.mol}^{-1}$) ont été extraits et isolés sous forme de sels de sodium dans des rendements de 31,0 et 42,7%, respectivement. Afin de permettre la préparation des billes composites d'alginate, une méthode de synthèse par extrusion a été utilisée en adaptant les protocoles décrits dans la littérature et en utilisant l'automatisation d'un dispositif expérimental présenté dans le chapitre 3. Cette méthode à la fois simple et rapide a permis l'incorporation de particules de silice AEROSIL 200 natives, à fonction amine ou carboxyle dans **Alg.S** et **Alg.T**, afin de préparer cinq types de composites, **Alg.(T/S)+SiO₂**, **Alg.(T/S)+SiO₂NH₂** et **Alg.(T)+SiO₂CO₂H**. Par MEB, nous avons observé pour **Alg.T+SiO₂**, **Alg.T+SiO₂CO₂H** et **Alg.T+SiO₂NH₂** des structures de surfaces rugueuses liées probablement à la présence de particules de silice dans la matrice d'alginate. En outre l'analyse par FTIR de ces composites a montré l'absence de réaction entre les deux matériaux extrudés, à savoir les particules de silices et l'**Alg.T**. Pour évaluer le comportement en milieu aqueux, le potentiel zêta des composites **Alg.S+SiO₂** et **Alg.S+SiO₂CO₂H**, est supérieur à celui des particules nues.

Dans le chapitre 5, nous avons présenté l'adsorption des ions Ni(II) par les nouveaux composites hybrides organique-inorganique à base de **CM-CS** et de particules de silice en milieux aqueux et à température ambiante. Lors de l'adsorption de Ni(II) par **SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS**, et au regard de valeurs de coefficient R^2 estimé par le modèle de Langmuir, nous avons pu déterminer leur de capacité d'adsorption maximale q_m . Cette étude s'inscrit dans le cadre, d'une amélioration d'une précédente étude réalisée par Singhon *et al.* La capacité d'adsorption de Ni(II) par les matériaux composites à base de silice fonctionnalisée carboxyle et de **CM-CS** s'est révélée être supérieure à celle des composites silice native / **CM-CS** décrits par Singhon *et al.* Sur la base du modèle de Langmuir, l'adsorption maximale obtenue à $\text{pH} 7$ se chiffrait à 140 mg/g pour **SiO₂+CM-CS**, et à 256 mg/g pour **SiO₂CO₂H+CM-CS**. La bonne adsorption du Ni(II) par nos matériaux semble être due à

l'enrichissement en groupes carboxyles (-CO₂H) sur SiO₂ mais aussi du CS, qui permet d'offrir des groupes de chélation permettant d'améliorer la capacité d'adsorption. On a également constaté que le modèle de pseudo-second ordre est le modèle qui offrait la meilleure adaptabilité pour la cinétique d'adsorption du Ni(II) sur trois types de matériaux (**SiO₂+CM-CS**, **SiO₂NH₂+CM-CS** et **SiO₂CO₂H+CM-CS**). Les résultats des expériences cinétiques ont été analysés par le modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris) afin d'étudier les mécanismes et les étapes de contrôle de la vitesse qui affectent la cinétique de l'adsorption. De ces résultats, la droite ne passait pas l'origine pour les adsorbants testés. Par conséquent la diffusion intraparticulaire est exclue comme étant la seule étape de contrôle de la vitesse. Une étude sur l'influence des contre-ions (NO₃⁻, SO₄⁻, Cl⁻, CH₃CO₂⁻ et Br⁻) sur l'adsorption des ions nickel est réalisée avec le composite **SiO₂CO₂H+CM-CS**. Les meilleures estimations de l'adsorption des ions nickel ont été obtenues pour la solution de NiCl₂ et NiBr₂ en utilisant le biocomposite **SiO₂CO₂H+CM-CS** à pH 7. Une étude comparative des capacités d'adsorption de nos matériaux à base de **CM-CS** sur Ni(II) montre que ces composites affichent une capacité qui dépasse celles de la plupart des matériaux décrits dans la littérature.

Le tout dernier chapitre traite en détail l'utilisation potentielle des matériaux **Alg.S+SiO₂**, **Alg.S+SiO₂NH₂**, **Alg.T+SiO₂**, **Alg.S+SiO₂CO₂H** et **Alg.T+SiO₂NH₂** pour l'adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) à partir de solutions aqueuses. Lors de l'étude d'adsorption, qui a été réalisée par variation systématique de plusieurs paramètres, les conditions optimales d'adsorption se sont avérées être les suivantes : pH:5 ; dose d'adsorbant : 4 g, température : 25°C. On a démontré que les alginates extraits de *Sargassum Sp.* ont une capacité de complexation avec le Pb(II) un peu plus grande que celle des alginates extraits de *Turbinaria*. Nous avons montré que le spectre EDX de l'**Alg.T+SiO₂** chargé en Pb(II) confirme l'implication d'un mécanisme d'échange ionique Ca(II)-Pb(II) permettant d'éliminer le plomb(II) de la solution aqueuse. Sur les 5 différents composites évalués dans cette étude, les plus fortes capacités d'adsorption du Pb(II) et du Ni(II) ont été observée pour l'**Alg.S+SiO₂NH₂** avec 585 mg/g et 251 mg/g, démontrant ainsi que ce bioadsorbant peu coûteux se classe parmi les plus performants rapportés dans la littérature. Les données d'équilibre obtenues pour les ions Pb(II) et Ni(II) par nos composites ont été mieux représentées en utilisant le modèle isotherme de Sips et la cinétique expérimentale correspond bien à un modèle de pseudo-second ordre. Des études de désorption et de régénération ont démontré la possibilité de réutiliser efficacement ces composites pendant sept cycles sans diminution significative de la capacité de saturation. Nous avons également

examiné des mélanges de sels contenant différents ions de métaux lourds notamment le Pb(II) et Ni(II) pour des études de sélectivité sur l'**Alg.S+SiO₂NH₂** afin de simuler plus précisément les conditions réelles des eaux usées. Il ressort de cette étude une affinité de l'**Alg.S+SiO₂NH₂** plus élevée pour Pb(II) que pour Ni(II).

Perspectives

Dans le cadre de cette thèse, qui fut la deuxième à être lancée dans notre groupe de recherche à la suite de la thèse de Rattiya Singhon, sur l'élaboration et l'utilisation de particules composites à base de silice et de biopolymères pour le traitement de l'eau, nous avons pu montrer que cette approche est prometteuse et concurrentielle en termes d'efficacité et de coûts en comparaison aux résultats obtenus par d'autres laboratoires avec d'autres types d'adsorbants. En complément des travaux de Rattiya Singhon, et pour une éventuelle utilisation à grande échelle, nous avons montré l'efficacité de la récupération ou recyclage de nos adsorbant à l'échelle laboratoire. La présente étude se limite à des particules d'AEROSIL 200 ayant une surface spécifique S_{BET} d'environ $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$. Une comparaison de ces particules avec d'autres particules de silice ayant des tailles et des surfaces spécifiques de plus en plus grandes comme l'AEROSIL 600 ou le SBA-15 900 permettrait de voir si les capacités d'absorption pourraient être améliorées, ces études nous permettront de fournir davantage d'informations sur l'effet de la taille des particules de silice et porosité de surface sur la capacité d'absorption (Figure 106).

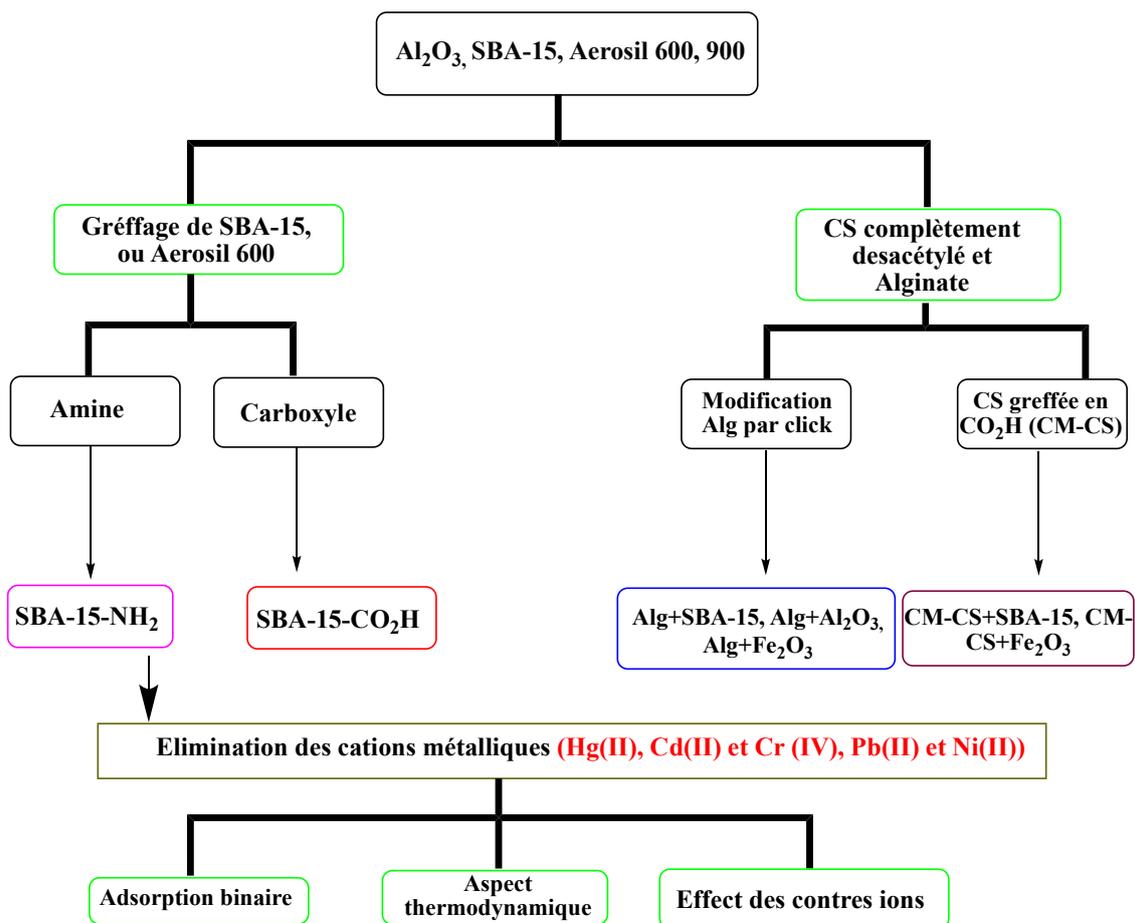


Figure 106: Schéma d'une perspective

En outre, ce travail de recherche pourrait être étendu pour inclure d'autres oxydes inorganiques tels que les particules d'oxyde de fer (Fe_2O_3) doté de magnétisme, d'alumine Al_2O_3 , de zinc (ZnO) ou encore des argiles tels que les montmorillonites.

La fonctionnalisation chimique du CS ou encore de l'alginate par click Chemistry peut servir de support à la réticulation covalente ou à l'immobilisation de groupes complémentaires en vue d'améliorer la capacité d'adsorption. Ayant une bonne expérience sur les réactions versatiles de click Chemistry, des groupes azides peuvent être liés de manière covalente sur l'alginate par un lien (polyéthylène glycol (PEG) hétérobifonctionnel en présence du carbodiimide) puis subir la réaction de click avec la silice AEROSIL 200 portant un alcyne terminal, pour former un cycle triazolique assez résistant et riche en azote capable de complexer efficacement les ions des métaux lourds (Figure 107).

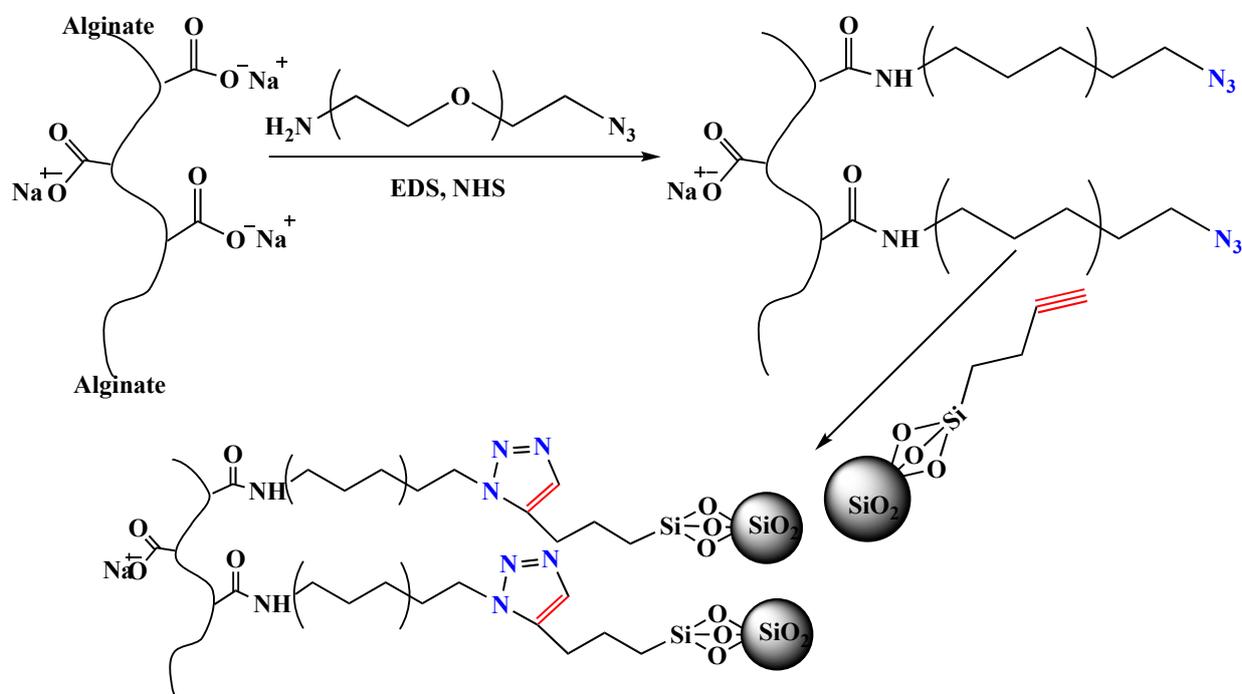


Figure 107: Réaction des «Click Chemistry» entre l'alginate et la silice AEROSIL 200

Plus encore, dans le but d'améliorer les propriétés d'adsorption des adsorbants, le couplage de l'adsorption des ions métalliques avec d'autres techniques de purification comme l'ultrafiltration couplée avec l'adsorption mériterait une attention particulière. Une collaboration avec d'autres laboratoires possédant des installations absentes de notre Institut pourrait toutefois permettre d'obtenir de plus amples informations sur nos composites, notamment dans la caractérisation des biopolymères, dans la réalisation des calculs DFT pour

mieux interpréter les interactions entre les groupes fonctionnels nos matériaux et les ions divalents toxiques.

Nous nous sommes limités à l'utilisation de Ni(II) et de Pb(II) comme polluants. Pour accroître l'échelle d'adsorption par nos matériaux, l'adsorption d'autres ions métalliques tels que Cd(II), Cu(II), Hg(II), Co(II) et Cr(VI) devrait être examinée. Bien qu'une étude préliminaire sur la rétention et la sélectivité de nos matériaux vis à vis d'un système binaire constitué de {Pb(II)+Ni(II)} soit réalisé, un défi à relever pour les futures études sera l'exploration sur rétention et de la sélectivité en présence de mélanges de plusieurs ions métalliques et ceci pour mimer le comportement réel des milieux naturels.

Les paramètres thermodynamiques (aspects non étudiés dans cette thèse) méritent d'être explorés dans le futur. La détermination de paramètres thermodynamiques revêt une importance capitale dans la compréhension de l'effet de la température sur l'adsorption. Ceci permettrait aussi de prédire en principe les forces des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. La combinaison de l'équation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$ et de l'équation de Van't Hoff permet de calculer ces paramètres pour aboutir à l'équation de Eyring⁴⁷⁸ :

$$\ln K_d = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

ΔG° : Décrit l'énergie libre de Gibbs. Un chiffre négatif de ΔG° signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

ΔH° : Désigne l'enthalpie standard qui traduit l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante. Une valeur négative de ΔH° signifie que le processus d'adsorption est exothermique, si ΔH° est positif, le processus d'adsorption sera endothermique.

T : La température de la réaction.

ΔS : Représente l'entropie. C'est une quantité qui mesure le désordre dans l'interface solide-liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant.

K_d : Coefficient de distribution de l'adsorption.

Ainsi Ebrahimi et al. ont étudié les changements d'entropie (ΔS), les changements d'enthalpie (ΔH) et les changements d'énergie libre de Gibbs (ΔG). Pour ce faire, ils ont mené certaines expériences sur l'élimination des cations Cd(II) par composites constitué d'alginate et l'alcool Polyvinylique (PVA/SA) à des températures de 25, 30, 35, 40, 45 et 50°C⁴⁷⁸. Cette équipe a constaté que les valeurs de ΔG° est plus négatif à des températures élevées, et que plus la température augmente, plus la négativité de ΔG augmente, indiquant l'effet de la température, et que plus elle augmente, plus le degré de spontanéité de la réaction augmente.

Références

- (1) Fuller, J. A.; Goldstick, J.; Bartram, J.; Eisenberg, J. N. S. Tracking Progress towards Global Drinking Water and Sanitation Targets: A within and among Country Analysis. *Sci. Total Environ.* **2016**, *541*, 857–864. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.130>.
- (2) Alcamo, J.; Henrichs, T.; Rösch, T. *World Water in 2025: Global Modeling and Scenario Analysis for the World Commission on Water for the 21st Century*; Center for Environmental Systems Research, University of Kassel, 2000.
- (3) Qu, X.; Brame, J.; Li, Q.; Alvarez, P. J. J. Nanotechnology for a Safe and Sustainable Water Supply: Enabling Integrated Water Treatment and Reuse. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (3), 834–843. <https://doi.org/10.1021/ar300029v>.
- (4) O’Connell, D. W.; Birkinshaw, C.; O’Dwyer, T. F. Heavy Metal Adsorbents Prepared from the Modification of Cellulose: A Review. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99* (15), 6709–6724. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.036>.
- (5) Wang, J.; Chen, C. Biosorption of Heavy Metals by *Saccharomyces Cerevisiae*: A Review. *Biotechnol. Adv.* **2006**, *24* (5), 427–451. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.001>.
- (6) Moore, J. W.; Ramamoorthy, S. *Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment*; Springer Series on Environmental Management; Springer-Verlag: New York, 1984.
- (7) WHO | Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/ (accessed Jul 17, 2019).
- (8) Mahdi Ahmed, M.; Doumenq, P.; Awaleh, M. O.; Syakti, A. D.; Asia, L.; Chiron, S. Levels and Sources of Heavy Metals and PAHs in Sediment of Djibouti-City (Republic of Djibouti). *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, *120* (1), 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.055>.
- (9) Uwamariya, V. *Adsorptive Removal of Heavy Metals from Groundwater by Iron Oxide Based Adsorbents*, CRC Pr., Leiden, 2013.
- (10) Olaniran, N. S.; Nigerian Conservation Foundation. *Environment and Health*; Macmillan Nigeria Publishers for Nigerian Conservation Foundation: Yaba, Lagos, 1995.
- (11) Pollution. *Wikipédia*; 2019.
- (12) Lohmann, R.; Breivik, K.; Dachs, J.; Muir, D. Global Fate of POPs: Current and Future Research Directions. *Environ. Pollut. Barking Essex 1987* **2007**, *150* (1), 150–165. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.051>.
- (13) Muir, D. C. G.; Howard, P. H. Are There Other Persistent Organic Pollutants? A Challenge for Environmental Chemists. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (23), 7157–7166. <https://doi.org/10.1021/es061677a>.
- (14) Vonderheide, A. P.; Mueller, K. E.; Meija, J.; Welsh, G. L. Polybrominated Diphenyl Ethers: Causes for Concern and Knowledge Gaps Regarding Environmental Distribution, Fate and Toxicity. *Sci. Total Environ.* **2008**, *400* (1–3), 425–436. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.05.003>.
- (15) Yogui, G. T.; Sericano, J. L. Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in the U.S. Marine Environment: A Review. *Environ. Int.* **2009**, *35* (3), 655–666. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.11.001>.
- (16) Prevedouros, K.; Cousins, I. T.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H. Sources, Fate and Transport of

- Perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (1), 32–44. <https://doi.org/10.1021/es0512475>.
- (17) Farooq, S.; Hashmi, I.; Qazi, I. A.; Qaiser, S.; Rasheed, S. Monitoring of Coliforms and Chlorine Residual in Water Distribution Network of Rawalpindi, Pakistan. *Environ. Monit. Assess.* **2008**, *140* (1), 339–347. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9872-2>.
- (18) World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality: First Addendum to the Third Edition, Volume 1 : Recommendations*; Geneva: WHO, 2006.
- (19) Fu, F.; Wang, Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92* (3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- (20) Chu, Z.; Fan, X.; Wang, W.; Huang, W. Quantitative Evaluation of Heavy Metals' Pollution Hazards and Estimation of Heavy Metals' Environmental Costs in Leachate during Food Waste Composting. *Waste Manag.* **2019**, *84*, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.031>.
- (21) Barakat, M. A. New Trends in Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Arab. J. Chem.* **2011**, *4* (4), 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>.
- (22) Mudhoo, A.; Sharma, S. K.; Garg, V. K.; Tseng, C.-H. Arsenic: An Overview of Applications, Health, and Environmental Concerns and Removal Processes. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2011**, *41* (5), 435–519. <https://doi.org/10.1080/10643380902945771>.
- (23) Giller, K. E.; Witter, E.; Mcgrath, S. P. Toxicity of Heavy Metals to Microorganisms and Microbial Processes in Agricultural Soils: A Review. *Soil Biol. Biochem.* **1998**, *30* (10–11), 1389–1414. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(97\)00270-8](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(97)00270-8).
- (24) Anderson, R. A. Effects of Chromium on Body Composition and Weight Loss. *Nutr. Rev.* **1998**, *56* (9), 266–270. <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.1998.tb01763.x>.
- (25) Kurniawan, T. A.; Chan, G. Y. S.; Lo, W.; Babel, S. Comparisons of Low-Cost Adsorbents for Treating Wastewaters Laden with Heavy Metals. *Sci. Total Environ.* **2006**, *366* (2–3), 409–426. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001>.
- (26) Li, P.; Wang, X.; Allinson, G.; Li, X.; Xiong, X. Risk Assessment of Heavy Metals in Soil Previously Irrigated with Industrial Wastewater in Shenyang, China. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161* (1), 516–521. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.130>.
- (27) Powell, K. J.; Brown, P. L.; Byrne, R. H.; Gajda, T.; Hefter, G.; Leuz, A.-K.; Sjöberg, S.; Wanner, H. Chemical Speciation of Environmentally Significant Metals with Inorganic Ligands. Part 3: The Pb²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ Systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81* (12), 2425–2476. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-09-03-05>.
- (28) Cantoria, C. S. Lead Pollution Effects: Its Sources & Control. *Bright Hub*, 2010.
- (29) Nriagu, J. O. *Copper in the Environment*; Wiley, 1979.
- (30) Sigg, L. A. *Chimie Des Milieux Aquatiques : Chimie Des Eaux Naturelles et Des Interfaces Dans l'environnement*; Dunod. Paris, 2006.
- (31) Sylva, R. N. The Environmental Chemistry of Copper (II) in Aquatic Systems. *Water Res.* **1976**, *10* (9), 789–792. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(76\)90097-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(76)90097-X).
- (32) Kasprzak, K. S.; Sunderman, F. W.; Salnikow, K. Nickel Carcinogenesis. *Mutat. Res.* **2003**, *533* (1–2), 67–97. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2003.08.021>.
- (33) «La Nouvelle-Calédonie détient 25% des... - Les prévisions <http://indices.usinenouvelle.com/les->

- previsions/la-nouvelle-caledonie-detient-25-des-ressources-mondiales-en-nickel.4500 (accessed Sep 22, 2020).
- (34) Mobasherpour, I.; Salahi, E.; Ebrahimi, M. Removal of Divalent Nickel Cations from Aqueous Solution by Multi-Walled Carbon Nano Tubes: Equilibrium and Kinetic Processes. *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *38* (9), 2205–2222. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0537-6>.
- (35) Akhtar, N.; Iqbal, J.; Iqbal, M. Removal and Recovery of Nickel(II) from Aqueous Solution by Loofa Sponge-Immobilized Biomass of *Chlorella Sorokiniana*: Characterization Studies. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *108* (1–2), 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.01.002>.
- (36) Yang, S.; Li, J.; Shao, D.; Hu, J.; Wang, X. Adsorption of Ni(II) on Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes: Effect of Contact Time, PH, Foreign Ions and PAA. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166* (1), 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.003>.
- (37) Nickel in Drinking Water and Its Effects - H2O Distributors <https://www.h2odistributors.com/pages/contaminants/contaminant-nickel.asp> (accessed Jan 13, 2020).
- (38) Nickel and the Skin: Absorption, Immunology, Epidemiology, and Metallurgy <https://www.crcpress.com/Nickel-and-the-Skin-Absorption-Immunology-Epidemiology-and-Metallurgy/Hostynek-Maibach-Maibach/p/book/9780429285776> (accessed Jan 13, 2020).
- (39) Ji, J.; Cooper, W. C. Nickel Speciation in Aqueous Chloride Solutions. *Electrochimica Acta* **1996**, *41* (9), 1549–1560. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00407-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00407-6).
- (40) Acrylamide: National Primary Drinking Water Regulations - Google Scholar https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=National%20Primary%20Drinking%20Water%20Regulations&publication_year=2019&author=USEPA (accessed Jan 7, 2020).
- (41) Harrison, R. M. *Pollution: Causes, Effects and Control*; Royal Society of Chemistry, 2001.
- (42) Raskin, I. *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*; Wiley, 2000.
- (43) Wang, L. K.; Hung, Y.-T.; Shammass, N. K. *Physicochemical Treatment Processes*; Springer Science & Business Media, 2007.
- (44) Licskó, I. Realistic Coagulation Mechanisms in the Use of Aluminium and Iron(III) Salts. *Water Sci. Technol.* **1997**, *36* (4), 103–110. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00426-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00426-5).
- (45) Charemtanyarak, L. Heavy Metals Removal by Chemical Coagulation and Precipitation. *Water Sci. Technol.* **1999**, *39* (10–11), 135–138. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00304-2).
- (46) Li, Y.; Zeng, X.; Liu, Y.; Yan, S.; Hu, Z.; Ni, Y. Study on the Treatment of Copper-Electroplating Wastewater by Chemical Trapping and Flocculation. *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *31* (1), 91–95. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00162-4).
- (47) Andrus, M. E. A Review of Metal Precipitation Chemicals for Metal-Finishing Applications. *Met. Finish.* **2000**, *98* (11), 20–23. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(00\)83532-1](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(00)83532-1).
- (48) Leopold, A. A.; Coll, M. T.; Fortuny, A.; Rathore, N. S.; Sastre, A. M. Mathematical Modeling of Cadmium(II) Solvent Extraction from Neutral and Acidic Chloride Media Using Cyanex 923 Extractant as a Metal Carrier. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182* (1), 903–911. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.004>.
- (49) Rafighi, P.; Yaftian, M. R.; Noshiranzadeh, N. Solvent Extraction of Cobalt(II) Ions; Cooperation of Oximes and Neutral Donors. **2010**. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2010.07.006>.
- (50) Chang, S. H.; Teng, T. T.; Ismail, N. Extraction of Cu(II) from Aqueous Solutions by Vegetable Oil-Based Organic Solvents. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181* (1), 868–872.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.093>.

- (51) Venkateswaran, P.; Navaneetha Gopalakrishnan, A.; Palanivelu, K. Di(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid-Coconut Oil Supported Liquid Membrane for the Separation of Copper Ions from Copper Plating Wastewater. *J. Environ. Sci. China* **2007**, *19* (12), 1446–1453. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(07\)60236-8](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(07)60236-8).
- (52) Sainz-Díaz, C. I.; Klocker, H.; Marr, R.; Bart, H. New Approach in the Modelling of the Extraction Equilibrium of Zinc with Bis-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid; 1996. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00075-R](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00075-R).
- (53) Gherrou, A.; Kerdjoudj, H.; Molinari, R.; Drioli, E. Removal of Silver and Copper Ions from Acidic Thiourea Solutions with a Supported Liquid Membrane Containing D2EHPA as Carrier. *Sep. Purif. Technol.* **2002**, *28* (3), 235–244. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00080-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00080-1).
- (54) Ren; Zhang; Meng; Liu; Dai, Y. Extraction Equilibria of Copper(II) with D2EHPA in Kerosene from Aqueous Solutions in Acetate Buffer Media. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (2), 438–441. <https://doi.org/10.1021/je060370o>.
- (55) Cheng, C. Y. Purification of Synthetic Laterite Leach Solution by Solvent Extraction using D2EHPA. *Hydrometallurgy* **2000**, *56* (3), 369–386. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00095-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00095-5).
- (56) Ren, Z.; Zhang, W.; Dai, Y.; Yang, Y.; Hao, Z. Modeling of Effect of PH on Mass Transfer of Copper(II) Extraction by Hollow Fiber Renewal Liquid Membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (12), 4256–4262. <https://doi.org/10.1021/ie0714798>.
- (57) Ak, M.; Taban, D.; Deligöz, H. Transition Metal Cations Extraction by Ester and Ketone Derivatives of Chromogenic Azocalix[4]Arenes. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154* (1), 51–54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.104>.
- (58) Beauvais, R. A.; Alexandratos, S. D. Polymer-Supported Reagents for the Selective Complexation of Metal Ions: An Overview. *React. Funct. Polym.* **1998**, *36* (2), 113–123. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(98\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00016-9).
- (59) Beker, Ü. G.; Güner, F. S.; Dizman, M.; Erciyes, A. T. Heavy Metal Removal by Ion Exchanger Based on Hydroxyethyl Cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74* (14), 3501–3506. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991227\)74:14<3501::AID-APP25>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991227)74:14<3501::AID-APP25>3.0.CO;2-Q).
- (60) Bilal, M.; Shah, J. A.; Ashfaq, T.; Gardazi, S. M. H.; Tahir, A. A.; Pervez, A.; Haroon, H.; Mahmood, Q. Waste Biomass Adsorbents for Copper Removal from Industrial Wastewater—A Review. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *263*, 322–333. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.071>.
- (61) Hosseini, S. S.; Bringas, E.; Tan, N. R.; Ortiz, I.; Ghahramani, M.; Alaei Shahmirzadi, M. A. Recent Progress in Development of High Performance Polymeric Membranes and Materials for Metal Plating Wastewater Treatment: A Review. *J. Water Process Eng.* **2016**, *9*, 78–110. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.11.005>.
- (62) Petrinic, I.; Korenak, J.; Povodnik, D.; Hélix-Nielsen, C. A Feasibility Study of Ultrafiltration/Reverse Osmosis (UF/RO)-Based Wastewater Treatment and Reuse in the Metal Finishing Industry. *J. Clean. Prod.* **2015**, *101*, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.022>.
- (63) Chon, K.; Cho, J.; Kim, S. J.; Jang, A. The Role of a Combined Coagulation and Disk Filtration Process as a Pre-Treatment to Microfiltration and Reverse Osmosis Membranes in a Municipal Wastewater Pilot Plant. *Chemosphere* **2014**, *117*, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.042>.
- (64) Crini, G.; Morin-Crini, N.; Fatin-Rouge, N.; Déon, S.; Fievet, P. Metal Removal from Aqueous Media by

Polymer-Assisted Ultrafiltration with Chitosan. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S3826–S3839. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.020>.

(65) Landaburu-Aguirre, J.; García, V.; Pongrácz, E.; Keiski, R. L. The Removal of Zinc from Synthetic Wastewaters by Micellar-Enhanced Ultrafiltration: Statistical Design of Experiments. *Desalination* **2009**, *240* (1), 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.077>.

(66) Landaburu-Aguirre, J.; García, V.; Pongrácz, E.; Keiski, R. L. The Third Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries (PERMEA); Part 1 The Removal of Zinc from Synthetic Wastewaters by Micellar-Enhanced Ultrafiltration: Statistical Design of Experiments. *Desalination* **2009**, *240* (1), 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.077>.

(67) Samper, E.; Rodríguez, M.; De la Rubia, M. A.; Prats, D. Removal of Metal Ions at Low Concentration by Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF) Using Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS). *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *65* (3), 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.013>.

(68) Li, X.; Zeng, G.-M.; Huang, J.-H.; Zhang, C.; Fang, Y.-Y.; Qu, Y.-H.; Luo, F.; Lin, D.; Liu, H.-L. Recovery and Reuse of Surfactant SDS from a MEUF Retentate Containing Cd²⁺ or Zn²⁺ by Ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* **2009**, *337* (1–2), 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.030>.

(69) Labanda, J.; Khaidar, M. S.; Llorens, J. Feasibility Study on the Recovery of Chromium (III) by Polymer Enhanced Ultrafiltration. *Desalination* **2009**, *249* (2), 577–581. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.031>.

(70) Aroua, M. K.; Zuki, F. M.; Sulaiman, N. M. Removal of Chromium Ions from Aqueous Solutions by Polymer-Enhanced Ultrafiltration. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147* (3), 752–758. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.120>.

(71) Trivunac, K.; Stevanovic, S. Removal of Heavy Metal Ions from Water by Complexation-Assisted Ultrafiltration. *Chemosphere* **2006**, *64* (3), 486–491. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.073>.

(72) Kim, H.-J.; Baek, K.; Kim, B.-K.; Yang, J.-W. Humic Substance-Enhanced Ultrafiltration for Removal of Cobalt. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *122* (1–2), 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.043>.

(73) Lam, B.; Déon, S.; Morin-Crini, N.; Crini, G.; Fievet, P. Polymer-Enhanced Ultrafiltration for Heavy Metal Removal: Influence of Chitosan and Carboxymethyl Cellulose on Filtration Performances. *J. Clean. Prod.* **2018**, *171*, 927–933. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.090>.

(74) Korzhova, E.; Déon, S.; Koubaa, Z.; Fievet, P.; Lopatin, D.; Baranov, O. Modification of Commercial UF Membranes by Electrospray Deposition of Polymers for Tailoring Physicochemical Properties and Enhancing Filtration Performances. *J. Membr. Sci.* **2020**, *598*, 117805. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117805>.

(75) Molinari, R.; Poerio, T.; Argurio, P. Selective Separation of Copper(II) and Nickel(II) from Aqueous Media Using the Complexation–Ultrafiltration Process. *Chemosphere* **2008**, *70* (3), 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.041>.

(76) Fu, F.; Wang, Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92* (3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.

(77) Tao, W.; Chen, G.; Zeng, G.; Yan, M.; Chen, A.; Guo, Z.; Huang, Z.; He, K.; Hu, L.; Wang, L. Influence of Silver Nanoparticles on Heavy Metals of Pore Water in Contaminated River Sediments. *Chemosphere* **2016**, *162*, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.043>.

(78) Mohammad, A. W.; Teow, Y. H.; Ang, W. L.; Chung, Y. T.; Oatley-Radcliffe, D. L.; Hilal, N. Nanofiltration Membranes Review: Recent Advances and Future Prospects. *Desalination* **2015**, *356*, 226–254.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043>.

- (79) Zhu, W.-P.; Sun, S.-P.; Gao, J.; Fu, F.-J.; Chung, T.-S. Dual-Layer Polybenzimidazole/Polyethersulfone (PBI/PES) Nanofiltration (NF) Hollow Fiber Membranes for Heavy Metals Removal from Wastewater. *J. Membr. Sci.* **2014**, *456*, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.001>.
- (80) Zhu, W.-P.; Gao, J.; Sun, S.-P.; Zhang, S.; Chung, T.-S. Poly(Amidoamine) Dendrimer (PAMAM) Grafted on Thin Film Composite (TFC) Nanofiltration (NF) Hollow Fiber Membranes for Heavy Metal Removal. *J. Membr. Sci.* **2015**, *487*, 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.033>.
- (81) Gao, J.; Sun, S.-P.; Zhu, W.-P.; Chung, T.-S. Chelating Polymer Modified P84 Nanofiltration (NF) Hollow Fiber Membranes for High Efficient Heavy Metal Removal. *Water Res.* **2014**, *63*, 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.006>.
- (82) Al-Rashdi, B. A. M.; Johnson, D. J.; Hilal, N. Removal of Heavy Metal Ions by Nanofiltration. *Desalination* **2013**, *315*, 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.022>.
- (83) Coman, V.; Robotin, B.; Ilea, P. Nickel Recovery/Removal from Industrial Wastes: A Review. *Resour. Conserv. Recycl.* **2013**, *73*, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.01.019>.
- (84) Dastgheib, S. A.; Rockstraw, D. A. A Model for the Adsorption of Single Metal Ion Solutes in Aqueous Solution onto Activated Carbon Produced from Pecan Shells. *Carbon* **2002**, *40* (11), 1843–1851. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00037-4).
- (85) Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates. *Nano Lett.* **2009**, *9* (9), 3137–3141. <https://doi.org/10.1021/nl901260b>.
- (86) Dai, H. Carbon Nanotubes: Opportunities and Challenges. *Surf. Sci.* **2002**, *500* (1), 218–241. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01558-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01558-8).
- (87) Li, Y.-H.; Wang, S.; Luan, Z.; Ding, J.; Xu, C.; Wu, D. Adsorption of Cadmium(II) from Aqueous Solution by Surface Oxidized Carbon Nanotubes. *Carbon* **2003**, *41* (5), 1057–1062. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00440-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00440-2).
- (88) Atkovska, K.; Lisichkov, K.; Ruseska, G.; Dimitrov, A.; Grozdanov, A. REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM WASTEWATER USING CONVENTIONAL AND NANOSORBENTS: A REVIEW; 2018.
- (89) Di, Z.-C.; Ding, J.; Peng, X.-J.; Li, Y.-H.; Luan, Z.-K.; Liang, J. Chromium Adsorption by Aligned Carbon Nanotubes Supported Ceria Nanoparticles. *Chemosphere* **2006**, *62* (5), 861–865. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.044>.
- (90) Rao, G. P.; Lu, C.; Su, F. Sorption of Divalent Metal Ions from Aqueous Solution by Carbon Nanotubes: A Review. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *58* (1), 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.006>.
- (91) Choi, H.-J.; Yu, S.-W.; Kim, K. H. Efficient Use of Mg-Modified Zeolite in the Treatment of Aqueous Solution Contaminated with Heavy Metal Toxic Ions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *63*, 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.005>.
- (92) Babel, S.; Kurniawan, T. A. Various Treatment Technologies to Remove Arsenic and Mercury from Contaminated Groundwater: An Overview. *Proc. First Int. Symp. Southeast Asian Water Environ.* **2003**, 433–440.
- (93) Zamzow, M. J.; Eichbaum, B. R.; Sandgren, K. R.; Shanks, D. E. Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites. *Sep. Sci. Technol.* **1990**, *25* (13–15), 1555–1569.

<https://doi.org/10.1080/01496399008050409>.

- (94) Ansari, M.; Aroujalian, A.; Raisi, A.; Dabir, B.; Fathizadeh, M. Preparation and Characterization of Nano-NaX Zeolite by Microwave Assisted Hydrothermal Method. *Adv. Powder Technol.* **2014**, *25* (2), 722–727. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.10.021>.
- (95) Erdem, E.; Karapinar, N.; Donat, R. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *280* (2), 309–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.028>.
- (96) Rad, L. R.; Momeni, A.; Ghazani, B. F.; Irani, M.; Mahmoudi, M.; Noghreh, B. Removal of Ni²⁺ and Cd²⁺ Ions from Aqueous Solutions Using Electrospun PVA/Zeolite Nanofibrous Adsorbent. *Chem. Eng. J.* **2014**, *256*, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.066>.
- (97) Choi, H.-J.; Yu, S.-W.; Kim, K. H. Efficient Use of Mg-Modified Zeolite in the Treatment of Aqueous Solution Contaminated with Heavy Metal Toxic Ions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *63*, 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.005>.
- (98) Hui, K. S.; Chao, C. Y. H.; Kot, S. C. Removal of Mixed Heavy Metal Ions in Wastewater by Zeolite 4A and Residual Products from Recycled Coal Fly Ash. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *127* (1), 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.027>.
- (99) Javadian, H.; Sorkhrodi, F. Z.; Koutenaie, B. B. Experimental Investigation on Enhancing Aqueous Cadmium Removal via Nanostructure Composite of Modified Hexagonal Type Mesoporous Silica with Polyaniline/Polypyrrole Nanoparticles. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (5), 3678–3688. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.066>.
- (100) Visa, M. Synthesis and Characterization of New Zeolite Materials Obtained from Fly Ash for Heavy Metals Removal in Advanced Wastewater Treatment. *Powder Technol.* **2016**, *294*, 338–347. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.019>.
- (101) Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C.; Garg, V. K. Investigation of Adsorption of Lead, Mercury and Nickel from Aqueous Solutions onto Carbon Aerogel. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80* (4), 469–476. <https://doi.org/10.1002/jctb.1212>.
- (102) Namasivayam, C.; Ranganathan, K. Removal of Cd(II) from Wastewater by Adsorption on “Waste” Fe(III)Cr(III) Hydroxide. *Water Res.* **1995**, *29* (7), 1737–1744. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00320-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00320-7).
- (103) Kabra, K.; Chaudhary, R.; Sawhney, R. L. Effect of PH on Solar Photocatalytic Reduction and Deposition of Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II): Speciation Modeling and Reaction Kinetics. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149* (3), 680–685. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.028>.
- (104) Li, H.; Li, Z.; Liu, T.; Xiao, X.; Peng, Z.; Deng, L. A Novel Technology for Biosorption and Recovery Hexavalent Chromium in Wastewater by Bio-Functional Magnetic Beads. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99* (14), 6271–6279. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.002>.
- (105) Barakat, M. A. Adsorption Behavior of Copper and Cyanide Ions at TiO₂–Solution Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *291* (2), 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.047>.
- (106) Dubey, R.; Bajpai, J.; Bajpai, A. K. Chitosan-Alginate Nanoparticles (CANPs) as Potential Nanosorbent for Removal of Hg (II) Ions. **2016**.
- (107) Hallaji, H.; Keshtkar, A. R.; Moosavian, M. A. A Novel Electrospun PVA/ZnO Nanofiber Adsorbent for U(VI), Cu(II) and Ni(II) Removal from Aqueous Solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, *46*, 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.09.007>.

- (108) Garg, U.; Kaur, M. P.; Jawa, G. K.; Sud, D.; Garg, V. K. Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Agricultural Waste Biomass. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154* (1–3), 1149–1157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.040>.
- (109) Ferraz, M. C. M. A.; Lourenço, J. C. N. The Influence of Organic Matter Content of Contaminated Soils on the Leaching Rate of Heavy Metals. *Environ. Prog.* **2000**, *19* (1), 53–58. <https://doi.org/10.1002/ep.670190118>.
- (110) Villaescusa, I.; Fiol, N.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serarols, J. Removal of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solutions by Grape Stalks Wastes. *Water Res.* **2004**, *38* (4), 992–1002. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.040>.
- (111) Wang, W.; Chen, M.; Guo, L.; Wang, W.-X. Size Partitioning and Mixing Behavior of Trace Metals and Dissolved Organic Matter in a South China Estuary. *Sci. Total Environ.* **2017**, *603–604*, 434–444. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.121>.
- (112) Onyancha, D.; Mavura, W.; Ngila, J. C.; Ongoma, P.; Chacha, J. Studies of Chromium Removal from Tannery Wastewaters by Algae Biosorbents, *Spirogyra Condensata* and *Rhizoclonium Hieroglyphicum*. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158* (2–3), 605–614. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.043>.
- (113) Zhang, M. Adsorption Study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Simulated Acid Mine Drainage Using Dairy Manure Compost. *Chem. Eng. J.* **2011**, *172* (1), 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.017>.
- (114) Vijayaraghavan, K.; Palanivelu, K.; Velan, M. Biosorption of Copper(II) and Cobalt(II) from Aqueous Solutions by Crab Shell Particles. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97* (12), 1411–1419. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.001>.
- (115) Volesky, B. Biosorption and Me. *Water Res.* **2007**, *41* (18), 4017–4029. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.062>.
- (116) Balaria, A.; Schiewer, S. Assessment of Biosorption Mechanism for Pb Binding by Citrus Pectin. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *63* (3), 577–581. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.06.023>.
- (117) Ibarra-Rodríguez, D.; Lizardi-Mendoza, J.; López-Maldonado, E. A.; Oropeza-Guzmán, M. T. Capacity of ‘Nopal’ Pectin as a Dual Coagulant-Flocculant Agent for Heavy Metals Removal. *Chem. Eng. J.* **2017**, *323*, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.087>.
- (118) Teow, Y. H.; Kam, L. M.; Mohammad, A. W. Synthesis of Cellulose Hydrogel for Copper (II) Ions Adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6* (4), 4588–4597. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.010>.
- (119) Qiao, L.; Li, S.; Li, Y.; Liu, Y.; Du, K. Fabrication of Superporous Cellulose Beads via Enhanced Inner Cross-Linked Linkages for High Efficient Adsorption of Heavy Metal Ions. *J. Clean. Prod.* **2020**, *253*, 120017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120017>.
- (120) Guo, X.; Zhang, S.; Shan, X. Adsorption of Metal Ions on Lignin. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151* (1), 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.065>.
- (121) Šćiban, M. B.; Klačnja, M. T.; Antov, M. G. Study of the Biosorption of Different Heavy Metal Ions onto Kraft Lignin. *Ecol. Eng.* **2011**, *37* (12), 2092–2095. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.08.006>.
- (122) Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. Single, Binary and Multi-Component Adsorption of Copper and Cadmium from Aqueous Solutions on Kraft Lignin—a Biosorbent. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297* (2), 489–504. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.023>.
- (123) Igberase, E.; Osifo, P.; Ofomaja, A. The Adsorption of Copper (II) Ions by Polyaniline Graft Chitosan Beads from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Desorption Studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2* (1),

362–369. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.008>.

(124) Wan Ngah, W. S.; Endud, C. S.; Mayanar, R. Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solution onto Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads. *React. Funct. Polym.* **2002**, *50* (2), 181–190. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00113-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00113-4).

(125) Jha, I. N.; Iyengar, L.; Rao, A. V. S. P. Removal of Cadmium Using Chitosan. *J. Environ. Eng.* **1988**, *114* (4), 962–974. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1988\)114:4\(962\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1988)114:4(962)).

(126) McKay, G.; Blair, H. S.; Findon, (Miss) Anne. Equilibrium Studies for the Sorption of Metal Ions onto Chitosan. *IJC- Vol28A05 May 1989* **1989**.

(127) Peniche-Covas, C.; Alvarez, L. W.; Argüelles-Monal, W. The Adsorption of Mercuric Ions by Chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *46* (7), 1147–1150. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070460703>.

(128) Udaybhaskar, P.; Iyengar, L.; Rao, A. V. S. P. Hexavalent Chromium Interaction with Chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *39* (3), 739–747. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070390322>.

(129) Papageorgiou, S. K.; Katsaros, F. K.; Kouvelos, E. P.; Nolan, J. W.; Le Deit, H.; Kanellopoulos, N. K. Heavy Metal Sorption by Calcium Alginate Beads from *Laminaria Digitata*. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137* (3), 1765–1772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.017>.

(130) Wang, H.; Lin, Y.; Li, Y.; Dolgormaa, A.; Fang, H.; Guo, L.; Huang, J.; Yang, J. A Novel Magnetic Cd(II) Ion-Imprinted Polymer as a Selective Sorbent for the Removal of Cadmium Ions from Aqueous Solution. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2019**, *29* (6), 1874–1885. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01148-6>.

(131) Ren, Y.; Abbood, H. A.; He, F.; Peng, H.; Huang, K. Magnetic EDTA-Modified Chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ Adsorbent: Preparation, Characterization, and Application in Heavy Metal Adsorption. *Chem. Eng. J.* **2013**, *226*, 300–311. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.059>.

(132) Liu, J.; Chen, Y.; Han, T.; Cheng, M.; Zhang, W.; Long, J.; Fu, X. A Biomimetic SiO₂@chitosan Composite as Highly-Efficient Adsorbent for Removing Heavy Metal Ions in Drinking Water. *Chemosphere* **2019**, *214*, 738–742. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.172>.

(133) Mahmoud, M. E.; Abou Ali, S. A. A.; Elweshahy, S. M. T. Microwave Functionalization of Titanium Oxide Nanoparticles with Chitosan Nanolayer for Instantaneous Microwave Sorption of Cu(II) and Cd(II) from Water. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *111*, 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.014>.

(134) Sarkar, S.; Chatterjee, P. K.; Cumbal, L. H.; SenGupta, A. K. Hybrid Ion Exchanger Supported Nanocomposites: Sorption and Sensing for Environmental Applications. *Chem. Eng. J.* **2011**, *166* (3), 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.075>.

(135) Zhao, X.; Lv, L.; Pan, B.; Zhang, W.; Zhang, S.; Zhang, Q. Polymer-Supported Nanocomposites for Environmental Application: A Review. *Chem. Eng. J.* **2011**, *170* (2), 381–394. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.071>.

(136) Pestov, A.; Bratskaya, S. Chitosan and Its Derivatives as Highly Efficient Polymer Ligands. *Molecules* **2016**, *21* (3), 330. <https://doi.org/10.3390/molecules21030330>.

(137) Chitosan; Muzzarelli, R. A. A.; Jeuniaux, C.; Gooday, G. W. Chitin in Nature and Technology. In *Springer US*; 1986. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2167-5>.

(138) Bough, W. A.; Salter, W. L.; Wu, A. C. M.; Perkins, B. E. Influence of Manufacturing Variables on the Characteristics and Effectiveness of Chitosan Products. I. Chemical Composition, Viscosity, and Molecular-Weight Distribution of Chitosan Products. *Biotechnol. Bioeng.* **1978**, *20* (12), 1931–1943.

<https://doi.org/10.1002/bit.260201208>.

(139) Rinaudo, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (7), 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>.

(140) Pillai, C. K. S.; Paul, W.; Sharma, C. P. Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility and Fiber Formation. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (7), 641–678. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001>.

(141) Aranaz, I.; Mengibar, M.; Harris, R.; Panos, I.; Miralles, B.; Acosta, N.; Heras, G. G. and A. Functional Characterization of Chitin and Chitosan <http://www.eurekaselect.com/93238/article> (accessed Feb 25, 2020).

(142) Piccin, J. S.; Vieira, M. L. G.; Gonçalves, J. O.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by Chitosan: Isotherms Analysis. *J. Food Eng.* **2009**, *95* (1), 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.03.017>.

(143) Tajik, H.; Moradi, M.; Razavi Rohani, S. M.; Erfani, A. M.; Jalali, F. S. S. Preparation of Chitosan from Brine Shrimp (*Artemia Urmiana*) Cyst Shells and Effects of Different Chemical Processing Sequences on the Physicochemical and Functional Properties of the Product. *Molecules* **2008**, *13* (6), 1263–1274. <https://doi.org/10.3390/molecules13061263>.

(144) Lavorgna, M.; Piscitelli, F.; Mangiacapra, P.; Buonocore, G. G. Study of the Combined Effect of Both Clay and Glycerol Plasticizer on the Properties of Chitosan Films. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82* (2), 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.054>.

(145) Amaral, P. H. R. do; Andrade, P. L.; Conto, L. C. de. Microencapsulation and Its Uses in Food Science and Technology: A Review. *Microencapsul. - Process. Technol. Ind. Appl.* **2019**. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81997>.

(146) Gandhi, M. R.; Meenakshi, S. Preparation and Characterization of La(III) Encapsulated Silica Gel/Chitosan Composite and Its Metal Uptake Studies. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *203–204*, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.062>.

(147) Jayakumar, R.; Ramachandran, R.; Divyarani, V. V.; Chennazhi, K. P.; Tamura, H.; Nair, S. V. Fabrication of Chitin–Chitosan/Nano TiO₂-Composite Scaffolds for Tissue Engineering Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2011**, *48* (2), 336–344. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.12.010>.

(148) Yang, T. C.; Zall, R. R. Absorption of Metals by Natural Polymers Generated from Seafood Processing Wastes. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23* (1), 168–172. <https://doi.org/10.1021/i300013a033>.

(149) Hexavalent chromium interaction with chitosan - Udaybhaskar - 1990 - Journal of Applied Polymer Science - Wiley Online Library <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.1990.070390322?scrollTo=references> (accessed Apr 29, 2018).

(150) (5) Adsorption of mercuric ions by chitosan https://www.researchgate.net/publication/229976596_Adsorption_of_mercuric_ions_by_chitosan (accessed Apr 29, 2018).

(151) Rorrer, G. L.; Hsien, T. Y.; Way, J. D. Synthesis of Porous-Magnetic Chitosan Beads for Removal of Cadmium Ions from Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32* (9), 2170–2178. <https://doi.org/10.1021/ie00021a042>.

(152) Hsien, T.-Y.; Rorrer, G. L. Effects of Acylation and Crosslinking on the Material Properties and Cadmium Ion Adsorption Capacity of Porous Chitosan Beads. *Sep. Sci. Technol.* **1995**, *30* (12), 2455–2475.

<https://doi.org/10.1080/01496399508021395>.

- (153) Kurita, K.; Sannan, T.; Iwakura, Y. Studies on Chitin. VI. Binding of Metal Cations. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23* (2), 511–515. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070230221>.
- (154) Kurita, K.; Koyama, Y.; Taniguchi, A. Studies on Chitin. IX. Crosslinking of Water-Soluble Chitin and Evaluation of the Products as Adsorbents for Cupric Ion. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *31* (5), 1169–1176. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070310502>.
- (155) Boddu, V. M.; Abburi, K.; Talbott, J. L.; Smith, E. D.; Haasch, R. Removal of Arsenic (III) and Arsenic (V) from Aqueous Medium Using Chitosan-Coated Biosorbent. *Water Res.* **2008**, *42* (3), 633–642. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.014>.
- (156) Boddu, V. M.; Abburi, K.; Talbott, J. L.; Smith, E. D. Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater Using a New Composite Chitosan Biosorbent. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (19), 4449–4456. <https://doi.org/10.1021/es021013a>.
- (157) Boddu, V. M.; Abburi, K.; Randolph, A. J.; Smith, E. D. Removal of Copper (II) and Nickel (II) Ions from Aqueous Solutions by a Composite Chitosan Biosorbent. *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43* (6), 1365–1381. <https://doi.org/10.1080/01496390801940762>.
- (158) Dobson, K. D.; McQuillan, A. J. In Situ Infrared Spectroscopic Analysis of the Adsorption of Aliphatic Carboxylic Acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from Aqueous Solutions. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **1999**, *55* (7), 1395–1405. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00303-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00303-5).
- (159) Li, W.-Y.; Liu, J.; Chen, H.; Deng, Y.; Zhang, B.; Wang, Z.; Zhang, X.; Hong, S. Application of Oxalic Acid Cross-Linking Activated Alumina/Chitosan Biocomposites in Defluoridation from Aqueous Solution. Investigation of Adsorption Mechanism. *Chem. Eng. J.* **2013**, *225*, 865–872. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.105>.
- (160) Mathialagan, T.; Viraraghavan, T. Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions by Perlite. *J. Hazard. Mater.* **2002**, *94* (3), 291–303. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00084-5).
- (161) Swayampakula, K.; Boddu, V. M.; Nadavala, S. K.; Abburi, K. Competitive Adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from Their Binary and Tertiary Aqueous Solutions Using Chitosan-Coated Perlite Beads as Biosorbent. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170* (2–3), 680–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.106>.
- (162) Huang, G.; Zhang, H.; Shi, J. X.; Langrish, T. A. G. Adsorption of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using Cross-Linked Magnetic Chitosan Beads. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (5), 2646–2651. <https://doi.org/10.1021/ie800814h>.
- (163) Liu, X.; Hu, Q.; Fang, Z.; Zhang, X.; Zhang, B. Magnetic Chitosan Nanocomposites: A Useful Recyclable Tool for Heavy Metal Ion Removal. *Langmuir* **2009**, *25* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1021/la802754t>.
- (164) Tran, H. V.; Tran, L. D.; Nguyen, T. N. Preparation of Chitosan/Magnetite Composite Beads and Their Application for Removal of Pb(II) and Ni(II) from Aqueous Solution. *Mater. Sci. Eng. C* **2010**, *30* (2), 304–310. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.11.008>.
- (165) Khajouei, R. A.; Keramat, J.; Hamdami, N.; Ursu, A.-V.; Delattre, C.; Laroche, C.; Gardarin, C.; Lecerf, D.; Desbrières, J.; Djelveh, G.; Michaud, P. Extraction and Characterization of an Alginate from the Iranian Brown Seaweed *Nizimuddinina Zanardini*. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *118*, 1073–1081. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.154>.
- (166) Gomez, C. G.; Pérez Lambrecht, M. V.; Lozano, J. E.; Rinaudo, M.; Villar, M. A. Influence of the

- Extraction–Purification Conditions on Final Properties of Alginates Obtained from Brown Algae (*Macrocystis Pyrifera*). *Int. J. Biol. Macromol.* **2009**, *44* (4), 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.02.005>.
- (167) Fertah, M.; Belfkira, A.; Dahmane, E. montassir; Taourirte, M.; Brouillette, F. Extraction and Characterization of Sodium Alginate from Moroccan *Laminaria Digitata* Brown Seaweed. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S3707–S3714. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.003>.
- (168) Yuan, Y.; Macquarrie, D. J. Microwave Assisted Step-by-Step Process for the Production of Fucoidan, Alginate Sodium, Sugars and Biochar from *Ascophyllum Nodosum* through a Biorefinery Concept. *Bioresour. Technol.* **2015**, *198*, 819–827. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.090>.
- (169) Flórez-Fernández, N.; Domínguez, H.; Torres, M. D. A Green Approach for Alginate Extraction from *Sargassum Muticum* Brown Seaweed Using Ultrasound-Assisted Technique. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *124*, 451–459. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.232>.
- (170) Kusumawati, R.; Basmal, J.; Utomo, B. S. B. Physicochemical Characteristics of Sodium Alginate Extracted from *Turbinaria* Sp. and *Sargassum* Sp. *Squalen Bull. Mar. Fish. Postharvest Biotechnol.* **2018**, *13* (2), 79–84. <https://doi.org/10.15578/squalen.v13i2.297>.
- (171) Galindo, E.; Peña, C.; Núñez, C.; Segura, D.; Espín, G. Molecular and Bioengineering Strategies to Improve Alginate and Polyhydroxyalkanoate Production by *Azotobacter Vinelandii*. *Microb. Cell Factories* **2007**, *6* (1), 7. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-6-7>.
- (172) Ghadam, P.; Akhlaghi, F.; Ali, A. A. One-Step Purification and Characterization of Alginate Lyase from a Clinical *Pseudomonas Aeruginosa* with Destructive Activity on Bacterial Biofilm. *Iran. J. Basic Med. Sci.* **2017**, *20* (5), 467–473. <https://doi.org/10.22038/IJBMS.2017.8668>.
- (173) Pawar, S. N.; Edgar, K. J. Alginate Derivatization: A Review of Chemistry, Properties and Applications. *Biomaterials* **2012**, *33* (11), 3279–3305. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.007>.
- (174) Draget, K. I.; Skjåk Bræk, G.; Smidsrød, O. Alginic Acid Gels: The Effect of Alginate Chemical Composition and Molecular Weight. *Carbohydr. Polym.* **1994**, *25* (1), 31–38. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(94\)90159-7](https://doi.org/10.1016/0144-8617(94)90159-7).
- (175) Haug, A.; Smidsrød, O.; Larsen, B.; Gronowitz, S.; Hoffman, R. A.; Westerdahl, A. The Effect of Divalent Metals on the Properties of Alginate Solutions. II. Comparison of Different Metal Ions. *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 341–351. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.19-0341>.
- (176) de Kerchove, A. J.; Elimelech, M. Structural Growth and Viscoelastic Properties of Adsorbed Alginate Layers in Monovalent and Divalent Salts. *Macromolecules* **2006**, *39* (19), 6558–6564. <https://doi.org/10.1021/ma0527606>.
- (177) Martinsen, A.; Skjåk-Braek, G.; Smidsrød, O. Alginate as Immobilization Material: I. Correlation between Chemical and Physical Properties of Alginate Gel Beads. *Biotechnol. Bioeng.* **1989**, *33* (1), 79–89. <https://doi.org/10.1002/bit.260330111>.
- (178) Zafarany, I.; Khairou, K.; Hassan, R. Physicochemical Studies on Some Cross-Linked Trivalent Metal-Alginate Complexes Especially the Electrical Conductivity and Chemical Equilibrium Related to the Coordination Geometry. *High Perform. Polym.* **2010**, *22* (1), 69–81. <https://doi.org/10.1177/0954008308095287>.
- (179) Hassan, R. M. Alginate Polyelectrolyte Ionotropic Gels. *J. Mater. Sci.* **1991**, *26* (21), 5806–5810. <https://doi.org/10.1007/BF01130118>.
- (180) Hassan, R. M.; Awad, A.; Hassan, A. Separation of Metal Alginate Ionotropic Gels to Polymembranes

- with Special Evidence on the Position of Chelation in Copper Alginate Complex. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1991**, 29 (11), 1645–1648. <https://doi.org/10.1002/pola.1991.080291115>.
- (181) Haug, A.; Bjerrum, J.; Buchardt, O.; Olsen, G. E.; Pedersen, C.; Toft, J. The Affinity of Some Divalent Metals for Different Types of Alginates.; 1961. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.15-1794>.
- (182) Velings, N. M.; Mestdagh, M. M. Physico-Chemical Properties of Alginate Gel Beads. *Polym. Gels Netw.* **1995**, 3 (3), 311–330. [https://doi.org/10.1016/0966-7822\(94\)00043-7](https://doi.org/10.1016/0966-7822(94)00043-7).
- (183) Grant, G. T.; Morris, E. R.; Rees, D. A.; Smith, P. J. C.; Thom, D. Biological Interactions between Polysaccharides and Divalent Cations: The Egg-Box Model. *FEBS Lett.* **1973**, 32 (1), 195–198. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(73\)80770-7](https://doi.org/10.1016/0014-5793(73)80770-7).
- (184) Volesky, B.; Prasetyo, I. Cadmium Removal in a Biosorption Column. *Biotechnol. Bioeng.* **1994**, 43 (11), 1010–1015. <https://doi.org/10.1002/bit.260431103>.
- (185) Wilson, M. W.; Edyvean, R. (Department of C. E. Biosorption for the Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters. **1995**.
- (186) Holan, Z. R.; Volesky, B.; Prasetyo, I. Biosorption of Cadmium by Biomass of Marine Algae. *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, 41 (8), 819–825.
- (187) Leusch, A.; Holan, Z. R.; Volesky, B. Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1995**, 62 (3), 279–288. <https://doi.org/10.1002/jctb.280620311>.
- (188) Jang, L. K.; Nguyen, D.; Geese, G. G. Effect of PH on the Absorption of Cu(II) by Alginate Gel. *Water Res.* **1995**, 29 (1), 315–321. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)E0091-J](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)E0091-J).
- (189) de-Bashan, L. E.; Moreno, M.; Hernandez, J.-P.; Bashan, Y. Removal of Ammonium and Phosphorus Ions from Synthetic Wastewater by the Microalgae *Chlorella Vulgaris* Coimmobilized in Alginate Beads with the Microalgae Growth-Promoting Bacterium *Azospirillum Brasilense*. *Water Res.* **2002**, 36 (12), 2941–2948. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00522-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00522-X).
- (190) Rezaei, H.; Haghshenasfard, M.; Moheb, A. Optimization of Dye Adsorption Using Fe₃O₄ Nanoparticles Encapsulated with Alginate Beads by Taguchi Method. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2017**, 35 (1–2), 55–71. <https://doi.org/10.1177/0263617416667508>.
- (191) Hong, H.-J.; Kim, B.-G.; Hong, J.; Ryu, J.; Ryu, T.; Chung, K.-S.; Kim, H.; Park, I.-S. Enhanced Sr Adsorption Performance of MnO₂-Alginate Beads in Seawater and Evaluation of Its Mechanism. *Chem. Eng. J.* **2017**, 319, 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.132>.
- (192) Zhuang, Y.; Yu, F.; Ma, J.; Chen, J. Enhanced Adsorption Removal of Antibiotics from Aqueous Solutions by Modified Alginate/Graphene Double Network Porous Hydrogel. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 507, 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.033>.
- (193) Hassan, A. F.; Abdel-Mohsen, A. M.; Elhadidy, H. Adsorption of Arsenic by Activated Carbon, Calcium Alginate and Their Composite Beads. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, 68, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.006>.
- (194) Kim, T. Y.; Jin, H. J.; Park, S. S.; Kim, S. J.; Cho, S. Y. Adsorption Equilibrium of Copper Ion and Phenol by Powdered Activated Carbon, Alginate Bead and Alginate-Activated Carbon Bead. *J. Ind. Eng. Chem.* **2008**, 14 (6), 714–719. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.07.004>.
- (195) Roh, H.; Yu, M.-R.; Yakkala, K.; Koduru, J. R.; Yang, J.-K.; Chang, Y.-Y. Removal Studies of Cd(II)

- and Explosive Compounds Using Buffalo Weed Biochar-Alginate Beads. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *26*, 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.11.034>.
- (196) Do, X.-H.; Lee, B.-K. Removal of Pb²⁺ Using a Biochar–Alginate Capsule in Aqueous Solution and Capsule Regeneration. *J. Environ. Manage.* **2013**, *131*, 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.09.045>.
- (197) Bai, J.; Sun, H.; Yin, X.; Yin, X.; Wang, S.; Creamer, A. E.; Xu, L.; Qin, Z.; He, F.; Gao, B. Oxygen-Content-Controllable Graphene Oxide from Electron-Beam-Irradiated Graphite: Synthesis, Characterization, and Removal of Aqueous Lead [Pb(II)]. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (38), 25289–25296. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08059>.
- (198) Chen, H.; Gao, B.; Li, H. Removal of Sulfamethoxazole and Ciprofloxacin from Aqueous Solutions by Graphene Oxide. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *282*, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.063>.
- (199) Chen, H.; Gao, B.; Li, H. Functionalization, PH, and Ionic Strength Influenced Sorption of Sulfamethoxazole on Graphene. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2* (1), 310–315. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.021>.
- (200) Chandra, V.; Park, J.; Chun, Y.; Lee, J. W.; Hwang, I.-C.; Kim, K. S. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3979–3986. <https://doi.org/10.1021/nn1008897>.
- (201) Liu, T.; Gao, B.; Fang, J.; Wang, B.; Cao, X. Biochar-Supported Carbon Nanotube and Graphene Oxide Nanocomposites for Pb(II) and Cd(II) Removal. *RSC Adv.* **2016**, *6* (29), 24314–24319. <https://doi.org/10.1039/C6RA01895E>.
- (202) Zhang, M.; Gao, B.; Cao, X.; Yang, L. Synthesis of a Multifunctional Graphene–Carbon Nanotube Aerogel and Its Strong Adsorption of Lead from Aqueous Solution. *RSC Adv.* **2013**, *3* (43), 21099–21105. <https://doi.org/10.1039/C3RA44340J>.
- (203) Vu, H. C.; Dwivedi, A. D.; Le, T. T.; Seo, S.-H.; Kim, E.-J.; Chang, Y.-S. Magnetite Graphene Oxide Encapsulated in Alginate Beads for Enhanced Adsorption of Cr(VI) and As(V) from Aqueous Solutions: Role of Crosslinking Metal Cations in PH Control. *Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 220–229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.058>.
- (204) Li, Y.; Liu, F.; Xia, B.; Du, Q.; Zhang, P.; Wang, D.; Wang, Z.; Xia, Y. Removal of Copper from Aqueous Solution by Carbon Nanotube/Calcium Alginate Composites. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177* (1), 876–880. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.114>.
- (205) Bakr, A.-S. A.; Moustafa, Y. M.; Khalil, M. M. H.; Yehia, M. M.; Motawea, E. A. Magnetic Nanocomposite Beads: Synthesis and Uptake of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions. *Can. J. Chem.* **2014**, *93* (3), 289–296. <https://doi.org/10.1139/cjc-2014-0282>.
- (206) Bée, A.; Talbot, D.; Abramson, S.; Dupuis, V. Magnetic Alginate Beads for Pb(II) Ions Removal from Wastewater. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *362* (2), 486–492. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.036>.
- (207) Gopalakannan, V.; Viswanathan, N. Synthesis of Magnetic Alginate Hybrid Beads for Efficient Chromium (VI) Removal. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *72*, 862–867. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.024>.
- (208) Singhon, R.; Husson, J.; Knorr, M.; Lakard, B.; Euvrard, M. Adsorption of Ni(II) Ions on Colloidal Hybrid Organic–Inorganic Silica Composites. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2012**, *93*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.12.030>.

- (209) Vansant, E. F.; Voort, P. V. D.; Vrancken, K. C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*; Elsevier, 1995.
- (210) The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica | Wiley <https://www.wiley.com/en-us/The+Chemistry+of+Silica%3A+Solubility%2C+Polymerization%2C+Colloid+and+Surface+Properties+and+Biochemistry+of+Silica-p-9780471024040> (accessed Feb 6, 2020).
- (211) Wu, C. L.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Friedrich, K. Silica Nanoparticles Filled Polypropylene: Effects of Particle Surface Treatment, Matrix Ductility and Particle Species on Mechanical Performance of the Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65* (3), 635–645. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.004>.
- (212) Yu, Y.-Y.; Chen, W.-C. Transparent Organic–Inorganic Hybrid Thin Films Prepared from Acrylic Polymer and Aqueous Monodispersed Colloidal Silica. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82* (2), 388–395. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00259-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00259-1).
- (213) Wang, X.-D.; Shen, Z.-X.; Sang, T.; Cheng, X.-B.; Li, M.-F.; Chen, L.-Y.; Wang, Z.-S. Preparation of Spherical Silica Particles by Stöber Process with High Concentration of Tetra-Ethyl-Orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *341* (1), 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.018>.
- (214) Lei, X.; Yu, B.; Cong, H.-L.; Tian, C.; Wang, Y.-Z.; Wang, Q.-B.; Liu, C.-K. Synthesis of Monodisperse Silica Microspheres by a Modified Stöber Method. *Integr. Ferroelectr.* **2014**, *154* (1), 142–146. <https://doi.org/10.1080/10584587.2014.904651>.
- (215) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- (216) Osseo-Asare, K.; Arriagada, F. J. Preparation of SiO₂ Nanoparticles in a Non-Ionic Reverse Micellar System. *Colloids Surf.* **1990**, *50*, 321–339. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(90\)80273-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(90)80273-7).
- (217) Chang, S. M.; Lee, M.; Kim, W.-S. Preparation of Large Monodispersed Spherical Silica Particles Using Seed Particle Growth. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286* (2), 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.059>.
- (218) Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173* (1–3), 1–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2).
- (219) Jana, S. C.; Jain, S. Dispersion of Nanofillers in High Performance Polymers Using Reactive Solvents as Processing Aids. *Polymer* **2001**, *42* (16), 6897–6905. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00175-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00175-6).
- (220) Edmondson, S.; L. Osborne, V.; S. Huck, W. T. Polymer Brushes via Surface-Initiated Polymerizations. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (1), 14–22. <https://doi.org/10.1039/B210143M>.
- (221) Nanoscale Materials in Chemistry, 2nd Edition <https://www.wiley.com/en-us/Nanoscale+Materials+in+Chemistry%2C+2nd+Edition-p-9780470222706> (accessed Mar 25, 2019).
- (222) Sol-Gel Science - 1st Edition <https://www.elsevier.com/books/sol-gel-science/brinker/978-0-08-057103-4> (accessed Mar 25, 2019).
- (223) Rahman, I. A.; Vejayakumaran, P.; Sipaut, C. S.; Ismail, J.; Chee, C. K. Size-Dependent Physicochemical and Optical Properties of Silica Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114* (1), 328–332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.068>.
- (224) Yoshinaga, K.; Shimada, J.; Nishida, H.; Komatsu, M. Effects of Secondary Polymer Covalently Attached to Monodisperse, Poly(Maleic Anhydride–Styrene)-Modified Colloidal Silica on Dispersibility in Organic Solvent. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *214* (2), 180–188. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6182>.

- (225) Liu, Y.-L.; Hsu, C.-Y.; Su, Y.-H.; Lai, J.-Y. Chitosan–Silica Complex Membranes from Sulfonic Acid Functionalized Silica Nanoparticles for Pervaporation Dehydration of Ethanol–Water Solutions. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (1), 368–373. <https://doi.org/10.1021/bm049531w>.
- (226) Kang, S.; Hong, S. I.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J. Preparation and Characterization of Epoxy Composites Filled with Functionalized Nanosilica Particles Obtained via Sol–Gel Process. *Polymer* **2001**, *42* (3), 879–887. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00392-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00392-X).
- (227) Lazghab, M.; Saleh, K.; Guigon, P. Functionalisation of Porous Silica Powders in a Fluidised-Bed Reactor with Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and Aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Chem. Eng. Res. Des.* **2010**, *88* (5), 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.11.005>.
- (228) Bruce, I. J.; Sen, T. Surface Modification of Magnetic Nanoparticles with Alkoxysilanes and Their Application in Magnetic Bioseparations. *Langmuir* **2005**, *21* (15), 7029–7035. <https://doi.org/10.1021/la050553t>.
- (229) He, Y. P.; Wang, S. Q.; Li, C. R.; Miao, Y. M.; Wu, Z. Y.; Zou, B. S. Synthesis and Characterization of Functionalized Silica-Coated Fe₃O₄ Superparamagnetic Nanocrystals for Biological Applications. *J. Phys. Appl. Phys.* **2005**, *38* (9), 1342. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/9/003>.
- (230) *Nanoscience: Nanobiotechnology and Nanobiology*; Boisseau, P., Lahmani, M., Eds.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2009.
- (231) Plueddemann, E. P. Coupling Agent Compositions. US4689085A, August 25, 1987.
- (232) Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R. Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic–Inorganic Nanocomposites—A Review. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (8), 1232–1261. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>.
- (233) Soliman, E. M.; Mahmoud, M. E.; Ahmed, S. A. Synthesis, Characterization and Structure Effects on Selectivity Properties of Silica Gel Covalently Bonded Diethylenetriamine Mono- and Bis-Salicylaldehyde and Naphthaldehyde Schiff's Bases towards Some Heavy Metal Ions. *Talanta* **2001**, *54* (2), 243–253. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00648-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00648-2).
- (234) Özgür Yazaydın, A.; Thompson, R. W. Molecular Simulation of Water Adsorption in Silicalite: Effect of Silanol Groups and Different Cations. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123* (1), 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.045>.
- (235) Punyacharoenon, P.; Charuchinda, S.; Srikulkit, K. Grafting and Phosphonic Acid Functionalization of Hyperbranched Polyamidoamine Polymer onto Ultrafine Silica. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110* (6), 3336–3347. <https://doi.org/10.1002/app.28917>.
- (236) Ghosh, S.; Goswami, S. K.; Mathias, L. J. Surface Modification of Nano-Silica with Amides and Imides for Use in Polyester Nanocomposites. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (19), 6073–6080. <https://doi.org/10.1039/C3TA10381A>.
- (237) Sun, Y.; Zhang, Z.; Wong, C. P. Study on Mono-Dispersed Nano-Size Silica by Surface Modification for Underfill Applications. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *292* (2), 436–444. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.067>.
- (238) Galeener, F. L. Band Limits and the Vibrational Spectra of Tetrahedral Glasses. *Phys. Rev. B* **1979**, *19* (8), 4292–4297. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.4292>.
- (239) Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. Chemical Tailoring of Porous Silica Xerogels: Local Structure by Vibrational Spectroscopy. *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10* (2), 392–398. <https://doi.org/10.1002/chem.200305079>.

- (240) Pires, J.; Pinto, M.; Estella, J.; Echeverría, J. C. Characterization of the Hydrophobicity of Mesoporous Silicas and Clays with Silica Pillars by Water Adsorption and DRIFT. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317* (1), 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.035>.
- (241) Borrego, T.; Andrade, M.; Pinto, M. L.; Silva, A. R.; Carvalho, A. P.; Rocha, J.; Freire, C.; Pires, J. Physicochemical Characterization of Silylated Functionalized Materials. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344* (2), 603–610. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.026>.
- (242) Kazakevich, Y. V.; Fadeev, A. Y. Adsorption Characterization of Oligo(Dimethylsiloxane)-Modified Silicas: An Example of Highly Hydrophobic Surfaces with Non-Aliphatic Architecture. *Langmuir* **2002**, *18* (8), 3117–3122. <https://doi.org/10.1021/la011490r>.
- (243) Albert, K.; Brindle, R.; Schmid, J.; Buszewski, B.; Bayer, E. CP/MAS NMR Investigations of Silica Gel Surfaces Modified with Aminopropylsilane. *Chromatographia* **1994**, *38* (5), 283–290. <https://doi.org/10.1007/BF02269769>.
- (244) Etienne, M.; Walcarius, A. Analytical Investigation of the Chemical Reactivity and Stability of Aminopropyl-Grafted Silica in Aqueous Medium. *Talanta* **2003**, *59* (6), 1173–1188. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00024-9).
- (245) Vrancken, K. C.; Possemiers, K.; Van Der Voort, P.; Vansant, E. F. Surface Modification of Silica Gels with Aminoorganosilanes. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, *98* (3), 235–241. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03119-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03119-X).
- (246) Shen, S.; Chow, P. S.; Kim, S.; Zhu, K.; Tan, R. B. H. Synthesis of Carboxyl-Modified Rod-like SBA-15 by Rapid Co-Condensation. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *321* (2), 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.020>.
- (247) *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Elsevier, 1999. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-598920-6.X5000-3>.
- (248) Li, M.; Li, M.; Feng, C.; Zeng, Q. Preparation and Characterization of Multi-Carboxyl-Functionalized Silica Gel for Removal of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from Aqueous Solution. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *314*, 1063–1069. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.038>.
- (249) Liu, Y.; Liu, Z.; Gao, J.; Dai, J.; Han, J.; Wang, Y.; Xie, J.; Yan, Y. Selective Adsorption Behavior of Pb(II) by Mesoporous Silica SBA-15-Supported Pb(II)-Imprinted Polymer Based on Surface Molecularly Imprinting Technique. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186* (1), 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.105>.
- (250) Najafi, M.; Yousefi, Y.; Rafati, A. A. Synthesis, Characterization and Adsorption Studies of Several Heavy Metal Ions on Amino-Functionalized Silica Nano Hollow Sphere and Silica Gel. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *85*, 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.011>.
- (251) Liptak, M. D.; Shields, G. C. Accurate PKa Calculations for Carboxylic Acids Using Complete Basis Set and Gaussian-n Models Combined with CPCM Continuum Solvation Methods. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (30), 7314–7319. <https://doi.org/10.1021/ja010534f>.
- (252) Kanicky, J. R.; Shah, D. O. Effect of Degree, Type, and Position of Unsaturation on the PKa of Long-Chain Fatty Acids. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *256* (1), 201–207. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8009>.
- (253) Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded <https://www.crcpress.com/Principles-of-Colloid-and-Surface-Chemistry-Revised-and-Expanded/Hiemenz-Rajagopalan/p/book/9780824793975> (accessed Oct 30, 2019).

- (254) Introduction to Colloid and Surface Chemistry - 4th Edition
<https://www.elsevier.com/books/introduction-to-colloid-and-surface-chemistry/shaw/978-0-08-050910-5>
 (accessed Oct 30, 2019).
- (255) Diffusion dynamique de la lumière. *Wikipédia*; 2019.
- (256) Dynamic Light Scattering - Physical Methods in Chemistry and Nano Science - OpenStax CNX
<https://cnx.org/contents/uieDnVBC@25.2:P8mNrZNN@2/Dynamic-Light-Scattering> (accessed Jan 8, 2021).
- (257) An, Y.; Chen, M.; Xue, Q.; Liu, W. Preparation and Self-Assembly of Carboxylic Acid-Functionalized Silica. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *311* (2), 507–513. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.084>.
- (258) Schiestel, T.; Brunner, H.; Tovar, G. E. M. Controlled Surface Functionalization of Silica Nanospheres by Covalent Conjugation Reactions and Preparation of High Density Streptavidin Nanoparticles
<https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2004/00000004/00000005/art00006> (accessed Nov 1, 2019).
<https://doi.org/info:doi/10.1166/jnn.2004.079>.
- (259) Goswami, A.; Singh, A. K. Silica Gel Functionalized with Resacetophenone: Synthesis of a New Chelating Matrix and Its Application as Metal Ion Collector for Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *454* (2), 229–240. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01552-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01552-5).
- (260) Ho, K. Y.; McKay, G.; Yeung, K. L. Selective Adsorbents from Ordered Mesoporous Silica. *Langmuir* **2003**, *19* (7), 3019–3024. <https://doi.org/10.1021/la0267084>.
- (261) Retuert, J.; Yazdani-Pedram, M. Cocatalyst Effect in Potassium Persulfate Initiated Grafting onto Chitosan. *Polym. Bull.* **1993**, *31* (5), 559–562. <https://doi.org/10.1007/BF00297892>.
- (262) Anirudhan, T. S.; Vasantha, C. S.; Sasidharan, A. V. Layer-by-Layer Assembly of Hyaluronic Acid/Carboxymethylchitosan Polyelectrolytes on the Surface of Aminated Mesoporous Silica for the Oral Delivery of 5-Fluorouracil. *Eur. Polym. J.* **2017**, *93*, 572–589. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.06.033>.
- (263) Crini, G. Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30* (1), 38–70. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>.
- (264) Patel, S.; Bandyopadhyay, A.; Vijayabaskar, V.; Bhowmick, A. K. Effect of Microstructure of Acrylic Copolymer/Terpolymer on the Properties of Silica Based Nanocomposites Prepared by Sol-Gel Technique; 2005. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.067>.
- (265) Varma, A. J.; Deshpande, S. V.; Kennedy, J. F. Metal Complexation by Chitosan and Its Derivatives: A Review. *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55* (1), 77–93. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.08.005>.
- (266) Ming, W.; Wu, D.; van Benthem, R.; de With, G. Superhydrophobic Films from Raspberry-like Particles. *Nano Lett.* **2005**, *5* (11), 2298–2301. <https://doi.org/10.1021/nl0517363>.
- (267) Desbrières, J.; Martinez, C.; Rinaudo, M. Hydrophobic Derivatives of Chitosan: Characterization and Rheological Behaviour. *Int. J. Biol. Macromol.* **1996**, *19* (1), 21–28. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(96\)01095-1](https://doi.org/10.1016/0141-8130(96)01095-1).
- (268) Desbrieres, J. Autoassociative Natural Polymer Derivatives: The Alkylchitosans. Rheological Behaviour and Temperature Stability. *Polymer* **2004**, *45* (10), 3285–3295. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.032>.
- (269) Guo, Z.; Chen, R.; Xing, R.; Liu, S.; Yu, H.; Wang, P.; Li, C.; Li, P. Novel Derivatives of Chitosan and Their Antifungal Activities in Vitro. *Carbohydr. Res.* **2006**, *341* (3), 351–354. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.11.002>.
- (270) Wang, B.; Qiao, C.; Gao, X.; Yang, X.; Li, Y.; Li, T. Rheological Properties of N-[(2-Hydroxy)l-Propyl-

- 3-Trimethyl Ammonium] Chitosan Chloride. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *171*, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.008>.
- (271) Pardeshi, C. V.; Belgamwar, V. S. Controlled Synthesis of N,N,N-Trimethyl Chitosan for Modulated Bioadhesion and Nasal Membrane Permeability. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *82*, 933–944. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.012>.
- (272) Mu, X.; Yang, X.; Zhang, D.; Liu, C. Theoretical Study of the Reaction of Chitosan Monomer with 2,3-Epoxypropyl-Trimethyl Quaternary Ammonium Chloride Catalyzed by an Imidazolium-Based Ionic Liquid. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *146*, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.032>.
- (273) Yang, X.; Zhang, C.; Qiao, C.; Mu, X.; Li, T.; Xu, J.; Shi, L.; Zhang, D. A Simple and Convenient Method to Synthesize N-[(2-Hydroxyl)-Propyl-3-Trimethylammonium] Chitosan Chloride in an Ionic Liquid. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *130*, 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.014>.
- (274) Kumirska, J.; Weinhold, M. X.; Thöming, J.; Stepnowski, P. Biomedical Activity of Chitin/Chitosan Based Materials—Influence of Physicochemical Properties Apart from Molecular Weight and Degree of N-Acetylation. *Polymers* **2011**, *3* (4), 1875–1901. <https://doi.org/10.3390/polym3041875>.
- (275) Inamdar, N. N.; Mourya, V. K.; Tiwari, A. Carboxymethyl Chitosan and Its Applications; 2010. <https://doi.org/10.5185/amlett.2010.3108>.
- (276) Pavlov, G. M.; Korneeva, E. V.; Harding, S. E.; Vichoreva, G. A. Dilute Solution Properties of Carboxymethylchitins in High Ionic-Strength Solvent. *Polymer* **1998**, *39* (26), 6951–6961. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00130-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00130-X).
- (277) Zou, W.; Chen, Y.; Zhang, X.; Li, J.; Sun, L.; Gui, Z.; Du, B.; Chen, S. Cytocompatible Chitosan Based Multi-Network Hydrogels with Antimicrobial, Cell Anti-Adhesive and Mechanical Properties. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *202*, 246–257. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.124>.
- (278) Medeiros Borsagli, F. G. L.; Mansur, A. A. P.; Chagas, P.; Oliveira, L. C. A.; Mansur, H. S. O-Carboxymethyl Functionalization of Chitosan: Complexation and Adsorption of Cd (II) and Cr (VI) as Heavy Metal Pollutant Ions. *React. Funct. Polym.* **2015**, *97*, 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.10.005>.
- (279) Alves, N. M.; Mano, J. F. Chitosan Derivatives Obtained by Chemical Modifications for Biomedical and Environmental Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2008**, *43* (5), 401–414. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.09.007>.
- (280) No, H. K.; Young Park, N.; Ho Lee, S.; Meyers, S. P. Antibacterial Activity of Chitosans and Chitosan Oligomers with Different Molecular Weights. *Int. J. Food Microbiol.* **2002**, *74* (1), 65–72. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(01\)00717-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(01)00717-6).
- (281) Anraku, M.; Fujii, T.; Furutani, N.; Kadowaki, D.; Maruyama, T.; Otagiri, M.; Gebicki, J. M.; Tomida, H. Antioxidant Effects of a Dietary Supplement: Reduction of Indices of Oxidative Stress in Normal Subjects by Water-Soluble Chitosan. *Food Chem. Toxicol. Int. J. Publ. Br. Ind. Biol. Res. Assoc.* **2009**, *47* (1), 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2008.10.015>.
- (282) Anraku, M.; Fujii, T.; Kondo, Y.; Kojima, E.; Hata, T.; Tabuchi, N.; Tsuchiya, D.; Goromaru, T.; Tsutsumi, H.; Kadowaki, D.; Maruyama, T.; Otagiri, M.; Tomida, H. Antioxidant Properties of High Molecular Weight Dietary Chitosan in Vitro and in Vivo. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83* (2), 501–505. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.009>.

- (283) Speiciene, V.; Guilmineau, F.; Kulozik, U.; Leskauskaitė, D. The Effect of Chitosan on the Properties of Emulsions Stabilized by Whey Proteins. *Food Chem.* **2007**, *102* (4), 1048–1054. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.06.041>.
- (284) Muzzarelli, R. A. A. Carboxymethylated Chitins and Chitosans. *Carbohydr. Polym.* **1988**, *8* (1), 1–21. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(88\)90032-X](https://doi.org/10.1016/0144-8617(88)90032-X).
- (285) Muzzarelli, R. A. A.; Tanfani, F.; Emanuelli, M.; Mariotti, S. N-(Carboxymethylidene)Chitosans and N-(Carboxymethyl)Chitosans: Novel Chelating Polyampholytes Obtained from Chitosan Glyoxylate. *Carbohydr. Res.* **1982**, *107* (2), 199–214. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)80539-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)80539-X).
- (286) Muzzarelli, R. A. A. Carboxymethylated Chitins and Chitosans. *Carbohydr. Polym.* **1988**, *8* (1), 1–21. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(88\)90032-X](https://doi.org/10.1016/0144-8617(88)90032-X).
- (287) Sun, T.; Yao, Q.; Zhou, D.; Mao, F. Antioxidant Activity of N-Carboxymethyl Chitosan Oligosaccharides. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18* (21), 5774–5776. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2008.09.072>.
- (288) Liu, H.; Liu, X.; Yue, L.; Jiang, Q.; Xia, W. Synthesis, Characterization and Bioactivities of N,O-Carbonylated Chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *91*, 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.051>.
- (289) Doshi, B.; Repo, E.; Heiskanen, J. P.; Sirviö, J. A.; Sillanpää, M. Effectiveness of N,O-Carboxymethyl Chitosan on Destabilization of Marine Diesel, Diesel and Marine-2T Oil for Oil Spill Treatment. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *167*, 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.064>.
- (290) Suzuki, T.; Mizushima, Y. Characteristics of Silica-Chitosan Complex Membrane and Their Relationships to the Characteristics of Growth and Adhesiveness of L-929 Cells Cultured on the Biomembrane. *J. Ferment. Bioeng.* **1997**, *84* (2), 128–132. [https://doi.org/10.1016/S0922-338X\(97\)82541-X](https://doi.org/10.1016/S0922-338X(97)82541-X).
- (291) Jun, S.-H.; Lee, E.-J.; Yook, S.-W.; Kim, H.-E.; Kim, H.-W.; Koh, Y.-H. A Bioactive Coating of a Silica Xerogel/Chitosan Hybrid on Titanium by a Room Temperature Sol-Gel Process. *Acta Biomater.* **2010**, *6* (1), 302–307. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.024>.
- (292) Lee, E.-J.; Jun, S.-H.; Kim, H.-E.; Kim, H.-W.; Koh, Y.-H.; Jang, J.-H. Silica Xerogel-Chitosan Nano-Hybrids for Use as Drug Eluting Bone Replacement. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2010**, *21* (1), 207–214. <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3835-9>.
- (293) Zhao, H.; Xu, J.; Lan, W.; Wang, T.; Luo, G. Microfluidic Production of Porous Chitosan/Silica Hybrid Microspheres and Its Cu(II) Adsorption Performance. *Chem. Eng. J.* **2013**, *229*, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.093>.
- (294) Plohl, O.; Ajdnik, U.; Gyergyek, S.; Ban, I.; Vesel, A.; Glaser, T. K.; Zemljič, L. F. Superior Stability and High Biosorbent Efficiency of Carboxymethylchitosan Covalently Linked to Silica-Coated Core-Shell Magnetic Nanoparticles for Application in Copper Removal. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7* (1), 102913. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102913>.
- (295) Hjerde, R. J. N.; Vårum, K. M.; Grasdalen, H.; Tokura, S.; Smidsrød, O. Chemical Composition of O-(Carboxymethyl)-Chitins in Relation to Lysozyme Degradation Rates. *Carbohydr. Polym.* **1997**, *34* (3), 131–139. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00113-6](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00113-6).
- (296) Justi, K. C.; Fávere, V. T.; Laranjeira, M. C. M.; Neves, A.; Casellato, A. Synthesis and Characterization of Modified Chitosan Through Immobilization of Complexing Agents. *Macromol. Symp.* **2005**, *229* (1), 203–207.

<https://doi.org/10.1002/masy.200551125>.

- (297) Abreu, F. R. de; Campana-Filho, S. P. Preparation and Characterization of Carboxymethylchitosan. *Polímeros* **2005**, *15* (2), 79–83. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000200004>.
- (298) Chen, X.-G.; Park, H.-J. Chemical Characteristics of O-Carboxymethyl Chitosans Related to the Preparation Conditions. *Carbohydr. Polym.* **2003**, *53* (4), 355–359. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00051-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00051-1).
- (299) Wang, L. C.; Chen, X. G.; Liu, C. S.; Li, P. W.; Zhou, Y. M. Dissociation Behaviors of Carboxyl and Amine Groups on Carboxymethyl-Chitosan in Aqueous System. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2008**, *46* (14), 1419–1429. <https://doi.org/10.1002/polb.21475>.
- (300) Xu, C.; Cao, L.; Zhao, P.; Zhou, Z.; Cao, C.; Li, F.; Huang, Q. Emulsion-Based Synchronous Pesticide Encapsulation and Surface Modification of Mesoporous Silica Nanoparticles with Carboxymethyl Chitosan for Controlled Azoxystrobin Release. *Chem. Eng. J.* **2018**, *348*, 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.008>.
- (301) Kousalya, G. N.; Rajiv Gandhi, M.; Meenakshi, S. Sorption of Chromium(VI) Using Modified Forms of Chitosan Beads. *Int. J. Biol. Macromol.* **2010**, *47* (2), 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.03.010>.
- (302) Pourjavadi, A.; Tehrani, Z. M.; Salimi, H.; Banazadeh, A.; Abedini, N. Hydrogel Nanocomposite Based on Chitosan-g-Acrylic Acid and Modified Nanosilica with High Adsorption Capacity for Heavy Metal Ion Removal. *Iran. Polym. J.* **2015**, *24* (9), 725–734. <https://doi.org/10.1007/s13726-015-0360-1>.
- (303) Nakamura, M.; Mochizuki, Y.; Usami, K.; Itoh, Y.; Nozaki, T. Infrared Absorption Spectra and Compositions of Evaporated Silicon Oxides (SiO_x). *Solid State Commun.* **1984**, *50* (12), 1079–1081. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90292-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90292-8).
- (304) Wang, L.; Shen, Y.; Lai, X.; Li, Z. Effect of Nanosilica Content on Properties of Polyurethane/Silica Hybrid Emulsion and Its Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119* (6), 3521–3530. <https://doi.org/10.1002/app.33024>.
- (305) Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Academic Press: Boston, 1991.
- (306) Budnyak, T.; Tertykh, V.; Yanovska, E. Chitosan Immobilized on Silica Surface for Wastewater Treatment. *Mater. Sci.* **2014**, *20* (2), 177–182. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.20.2.4975>.
- (307) Yan, W. L.; Bai, R. Adsorption of Lead and Humic Acid on Chitosan Hydrogel Beads. *Water Res.* **2005**, *39* (4), 688–698. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.007>.
- (308) Wittoon, T.; Chareonpanich, M.; Limtrakul, J. Effect of Acidity on the Formation of Silica–Chitosan Hybrid Materials and Thermal Conductive Property. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *51* (2), 146–152. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-1986-2>.
- (309) Charpentier, T. V. J.; Neville, A.; Lanigan, J. L.; Barker, R.; Smith, M. J.; Richardson, T. Preparation of Magnetic Carboxymethylchitosan Nanoparticles for Adsorption of Heavy Metal Ions. *ACS Omega* **2016**, *1* (1), 77–83. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00035>.
- (310) Dring, M. J. *The Biology of Marine Plants*; Cambridge University Press: Cambridge, 1992.
- (311) Dawes, C. J. Introduction to the Algae: Structure and Reproduction. Harold C. Bold, Michael J. Wynne. *Q. Rev. Biol.* **1978**, *53* (4), 455–456. <https://doi.org/10.1086/410863>.
- (312) Davis, T. A.; Volesky, B.; Mucci, A. A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae. *Water Res.* **2003**, *37* (18), 4311–4330. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8).
- (313) Stengel, D. B.; Connan, S.; Popper, Z. A. Algal Chemodiversity and Bioactivity: Sources of Natural

- Variability and Implications for Commercial Application. *Biotechnol. Adv.* **2011**, 29 (5), 483–501. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.016>.
- (314) Pftzing, J.; Stengel, D. B.; Cuffe, M. M.; Savage, A. V.; Guiry, M. D. Effects of Temperature and Prolonged Emersion on Photosynthesis, Carbohydrate Content and Growth of the Brown Intertidal Alga *Pelvetia Canaliculata*. *Bot. Mar.* **2005**, 43 (4), 399–407. <https://doi.org/10.1515/BOT.2000.041>.
- (315) E, H. Book Review: Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides. By E. Percival and R. H. McDowell. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7 (9), 746–746. <https://doi.org/10.1002/anie.196807463>.
- (316) Giusti, L. Heavy Metal Contamination of Brown Seaweed and Sediments from the UK Coastline between the Wear River and the Tees River. *Environ. Int.* **2001**, 26 (4), 275–286. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(00\)00117-3](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(00)00117-3).
- (317) Ribeiro, A. C.; Vieira, R. P.; Mourão, P. A.; Mulloy, B. A Sulfated Alpha-L-Fucan from Sea Cucumber. *Carbohydr. Res.* **1994**, 255, 225–240.
- (318) Mulloy, B.; Ribeiro, A. C.; Alves, A. P.; Vieira, R. P.; Mourão, P. A. Sulfated Fucans from Echinoderms Have a Regular Tetrasaccharide Repeating Unit Defined by Specific Patterns of Sulfation at the 0-2 and 0-4 Positions. *J. Biol. Chem.* **1994**, 269 (35), 22113–22123.
- (319) Evans, L. V. Mucilaginous Substances from Macroalgae: An Overview. *Symp. Soc. Exp. Biol.* **1989**, 43, 455–461.
- (320) Kylin, H. Zur Biochemie Der Meeresalgen. *Biol. Chem.* **1913**, 83 (3), 171–197. <https://doi.org/10.1515/bchm2.1913.83.3.171>.
- (321) Li, B.; Lu, F.; Wei, X.; Zhao, R. Fucoidan: Structure and Bioactivity. *Molecules* **2008**, 13 (8), 1671–1695. <https://doi.org/10.3390/molecules13081671>.
- (322) Conchie, J.; Percival, E. G. V. 167. Fucoidin. Part II. The Hydrolysis of a Methylated Fucoidin Prepared from *Fucus Vesiculosus*. *J. Chem. Soc. Resumed* **1950**, No. 0, 827–832. <https://doi.org/10.1039/JR9500000827>.
- (323) Graiff, A.; Ruth, W.; Kragl, U.; Karsten, U. Chemical Characterization and Quantification of the Brown Algal Storage Compound Laminarin — A New Methodological Approach. *J. Appl. Phycol.* **2016**, 28 (1), 533–543. <https://doi.org/10.1007/s10811-015-0563-z>.
- (324) Jin, W.; Zhang, W.; Wang, J.; Ren, S.; Song, N.; Duan, D.; Zhang, Q. Characterization of Laminaran and a Highly Sulfated Polysaccharide from *Sargassum Fusiforme*. *Carbohydr. Res.* **2014**, 385, 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2013.12.009>.
- (325) Manners, D. J.; Masson, A. J.; Patterson, J. C. The Structure of a β -(1→3)-d-Glucan from Yeast Cell Walls. *Biochem. J.* **1973**, 135 (1), 19–30.
- (326) Wedlock, D. J.; Fasihuddin, B. A. Effect of Formaldehyde Pre-Treatment on the Intrinsic Viscosity of Alginate from Various Brown Seaweeds. *Food Hydrocoll.* **1990**, 4 (1), 41–47. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80326-3](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80326-3).
- (327) Calumpong, H. P.; Maypa, A. P.; Magbanua, M. Population and Alginate Yield and Quality Assessment of Four *Sargassum* Species in Negros Island, Central Philippines. *Hydrobiologia* **1999**, 398–399 (0), 211–215. <https://doi.org/10.1023/A:1017015824822>.
- (328) Basha, N. S.; Rekha, R. G. S.; Letensie, A.; Mensura, S. Preliminary Investigation on Sodium Alginate Extracted from *Sargassum Subrepandum* of Red Sea of Eritrea as Tablet Binder; 2011. <https://doi.org/10.3329/jsr.v3i3.6770>.

- (329) Davis, T. A.; Ramirez, M.; Mucci, A.; Larsen, B. Extraction, Isolation and Cadmium Binding of Alginate from *Sargassum* Spp. *J. Appl. Phycol.* **2004**, *16* (4), 275–284. <https://doi.org/10.1023/B:JAPH.0000047779.31105.ec>.
- (330) Torres, M. R.; Sousa, A. P. A.; Silva Filho, E. A. T.; Melo, D. F.; Feitosa, J. P. A.; de Paula, R. C. M.; Lima, M. G. S. Extraction and Physicochemical Characterization of *Sargassum Vulgare* Alginate from Brazil. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342* (14), 2067–2074. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.05.022>.
- (331) Niemelä, K.; Sjöström, E. Alkaline Degradation of Alginates to Carboxylic Acids. *Carbohydr. Res.* **1985**, *144* (2), 241–249. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90672-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90672-4).
- (332) Haug, A. Composition and Properties of Alginates. **1964**.
- (333) Moen, E.; Horn, S.; Østgaard, K. Biological Degradation of *Ascophyllum Nodosum*. *J. Appl. Phycol.* **1997**, *9* (4), 347–357. <https://doi.org/10.1023/A:1007988712929>.
- (334) Fertah, M.; Belfkira, A.; Dahmane, E. montassir; Taourirte, M.; Brouillette, F. Extraction and Characterization of Sodium Alginate from Moroccan *Laminaria Digitata* Brown Seaweed. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S3707–S3714. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.003>.
- (335) Rhein-Knudsen, N.; Ale, M. T.; Ajalloueiian, F.; Meyer, A. S. Characterization of Alginates from Ghanaian Brown Seaweeds: *Sargassum* Spp. and *Padina* Spp. *Food Hydrocoll.* **2017**, *71* (Supplement C), 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.05.016>.
- (336) Pérez, R.; Barbaroux, ; photogr de Olivier. *Ces Algues Qui Nous Entourent: Conception Actuelle, Rôle Dans La Biosphère, Utilisations, Culture*; IFREMER: Plouzané (Finistère), 1997.
- (337) Miller, I. J. Alginate Composition of Some New Zealand Brown Seaweeds. *Phytochemistry* **1996**, *41* (5), 1315–1317. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(95\)00741-5](https://doi.org/10.1016/0031-9422(95)00741-5).
- (338) Daemi, H.; Barikani, M. Synthesis and Characterization of Calcium Alginate Nanoparticles, Sodium Homopolymannuronate Salt and Its Calcium Nanoparticles. *Sci. Iran.* **2012**, *19* (6), 2023–2028. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.10.005>.
- (339) Pereira, L.; Sousa, A.; Coelho, H.; Amado, A. M.; Ribeiro-Claro, P. J. A. Use of FTIR, FT-Raman and ¹³C-NMR Spectroscopy for Identification of Some Seaweed Phycocolloids. *Biomol. Eng.* **2003**, *20* (4), 223–228. [https://doi.org/10.1016/S1389-0344\(03\)00058-3](https://doi.org/10.1016/S1389-0344(03)00058-3).
- (340) Ale, M. T.; Maruyama, H.; Tamauchi, H.; Mikkelsen, J. D.; Meyer, A. S. Fucose-Containing Sulfated Polysaccharides from Brown Seaweeds Inhibit Proliferation of Melanoma Cells and Induce Apoptosis by Activation of Caspase-3 in Vitro. *Mar. Drugs* **2011**, *9* (12), 2605–2621. <https://doi.org/10.3390/md9122605>.
- (341) Lim, S. J.; Wan Aida, W. M.; Maskat, M. Y.; Mamot, S.; Ropien, J.; Mazita Mohd, D. Isolation and Antioxidant Capacity of Fucoïdan from Selected Malaysian Seaweeds. *Food Hydrocoll.* **2014**, *42*, 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.03.007>.
- (342) Draget, K. I.; Smidsrød, O.; Skjåk-Bræk, G. Alginates from Algae. In *Biopolymers Online*; American Cancer Society, 2005. <https://doi.org/10.1002/3527600035.bpol6008>.
- (343) Grasdalen, H.; Larsen, B.; Smidsrød, O. A p.m.r. Study of the Composition and Sequence of Uronic Residues in Alginates. *Carbohydr. Res.* **1979**, *68* (1), 23–31. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)84051-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)84051-3).
- (344) Penman, A.; Sanderson, G. R. A Method for the Determination of Uronic Acid Sequence in Alginates. *Carbohydr. Res.* **1972**, *25* (2), 273–282. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)81637-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)81637-7).
- (345) Avella, M.; Pace, E. D.; Immirzi, B.; Impallomeni, G.; Malinconico, M.; Santagata, G. Addition of

- Glycerol Plasticizer to Seaweeds Derived Alginates: Influence of Microstructure on Chemical–Physical Properties. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *69* (3), 503–511. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.01.011>.
- (346) Antonietti, M.; Briel, A.; Förster, S. Quantitative Description of the Intrinsic Viscosity of Branched Polyelectrolytes. *Macromolecules* **1997**, *30* (9), 2700–2704. <https://doi.org/10.1021/ma9617025>.
- (347) Chee, S.-Y.; Wong, P.-K.; Wong, C.-L. Extraction and Characterisation of Alginate from Brown Seaweeds (Fucales, Phaeophyceae) Collected from Port Dickson, Peninsular Malaysia. *J. Appl. Phycol.* **2010**, *23* (2), 191–196. <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9533-7>.
- (348) Lim, J.-Y.; Hii, S.-L.; Chee, S.-Y.; Wong, C.-L. Sargassum Siliquosum J. Agardh Extract as Potential Material for Synthesis of Bioplastic Film. *J. Appl. Phycol.* **2018**, *30* (6), 3285–3297. <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1603-2>.
- (349) Clementi, F.; Crudele, M. A.; Parente, E.; Mancini, M.; Moresi, M. Production and Characterisation of Alginate from *Azotobacter Vinelandii*. *J. Sci. Food Agric.* **1999**, *79* (4), 602–610. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(19990315\)79:4<602::AID-JSFA224>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(19990315)79:4<602::AID-JSFA224>3.0.CO;2-N).
- (350) Torres, M. R.; Sousa, A. P. A.; Silva Filho, E. A. T.; Melo, D. F.; Feitosa, J. P. A.; de Paula, R. C. M.; Lima, M. G. S. Extraction and Physicochemical Characterization of *Sargassum Vulgare* Alginate from Brazil. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342* (14), 2067–2074. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.05.022>.
- (351) Fourest, E.; Volesky, B. Alginate Properties and Heavy Metal Biosorption by Marine Algae. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1997**, *67* (3), 215–226. <https://doi.org/10.1007/BF02788799>.
- (352) Clementi, F.; Mancini, M.; Moresi, M. Rheology of Alginate from *Azotobacter Vinelandii* in Aqueous Dispersions. *J. Food Eng.* **1998**, *36* (1), 51–62. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(98\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(98)00042-9).
- (353) Rioux, L.-E.; Turgeon, S. L.; Beaulieu, M. Characterization of Polysaccharides Extracted from Brown Seaweeds. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *69* (3), 530–537. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.01.009>.
- (354) Roosen, J.; Pype, J.; Binnemans, K.; Mullens, S. Shaping of Alginate–Silica Hybrid Materials into Microspheres through Vibrating-Nozzle Technology and Their Use for the Recovery of Neodymium from Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (51), 12836–12846. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03494>.
- (355) Luo, Q.; Hovsepian, P. Eh. Transmission Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy on the Worn Surface of Nano-Structured TiAlN/VN Multilayer Coating. *Thin Solid Films* **2006**, *497* (1), 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.086>.
- (356) Reza, D. C. S.; Hatam, G.; Javad, G. M.; Sadegh, R. M.; Mehdi, S. APPLICATION OF IMMOBILIZED SILICA NANOPOWDER WITHIN ALGINATE FOR CADMIUM ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS. **2015**, *26* (397), 2–10.
- (357) Belattmania, Z.; Zrid, R.; Reani, A.; El Atouani, S.; Sabbar, E. M.; Mourtadi, A.; El, M. R.; Cherkaoui, O.; Bentiss, F.; Sabour, B. Spectroscopic and rheological characterization of sodium alginate extracted from three Phaeophyceae seaweeds (*Dictyopteria polypodioides*, *Dilophus ligulatus* and *Halopteris scoparia*) from El Jadida shoreline. **2015**. <http://hdl.handle.net/20.500.12210/8582>.
- (358) Calumpang, H. P.; Maypa, A. P.; Magbanua, M. Population and Alginate Yield and Quality Assessment of Four *Sargassum* Species in Negros Island, Central Philippines. *Hydrobiologia* **1999**, *398* (0), 211–215. <https://doi.org/10.1023/A:1017015824822>.
- (359) Lo, W.; Chua, H.; Lam, K. H.; Bi, S. P. A Comparative Investigation on the Biosorption of Lead by Filamentous Fungal Biomass. *Chemosphere* **1999**, *39* (15), 2723–2736.

- (360) Babel, S.; Kurniawan, T. A. Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2003**, *97* (1–3), 219–243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7).
- (361) McKay, G. Solution to the Homogeneous Surface Diffusion Model for Batch Adsorption Systems Using Orthogonal Collocation. *Chem. Eng. J.* **2001**, *81*, 213–221.
- (362) Choy, K. K. H.; Ko, D. C. K.; Cheung, C. W.; Porter, J. F.; McKay, G. Film and Intraparticle Mass Transfer during the Adsorption of Metal Ions onto Bone Char. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271* (2), 284–295. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.12.015>.
- (363) Gerente, C.; Lee, V. K. C.; Cloirec, P. L.; McKay, G. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2007**, *37* (1), 41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>.
- (364) Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/p111> (accessed Apr 17, 2016).
- (365) Khalfaoui, M.; Knani, S.; Hachicha, M. A.; Lamine, A. B. New Theoretical Expressions for the Five Adsorption Type Isotherms Classified by BET Based on Statistical Physics Treatment. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263* (2), 350–356. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00139-5).
- (366) Sun, S.; Wang, A. Adsorption Properties of Carboxymethyl-Chitosan and Cross-Linked Carboxymethyl-Chitosan Resin with Cu(II) as Template. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *49* (3), 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.09.013>.
- (367) Hui, K.; Chao, C.; Kot, S. Removal of Mixed Heavy Metal Ions in Wastewater by Zeolite 4A and Residual Products from Recycled Coal Fly Ash. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *127* (1–3), 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.027>.
- (368) Becker, T.; Schlaak, M.; Strasdeit, H. Adsorption of Nickel(II), Zinc(II) and Cadmium(II) by New Chitosan Derivatives. *React. Funct. Polym.* **2000**, *44* (3), 289–298. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(99\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(99)00104-2).
- (369) Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *J. Frankl. Inst.* **1917**, *183* (1), 102–105. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(17\)90938-X](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(17)90938-X).
- (370) Freundlich, H. *Über die Adsorption in Lösungen*; W. Engelmann, 1906.
- (371) Redlich, O.; Peterson, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63* (6), 1024–1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>.
- (372) Faust, S. D.; Aly, O. M. *Adsorption Processes for Water Treatment*; Butterworth, 1987.
- (373) Langmuir, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40* (9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- (374) Haring, M. M. Colloid and Capillary Chemistry (Freundlich, Herbert). *J. Chem. Educ.* **1926**, *3* (12), 1454. <https://doi.org/10.1021/ed003p1454.2>.
- (375) Annable, D. Application of the Temkin Kinetic Equation to Ammonia Synthesis in Large-Scale Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **1952**, *1* (4), 145–154. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(52\)87011-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(52)87011-3).
- (376) Dubinin, M. M. The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal; 1947.
- (377) Chang, H.; Wu, Z.-X.; Yao, M.-S.; Guo, S.-Y. Experimental Investigation and Modeling of Adsorption of Carbon Dioxide on 5A Molecular Sieve for Helium Purification of High-Temperature Gas-Cooled Reactor. *Energy Procedia* **2013**, *39*, 208–226. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.208>.

- (378) Bauer, T. V.; Minkina, T. M.; Pinski, D. L.; Mandzhieva, S. S.; Sushkova, S. N. Adsorption of Copper by Ordinary and Southern Chernozems from Solutions of Different Salts. *J. Geochem. Explor.* **2017**, *176*, 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.12.008>.
- (379) Ahuja, P.; Gupta, R.; Saxena, R. K. Sorption and Desorption of Cobalt by *Oscillatoria Anguistissima*. *Curr. Microbiol.* **1999**, *39* (1), 49–52.
- (380) Pulsawat, W.; Leksawasdi, N.; Rogers, P. L.; Foster, L. J. R. Anions Effects on Biosorption of Mn(II) by Extracellular Polymeric Substance (EPS) from *Rhizobium Etli*. *Biotechnol. Lett.* **2003**, *25* (15), 1267–1270.
- (381) Mitani, T.; Fukumuro, N.; Yoshimoto, C.; Ishii, H. Effects of Counter Ions (SO₄²⁻ and Cl⁻) on the Adsorption of Copper and Nickel Ions by Swollen Chitosan Beads. *Agric. Biol. Chem.* **1991**, *55* (9), 2419–2419. <https://doi.org/10.1080/00021369.1991.10870942>.
- (382) F, K.; B, K.; O, S. [Properties of chitosan and sorption of copper ions from a copper sulfate solution on chitosan]. *Ceska Slov. Farm. Cas. Ceske Farm. Spolecnosti Slov. Farm. Spolecnosti* **2002**, *51* (3), 134–139.
- (383) Liao, B.; Guo, N.; Su, S.; Ding, S.; Sun, W. Efficient Separation and High Selectivity for Cobalt and Nickel from Manganese Solution by a Chitosan Derivative: Competitive Behavior and Interaction Mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (12), 3418–3428. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04919>.
- (384) Prasad, M.; Saxena, S. Attenuation of Divalent Toxic Metal Ions Using Natural Sericitic Pyrophyllite. *J. Environ. Manage.* **2008**, *88* (4), 1273–1279. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.013>.
- (385) Ho, Y. S.; Porter, J. F.; McKay, G. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water. Air. Soil Pollut.* **2002**, *141* (1–4), 1–33. <https://doi.org/10.1023/A:1021304828010>.
- (386) Ho, Y. S.; McKay, G. The Sorption of Lead(II) Ions on Peat. *Water Res.* **1999**, *33* (2), 578–584. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00207-3).
- (387) S, L. ABOUT THE THEORY OF SO-CALLED ADSORPTION OF SOLUBLE SUBSTANCES. **1898**, *24* (4), 1–39.
- (388) Ho, Y.-S.; Ofomaja, A. E. Kinetic Studies of Copper Ion Adsorption on Palm Kernel Fibre. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137* (3), 1796–1802. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.023>.
- (389) Yang, X.; Al-Duri, B. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *287* (1), 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.093>.
- (390) Lopes, E. C. N.; dos Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R. An Alternative Avrami Equation to Evaluate Kinetic Parameters of the Interaction of Hg(II) with Thin Chitosan Membranes. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263* (2), 542–547. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00326-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00326-6).
- (391) Cheung, C. W.; Porter, J. F.; McKay, G. Sorption Kinetics for the Removal of Copper and Zinc from Effluents Using Bone Char. *Sep. Purif. Technol.* **2000**, *19* (1), 55–64. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00073-8).
- (392) Chien, S. H.; Clayton, W. R. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1980**, *44* (2), 265–268.
- (393) Witek-Krowiak, A.; Szafran, R. G.; Modelski, S. Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions onto Peanut Shell as a Low-Cost Biosorbent. *Desalination* **2011**, *265* (1), 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042>.
- (394) Hernández, R. B.; Franco, A. P.; Yola, O. R.; López-Delgado, A.; Felcman, J.; Recio, M. A. L.; Mercê,

- A. L. R. Coordination Study of Chitosan and Fe³⁺. *J. Mol. Struct.* **2008**, 877 (1), 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.07.024>.
- (395) Wang, X.; Du, Y.; Liu, H. Preparation, Characterization and Antimicrobial Activity of Chitosan–Zn Complex. *Carbohydr. Polym.* **2004**, 56 (1), 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.11.007>.
- (396) Findon, A.; McKay, G.; Blair, H. S. Transport Studies for the Sorption of Copper Ions by Chitosan. *J. Environ. Sci. Health Part Environ. Sci. Eng. Toxicol.* **1993**, 28 (1), 173–185. <https://doi.org/10.1080/10934529309375870>.
- (397) Chui, V. W. D.; Mok, K. W.; Ng, C. Y.; Luong, B. P.; Ma, K. K. Removal and Recovery of Copper(II), Chromium(III), and Nickel(II) from Solutions Using Crude Shrimp Chitin Packed in Small Columns. *Environ. Int.* **1996**, 22 (4), 463–468. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(96\)00034-7](https://doi.org/10.1016/0160-4120(96)00034-7).
- (398) Lerivrey, J.; Dubois, B.; Decock, P.; Micera, G.; Urbanska, J.; Kozłowski, H. Formation of D-Glucosamine Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II) Ions. *Inorganica Chim. Acta* **1986**, 125 (4), 187–190. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)81209-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81209-8).
- (399) Gomes, J. R. B.; Jorge, M.; Gomes, P. Interaction of Chitosan and Chitin with Ni, Cu and Zn Ions: A Computational Study. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, 73, 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.11.016>.
- (400) Ibrahim, A. G.; Saleh, A. Sh.; Elsharma, E. M.; Metwally, E.; Siyam, T. Chitosan-g-maleic Acid for Effective Removal of Copper and Nickel Ions from Their Solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, 121, 1287–1294. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.107>.
- (401) Tan, S.; Wang, Y.; Peng, C.; Tang, Y. Synthesis and Adsorption Properties for Metal Ions of Crosslinked Chitosan Acetate Crown Ethers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71 (12), 2069–2074. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990321\)71:12<2069::AID-APP17>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990321)71:12<2069::AID-APP17>3.0.CO;2-S).
- (402) Huang, C.; Chung, Y.-C.; Liou, M.-R. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by Pelletized Biopolymer. *J. Hazard. Mater.* **1996**, 45 (2–3), 265–277. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(95\)00096-8](https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00096-8).
- (403) Sahin, M.; Kocak, N.; Arslan, G.; Ucan, H. I. Synthesis of Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin Possessing Two Novel Polymeric Ligands and Its Use in Metal Removal. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2010**, 21 (1), 69–80. <https://doi.org/10.1007/s10904-010-9421-2>.
- (404) Futralan, C. M.; Tsai, W.-C.; Lin, S.-S.; Hsien, K.-J.; Dalida, M. L.; Wan, M.-W. Copper, Nickel and Lead Adsorption from Aqueous Solution Using Chitosan-Immobilized on Bentonite in a Ternary System. *Sustain. Environ. Res.* **2012**, 22 (6), 345–355.
- (405) Zhang, G.; Qu, R.; Sun, C.; Ji, C.; Chen, H.; Wang, C.; Niu, Y. Adsorption for Metal Ions of Chitosan Coated Cotton Fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 110 (4), 2321–2327. <https://doi.org/10.1002/app.27515>.
- (406) Gupta, N.; Kushwaha, A. K.; Chattopadhyaya, M. C. Adsorptive Removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by Hydroxyapatite/Chitosan Composite from Aqueous Solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2012**, 43 (1), 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.07.009>.
- (407) Barros, F. C. F.; Sousa, F. W.; Cavalcante, R. M.; Carvalho, T. V.; Dias, F. S.; Queiroz, D. C.; Vasconcellos, L. C. G.; Nascimento, R. F. Removal of Copper, Nickel and Zinc Ions from Aqueous Solution by Chitosan-8-Hydroxyquinoline Beads. *CLEAN – Soil Air Water* **2008**, 36 (3), 292–298. <https://doi.org/10.1002/clen.200700004>.
- (408) Ghaee, A.; Shariaty-Niassar, M.; Barzin, J.; Zarghan, A. Adsorption of Copper and Nickel Ions on Macroporous Chitosan Membrane: Equilibrium Study. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258 (19), 7732–7743.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.131>.

(409) Sun, X.; Peng, B.; Ji, Y.; Chen, J.; Li, D. Chitosan(Chitin)/Cellulose Composite Biosorbents Prepared Using Ionic Liquid for Heavy Metal Ions Adsorption. *AIChE J.* **2009**, *55* (8), 2062–2069. <https://doi.org/10.1002/aic.11797>.

(410) Lixuan Zeng, Yufei Chen, Qiuyun Zhang, Xingmei Guo, Yanni Peng, Huijuan Xiao, Xiaocheng Chen, Jiwen Luo. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by cross-linking chitosan/rectorite nano-hybrid composite microspheres. 2015, pp 130, 333–343.

(411) Zhou, L.; Wang, Y.; Liu, Z.; Huang, Q. Characteristics of Equilibrium, Kinetics Studies for Adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) Ions by Thiourea-Modified Magnetic Chitosan Microspheres. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161* (2–3), 995–1002. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.078>.

(412) Chen, A.-H.; Yang, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Chen, C.-W. The Chemically Crosslinked Metal-Complexed Chitosans for Comparative Adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) Ions in Aqueous Medium. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163* (2–3), 1068–1075. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.073>.

(413) Monier, M.; Ayad, D. M.; Wei, Y.; Sarhan, A. A. Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) Ions by Modified Magnetic Chitosan Chelating Resin. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177* (1–3), 962–970. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.012>.

(414) Eser, A.; Nüket Tirtom, V.; Aydemir, T.; Becerik, S.; Dinçer, A. Removal of Nickel(II) Ions by Histidine Modified Chitosan Beads. *Chem. Eng. J.* **2012**, *210*, 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.020>.

(415) Wang, K.; Tao, X.; Xu, J.; Yin, N. Novel Chitosan–MOF Composite Adsorbent for the Removal of Heavy Metal Ions. *Chem. Lett.* **2016**, *45* (12), 1365–1368. <https://doi.org/10.1246/cl.160718>.

(416) Boddu, V. M.; Abburi, K.; Randolph, A. J.; Smith, E. D. Removal of Copper (II) and Nickel (II) Ions from Aqueous Solutions by a Composite Chitosan Biosorbent. *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43* (6), 1365–1381. <https://doi.org/10.1080/01496390801940762>.

(417) Vijaya, Y.; Popuri, S. R.; Boddu, V. M.; Krishnaiah, A. Modified Chitosan and Calcium Alginate Biopolymer Sorbents for Removal of Nickel (II) through Adsorption. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72* (2), 261–271. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.010>.

(418) Repo, E.; Warchol, J. K.; Kurniawan, T. A.; Sillanpää, M. E. T. Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-Modified Chitosan: Kinetic and Equilibrium Modeling. *Chem. Eng. J.* **2010**, *161* (1–2), 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.030>.

(419) Song, Q.; Wang, C.; Zhang, Z.; Gao, J. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) Using a Novel Xanthated Carboxymethyl Chitosan. *Sep. Sci. Technol.* **2014**, *49* (8), 1235–1243. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.872656>.

(420) Yang, F.; Liu, H.; Qu, J.; Paul Chen, J. Preparation and Characterization of Chitosan Encapsulated Sargassum Sp. Biosorbent for Nickel Ions Sorption. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (3), 2821–2828. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.038>.

(421) Singhon, R.; Husson, J.; Knorr, M.; Lakard, B.; Euvrard, M. Adsorption of Ni(II) Ions on Colloidal Hybrid Organic–Inorganic Silica Composites. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2012**, *93*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.12.030>.

(422) Y. Vijaya, S. R. P. Modified Chitosan and Calcium Alginate Biopolymer Sorbents for Removal of Nickel (II) through Adsorption. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72* (2), 261–271.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.010>.

(423) Dinu, M. V.; Dragan, E. S. Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ Ions Removal from Aqueous Solution Using a Novel Chitosan/Clinoptilolite Composite: Kinetics and Isotherms. *Chem. Eng. J.* **2010**, *160* (1), 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.029>.

(424) Aden, M.; Husson, J.; Monney, S.; Franchi, M.; Knorr, M.; Euvrard, M. Biosorption of Pb(II) Ions from Aqueous Solution Using Alginates Extracted from Djiboutian Seaweeds and Deposited on Silica Particles. *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91* (3), 459–475. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-1003>.

(425) Sellaoui, L.; Soetaredjo, F. E.; Ismadji, S.; Benguerba, Y.; Dotto, G. L.; Bonilla-Petriciolet, A.; Rodrigues, A. E.; Lamine, A. B.; Erto, A. Equilibrium Study of Single and Binary Adsorption of Lead and Mercury on Bentonite-Alginate Composite: Experiments and Application of Two Theoretical Approaches. *J. Mol. Liq.* **2018**, *253*, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.056>.

(426) Heidari, A.; Younesi, H.; Mehraban, Z. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a Ternary Aqueous Solution by Amino Functionalized Mesoporous and Nano Mesoporous Silica. *Chem. Eng. J.* **2009**, *153* (1), 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.016>.

(427) Langmuir, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40* (9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

(428) Redlich, O.; Peterson, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63* (6), 1024–1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>.

(429) Champion, W. M.; Halsey, G. D. Physical Adsorption on Uniform Surfaces. *J. Phys. Chem.* **1953**, *57* (7), 646–648. <https://doi.org/10.1021/j150508a009>.

(430) A.O, D. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk; 2012. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>.

(431) Kiran, B.; Kaushik, A. Chromium Binding Capacity of Lyngbya Putealis Exopolysaccharides. *Biochem. Eng. J.* **2008**, *38* (1), 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.06.007>.

(432) Al-Asheh, S.; Banat, F.; Al-Omari, R.; Duvnjak, Z. Predictions of Binary Sorption Isotherms for the Sorption of Heavy Metals by Pine Bark Using Single Isotherm Data. *Chemosphere* **2000**, *41* (5), 659–665. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(99\)00497-x](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00497-x).

(433) El-Naas, M. H.; Al-Rub, F. A.; Ashour, I.; Al Marzouqi, M. Effect of Competitive Interference on the Biosorption of Lead(II) by *Chlorella Vulgaris*. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2007**, *46* (12), 1391–1399. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.11.003>.

(434) Azizian, S. Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276* (1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.

(435) Ae, N.; H, M.; K, S.; Me, M. Adsorption Kinetics of Cobalt (II) Ions onto Alginate Beads from Aqueous Solutions. *J. Earth Sci. Clim. Change* **2014**, *5* (8), 1–6. <https://doi.org/10.4172/2157-7617.1000223>.

(436) Xiong, L.; Yang, Y.; Mai, J.; Sun, W.; Zhang, C.; Wei, D.; Chen, Q.; Ni, J. Adsorption Behavior of Methylene Blue onto Titanate Nanotubes. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156* (2), 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.023>.

(437) Deze, E. G.; Papageorgiou, S. K.; Favvas, E. P.; Katsaros, F. K. Porous Alginate Aerogel Beads for Effective and Rapid Heavy Metal Sorption from Aqueous Solutions: Effect of Porosity in Cu²⁺ and Cd²⁺ Ion Sorption. *Chem. Eng. J.* **2012**, *209*, 537–546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.133>.

- (438) Alijani, H.; Beyki, M. H.; Shariatinia, Z.; Bayat, M.; Shemirani, F. A New Approach for One Step Synthesis of Magnetic Carbon Nanotubes/Diatomite Earth Composite by Chemical Vapor Deposition Method: Application for Removal of Lead Ions. *Chem. Eng. J.* **2014**, *253*, 456–463. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.021>.
- (439) Gao, B.; Gao, Y.; Li, Y. Preparation and Chelation Adsorption Property of Composite Chelating Material Poly(Amidoxime)/SiO₂ towards Heavy Metal Ions. *Chem. Eng. J.* **2010**, *158* (3), 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.046>.
- (440) Bayramoğlu, G.; Tuzun, I.; Celik, G.; Yilmaz, M.; Arica, M. Y. Biosorption of Mercury(II), Cadmium(II) and Lead(II) Ions from Aqueous System by Microalgae *Chlamydomonas Reinhardtii* Immobilized in Alginate Beads. *Int. J. Miner. Process.* **2006**, *81* (1), 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.06.002>.
- (441) Lagoa, R.; Rodrigues, J. R. Evaluation of Dry Protonated Calcium Alginate Beads for Biosorption Applications and Studies of Lead Uptake. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2007**, *143* (2), 115–128. <https://doi.org/10.1007/s12010-007-0041-4>.
- (442) Wang, W.; Zong, L.; Wang, A. A Nanoporous Hydrogel Based on Vinyl-Functionalized Alginate for Efficient Absorption and Removal of Pb²⁺ Ions. *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *62*, 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.08.038>.
- (443) Soltani, R. D. C.; Khorramabadi, G. S.; Khataee, A. R.; Jorfi, S. Silica Nanopowders/Alginate Composite for Adsorption of Lead (II) Ions in Aqueous Solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45* (3), 973–980. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.09.014>.
- (444) Wang, Y.; Shi, L.; Gao, L.; Wei, Q.; Cui, L.; Hu, L.; Yan, L.; Du, B. The Removal of Lead Ions from Aqueous Solution by Using Magnetic Hydroxypropyl Chitosan/Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes Composites. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *451*, 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.048>.
- (445) Vijayalakshmi, K.; Devi, B. M.; Latha, S.; Gomathi, T.; Sudha, P. N.; Venkatesan, J.; Anil, S. Batch Adsorption and Desorption Studies on the Removal of Lead (II) from Aqueous Solution Using Nanochitosan/Sodium Alginate/Microcrystalline Cellulose Beads. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *104*, 1483–1494. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.120>.
- (446) Wang, Z.; Wu, S.; Zhang, Y.; Miao, L.; Zhang, Y.; Wu, A. Preparation of Modified Sodium Alginate Aerogel and Its Application in Removing Lead and Cadmium Ions in Wastewater. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *157*, 687–694. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.228>.
- (447) Li, K.; Zheng, Z.; Li, Y. Characterization and Lead Adsorption Properties of Activated Carbons Prepared from Cotton Stalk by One-Step H₃PO₄ Activation. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181* (1), 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.030>.
- (448) Thirumavalavan, M.; Wang, Y.-T.; Lin, L.-C.; Lee, J.-F. Monitoring of the Structure of Mesoporous Silica Materials Tailored Using Different Organic Templates and Their Effect on the Adsorption of Heavy Metal Ions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (16), 8165–8174. <https://doi.org/10.1021/jp200029g>.
- (449) Nayak, A.; Bhushan, B.; Gupta, V.; Sharma, P. Chemically Activated Carbon from Lignocellulosic Wastes for Heavy Metal Wastewater Remediation: Effect of Activation Conditions. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *493*, 228–240. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.031>.
- (450) Googerdchian, F.; Moheb, A.; Emadi, R. Lead Sorption Properties of Nanohydroxyapatite–Alginate Composite Adsorbents. *Chem. Eng. J.* **2012**, *200–202*, 471–479. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.084>.

- (451) Moattari, R. M.; Rahimi, S.; Rajabi, L.; Derakhshan, A. A.; Keyhani, M. Statistical Investigation of Lead Removal with Various Functionalized Carboxylate Ferroxane Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *283*, 276–291. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.025>.
- (452) Shawky, H. A. Improvement of Water Quality Using Alginate/Montmorillonite Composite Beads. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119* (4), 2371–2378. <https://doi.org/10.1002/app.32694>.
- (453) Chen, J. P.; Hong, L.; Wu, S.; Wang, L. Elucidation of Interactions between Metal Ions and Ca Alginate-Based Ion-Exchange Resin by Spectroscopic Analysis and Modeling Simulation. *Langmuir* **2002**, *18* (24), 9413–9421. <https://doi.org/10.1021/la026060v>.
- (454) Peng, W.; Li, H.; Liu, Y.; Song, S. A Review on Heavy Metal Ions Adsorption from Water by Graphene Oxide and Its Composites. *J. Mol. Liq.* **2017**, *230*, 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064>.
- (455) Zhou, G.; Liu, C.; Tang, Y.; Luo, S.; Zeng, Z.; Liu, Y.; Xu, R.; Chu, L. Sponge-like Polysiloxane-Graphene Oxide Gel as a Highly Efficient and Renewable Adsorbent for Lead and Cadmium Metals Removal from Wastewater. *Chem. Eng. J.* **2015**, *280*, 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.041>.
- (456) Wang, Y.; Yao, W.; Wang, Q.; Yang, Z.; Liang, L.; Chai, L. Synthesis of Phosphate-Embedded Calcium Alginate Beads for Pb(II) and Cd(II) Sorption and Immobilization in Aqueous Solutions. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2016**, *26* (8), 2230–2237. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64340-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64340-6).
- (457) Moscofian, A. S. O.; Airoldi, C. Synthesized Layered Inorganic–Organic Magnesium Organosilicate Containing a Disulfide Moiety as a Promising Sorbent for Cations Removal. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *160* (1), 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.084>.
- (458) Rajiv Gandhi, M.; Meenakshi, S. Preparation and Characterization of Silica Gel/Chitosan Composite for the Removal of Cu(II) and Pb(II). *Int. J. Biol. Macromol.* **2012**, *50* (3), 650–657. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.01.012>.
- (459) Chiew, C. S. C.; Yeoh, H. K.; Pasbakhsh, P.; Krishnaiah, K.; Poh, P. E.; Tey, B. T.; Chan, E. S. Halloysite/Alginate Nanocomposite Beads: Kinetics, Equilibrium and Mechanism for Lead Adsorption. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *119*, 301–310. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.032>.
- (460) Hu, Z.-H.; Omer, A. M.; Ouyang, X.; Yu, D. Fabrication of Carboxylated Cellulose Nanocrystal/Sodium Alginate Hydrogel Beads for Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *108*, 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.171>.
- (461) Wang, Z.; Huang, Y.; Wang, M.; Wu, G.; Geng, T.; Zhao, Y.; Wu, A. Macroporous Calcium Alginate Aerogel as Sorbent for Pb²⁺ Removal from Water Media. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4* (3), 3185–3192. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.032>.
- (462) Gao, Q.; Wang, X.; Wang, H.; Liang, D.; Zhang, J.; Li, J. Sulfhydryl-Modified Sodium Alginate Film for Lead-Ion Adsorption. *Mater. Lett.* **2019**, *254*, 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.055>.
- (463) Sangeetha, K.; Vidhya, G.; Vasugi, G.; Girija, E. K. Lead and Cadmium Removal from Single and Binary Metal Ion Solution by Novel Hydroxyapatite/Alginate/Gelatin Nanocomposites. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6* (1), 1118–1126. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.018>.
- (464) Saber-Samandari, S.; Saber-Samandari, S.; Nezafati, N.; Yahya, K. Efficient Removal of Lead (II) Ions and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Chitosan/Fe-Hydroxyapatite Nanocomposite Beads. *J. Environ. Manage.* **2014**, *146*, 481–490. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.010>.
- (465) Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrès, Y.; Le Cloirec, P. Comparison of the Fixation of Several Metal Ions

- onto a Low-Cost Biopolymer. *Water Supply* **2002**, 2 (5–6), 217–224. <https://doi.org/10.2166/ws.2002.0172>.
- (466) Ngomsik, A.-F.; Bee, A.; Siaugue, J.-M.; Cabuil, V.; Cote, G. Nickel Adsorption by Magnetic Alginate Microcapsules Containing an Extractant. *Water Res.* **2006**, 40 (9), 1848–1856. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.036>.
- (467) Nastaj, J.; Przewłocka, A.; Rajkowska-Myśliwiec, M. Biosorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on Calcium Alginate Beads: Equilibrium, Kinetic and Mechanism Studies. *Pol. J. Chem. Technol.* **2016**, 18 (3), 81–87. <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0052>.
- (468) Attar, K.; Demey, H.; Bouazza, D.; Sastre, A. M. Sorption and Desorption Studies of Pb(II) and Ni(II) from Aqueous Solutions by a New Composite Based on Alginate and Magadiite Materials. *Polymers* **2019**, 11 (2). <https://doi.org/10.3390/polym11020340>.
- (469) Hossain, M. A.; Ngo, H. H.; Guo, W. S.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Vigneswaran, S.; Nguyen, T. V. Competitive Adsorption of Metals on Cabbage Waste from Multi-Metal Solutions. *Bioresour. Technol.* **2014**, 160, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.107>.
- (470) Gao, Z.; Bandosz, T. J.; Zhao, Z.; Han, M.; Qiu, J. Investigation of Factors Affecting Adsorption of Transition Metals on Oxidized Carbon Nanotubes. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 167 (1), 357–365. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.050>.
- (471) Li, Y.-H.; Ding, J.; Luan, Z.; Di, Z.; Zhu, Y.; Xu, C.; Wu, D.; Wei, B. Competitive Adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ Ions from Aqueous Solutions by Multiwalled Carbon Nanotubes. *Carbon* **2003**, 41 (14), 2787–2792. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00392-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00392-0).
- (472) Lima, I. M.; Marshall, W. E.; Klasson, T. K. Removal of Heavy Metals from Solution by a Novel Swine Manure-Based Activated Carbon. *Sard. 2007 Proc. Elev. Int. Waste Manag. Landfill Symp. Cagliari Italy 1-5 Oct. 2007* **2007**.
- (473) Auboiroux, M.; Melou, F.; Bergaya, F.; Touray, J. C. Hard and Soft Acid-Base Model Applied to Bivalent Cation Selectivity on a 2:1 Clay Mineral. *Clays Clay Miner.* **1998**, 46 (5), 546–555. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460508>.
- (474) Usman, A. R. A. The Relative Adsorption Selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by Soils Developed on Shale in New Valley, Egypt. *Geoderma* **2008**, 144 (1), 334–343. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.12.004>.
- (475) Papageorgiou, S. K.; Katsaros, F. K.; Kouvelos, E. P.; Nolan, J. W.; Le Deit, H.; Kanellopoulos, N. K. Heavy Metal Sorption by Calcium Alginate Beads from *Laminaria Digitata*. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137 (3), 1765–1772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.017>.
- (476) Sulaymon, A. H.; Ebrahim, S. E.; Mohammed-Ridha, M. J. Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Biosorption of Pb(II), Cr(III), and Cd(II) Ions by Dead Anaerobic Biomass from Synthetic Wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2012**, 20, 175–187. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0854-8>.
- (477) Ahmad, R.; Mirza, A. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) by Alginate-Au-Mica Bionanocomposite: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies. *Process Saf. Environ. Prot.* **2017**, 109, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.020>.
- (478) Ebrahimi, F.; Sadeghizadeh, A.; Neysan, F.; Heydari, M. Fabrication of Nanofibers Using Sodium Alginate and Poly(Vinyl Alcohol) for the Removal of Cd²⁺ Ions from Aqueous Solutions: Adsorption Mechanism, Kinetics and Thermodynamics. *Heliyon* **2019**, 5 (11), e02941. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02941>.