

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option : Génie Chimique**

**Par**

**BOUKHALFA Nadia**

**THÈME**

**Etude de l'élimination des polluants émergents par  
des matériaux composites**

**Soutenue le 30/ 11 / 2019 devant le Jury :**

<b>AZIZI Amor</b>	<b>Pr.</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>BOUTAHALA Mokhtar</b>	<b>Pr.</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>RIDA Kamel</b>	<b>Pr.</b>	<b>Univ. Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel</b>	<b>Examinateur</b>
<b>BOUREMMAD Farida</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>REFFAS Abdelbaki</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Mohamed Boudiaf- M'sila</b>	<b>Examinateur</b>

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

# وجعلنا من الماء كل شيء حي أفلا يؤمنون

صدق الله العظيم

سورة الانبياء



# **Sommaire**

Sommaire.....	4
Remerciements.....	9
Introduction générale.....	11
Chapitre I : Contexte de l'étude.....	14
1. Traitement des eaux.....	16
2. Adsorption.....	18
2.1.Principe.....	18
2.2.Adsorbants.....	18
2.2.1. Choix de l'adsorbant.....	18
2.2.2. Adsorbants carbonés.....	19
2.2.3. Adsorbants argileux.....	21
2.2.4. Adsorbants magnétiques.....	23
2.2.5. Polymères de coordination.....	27
2.2.6. Polysaccharides.....	29
2.2.7. Adsorbants composites.....	32
3. Objectif de la thèse.....	33
Chapitre II : Matériel et méthodes.....	35
1. Introduction.....	37
2. Synthèse d'adsorbants nanocomposites magnétiques.....	37
2.1.Billes d'alginate/maghémite/nanotubes de carbone multifeuillets (A/ $\gamma$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNTs).....	37
2.2.Billes d'alginate/sépiolite/ magnétite/bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP).....	39
3. Techniques de caractérisation d'adsorbants.....	41
3.1.Détermination de la taille des billes humides.....	41
3.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	42
3.3.Diffraction des rayons X (DRX).....	42

3.4. Analyse thermiques par ATG-ATD.....	43
3.5. Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) et à dispersion d'énergie (MEB-EDX).....	43
3.6. Mesure d'aimantation par VSM (Vibrating Sample Magnetometer).....	44
3.7. Analyse texturale.....	44
4. Les polluants modèles.....	45
4.1. Le bleu de méthylène.....	45
4.2. Le Césium-137.....	45
5. Modèles théoriques.....	46
5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	46
5.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	48
5.3. Thermodynamique d'adsorption.....	49
6. Conclusion.....	49
Chapitre III : Etude de l'élimination par adsorption du bleu de méthylène (BM) par les billes d'alginate/maghémite/nanotubes de carbone multifeuillets (A/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNTs).....	50
1. Introduction.....	52
2. Caractérisation des billes A/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNTs.....	52
2.1. Détermination de la taille des billes.....	52
2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	53
2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	54
2.4. Analyse thermiques par ATG-ATD.....	56
2.5. Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) et à dispersion d'énergie (MEB-EDX).....	59
2.6. Mesure d'aimantation (VSM).....	61
2.7. Analyse texturale.....	62
3. Adsorption du bleu de méthylène sur les billes A/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNTs.....	63

3.1. Isotherme d'adsorption.....	65
3.2. Effet du temps de contact et de concentration en colorant sur l'adsorption....	68
3.3. Effet du pH sur l'adsorption.....	70
3.4. Effet de la température sur l'adsorption.....	71
3.5. Effet de la force ionique sur l'adsorption.....	73
3.6. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption.....	74
3.7. Mécanisme d'adsorption.....	75
4. Régénération des billes.....	76
5. Conclusion.....	78

Chapitre IV : Etude de l'élimination par adsorption du Césium-137 (Cs) par les billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP).....	81
1. Introduction.....	83
2. Caractérisation des billes A/Sep/NP/BP.....	83
2.1. Détermination de la taille des billes.....	83
2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	83
2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	85
2.4. Analyse thermiques par ATG-ATD.....	87
2.5. Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG).....	90
2.6. Mesure d'aimantation (VSM).....	91
2.7. Analyse texturale.....	92
3. Adsorption du césium-137 (Cs) sur les billes A/Sep/NP/BP.....	94
3.1. Isotherme d'adsorption.....	96
3.2. Effet du temps de contact et de concentration en colorant sur l'adsorption....	99
3.3. Effet du pH sur l'adsorption.....	101
3.4. Effet de la température sur l'adsorption.....	103
3.5. Effet de la force ionique sur l'adsorption.....	104
3.6. Mécanisme d'adsorption.....	105

4. Régénération des billes.....	106
5. Conclusion.....	109
Conclusion générale.....	111
Références.....	114

## **Remerciements**

Je remercie Dieu en premier lieu, qui m'a donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Un immense merci à toute ma famille. Un merci spécial à maman pour sa tendresse, sa confiance, son soutien et son encouragement.

Je tiens à témoigner ici ma vive reconnaissance à mon mari qui m'a soutenu et encouragée.

Je voudrais exprimer une sincère gratitude au Pr. Mokhtar Boutahala, mon directeur de thèse, d'avoir accepté de diriger ce travail. Merci pour m'avoir suivie pendant ces quatre années. Merci pour votre soutien, vos recommandations et vos précieux conseils.

J'exprime ma vive reconnaissance aux membres du jury, MM. A. Azizi, K. Reda, A. Reffas et M<sup>me</sup> F. Bouremmad pour m'avoir honorée d'accepter de juger ce travail.

Je remercie Pr. Saci. Nacef, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC) de l'Université de Ferhat Abbas Sétif 1 dont j'ai réalisé l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène.

J'adresse mes sincères remerciements à Pr. Ani Idris, de m'avoir permis d'effectuer la synthèse du ferrofluide citraté utilisé dans ce travail de thèse au sein de son laboratoire à Universiti Teknologi Malaysia (UTM).

Je remercie très chaleureusement, Pr. Eduardo Ruiz-Hitzky, pour m'avoir permis d'effectuer l'étude de l'élimination du césium au sein de son laboratoire HBP (Espagne) et pour m'avoir suivie pendant mon séjour. Un grand merci pour son savoir-faire dans ce domaine et le grand intérêt qu'il a donné à ce travail.

Enfin, je remercie P. Aranda et M. Darder pour leur contribution à la réalisation de l'étude de l'élimination du césium. Leurs conseils et leur aide m'ont beaucoup apporté.

# **Introduction générale**

Au cours ces dernières années, le changement climatique, la croissance de la population humaine et l'insuffisance des ressources en eau ont fait la réhabilitation des eaux polluées une nécessité urgente. C'est aussi devenu important de développer les procédés de traitement des eaux, notamment à l'échelle industrielle, pour produire une eau propre et réutilisable au lieu de la décharger dans la nature.

Les métaux lourds et les colorants organiques qui proviennent des activités humaines comme l'agriculture, l'exploitation des mines et l'industrie des textiles sont parmi les polluants qui constituent une grande menace sur les milieux aquatiques vue leur résistance à la biodégradabilité et leur accumulation dans les tissus vivants.

L'élimination de ces polluants est toujours possible étant donné la disponibilité de nombreux procédés de traitement. L'adsorption est l'un des procédés qui ont exhibés une grande rentabilité pour l'élimination de différents types de contaminants. Par ailleurs, la recherche et le développement de nouveaux adsorbants efficaces, écologiques, rentables et économiques pour le traitement des eaux est un grand challenge. Récemment, les nanocomposites magnétiques à base des oxydes de fer ont montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des polluants en raison de leur multifonctionnalité et réactivité élevée.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés aux billes composites d'alginate possédant à la fois des propriétés magnétiques pour faciliter leur séparation du milieu à dépolluer, et des propriétés adsorbantes permettant d'éliminer des polluants présents dans les eaux. Notre objectif est de développer des matériaux originaux qui pourraient être intégrés dans une filière de traitement des eaux à l'échelle industrielle. Nous nous sommes concentrés sur l'adsorption de polluants organiques et inorganiques en choisissant un colorant et un métal radioactif comme modèles.

Ce travail a pour objectif dans une première étape, la caractérisation physicochimique des billes constituées d'un biopolymère (alginate) dans lesquelles sont encapsulées les nanoparticules magnétiques avec d'autres adsorbants supplémentaires renforçant leurs propriétés adsorbantes vis-à-vis les polluants ciblés. Cette étape permettra d'établir les différentes propriétés de ces matériaux qui peuvent affecter leurs propriétés adsorbantes. Dans une deuxième étape, nous avons étudié l'élimination du bleu de méthylène comme polluant organique et le césium-137 comme polluant inorganique par les billes magnétiques. Ces études ont été réalisées en fonction de plusieurs paramètres afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption et de contribuer à la compréhension du mécanisme de l'élimination de ces polluants par ces adsorbants.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le chapitre I présentera une étude bibliographique sur les différents procédés utilisés dans le traitement des eaux en mettant l'accent sur l'adsorption. Ainsi, les propriétés des principaux adsorbants déjà utilisés dans cette étude seront également décrites. Et enfin, nous présenterons l'objectif de cette thèse.

Dans le chapitre II, les matériaux utilisés pour préparer les billes et les propriétés des polluants modèles, ainsi que les techniques de caractérisation et les modèles théoriques utilisés pour décrire les résultats expérimentaux seront présentés.

Le chapitre III sera consacré sur la caractérisation des billes magnétiques d'alginate contenant les nanoparticules de la maghémite stabilisées par les citrates et les nanotubes de carbone multifeuillets acidifiés. Nous étudierons leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène en regardant l'effet de différents facteurs qui influencent le processus d'adsorption.

Le chapitre IV présente les résultats de la caractérisation des billes magnétiques d'alginate contenant les nanoparticules de la magnétite et le bleu de Prusse assemblées à la sépiolite ainsi que leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du césium-137 sous l'effet de différents facteurs opérationnels.

Enfin, la conclusion générale présentera les principaux résultats de ce travail.

# **Chapitre I**

## **Contexte de l'étude**

1	Traitement des eaux .....	16
2	Adsorption.....	18
2.1	Principe .....	18
2.2	Adsorbants .....	18
2.2.1	Choix de l'adsorbant.....	18
2.2.2	Adsorbants carbonés.....	19
2.2.3	Adsorbants argileux .....	21
2.2.4	Adsorbants magnétiques.....	23
2.2.5	Polymères de coordination .....	27
2.2.6	Polysaccharides .....	29
2.2.7	Adsorbants composites .....	32
3	Objectif de la thèse.....	33

En tant que ressource naturelle précieuse, l'eau est essentielle à la santé de la vie et de l'environnement. Sa qualité est importante et a une valeur sociale, économique et environnementale majeure. Au cours des dernières années, de nombreux types de produits chimiques liés à l'activité humaine ont souvent été détectés dans les eaux. Face à l'insuffisance continue des ressources en eau, la réhabilitation des eaux polluées est devenue une nécessité urgente. Nous présenterons dans ce chapitre, quelques opérations unitaires de traitement des eaux, précisément l'adsorption. Puis l'accent sera mis sur les différents adsorbants utilisés dans ce travail avant de citer l'objectif de cette thèse.

## 1 Traitement des eaux

Les opérations de traitement des eaux dépendent de la nature de l'eau à traiter, mais presque la totalité des eaux subissent les mêmes opérations unitaires de traitement. Ces traitements faisant appel aux processus suivants [1-5] :

- l'oxydoréduction : par voie physico-chimique ou biologique comme la précipitation du fer ferreux après son oxydation en fer ferrique, l'oxydation ou la réduction des formes indésirables (conversion des nitrites en nitrates, élimination des nitrates sous forme de  $N_2$  ...), la transformation de composés toxiques (exemple Cr(VI)), la dégradation des matières organiques par voie biologique ;
- l'oxydation chimique par chloration : le chlore a un effet désinfectant sur les germes pathogènes et provoque l'inactivation des virus ;
- l'oxydation par ozonation : l'ozone permet de détruire un grand nombre de micropolluants, il améliore les goûts, les odeurs et détruit les couleurs ;
- l'adsorption : un polluant est éliminé de l'eau par un adsorbant notamment par des charbons actifs ;
- la flottation : ce procédé est appliqué à la séparation solide-liquide (flottation de précipité) et à l'extraction d'ions (flottation ionique) ;
- la décantation : elle consiste à séparer d'un liquide les particules en suspension en utilisant les forces gravitaires ;
- les échanges ioniques : un ion nocif est retiré de la solution de faible concentration et remplacé par un autre inoffensif en utilisant couramment des résines échangeuses d'ions ;
- les séparations par membranes : l'eau déplace par perméation à travers des membranes semi-sélectives à base de polymères sous l'effet d'un gradient de pression ;
- les traitements par les ultraviolets : c'est une décontamination ou stérilisation par irradiation UV des cellules vivantes contenues dans l'eau traversant la chambre

d'irradiation. Ce traitement est simple et s'accompagne de la formation d'aucun produit de réaction avec les matières organiques de l'eau.

Sachant que tous ces procédés ont des avantages et des inconvénients, l'adsorption reste le procédé le plus avantageux car elle peut être intégrée dans une filière performante et économique.

*Tableau I.1 : avantages et inconvénients de quelques opérations unitaires de traitement des eaux.*

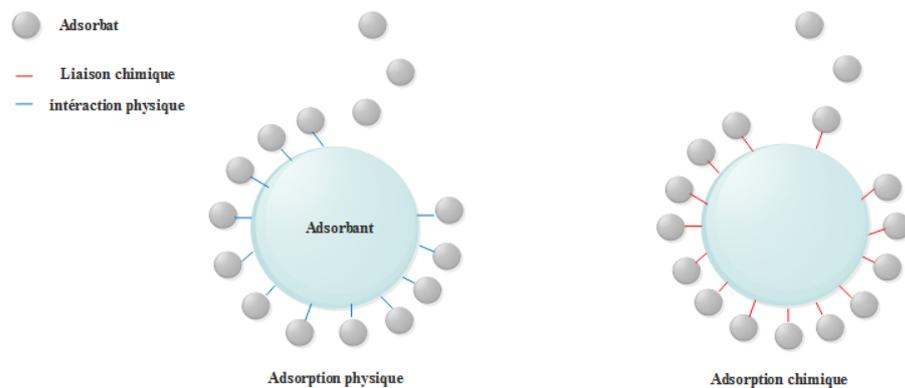
<b>Opération</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>traitement biologique</b>	-rendement stable -coût modéré	-production des boues excédentaires qui présentent une source de développement d'insectes et germes pathogènes
<b>chloration</b>	-économique	-formation des produits chlorés comme les chloramines et des goûts désagréables
<b>ozonation</b>	- sélectivité et destruction des composés toxiques -aucune formation d'haloformes	-l'ozone est instable, il est produit sur le lieu de consommation
<b>échange d'ions</b>	-écologique -débit élevé d'eau traitée -faible coût d'entretien	-l'encrassement des résines bloque les tuyaux dans le récipient de l'eau -contamination organique et bactérienne des résines
<b>adsorption</b>	-facile -variation de flux possible	-l'adsorbant doit être remplacé de façon régulière ou régénéré
<b>séparation membranaire</b>	-grande variété des polluants éliminés en fonction de leurs tailles	-limité par la sensibilité des membranes à la température, pH, acides, microorganismes et compactage
<b>traitement par UV</b>	-facile, -économique -efficace -écologique	-nécessite une eau de bonne transmittance et faible turbidité -n'élimine pas les métaux lourds, les sels, le chlore

## 2 Adsorption

### 2.1 Principe

Le principe de l'adsorption repose sur la capacité d'un solide de fixer des molécules d'un gaz ou liquide sur sa surface. Les molécules adsorbées sont appelées soluté ou adsorbat et le solide est nommé adsorbant. La surface de l'adsorbant comprend les surfaces externes et internes. Plus le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant est important, plus sa surface est importante.

Selon le type des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. La physisorption se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et se produit sans modification de la structure moléculaire. Dans le cas de la chimisorption, les molécules adsorbées sont fixées sur la surface de l'adsorbant par des liaisons chimiques beaucoup plus fortes que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible ou irréversible [1].



*Figure I. 1 : illustration schématique de l'adsorption physique et chimique.*

### 2.2 Adsorbants

#### 2.2.1 Choix de l'adsorbant

Dans le domaine industriel, la performance de l'adsorption est directement liée à la qualité de l'adsorbant. D'une manière générale, un bon adsorbant doit présenter une capacité d'adsorption importante pour le constituant à éliminer. Il faut qu'il soit sélectif pour lui par rapport à d'autres constituants pour faciliter sa séparation. Il doit posséder des propriétés thermodynamiques et cinétiques intéressantes pour avoir un procédé rapide et diminuer les investissements. La résistance mécanique, chimique et thermique d'un adsorbant doit être satisfaisante pour assurer des durées de vie suffisantes. Dans certaines applications de

traitement des eaux, le coût de l'adsorbant peut devenir un critère primordial d'où la nécessité de régénérer les adsorbants.

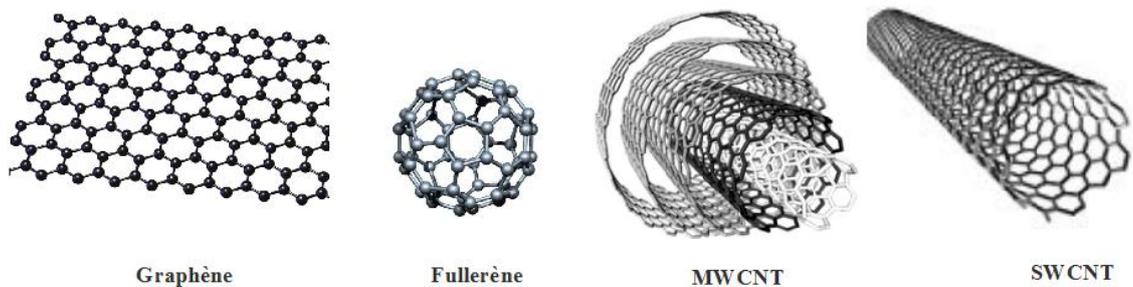
### 2.2.2 Adsorbants carbonés

Ces adsorbants regroupent les charbons actifs et les matériaux à base de carbone. Parmi toutes les classes de matériaux carbonés, notre travail est focalisé sur les nanotubes de carbone.

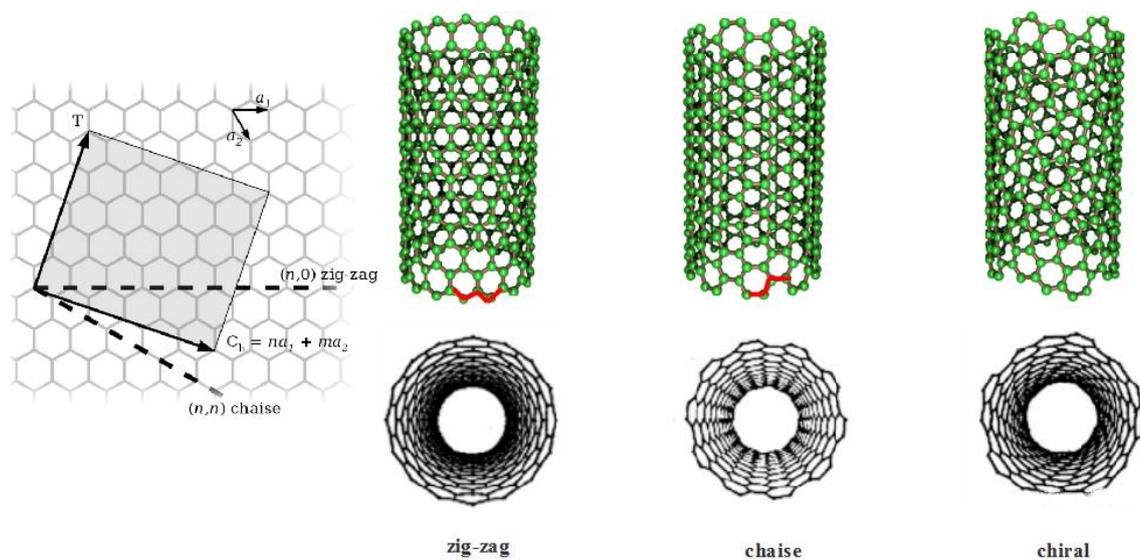
Les nanotubes de carbone constituent la nouvelle forme allotropique du carbone. Ils peuvent être fabriqués par une méthode similaire à celle utilisée pour la préparation des fullerènes. Il existe deux types de nanotubes de carbone : les nanotubes de carbone monofeuillets composés d'un seul feuillet de graphène (SWCNT pour single walled carbon nanotubes) et les nanotubes de carbone multifeuillets composés de plusieurs feuillets concentriques (MWCNT pour multiwalled carbon nanotubes) [6]. Les nanotubes de carbone se représentent sous forme de cylindres enroulés sur eux-mêmes et fermés ou non à ses deux extrémités par une demi-sphère. Leurs diamètres sont de l'ordre du nanomètre et leurs longueurs peuvent atteindre plusieurs micromètres. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit sa chiralité qui fixe la géométrie des nanotubes. Dans la *figure 1.3* se représente une feuille de graphène sous une structure de type nid d'abeille. Le graphène s'enroule selon le vecteur de chiralité  $C_h$  pour former le nanotube. Ce vecteur peut être décomposé en deux composantes selon les vecteurs  $a_1$  et  $a_2$  dont  $C_h = na_1 + ma_2$ . Selon la valeur de  $n$  et  $m$ , trois types d'enroulements correspondent à trois types de nanotubes peuvent être décrits [7] :

- Si  $m = 0$ , le nanotube a une structure de type zig-zag ;
- Si  $m = n$ , le nanotube a une structure de type chaise ou créneau ;
- dans tous les autres cas, le nanotube est chiral.

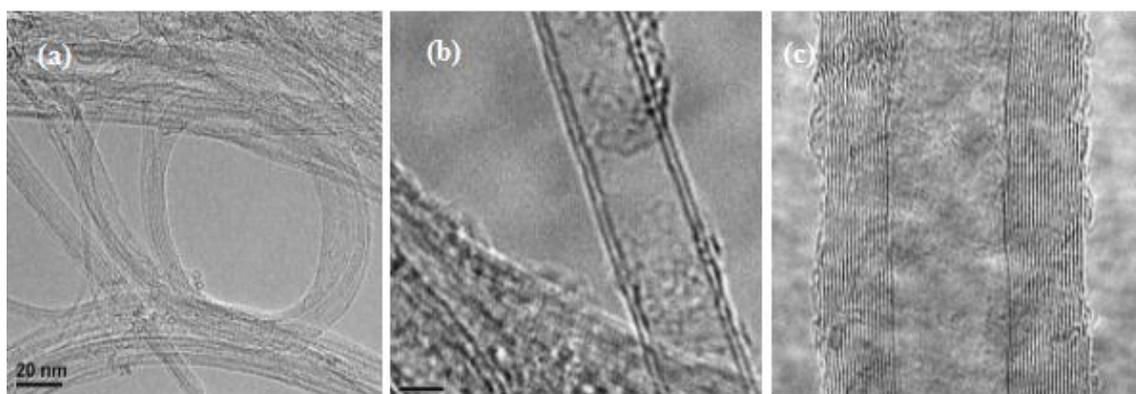
La structure exceptionnelle des nanotubes de carbone leur offre des propriétés absolument uniques. En général, les nanotubes de carbone multifeuillets présentent une surface spécifique théorique importante allant de 50 à 1315  $m^2 \cdot g^{-1}$ . La valeur de leur surface spécifique dépend principalement du nombre de feuillets [8].



**Figure I. 2 :** structure de graphène, fullerène, nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNT) et monofeuillets (SWCNT) (inspirée de [9-11]).



**Figure I. 3 :** les différentes géométries des nanotubes de carbone (inspirée de [7, 11]).



**Figure I. 4 :** Image MET de nanotubes de carbone monofeuillet (a) ; double feuillets (b) ; multifeuillets (c) [12, 13].

Compte tenu leur caractère hydrophobe, les nanotubes de carbone présentent une forte capacité d'adsorption vis-à-vis des molécules organiques tels que les composés phénoliques par

rapport à celle d'adsorbants commerciaux [14]. Ils sont aussi considérés efficaces pour l'adsorption des métaux lourds tels que Cd, Zn et Pb [15, 16] grâce à leur haute sélectivité.

L'utilisation des nanotubes de carbone pour le traitement des eaux polluées par des colorants a débuté en 2004 par B. Fugetsu et al. [17]. Selon C. H. Liu et al. [18], la principale force d'interaction entre les nanotubes de carbone et les colorants est fortement influencée par les liaisons  $\pi$ - $\pi$ , ainsi que la charge des nanotubes de carbone et des colorants [19]. En général, les nanotubes de carbone sont chargés positivement et par conséquent, l'adsorption des colorants anioniques soient plus favorables que celle des colorants cationiques. Cependant, les études menées par Wang et al. [20] ont révélé que l'adsorption d'un colorant cationique bleu de méthylène est plus importante que celle d'un colorant anionique rouge acide 183. Des études ultérieures ont montré que la structure plane du bleu de méthylène fournit une conformation face à face favorable aux interactions  $\pi$ - $\pi$  entre le chromophore du bleu de méthylène et les nanotubes de carbone [21].

A l'heure actuelle, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone contribue à améliorer leurs performances d'adsorption par incorporation de nouvelles fonctions à la surface des feuillets [22]. Elle permet d'obtenir une affinité plus forte et une sélectivité importante vis-à-vis de certains polluants. De plus, les modifications de surface améliorent leur solubilité dans l'eau à traiter [23] et amener les nanotubes de carbone à se repousser, ce qui aide à libérer leur mouvement individuel dans l'eau sans avoir des agrégations [24].

Les nanotubes de carbone sont très chers à produire. Le prix d'un gramme de ce matériau était estimé à 500 euros au début des années 2000. Aujourd'hui, il est à moins de 250 euros le kilo [25]. Cependant, leur large surface spécifique, leur grande résistance mécanique et thermique et leur facile régénération [26-28] rend les productivités de leur application dans le traitement des eaux plus importantes et les coûts d'investissement moins chers.

### 2.2.3 Adsorbants argileux

Les argiles ou les minéraux argileux sont des phyllosilicates constitués des feuillets bidimensionnels formés par un empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). Selon le nombre des couches tétraédriques et octaédriques empilées on distingue trois familles différentes de minéraux argileux [29] :

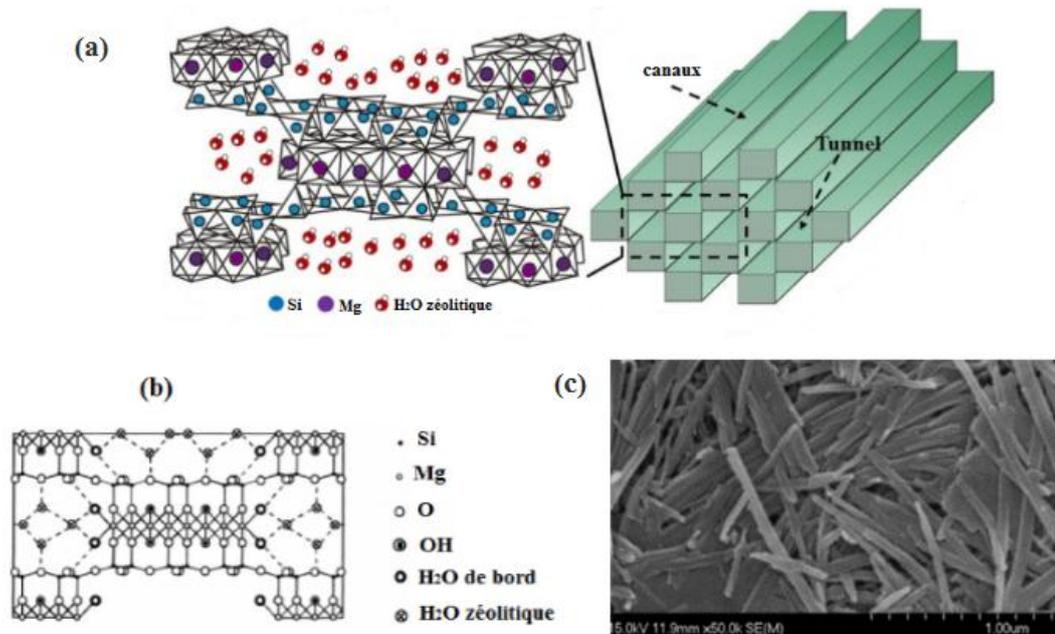
- Minéraux de type 1:1 ou (T-O) : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Ce type d'empilement caractérise le groupe de la kaolinite.

- Minéraux de type 2:1 ou (T-O-T) : le feuillet est constitué d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. Ce type regroupe les talcs, les smectites, les vermiculites, l'illite et les micas.
- Minéraux de type 2:1:1 ou (T-O-T-O) : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T entre lesquels réside une couche octaédrique interfoliaire. Ce type caractérise les chlorites.

Par ailleurs il existe une catégorie d'argiles qui appartiennent au groupe des phyllosilicates hydratés fibreux. Il s'agit de la sépiolite et la palygorskite. Elles sont composées, non de feuillets, mais de rubans à trois couches accolés en quinconce [30]. Nous nous limiterons à la description de la sépiolite de fait que notre étude a porté sur cette argile.

La sépiolite est un phyllosilicate appartenant à la famille 2 :1. Sa structure se présente sous la forme dite en pseudo-feuillets. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'oxygène où les atomes d'oxygène sont aux sommets d'un hexagone. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des canaux structuraux entre les rubans. La sépiolite est riche en Mg, la couche octaédrique comprend 8 cations de Mg et sa formule idéale est  $\text{Si}_6\text{Mg}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Des quantités variables d'eau zéolitique et des molécules d'eau liées sont contenues dans les canaux et aux bords des rubans. La discontinuité des couches tétraédriques de Si dans ces minéraux fibreux cause la présence de groupes silanols SiOH sur les surfaces externes. Ces groupes silanols sont localisés sur les bords des canaux [31].

Les tailles de fibres de la sépiolite varient beaucoup, mais vont généralement de 100 Å à 4-5 µm dans la longueur, de 100 Å à 300 Å dans la largeur et de 50 Å à 100 Å dans l'épaisseur. La taille des canaux intérieurs est de  $3.6 \times 10.6$  Å. La présence de micropores et de canaux dans la sépiolite, ainsi que sa structure fibreuse et la taille fine des particules expliquent sa grande surface spécifique. Les surfaces externes et internes moyennes ont été estimées à 400 et 500  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Néanmoins, la surface BET de la sépiolite n'est que d'environ 300  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [32].



**Figure 1.5 :** structure de la sépiolite (a), projection sur le plan 001(b) (inspirée de [33, 34]), image MEB de fibres de sépiolite (c) [33].

La structure de la sépiolite comprend trois types de sites actifs d'adsorption : (a) des ions oxygène sur la feuille tétraédrique des rubans ; (b) molécules d'eau coordonnées aux ions Mg sur les bords des rubans (deux molécules H<sub>2</sub>O par un ion Mg<sup>2+</sup>) ; et (c) des groupes SiOH le long de l'axe de la fibre [35]. La capacité d'échange cationique de la sépiolite est assez faible, elle varie de 4 à 40 mEq.100 g<sup>-1</sup> [32]. Cependant, sa capacité à adsorber les ions de métaux lourds de l'eau est importante. Des études ont montré que la sépiolite peut retenir une quantité significative de Cu, Zn, Cd, Co, Pb et Sr de l'eau [36-42]. Elle est aussi considérée efficace pour l'adsorption des éléments radioactifs comme l'uranium et le césium-137 [43, 44]. La structure unique de la sépiolite avec des canaux permet la pénétration non seulement d'ions inorganiques mais également d'ions organiques [45].

Comparativement à la plupart des argiles lamellaires, les fibres de sépiolite présentent une surface spécifique et microporosité importante, une bonne stabilité chimique et un comportement mécanique optimal, ce qui attribue à la sépiolite une excellente importance dans les applications d'adsorption [46]. Récemment, la sépiolite est largement utilisée comme un support ou une plateforme pour divers matériaux qui peuvent rester ancrés chimiquement par l'intermédiaire des groupes silanols recouvrant la surface externe des fibres [47, 48].

#### 2.2.4 Adsorbants magnétiques

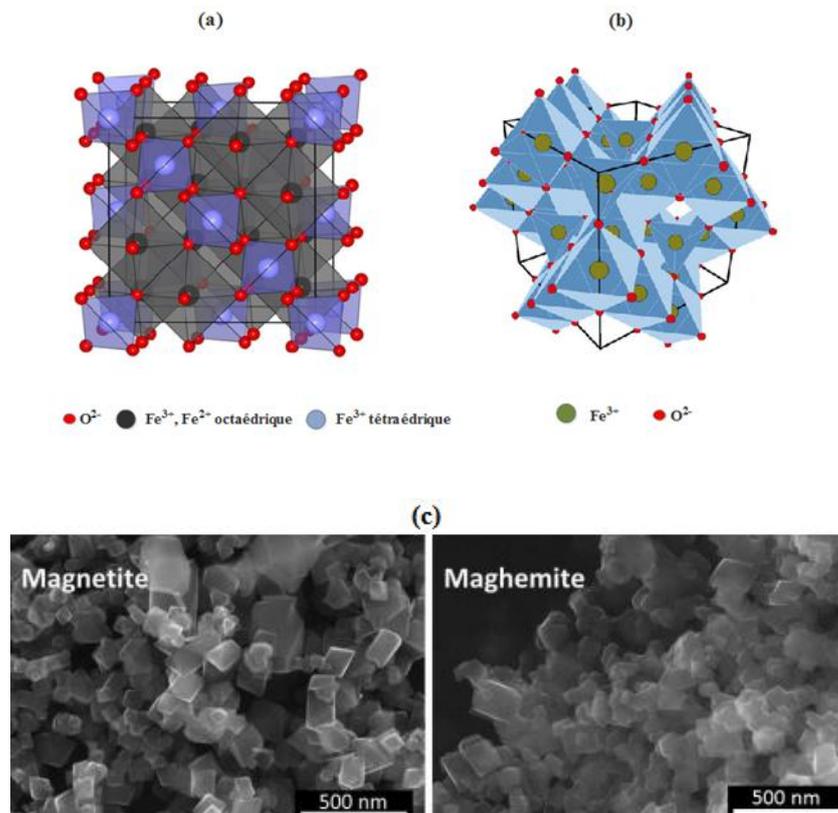
Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés. Dans cette section nous discutons les propriétés des deux polymorphes utilisés dans ce travail : la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et la maghémite (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

La magnétite et la maghémite ont toutes les deux une structure spinelle inverse, mais se différenciant par la présence ou non d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  au sein de leur réseau cristallin [49]. La magnétite a une couleur noir, sa formule peut s'écrire comme  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{A}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$  où les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) sont en sites octaédriques et les ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sont à la fois en sites octaédriques et tétraédriques. Elle cristallise dans une structure  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  du système cubique. Son paramètre de maille  $a = 8.396 \text{ \AA}$  [50], dont chaque maille élémentaire se compose de 8 atomes de  $\text{Fe}^{2+}$ , 16 atomes de  $\text{Fe}^{3+}$  et 32 atomes de  $\text{O}^{2-}$  [51, 52].

La maghémite est un oxyde de  $\text{Fe}^{3+}$  qui dérive de la magnétite [51, 53, 54]. Elle est caractérisée par sa couleur marron. Sa structure se caractérise par l'existence de lacunes de fer dans les sites octaédriques. Si on note les lacunes par  $\square$ , sa formule s'écrit comme  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{A}}[\text{Fe}_{5/3}^{3+}\square_{1/3}]_{\text{B}}\text{O}_4$ . La répartition des lacunes définit le groupe d'espace de la maghémite ; si les lacunes sont réparties de façon aléatoire, la maghémite possède le groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Par contre, si elles sont réparties de manière organisée dans le réseau, alors la maghémite possède le groupe d'espace  $\text{P}4_32$  (symétrique cubique) ou  $\text{P}4_32_12$  (symétrie tétragonale) [55]. Son paramètre de maille  $a = 8.345 \text{ \AA}$ . [50].

Ces matériaux sont omniprésents dans la nature, mais ils peuvent être synthétisés facilement et à faibles coûts [56]. La coprécipitation reste une des méthodes les plus utilisées pour leur synthèse. La magnétite est synthétisée par la coprécipitation chimique d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans un milieu basique, alors que la maghémite est peut être synthétisée par l'oxydation de la magnétite. Entre ces deux matériaux, il existe des états intermédiaires résultant d'une oxydation partielle des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$  [55].

La synthèse des nanoparticules magnétiques par coprécipitation dans un milieu alcalin permet d'avoir des particules de taille  $< 20 \text{ nm}$  avec une distribution de taille relativement étroite [57], ce qui leur offre des surfaces spécifiques élevées [58] et un caractère superparamagnétique. Cependant, cette méthode permettant l'augmentation de leur rapport surface/volume, ce qui leur donne la tendance à s'agréger afin de réduire leur énergie de surface.



**Figure I. 6 :** Structure du cristal de la magnétite (a) et la maghémite (b) de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  de symétrie cubique (inspirée de [59, 60]), image MEB de nanoparticules de magnétite et de maghémite [61].

La modification de surface des nanoparticules magnétiques est rendue possible grâce à la présence de nombreux groupements  $\text{OH}_2^+$ ,  $\text{OH}$  ou  $\text{O}^-$  [55]. Généralement, les nanoparticules magnétiques sont fonctionnalisées pour prévenir leur agrégation et améliorer leur stabilité colloïdale et chimique. Cette stabilité est basée sur l'équilibre entre les forces attractives et les forces répulsives. De plus, les nanoparticules de magnétite sont soumises à une oxydation en maghémite en présence d'oxygène, ce qui entraîne la nécessité d'utiliser divers molécules tels que les citrates de sodium comme enveloppe autour des nanoparticules magnétiques [62].

Les nanoparticules magnétiques sont généralement dispersées dans un solvant pour former une suspension colloïdale de nanoparticules magnétiques appelée ferrofluide. La réponse magnétique d'un ferrofluide est le résultat de l'interaction des particules magnétiques avec les molécules de solvant qui les entourent. Selon la nature du solvant, les ferrofluides sont classés en deux catégories [63] :

- Ferrofluide surfacté (non polaire) : le solvant utilisé est organique contenant des molécules telles que les tensioactifs et les polymères. La stabilité du ferrofluide provient

des répulsions stériques entre les nanoparticules recouvertes par des molécules de tensioactif ou polymère adsorbées à leur surface.

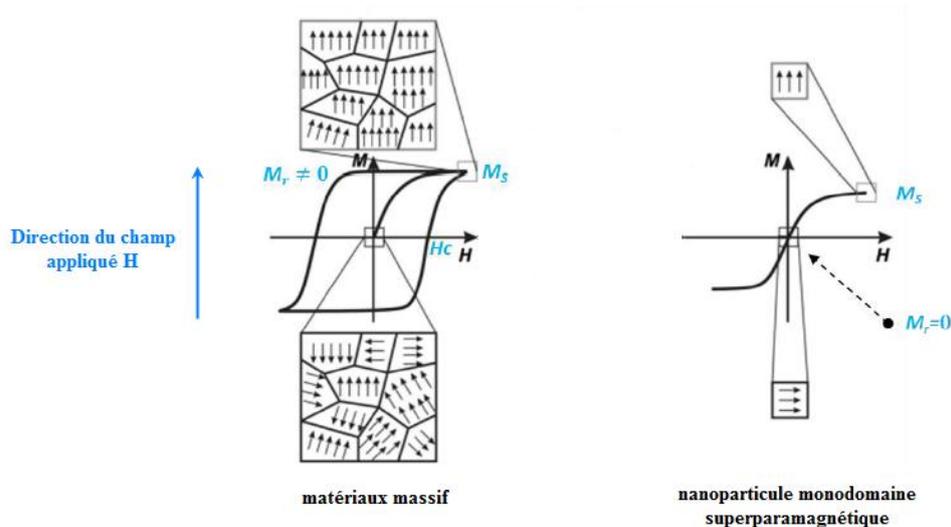
- Ferrofluide ionique (polaire) : le solvant utilisé est l'eau. La surface des nanoparticules est chargée grâce à l'ionisation des groupements hydroxyle de surface au contact de l'eau ou de l'adsorption à la surface des particules de molécules organiques ionisables [64]. Cette charge assurait la stabilité colloïdale.

La grande surface spécifique et la polarité de la surface confère aux nanoparticules magnétiques des capacités d'adsorption importantes permettant d'envisager des applications dans le domaine de traitement des eaux. Ces nanoparticules peuvent être utilisées seules et nues ou plutôt sans être fonctionnalisées pour l'adsorption des molécules inorganiques, essentiellement les métaux. L'utilisation de la maghémite est considérée efficace pour adsorber As, Cr, Zn, Cu et Cd [65-67]. La magnétite est aussi utilisée pour capter Pb, Cu, Zn et Mn [68]. Dans certaines études, les nanoparticules de la maghémite et la magnétite sont combinées pour les utilisées dans l'adsorption des métaux comme As et Cu [69]. Les nanoparticules magnétiques sont souvent utilisées après leur fonctionnalisation. Leur recouvrement par des molécules spécifiques tels que le chitosane, l'acide dimercaptosuccinique, l'acide humique, les polymères et les surfactants améliore leur capacité d'adsorption vis-à-vis d'ions métalliques tels que Cu, Hg, Ag, Pb, Cd et Ti [70-72] et organiques tels que les hydrocarbures aromatiques et le catechol [73, 74].

La séparation magnétique des polluants toxiques devient une méthode potentielle pour l'épuration des eaux usées et s'avère plus importante par rapport aux méthodes conventionnelles de traitement. Les nanoparticules magnétiques peuvent être séparées facilement après le traitement de l'eau par l'application d'un champ magnétique extérieur. Cette caractéristique ouvre la voie à la réalisation des adsorbants magnétiques par combinaison des nanoparticules magnétiques avec plusieurs d'autres adsorbants utilisables en remédiation.

Les nanoparticules de magnétite et de maghémite sont ferrimagnétiques ; elles présentent une aimantation permanente, ce qui signifie que même en absence de champ magnétique extérieur, ces nanoparticules présentent un moment dipolaire magnétique [75]. Si leur taille est  $< 20$  nm, les particules deviennent monodomaines (état le plus stable) et peuvent acquérir un comportement dit superparamagnétique, c'est-à-dire qu'elles ne possèdent aucune aimantation rémanente en l'absence de champ magnétique appliqué. Les moments magnétiques contribuant à l'aimantation  $M$  ( $\text{emu.g}^{-1}$ ) s'alignent au fur et à mesure dans la direction du champ appliqué  $H$  (Tesla) jusqu'à atteindre une valeur maximale dite l'aimantation de saturation  $M_s$ . Si le matériau est massif, une aimantation rémanente ( $M_r$ ) et un champ coercitif  $H_c$  existent

[55]. En effet, la réponse magnétique des nanoparticules dépend de leur forme, de leur distribution de taille, de l'état de leur surface et des interactions entre eux et aussi des paramètres extérieurs comme la température et l'environnement (par exemple la fonctionnalisation) [56].



**Figure I. 7 :** Représentation schématique du champ coercitif  $H_c$ , des aimantations rémanentes  $M_r$  ( $emu.g^{-1}$ ) (à  $H = 0$  Tesla) et à saturation  $M_S$  ( $emu.g^{-1}$ ) (à  $H$  maximal) en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  pour un matériau massif et nanoparticule monodomaine (inspirée de T. Guillaume [55]).

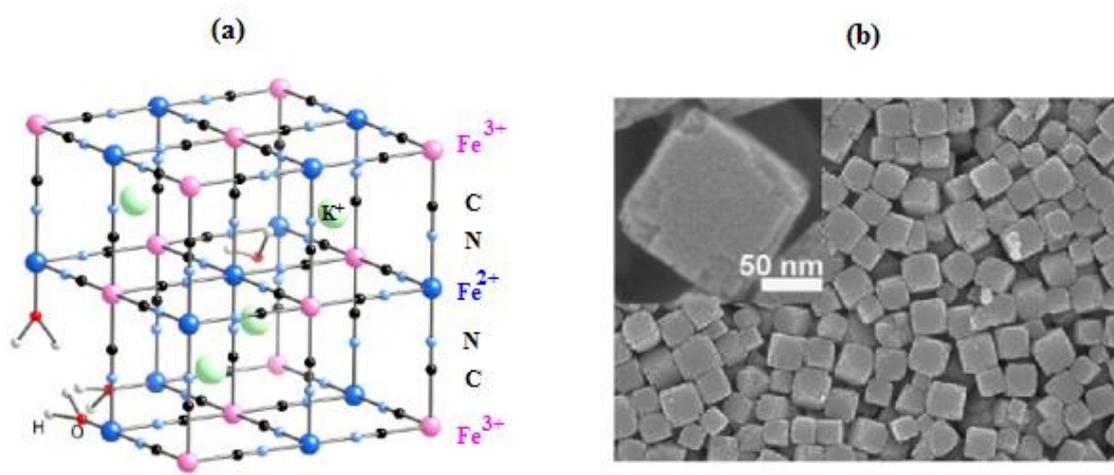
## 2.2.5 Polymères de coordination

Les polymères de coordination ou metal organic frameworks (MOFs) sont des réseaux hybrides infinis constitués de liaisons métal-ligand et construits à partir de connecteurs métalliques et de ligands pontants (au travers des groupements fonctionnels oxygénés ou azotés). Ces matériaux ont des compositions chimiques très variées grâce à la possibilité de modifier les cations métalliques (Fe, Cu, Cr, Zn, Co, ...) et les ligands organiques pontants (anionique, neutre ou mixte) [76, 77].

Leur grande porosité, la taille ajustable des pores, la stabilité thermique, la variété des architectures et la multifonctionnalité accessibles confèrent aux MOFs un très fort intérêt dans le processus d'adsorption [76-78]. Bien que les résultats reportés dans ce domaine montrent la performance des MOFs dans la séparation et la purification des gaz comme l'hydrogène, le méthane et le  $CO_2$  [79-81], ils ont montré leur efficacité pour l'adsorption de nombreuses molécules de la solution comme les colorants, les phénols et les métaux lourds [82-84]. Parmi les nombreux polymères de coordination, nous avons centré notre propos sur le bleu de Prusse (BP).

Le bleu de Prusse est d'abord le premier pigment synthétique et le premier composé de coordination. Il existe une foule de synonymes utilisés pour désigner ce composé (bleu de Berlin, bleu de Paris, bleu chinois, bleu midori, bleu de hambourg, CI 77510, ferricyanure,...) [85]. Le BP présente une couleur bleu caractéristique. Il peut être préparé par une réaction de coprécipitation des ferricyanures de potassium et d'un sel ferrique. Sa formule générale est  $[\text{Fe}^{3+}]_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$ . Le BP cristallise dans un réseau tridimensionnel cubique à faces centrées. Son paramètre de maille  $a = 10.17 \text{ \AA}$  (groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) [86] où les ions cyanures pontent les différents ions de fer ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ ). Sa structure se caractérise par la présence des lacunes non ordonnées en ferrocyanure, ce qui permet d'accueillir des molécules à l'intérieur des cavités du réseau. Des cations de potassium se trouvent au centre de certains cubes formés par les ions ferreux et ferriques. Certains sites correspondants aux groupements  $\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$  sont vides et les ions ferriques compensent l'azote manquant dans leur sphère de coordination par des molécules d'eau (figure I. 8-a) [87].

Selon la littérature, le BP est considéré comme étant soluble ou insoluble grâce à l'équilibre existant dans la solution entre les ions ferriques et ferrocyanures de part et les ions ferreux et ferricyanures de l'autre part. Le BP soluble est le ferrocyanure ferrique de potassium,  $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ . Il est obtenu à partir du chlorure ferrique et le ferrocyanure de potassium ou à partir du chlorure ferreux et le ferricyanure de potassium. Le BP insoluble est le ferrocyanure ferrique,  $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$  dans lequel le potassium du BP soluble est remplacé par un ion ferrique [88]. Dans la plupart des cas, le BP est considéré comme un mélange des deux formes soluble et insoluble.



**Figure I. 8 :** structure cristallographique de bleu de Prusse (a) (inspirée de V. Shuler [87]) ; Image MEB de bleu de Prusse (b) [89].

Le bleu de Prusse est largement utilisé pour traiter les contaminations radioactives au thallium et au césium-137 car il a une forte affinité vis-à-vis ces deux molécules. Il adsorbe le césium ou le thallium par un mécanisme d'échange d'ions et les échange avec le potassium qui est situé dans le réseau cristallin de ses deux formes. La forme insoluble du BP est la plus utilisée pour adsorber le césium car elle présente une capacité d'adsorption 3 fois supérieure à celle de la forme soluble à pH 7.5 [85, 90]. En revanche, la forme soluble semble être la plus efficace du BP dans l'adsorption du thallium [91]. En plus, la structure cubique de centres de fer liés par des ponts de cyanure permet aux cations hydratés de petites tailles tels que  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  et  $NH_4^+$  à s'insérer dans les sites interstitiels et pénétrer dans la structure de BP [92]. Dans le cas de l'adsorption du césium, le BP est peut être utilisé seul [93, 94] ou combiné avec d'autres adsorbants tel que la diatomite, les nanotubes de carbone, l'oxyde de graphène et la sépiolite [95, 96, 48]. Pour faciliter son séparation de la solution après l'adsorption du césium, le BP est généralement utilisé avec les nanoparticules magnétiques pour former des nanocomposites magnétiques [96, 97, 98, 48].

Grâce à sa structure, le bleu de Prusse possède un ordre ferromagnétique en dessous de 5.6 K. Cette propriété a amené de nombreux chercheurs à étudier la possibilité de préparer des analogues de BP pour leurs applications dans des domaines aussi variés que l'optique [87], l'électronique [99] ou la santé [78].

## 2.2.6 Polysaccharides

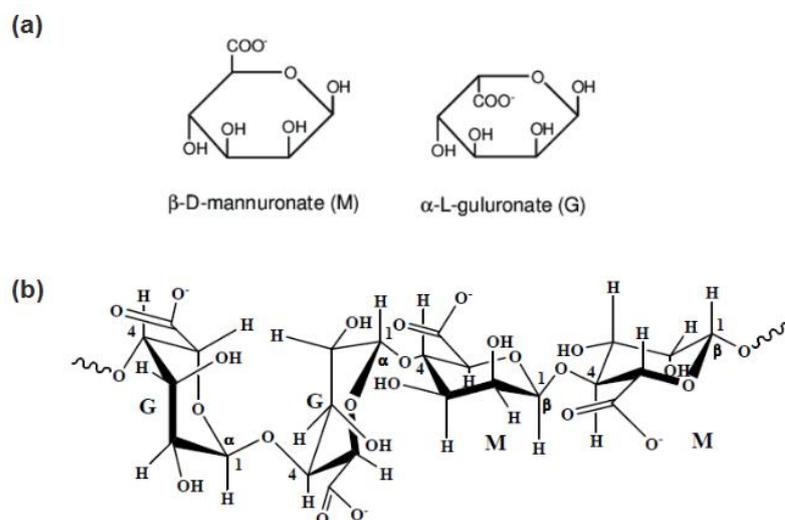
Les polysaccharides ou le plus souvent les biopolymères sont des polymères naturels constitués d'unités monosaccharides (sucres) liés entre elles par des liaisons glycosidiques [63]. Selon qu'ils présentent dans leurs structures, un ou plusieurs types d'unités monosaccharidiques, les polysaccharides peuvent être classés comme homopolysaccharides (ex : amylose, cellulose, chitine, amylopectine, glycogène) ou hétéropolysaccharides (ex : acide hyaluronique, pectine, héparine) [100, 101]. On peut aussi classer les polysaccharides d'après leurs fonctions biologiques comme polysaccharides de réserve (ex : glycogène, amidon) ou polysaccharides de structure (ex : cellulose, chitine, pectine, agar-agar, carraghénane) [101].

Dans le domaine de l'adsorption, les polysaccharides sont classés selon leur charge. Certains polysaccharides tels que le pullulane et le dextrane sont neutres, d'autres sont anioniques (chargés négativement) ou cationiques (chargés positivement). La charge des polysaccharides provient de leur structure portant des fonctions telles que l'acide carboxylique dans l'alginate, les sulfates dans les carraghénanes et les amines dans le chitosane [102].

La plupart des polysaccharides sont hydrosolubles grâce à la présence d'un grand nombre de fonction hydroxyle dans leur structure [102]. Ces macromolécules sont douées d'une

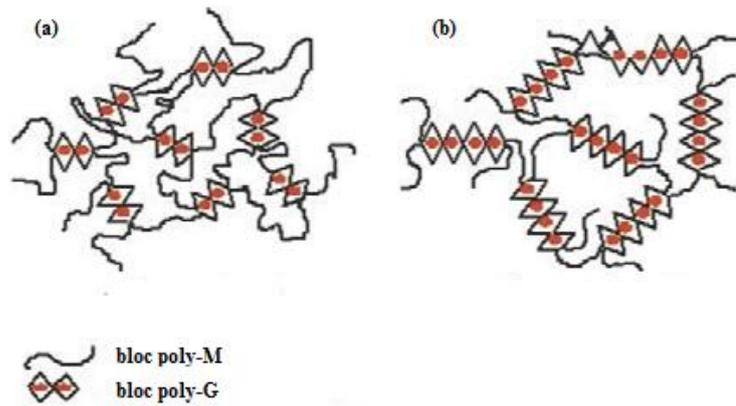
capacité de gélification qui peut s'établir selon trois mécanismes différents : la gélification ionotropique, la gélification à froid et la gélification à chaud [103, 102]. Les polysaccharides sont très abondants et présentent une ressource renouvelable. Ils sont stables, modifiables et possèdent également des propriétés biologiques et chimiques importantes telles que la non-toxicité, la biocompatibilité, la biodégradabilité, la polyfonctionnalité, la réactivité chimique élevée et la capacité d'adsorption [104].

L'alginate, objet de ce travail, est un copolymère anionique composé de deux monomères, l' $\alpha$ -L-gulonate (G) et le  $\beta$ -D-mannuronate (M), liés par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1-4) et  $\alpha$ -(1-4). Les motifs M et G sont organisés en blocs formant des régions homopolymères d'unités M ou G séparées par des zones de structure alternée (blocs MG) [63] (figure I. 9).



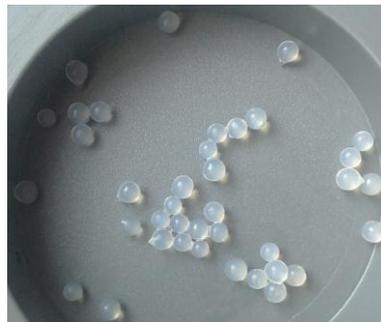
**Figure I. 9 :** structure d'alginate, monomères mannuronate M et gulonate G (a) ; conformation des chaînes d'alginate (b) [105].

La capacité d'alginate à former des gels poreux en présence de cations divalents a suscité un grand intérêt pour son application dans le domaine d'adsorption [106]. La gélification ionotropique de l'alginate est établie suite à des interactions entre les fonctions COO<sup>-</sup> du polysaccharide et les charges positives des cations [107]. L'affinité de l'alginate vis-à-vis des cations divalents peut être classée dans l'ordre décroissant suivant : Pb = Cd > Ba > Ca = Sr >> Mg. Par ailleurs cette affinité varie selon la constitution de l'alginate. Un taux élevé en blocs G génère la formation d'un réseau ouvert et statique, alors que les gels à faible taux de G (taux de M élevé) se caractérisent par de longs segments élastiques et des structures dynamiques (figure I. 10) [103].



**Figure I. 10 :** réseaux de gels d'alginate possédant des blocs d'acide guluronique de longueurs différentes : taux de M élevé (a) ; taux de G élevé (b) [103].

Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate ont poussé de nombreux chercheurs à les utiliser pour préparer des billes efficaces dans le traitement des eaux polluées. Les billes d'alginate peuvent être utilisées seules pour fixer une variété de cations au niveau des fonctions carboxylate et les séparer de l'eau. S. K. Papageorgiou et al. ont utilisé des billes d'alginate de calcium pour adsorber des cations divalents de Cu, Cd et Pb [108]. T. Gotoh et al. ont utilisé le même système pour adsorber Cu et Mn [109], alors que C. Gok et S. Aytas ont étudié l'adsorption de l'uranium. L'adsorption de molécules organiques telles que les nitrophénols et les colorants par des billes d'alginate a également été étudiée [110-113].



**Figure I. 11 :** photo de billes d'alginate de calcium préparées lors de ce travail.

Dans la majorité des cas, les billes d'alginate sont utilisées pour encapsuler un adsorbant à l'intérieur tel que les argiles [114], les nanoparticules magnétiques [115] et les nanotubes de carbone [116] ou plusieurs adsorbants à la fois [117-119]. Ce type de billes combine les propriétés physico-chimiques de l'alginate et les adsorbants encapsulés et présente des adsorbants composites puissants. En outre, l'encapsulation des adsorbants en poudre dans des billes d'alginate est une solution élégante pour faciliter leur séparation et résoudre les problèmes de leur énorme perte de masse après le traitement, ainsi que pour réduire leur coût et difficultés

de régénération à l'échelle industrielle.

### 2.2.7 Adsorbants composites

L'utilisation des matériaux composites dans le domaine de l'adsorption tend à se développer de plus en plus en raison de leur multifonctionnalité. Ces adsorbants combinent les propriétés avantageuses des matériaux constituants et compensent les limitations d'emploi de l'un ou de plusieurs d'entre eux [106, 120].

De nos jours, l'accent est mis sur le développement des adsorbants écologiques, durables et renouvelables. Les adsorbants nanocomposites constitués de matériaux de taille nanométriques dispersés dans une matrice de polymère réticulé ont acquis un regain d'intérêt dans la purification de l'eau grâce à leur haute efficacité et multifonctionnalité [121, 122]. Les polymères utilisés pour préparer un tel composite peuvent être naturels tels que l'alginate [123] ou synthétiques tels que l'alcool polyvinylique [124] ou un mélange de polymères naturels et/ou synthétiques [125, 126].

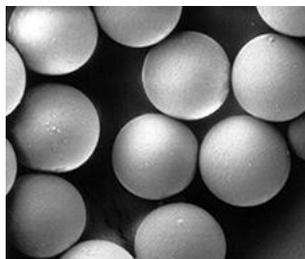
Les polymères utilisés peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de la molécule à adsorber, ou apporter des propriétés de biocompatibilité ou simplement utilisés pour encapsuler un adsorbant et faciliter son séparation et régénération après traitement. Parmi les adsorbants encapsulés dans une matrice polymère citons par exemple les nanotubes de carbone [127], l'oxyde de graphène et le bleu de Prusse [128] et les nanoparticules magnétiques [129, 130].

L'encapsulation des matériaux adsorbants tels que les nanotubes de carbones et les oxydes de fer dans des matrices de polymères peut aussi améliorer certaines propriétés physiques de leurs nanocomposites telles que la résistance mécanique pour augmenter leur durée de vie après leurs utilisations fréquentes et par conséquent, améliorer leur rentabilité.

L'utilisation des nanoparticules magnétiques avec d'autres adsorbants encapsulés dans des billes polymériques s'est fortement développée dans le domaine de l'adsorption, où leurs propriétés magnétiques sont utilisées pour faciliter la séparation des billes contenant les adsorbants classiques en vue de les utiliser dans le traitement des eaux à l'échelle industrielle. En outre, la couche en polymère de chaque bille magnétique protège l'eau de l'exposition toxique au fer contenant dans les nanoparticules magnétiques.

Parmi les plus grands fournisseurs mondiaux de billes magnétiques figurent Thermo Fisher Scientific, AMSBIO, IBA, Millipore, Bang Laboratories, BD Sciences et Miltenyi Biotec GmbH. Par exemple Thermo Fisher Scientific offre des billes magnétiques sous le nom 'Dynabeads'. Ces billes sont superparamagnétiques et présentent une grande uniformité de

taille, de forme et de surface spécifique qui offre une accessibilité optimale et une cinétique de réaction rapide en phase liquide. La majorité des billes magnétiques fournies par ces entreprises sont utilisées dans les applications de biologie moléculaire mais leur utilisation peut être étendue à l'adsorption de polluants.



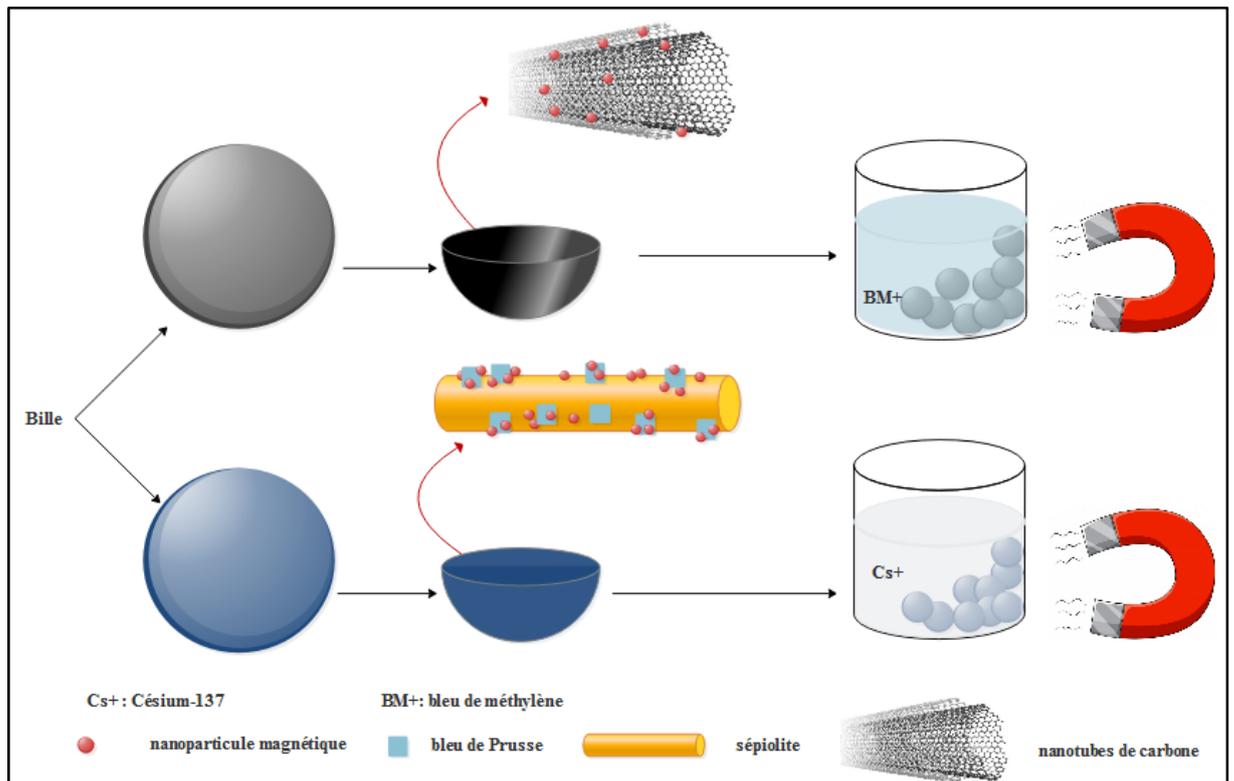
*Figure I. 12 : photo MEB de billes 'Dynabeads' [131].*

### **3 Objectif de la thèse**

Les travaux de recherche abordés lors de cette thèse ont des applications potentielles dans le traitement des eaux par adsorption. Les adsorbants auxquels nous nous sommes intéressés sont des billes d'alginate magnétiques contenant plusieurs adsorbants évoqués dans ce chapitre en vue de les utiliser pour l'extraction d'un polluant organique (bleu de méthylène) et un polluant inorganique (césium-137). Les billes présentent à la fois des propriétés adsorbantes vis-à-vis les polluants ciblés et des propriétés magnétiques pour les séparer rapidement à l'aide d'un aimant après traitement.

Notre objectif est de développer des adsorbants efficaces, écologiques, réutilisables, économiques et simplement séparables de l'eau après traitement pour avoir des applications environnementales à l'échelle industrielle. Pour atteindre cet objectif, ces stratégies de synthèses ont été employées :

- Synthèse de nanoparticules magnétiques type magnétite et maghémite de taille  $< 20$  nm pour avoir des propriétés superparamagnétiques.
- Utilisation des adsorbants ayant des surfaces spécifiques importantes tels que les nanotubes de carbone et la sépiolite.
- Elaboration de nanoparticules de bleu de Prusse pour leur efficacité en tant qu'adsorbant du césium-137.
- Utilisation de l'alginate comme biopolymère anionique pour adsorber les molécules modèles et pour encapsuler les autres adsorbants sous forme de billes.



*Schéma I. 1 : représentation schématique de l'objectif de ce travail.*

## **Chapitre II**

### **Matériel et méthodes**

1	Introduction .....	37
2	Synthèse d'adsorbants nanocomposites magnétiques .....	37
2.1	Billes d'alginate/maghémite/nanotubes de carbone multifeuillets (A/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs).....	37
2.2	Billes d'alginate/sépiolite/ magnétite/bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP) .....	39
3	Techniques de caractérisation d'adsorbants .....	41
3.1	Détermination de la taille des billes humides .....	41
3.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	42
3.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	42
3.4	Analyse thermiques par ATG-ATD.....	43
3.5	Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) et à dispersion d'énergie (MEB-EDX) .....	43
3.6	Mesure d'aimantation par VSM (Vibrating Sample Magnetometer) .....	44
3.7	Analyse texturale .....	44
4	Les polluants modèles .....	45
4.1	Le bleu de méthylène .....	45
4.2	Le Césium-137.....	45
5	Modèles théoriques.....	46
5.1	Modélisation des isothermes d'adsorption .....	46
5.2	Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	48
5.3	Thermodynamique d'adsorption.....	49
6	Conclusion.....	49

## 1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons la préparation des billes magnétiques et les principales techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Puis nous donnerons les caractéristiques essentielles des polluants choisis. Il s'agit d'un colorant cationique, le bleu de méthylène et d'un métal qui est radio actif, le césium-137. Et enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des modèles permettant d'analyser les résultats d'adsorption des polluants par les billes magnétiques.

## 2 Synthèse d'adsorbants nanocomposites magnétiques

### 2.1 Billes d'alginate/maghémite/nanotubes de carbone multifeuillets (A/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs)

Dans un premier temps on présente la méthode de synthèse du ferrofluide citraté qui est le matériau magnétique utilisé dans la composition des billes. La synthèse du ferrofluide est réalisée par voie chimique selon le procédé de A. Bee et al. [132] modifié. Le ferrofluide utilisé dans ce travail est de type ionique, dans ce cas, le solvant utilisé est l'eau. La première étape est la coprécipitation d'un mélange de sels de chlorure de fer di- et trivalents en milieu alcalin. Le précipité présente les nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) qui sont ensuite transférées en milieu acide et oxydées en maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) à l'aide du nitrate ferrique bouillant. Les particules obtenues sont ensuite lavées et dispersées dans l'eau distillée. La suspension obtenue est un ferrofluide stable contenant des nanoparticules de maghémite, chargés positivement avec des contre-ions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ). Pour éviter toute agrégation, les nanoparticules de maghémite ont été stabilisées par le citrate de sodium, ces groupements  $\text{COOH}$  peuvent réagir avec les groupements  $\text{Fe-O-}$  présents sur la surface des nanoparticules et on obtient un ferrofluide citraté, constitué de nanoparticules de maghémite, chargées négativement avec des contre-ions  $\text{Na}^+$ . L'inversement de signe de la charge des nanoparticules permet d'éviter l'adsorption de l'alginate sur les nanoparticules et de favoriser l'adsorption des molécules de polluants cationiques.

Le protocole expérimental de la synthèse du ferrofluide citraté est décrit ci-dessous :

- **Matériel**

Chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2$ , 98%) et chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ , 45%) sont obtenus de Sigma-Aldrich (Allemagne). Nitrate ferrique ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 99%) est de Emory Laboratory (Malaisie). Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 65%), acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , 99.8%), éther diéthylique ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , 99.9%) et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ , 25%) sont obtenus de QReC (Malaisie). Citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 99%) est obtenu de BioBasic Inc (Malaisie). Eau distillée.

- **Méthode**

45 g de  $\text{FeCl}_2$  sont ajoutés à 900 mL d'eau distillée. 178.75 mL de  $\text{FeCl}_3$  ( $2.2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sont introduits dans le mélange. Ensuite, 250 mL d'ammoniaque sont ajoutés rapidement. L'ensemble est agité vigoureusement pendant 30 minutes, puis le précipité formé est décanté sur un aimant. Le précipité obtenu est lavé une fois à l'eau pendant 30 minutes. Ensuite, 200 mL d'une solution d'acide nitrique ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sont ajoutés au précipité. Après 30 minutes d'agitation, la solution est à nouveau décantée et le précipité est séparé de la solution. Une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (300 mL,  $0.33 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est ajoutée au précipité. L'ensemble est chauffé jusqu'à l'ébullition, puis on ajoute une solution d'acide nitrique (500 mL,  $11 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Après 30 minutes d'agitation, l'ensemble est décanté magnétiquement. Le précipité est lavé trois fois à l'acétone et à l'éther diéthylique. Il est ensuite dispersé dans 100-120 mL d'eau distillée.

Pour préparer le ferrofluide citraté, 5 g de citrate de sodium sont ajoutés à 50 mL de ferrofluide. L'ensemble est chauffé à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  pour 90 minutes, puis lavé à l'acétone deux à trois fois. L'ensemble est ensuite décanté sur l'aimant. Le précipité obtenu est alors repris dans 100-120 mL d'eau distillée, on obtient un ferrofluide citraté de pH 7.67 prêt à utiliser dans la composition des billes d'alginate/maghémite/ nanotubes de carbone multifeuillets. La *figure II.1* présente la photo de ferrofluide citraté préparé.



**Figure II. 1.** Photo correspondante au ferrofluide citraté préparé.

Les billes d'alginate/maghémite/ nanotubes de carbone multifeuillets ont été préparées en utilisant une méthode d'extrusion. Le chlorure de calcium a été utilisé pour former le gel par échange ionique entre les ions calcium et les ions sodium de l'alginate. Le mode opératoire est décrit ci-dessous et une image du montage est présentée sur la *Figure II. 2*.

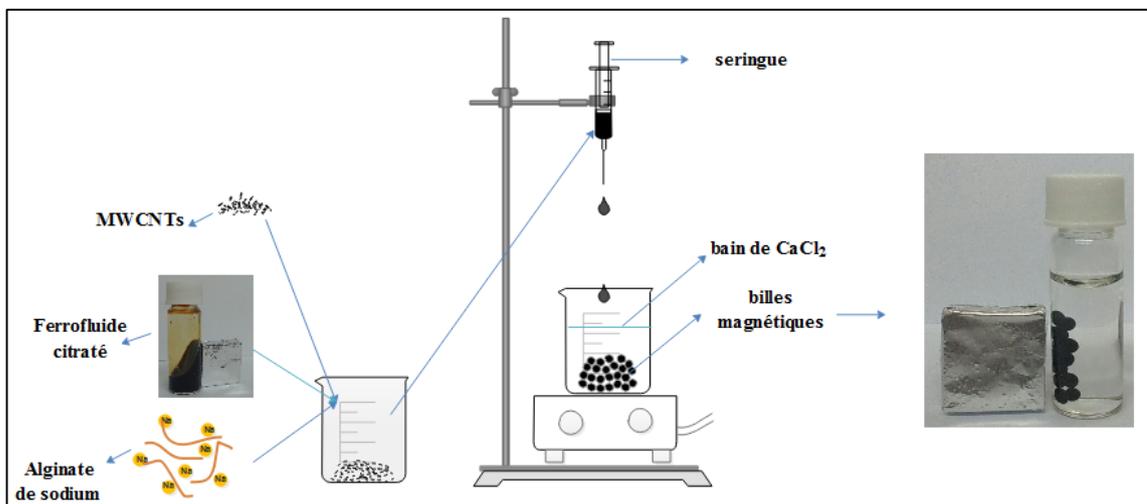
- **Matériel**

Ferrofluide citraté. Alginate de sodium (viscosité moyenne) achetée de Sigma-Aldrich (Allemagne). Nanotubes de carbone multifeuillets fonctionnalisés par acide carboxylique

(MWCNTs, acheté auprès d'un fournisseur à l'université de technologie de Skudai en Malaisie). Chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ , 99%) obtenu de Fluka (Suisse). Eau distillée.

- **Méthode**

A 84 mL d'eau distillée, on ajoute 2 g d'alginate sous agitation jusqu'à sa dissolution complète. Ensuite, 0.4 g de MWCNTs est ajouté à la solution. Après l'homogénéité de la solution, on verse 16 mL de ferrofluide citraté. L'ensemble est agité avec un agitateur mécanique pour éviter l'agglomération des nanoparticules magnétiques. Le volume total de la solution est de 100 mL. La solution obtenue est laissée reposer pour éliminer les bulles d'air. Ensuite, le mélange est introduit dans une seringue munie d'une aiguille. La seringue est poussée manuellement et légèrement mais de façon régulière, ce qui permet d'introduire le mélange en goutte à goutte dans le bain de calcium (4 g de  $\text{CaCl}_2$  dans 100 mL d'eau distillée). L'aiguille est fixée à 10 cm de la surface du bain à l'aide d'une pince de burette. Les billes formées sont laissées dans le bain de  $\text{CaCl}_2$  pendant 24 h pour assurer leur gélification totale. Après 24 h, les billes ont été séparées et lavées à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la disparition d'ions chlorure, ensuite, conservées dans l'eau distillée jusqu'à leur utilisation. A titre de comparaison, des billes sans MWCNTs ont été préparées par la même procédure (nommées A/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



*Figure II. 2. Protocole de synthèse de billes A/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs.*

## 2.2 Billes d'alginate/sépiolite/ magnétite/bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP)

Dans un premier temps on présente la méthode de synthèse de matériau magnétique à base de sépiolite (Sep) incorporant des nanoparticules de magnétite (NP) et du bleu de Prusse (BP). Le matériau a été préparé par la méthode de E. Ruiz-Hitzky et al. [133]. Nous avons utilisé la sépiolite comme nano-plateforme pour l'assemblage simultané de nanoparticules de

bleu de Prusse et de magnétite. Ce nouveau matériau ternaire nanostructuré a été développé selon une procédure basée sur l'incorporation de nanoparticules de BP sur un substrat composé de nanoparticules de magnétite préalablement assemblées à la sépiolite (Sep/NP) par coprécipitation. Le mode opératoire de la synthèse de matériau magnétique Sep/NP/BP est décrit ci-dessous :

- **Matériel**

La sépiolite commerciale de grade rhéologique (Pangel™ S9) a été fournie par TOLSA (Espagne). Chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%), sulfate ferreux ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99%) et chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ , 99%) sont obtenus de Sigma-Aldrich (Allemagne). L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ , 25%) de marque Panreac (Espagne). Ferricyanure de potassium ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 99%) est fourni par Analyticals (Espagne). Acide chlorhydrique (HCl, 37%) est obtenu par ACS reagent (Espagne). Eau bidistillée (système Maxima Ultrapure Water, Elga).

- **Méthode**

A 20 mL d'une solution de chlorure ferrique (0.5 M), on ajoute 1.67 g de sulfate ferreux. La solution est chauffée à 90 °C sous agitation mécanique. Ensuite, on ajoute 1 g de sépiolite suivi par l'ajout de 6 mL d'ammoniac. Après 5 minutes, le BP s'est formé en ajoutant 80 ml d'une solution contenant 0.1 M  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 M HCl et 0.1 M  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . La dispersion a été maintenue sous agitation mécanique à 90 °C pendant 3 h, puis le solide a été séparé à l'aide d'un aimant, récupéré et lavé avec de l'eau bidistillée jusqu'à l'obtention d'un surnageant transparent. Le solide récupéré a été laissé sécher à température ambiante et finalement broyé et nommé Sep/NP/BP. Un échantillon sans BP a été préparé et nommé Sep/NP. La préparation de l'échantillon NP/BP a été aussi réalisée.

Les billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse ont été préparées par extrusion. Les billes sont constituées d'une matrice d'alginate dans laquelle est encapsulé le matériau magnétique Sep/NP/BP. Le mode opératoire détaillé est décrit ci-dessous et une photo de matériaux préparés est présentée sur la *figure II.3*.

- **Matériel**

Le matériau Sep/NP/BP. Alginate de sodium (viscosité moyenne) et chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99%) sont obtenus de Sigma-Aldrich (Allemagne).

- **Méthode**

A 50 mL d'eau bidistillée, on ajoute 1 g d'alginate sous agitation jusqu'à sa dissolution complète. Ensuite, on ajoute 1 g de Sep/NP/PB sous agitation jusqu'à l'homogénéité de la solution. L'ensemble est agité avec un agitateur mécanique menu d'une tige en verre. La

solution obtenue est laissée se reposer pour éliminer les bulles d'air. Les billes sont formées par faire tomber goutte à goutte la solution du mélange à l'aide d'une seringue dans un bain de calcium (4 g de CaCl<sub>2</sub> dans 100 mL d'eau bidistillée). Les billes formées sont laissées dans le bain de CaCl<sub>2</sub> pendant 24 h. Le volume interne des billes se gélifie au fur et à mesure par la diffusion des ions calcium au travers de la surface des billes. Après 24 h, les billes ont été séparées et lavées plusieurs fois par l'eau bidistillée sous agitation jusqu'à la disparition des ions chlorure et conservées dans l'eau bidistillée jusqu'à leur utilisation. Les billes préparées sont de rapport massique 1 : 1 entre l'alginate et le matériau Sep/NP/BP. A titre de comparaison, deux différents types de billes à différents rapports massiques entre l'alginate et le matériau Sep/NP/BP ont été préparées (rapport 1 :0.5 et 1 :2). Des billes sans la sépiolite ont été aussi préparées et nommées A/NP/BP (rapport massique 1 :0.5, 1 :1 et 1 :2).

Des billes analogues ont été préparées par la même procédure mais on employant 1 g de sépiolite avec 1 g d'alginate, cet échantillon dénoté A/Sep. De même, des billes sans le BP ont été aussi préparées et nommées A/Sep/NP. Des billes d'alginate pur (A) ont été aussi préparées pour l'adsorption du césium.



**Figure II. 3.** Photo correspond aux matériaux préparés : billes A/Sep/NP/BP (1) ; billes A/Sep/NP (2) ; Sep/NP/BP (3) ; Sep/NP (4) avant (a) et après (b) séparation magnétique.

### 3 Techniques de caractérisation d'adsorbants

#### 3.1 Détermination de la taille des billes humides

En premier lieu, nous étudierons la taille des billes humides en utilisant le logiciel de reconnaissance de forme « Image J » qui permet de déterminer le diamètre moyen ( $d_0$ ) des billes à partir de photographies numériques de 150 billes humides. La distribution en taille est modélisée par une fonction gaussienne d'équation :

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2}\right) \text{ équation II.1}$$

La modélisation de la courbe expérimentale par cette équation permet d'accéder au diamètre moyen ( $d_0$ ) et à l'écart type ( $\sigma$ ).

### 3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par IRTF est utilisée pour avoir des informations de divers groupes fonctionnels dans les matériaux. Le spectre infrarouge est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers un échantillon, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques qui peuvent être liées à des groupements chimiques. Le traitement du signal obtenu conduit à obtenir les bandes ou pics d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées. Sur le spectre d'absorption ainsi obtenu, on peut identifier des bandes qui caractérisent les modes de vibrations de groupes d'atomes et de groupements fonctionnels remarquables, présents dans un matériau. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon [134].

L'appareillage utilisé dans ce travail est un spectroscope modèle Shimadzu FTIR 8400S dont la préparation de l'échantillon se fait en pastille de KBr. Les échantillons (ferrofluide et billes) doivent être séchés à l'air libre avant leur broyage. L'échantillon en poudre est mélangé avec le KBr et broyé finement, le mélange est déposé dans un moule, puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique, il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille. Le porte-échantillon contenant la pastille KBr/échantillon est placé dans le compartiment de mesure sur le trajet du faisceau incident. L'analyse se fait dans un intervalle des nombres d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Le signal enregistré par le détecteur du spectroscope et les spectres sont enregistrés en transmittance (%) ou absorbance.

### 3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante non destructive destinée à caractériser les matériaux cristallins. Son but est la résolution de structure cristalline et la reconnaissance de phases dans des solides cristallisés. On peut ainsi vérifier un résultat de synthèse (ex : matériau amorphe ou cristallin) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé. Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions constituant un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X [135].

L'appareillage utilisé dans ce travail est un diffractomètre modèle PANalytical X'Pert PRO avec une anode de cuivre (Cu) qui produit des rayons X de longueur d'onde  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Le balayage en angle  $\theta$  ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ) est effectué grâce aux mouvements de la source et du détecteur autour de l'échantillon monté dans le diffractomètre. Une fois le diagramme obtenu,

on compare les positions des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient des diffractogrammes de référence. La position des pics observés est reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. On peut ainsi remonter à la taille moyenne ( $d$ ) des cristallites en utilisant la formule de Scherrer qui s'écrit :  $d = k\lambda/\varepsilon \cos\theta$  où  $\varepsilon$  est la largeur à mi-hauteur du pic principale et  $k$  est une constante (0.9).

À l'heure actuelle, la technique Rietveld se développe pour résoudre des structures à partir de poudres cristallines. Cette méthode consiste à affiner le diffractogramme expérimental à partir du modèle structural de la phase.

### **3.4 Analyse thermiques par ATG-ATD**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. L'analyse thermodifférentielle (ATD) permet de relever la chaleur de réaction en fonction de la température opérationnelle. L'analyse ATG est souvent combinée avec l'analyse ATD, et alors on a un appareil mixte ATG-ATD [136]. Ce couplage permet de savoir si les pertes de masses sont associées à des phénomènes exothermiques, endothermiques ou athermiques. Cette technique est souvent employée pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau et la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau.

L'appareillage utilisé dans ce travail est de modèle PerkinElmer STA6000. L'appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon est placé sur la canne de mesure. La canne est placée dans le four dans lequel circule l'azote comme gaz de balayage pour empêcher le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée. Pour les échantillons : A, NP, Sep/NP, Sep/NP/BP, A/Sep/NP/BP, NP/BP, MWCNTs,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs, l'analyse se fait de 29 °C à 900 °C avec un débit de 10 °C min<sup>-1</sup> et sous azote (à 100 mL min<sup>-1</sup>).

### **3.5 Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) et à dispersion d'énergie (MEB-EDX)**

La morphologie des échantillons est observée par microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG). Un microscope électronique MEB-FEG se caractérise par une source d'électrons spéciale (FEG pour Field Emission Gun) permettant de travailler à basse tension [137]. La Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. L'analyse MEB

permet d'avoir une caractérisation morphologique de matériaux (sépiolite, MWCNTs, BP,...), ainsi d'avoir des informations sur la composition des surfaces en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Cette méthode se fait après le séchage des échantillons, ce qui peut induire la formation d'agrégats des particules magnétiques utilisées dans ce travail. Les analyses ont été réalisées sur deux types de microscope (Philips XL30 FEG et FEI Nova NanoSEM 230) atteignant une ultra haute résolution pour observer la surface des échantillons jusqu'au nanomètre.

### **3.6 Mesure d'aimantation par VSM (Vibrating Sample Magnetometer)**

L'aimantation d'un matériau est déterminée à l'aide d'un appareil (hystérésimètre) qui génère des champs magnétiques suffisamment élevés pour arriver jusqu'à l'aimantation à saturation de l'échantillon, c'est à dire l'aimantation pour laquelle les moments magnétiques des nanoparticules sont tous orientés strictement dans la direction du champ magnétique appliqué [75]. A partir la courbe d'aimantation  $M(H)$  de l'échantillon, on peut déterminer l'aimantation à saturation des nanoparticules ( $M_s$ ) à partir de la valeur du plateau de saturation.

Nous avons utilisé deux hystérésimètres MicroSense LLC modèle EZ7 et VSM Lake Shore 7404-S. Les analyses VSM ont été réalisées à température ambiante on employant un champ magnétique variable (EZ7 : de -18000 à 18000 Oe (Oersted), Lake Shore 7404-S : de -12000 à 12000 Oe). Cette analyse est réalisée seulement pour les matériaux :  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs, Sep/NP/BP et A/Sep/NP/BP.

### **3.7 Analyse texturale**

La surface spécifique et le volume poreux sont des caractéristiques importantes des matériaux adsorbants. La surface spécifique est l'aire par unité de masse d'un adsorbant. Elle est exprimée en  $m^2.g^{-1}$ . L'analyse de la surface spécifique par volumétrie se base sur la mesure de la quantité d'azote gazeux adsorbé à la surface de l'adsorbant. Cette analyse permet de mesurer la surface spécifique, le volume des pores et la distribution de taille des pores [138]. La technique d'adsorption permet de calculer la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) et également d'estimer la porosité classée selon 3 types : les micropores (largeur < 2 nm) ; les mésopores (entre 2 et 50 nm par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda)) et les macropores (>50 nm).

L'instrument utilisé dans notre analyse est de modèle ASAP 2020 Micromeritics. Cet instrument permet de préparer simultanément deux échantillons et d'analyser un autre avec un système de dégazage à deux stations et chauffage contrôlés avec précision ( $T = 250^\circ C$ , 3 h).

## 4 Les polluants modèles

### 4.1 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant basique cationique dérivé de la phénothiazine, il est largement utilisé en biologie en tant qu'un antimicrobien et agent photodynamique, en piles solaires comme photosensibilisateur, dans la photocatalyse [139] et principalement dans les industries textiles. En général, environ 10-15 % de colorants utilisés sont perdus dans les effluents des unités de textile. Les colorants basiques comme le BM sont rapportés pour causer la dermatite, l'irritation de peau et le cancer [140]. En cas d'inhalation, il peut provoquer la respiration rapide ou difficile à court terme, tandis que l'ingestion par la bouche produit une sensation brûlante et peut causer la nausée, les vomissements et la confusion mentale [141]. Par conséquent, le BM pose des effets nocifs sur les écosystèmes aquatiques et sa disposition de l'eau est ainsi essentielle.

Dans ce travail, le BM est utilisé comme polluant modèle pour tester la capacité d'adsorption des billes d'alginate/maghémite/MWCNTs. La structure et les propriétés du bleu de méthylène sont reportées dans le *tableau II.1*. La spectrophotométrie UV-vis a été employée pour mesurer les concentrations d'ions  $BM^+$  dans les solutions à 664 nm en employant un spectrophotomètre modèle Shimadzu Uv-1700 PharmaSpec. La quantité de colorant adsorbé par l'adsorbant au temps (t) ou à l'équilibre (e) dans le cas de l'isotherme, a été déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$q_{t,e} = \frac{(C_0 - C_{t,e})V}{m} \quad \text{équation II.2}$$

où  $q_{t,e}$  la quantité de polluant adsorbé à l'instant t ou à l'équilibre ( $mg.g^{-1}$ ) ;  $C_0$  et  $C_{t,e}$  sont les concentrations de polluant au temps 0, au temps t et à l'équilibre, respectivement ( $mg.L^{-1}$ ) ; V le volume de la solution (L) ; m la masse de l'adsorbant (mg).

### 4.2 Césium-137

L'isotope le plus important du césium radioactif est le césium-137 (Cs). Le césium 137 est un produit de fission de l'uranium qui n'est pas présent à l'état naturel. Il est concerné comme métal radioactif spécial dû à son radioactivité élevée et demi vie moyenne (30.2 ans) [142, 143]. Il est retrouvé dans l'environnement suite aux essais aériens des armes nucléaires et aux accidents survenus dans des centrales nucléaires. Après un an de l'accident survenu à l'unité nucléaire de Fukushima Daiichi au Japon en 2011, le niveau de Cs s'a augmenté de 1-2  $Bq m^{-3}$  (Becquerel/ $m^3$ ) [144] à  $1.5.10^{16} Bq m^{-3}$  [145].

Ce radionucléide est un émetteur de rayons gamma. Il est également très soluble dans l'eau, ce qui facilite sa migration par les eaux souterraines vers la biosphère, ce qui cause une sérieuse menace sur la santé environnementale et humaine [146]. Le comportement biogéochimique de Cs est semblable à celui du potassium ce qui signifie que le Cs a le potentiel d'être transféré rapidement dans la chaîne alimentaire [147]. Beaucoup de cas de cancer de la thyroïde ont été diagnostiqués en raison de la contamination par le Cs après le désastre de Tchernobyl en Ukraine en 1986 [148]. D'ailleurs, l'exposition aiguë au Cs peut induire une insuffisance médullaire, des troubles de la fonction de reproduction, des effets hépatotoxiques et des affections rénales ainsi que des troubles neurologiques [149]. Le bleu de Prusse est actuellement le seul traitement efficace pour décorporer le Cs après ingestion.

Dans ce travail, l'élimination du Cs se fait par les billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse. La structure et les propriétés de Cs sont reportées dans le *tableau II.1*. Les quantités d'ions Cs<sup>+</sup> dans les solutions ont été déterminées par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES) employant système Perkin Elmer Optima 2100 DV ICP. La mesure ICP-OES donne directement la concentration de Cs dans la solution en mg.L<sup>-1</sup>. La quantité du Cs adsorbé par les billes est calculée par l'équation II.2.

**Tableau II.1 : caractéristiques de BM et Cs utilisé lors de ce travail.**

	<b>Bleu de méthylène (BM)</b>	<b>Césium 137 (Cs)</b>
<b>Formule brute</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl	CsCl
<b>pKa</b>	charge toujours positive	charge toujours positive
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	373.90	168.36
<b>Solubilité dans l'eau (g.L<sup>-1</sup>)</b>	50	1860
<b>Fournisseur</b>	Sigma-Aldrich	Merck

## 5 Modèles théoriques

La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques et un bon accord entre les deux indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet aussi de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu.

### 5.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat à température constante, et expliquent comment la quantité adsorbée change avec la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. L'étude des isothermes d'adsorption est fondamentale

pour évaluer la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour un adsorbat sélectionné. Il existe plusieurs équations mathématiques qui permettent de modéliser les résultats des isothermes d'adsorption mais dans la plupart des cas, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus adaptés.

### 5.1.1 Modèle de Langmuir

L'applicabilité de modèle de Langmuir indique que les sites d'adsorption sont spécifiques, indépendants et équivalents énergiquement. La surface d'adsorption est supposée homogène. Une seule molécule s'adsorbe sur chaque site et sans interagir avec les autres molécules adsorbées sur les sites voisins ce qui permet de former une monocouche. L'équation de Langmuir s'écrit [150] :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{équation II.3}$$

où  $q_e$  est la quantité de polluant adsorbé à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  $q_m$  la capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  $K_L$  la constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) et  $C_e$  la concentration de polluant à l'équilibre dans la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad \text{équation II.4}$$

Les valeurs de  $K_L$  et  $q_m$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite  $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ .

### 5.1.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle suggère que les sites disponibles pour l'adsorption aient des énergies inégales et les adsorbants ont des surfaces hétérogènes. L'adsorption est sous forme de multicouches. L'adsorbant a une capacité infinie vis-à-vis de l'adsorbat. L'isotherme de Freundlich est définie par l'équation suivante [151] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{équation II.5}$$

où  $K_F$  est la constante de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$  ;  $n$  représente l'intensité d'adsorption. Si  $n > 1$ , l'adsorption est favorable.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{équation II.6}$$

Les valeurs de  $n$  et  $K_F$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite  $\log q_e = f(\log C_e)$ .

Pour les deux modèles (Langmuir et Freundlich) nous avons employé l'équation originale non linéaire.

## 5.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption permet d'identifier les mécanismes qui contrôlent l'adsorption d'un polluant par un adsorbant en fonction du temps de contact. Trois étapes limitantes contrôlent le procédé d'adsorption : la diffusion externe (transfert de masse de la solution vers l'adsorbant), la diffusion interne (diffusion de masse à l'intérieur de l'adsorbant) et l'adsorption elle-même.

De nombreux modèles cinétiques sont reportés dans la littérature, les deux plus fréquents sont :

Le modèle de pseudo-premier ordre (PPO) (Lagergren) [152]

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad \text{équation II.7}$$

Le modèle de pseudo-second ordre (PSO) (Ho et McKay) [153]

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{équation II.8}$$

où  $q_t$  est la quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  $q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  $k_1$  est la constante cinétique du modèle de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) ;  $k_2$  est la constante cinétique du modèle de pseudo-second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, le modèle de la diffusion interparticulaire (Weber et Moris [154]) et le modèle de diffusion à travers un film (Boyd [155]) ont été aussi utilisés.

Le Modèle de diffusion interparticulaire (DIP) (Weber et Moris)

$$q_t = C + k_i(t)^{0.5} \quad \text{équation II.9}$$

Le Modèle de diffusion à travers un film (DF) (Boyd)

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_0}\right) = -k_{fd}t \quad \text{équation II.10}$$

où  $C$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) est la constante de diffusion interparticulaire en relation avec l'épaisseur du film ;  $k_i$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) est la constante de vitesse de diffusion des solutés à l'intérieur de l'adsorbant ;  $k_{fd}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante de diffusion à travers un film.

### 5.3 Thermodynamique d'adsorption

Les capacités d'adsorption des billes magnétiques pour le BM et le Cs ont été testées à des températures allant de 10 à 40 °C (correspondantes à 283-313 K, respectivement).  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  qui sont les paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant l'équation 11 [156]. La détermination de ces paramètres thermodynamiques permet de savoir si le phénomène d'adsorption est exothermique, endothermiques ou athermiques.

$$\log \frac{1000 * q_e}{C_{re}} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \quad \text{équation II.11}$$

où  $C_{re}$  est la concentration résiduelle de polluant à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;  $\Delta H^\circ$  est la variation de l'enthalpie ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) ;  $\Delta S^\circ$  est la variation de l'entropie ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;  $T$  est la température (K) ;  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

La variation de l'énergie libre de Gibb's est calculée à partir de l'équation 12 :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{équation II.12}$$

où  $\Delta G^\circ$  est la variation de l'énergie libre de Gibb's ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) ;  $K$  est la constante d'équilibre calculée à partir de l'équation 13 :

$$K = \frac{C_{ae}}{C_{re}} \quad \text{équation II.13}$$

où  $C_{ae}$  et  $C_{re}$  sont la concentration adsorbée et résiduelle à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

## 6 Conclusion

Dans ce chapitre, les méthodes de synthèse des adsorbants magnétiques et les techniques de leur caractérisation utilisées lors de ce travail ont été présentées. Les caractéristiques essentielles des polluants modèles choisis pour tester les capacités d'adsorption de nos matériaux magnétiques ont été rappelées ainsi que les modèles permettant d'analyser les données expérimentales. La suite est consacrée à l'étude de l'élimination du bleu de méthylène par les billes d'alginate/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs.

## **Chapitre III**

### **Etude de l'élimination par adsorption du bleu de méthylène (BM) par les billes d'alginate/maghémite/nanotubes de carbone multifeuillets (A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs)**



1	Introduction .....	52
2	Caractérisation des billes A/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNTs .....	52
2.1	Détermination de la taille des billes.....	52
2.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	53
2.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	54
2.4	Analyse thermiques par ATG-ATD.....	56
2.5	Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) et à dispersion d'énergie (MEB-EDX) .....	59
2.6	Mesure d'aimantation (VSM).....	61
2.7	Analyse texturale .....	62
3	Adsorption du bleu de méthylène sur les billes A/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNTs.....	63
3.1	Isotherme d'adsorption .....	65
3.2	Effet du temps de contact et de concentration en colorant sur l'adsorption .....	68
3.3	Effet du pH sur l'adsorption .....	70
3.4	Effet de la température sur l'adsorption .....	71
3.5	Effet de la force ionique sur l'adsorption .....	73
3.6	Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption .....	74
3.7	Mécanisme d'adsorption.....	75
4	Régénération des billes.....	76
5	Conclusion.....	78

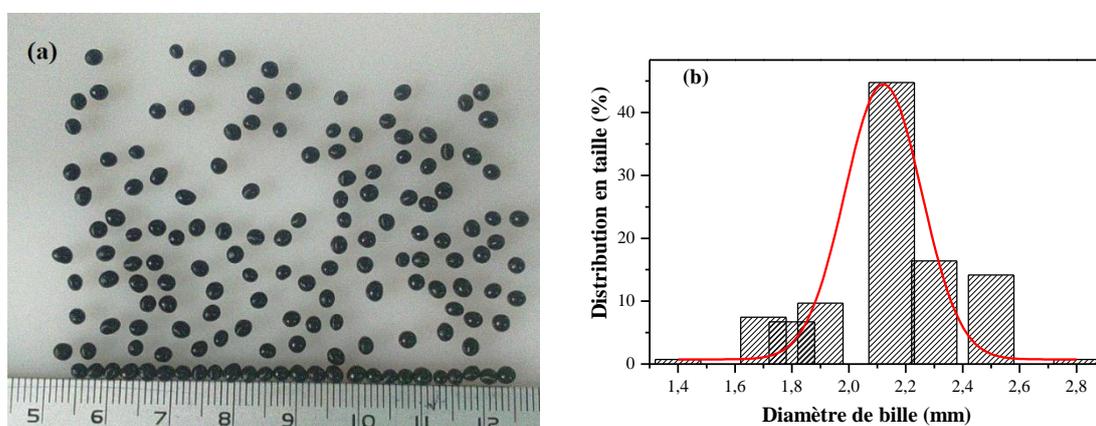
## 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons la caractérisation des billes magnétiques d'alginate/maghémite/nanotubes de carbone multifeuillets (A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs). Nous étudierons leur taille, leur composition chimique, leur morphologie, leurs propriétés magnétiques et leur porosité. Nous étudierons les propriétés d'adsorption des billes vis-à-vis du bleu de méthylène comme modèle de colorants organiques chargés positivement. L'étude de l'effet de différents paramètres (temps de contact et de concentration initiale en colorant, pH, température, force ionique, quantité de masse d'adsorbant) sur l'adsorption est aussi effectuée. On termine ce chapitre par la présentation de la régénération des billes par cinq différentes solutions de régénération.

## 2 Caractérisation des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs

### 2.1 Détermination de la taille des billes

Les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs sont sphériques, de taille millimétrique et de couleur noir dû à la présence du MWCNTs encapsulé (*figure III. 1-a*). La distribution en taille des billes à l'état humide est modélisée par une fonction gaussienne de la courbe expérimentale. Nous avons reporté sur la *figure III. 1-b* l'histogramme de la distribution en taille pour les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs.

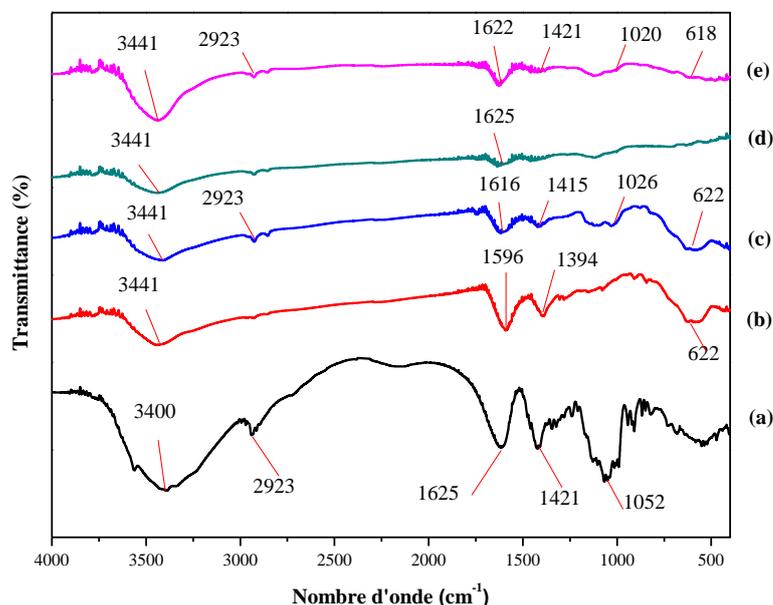


**Figure III. 1 :** Photo de 150 billes étudiées (a) ; histogramme de la distribution en taille pour 150 billes ; la ligne en rouge correspond à la modélisation par une fonction gaussienne (b).

Typiquement, le diamètre moyen des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs à l'état humide est de l'ordre de 2.1 mm avec un écart  $\sigma$  de 0.13.

## 2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF de l'alginate de sodium (A), de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), du MWCNTs et des billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs sont présentés dans la *figure III. 2*.



**Figure III. 2 :** spectres infrarouge de l'Alginate (a) ;  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (b) ; billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (c) ; MWCNTs (d) ; billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs (e).

Pour l'alginate (*figure III. 2-a*), une large bande apparue à  $3400\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence des groupes  $\text{-OH}$ . Une vibration de valence antisymétrique des groupes  $\text{C-H}$  est apparue à  $2923\text{ cm}^{-1}$ . Deux bandes d'absorption à  $1625\text{ cm}^{-1}$  et  $1421\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation antisymétrique et symétrique des groupes  $\text{COO-}$ . La bande à  $1052\text{ cm}^{-1}$  indiquait la vibration d'élongation des groupes  $\text{C-O}$  du polysaccharide [157].

Pour la maghémite (*figure III. 2-b*), la bande à  $3441\text{ cm}^{-1}$  est liée à la vibration de valence des groupes  $\text{-OH}$  proviennent de l'eau adsorbée physiquement. La modification des nanoparticules de maghémite par les ions citrate a été confirmée par les bandes à  $1596$  et  $1394\text{ cm}^{-1}$  appartenant respectivement aux vibrations d'élongation antisymétrique et symétrique des groupes  $\text{COO-}$  présents dans les citrates de sodium. Le pic d'absorption à environ  $622\text{ cm}^{-1}$  représente la vibration de valence caractéristique de  $\text{Fe-O}$  dans  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [158].

Dans le cas des billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*figure III. 2-c*), la bande à  $3441\text{ cm}^{-1}$  et liée à la vibration de valence des groupes  $\text{-OH}$  qui proviennent de l'alginate et de l'eau adsorbée physiquement sur la maghémite. La bande de vibration de valence antisymétrique des groupes  $\text{C-H}$  proviennent de l'alginate apparait à  $2923\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes à  $1616$  et  $1415\text{ cm}^{-1}$  sont liées

aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique des groupes COO<sup>-</sup> de l'alginate et des citrates de sodium présents dans la maghémite. La bande à environ 1026 cm<sup>-1</sup> est liée à la vibration d'élongation des groupes C–O de l'alginate. La présence de la maghémite dans les billes A/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est confirmée par la bande de vibration caractéristique de Fe–O à 622 cm<sup>-1</sup>.

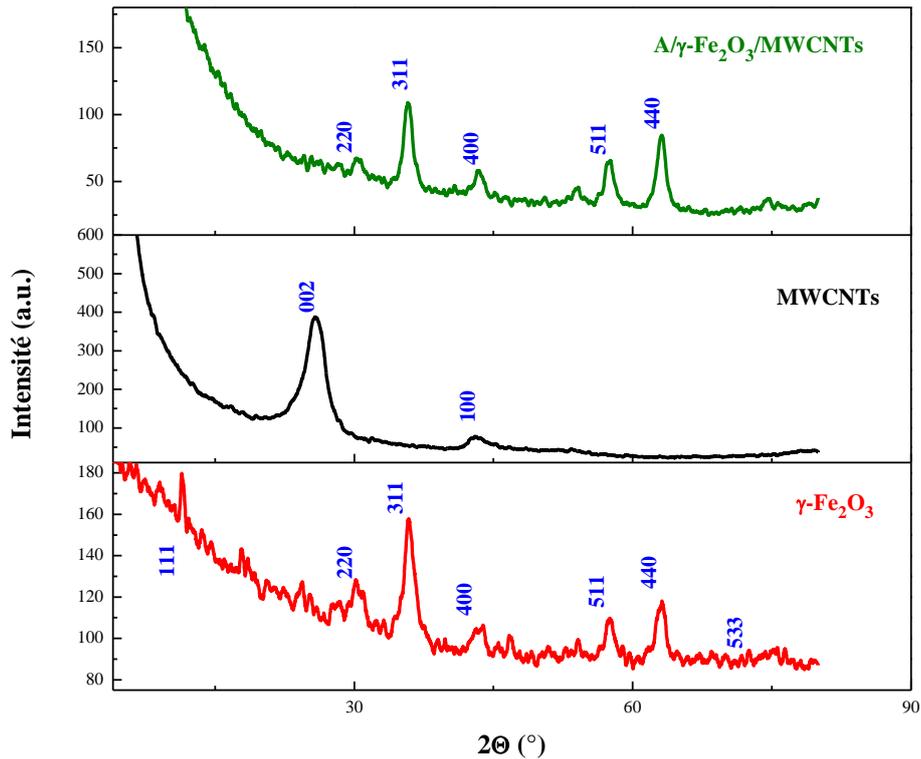
Pour le MWCNTs (*figure III. 2-d*), la bande de vibration de valence des groupes –OH provient de l'eau adsorbée physiquement est observée à 3441 cm<sup>-1</sup>. La bande juste à 1625 cm<sup>-1</sup> est compatible avec les vibrations d'élongation des groupes C=O de l'acide carboxylique et les vibrations d'élongation antisymétrique des groupes –COO, ce qui confirme la fonctionnalisation ou l'oxydation du MWCNTs par un acide [159].

Dans le spectre IRTF des billes A/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs (*figure III. 2-e*), la bande à 3441 cm<sup>-1</sup> est liée à la vibration de valence des groupes –OH qui proviennent de l'alginate et de l'eau adsorbée physiquement sur la maghémite et le MWCNTs. La bande de vibration d'élongation antisymétrique des groupes C–H proviennent de l'alginate apparait à 2923 cm<sup>-1</sup>. La bande à 1622 cm<sup>-1</sup> est liée à la vibration de valence des groupes C=O qui proviennent du MWCNTs et les vibrations d'élongation antisymétrique des groupes COO<sup>-</sup> qui proviennent de l'alginate, du MWCNTs et des citrates de sodium présents dans la maghémite. La bande à 1421 cm<sup>-1</sup> est liée à la vibration symétrique des groupes COO<sup>-</sup> de l'alginate et la maghémite. La bande à environ 1020 cm<sup>-1</sup> est liée à la vibration de valence des groupes C–O de l'alginate. La présence de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les billes A/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs n'est pas claire (à 618 cm<sup>-1</sup>), ce qui nécessite une analyse DRX des billes pour confirmer la présence de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le composite.

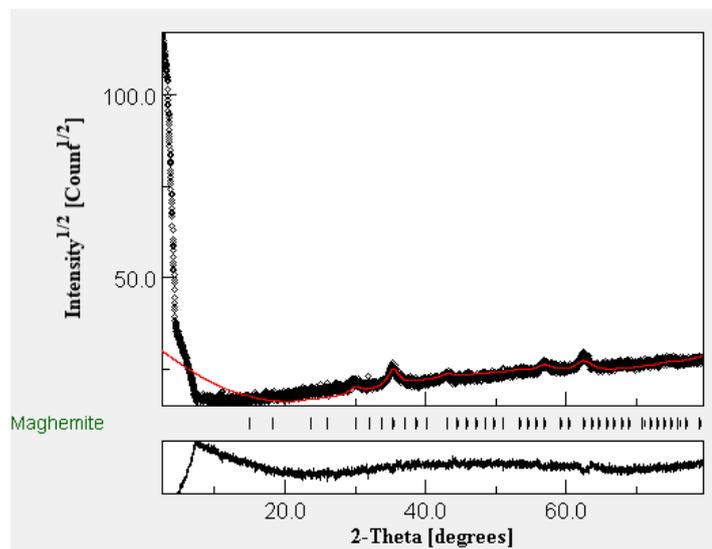
### 2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons analysés par DRX sont sous forme de poudres. Les diffractogrammes de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MWCNTs et A/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs sont présentés dans la *figure III.3*. L'affinement Rietveld par le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) de diffraction de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présenté dans la *figure III. 4*.

Les diffractogrammes obtenus présentent de larges raies de diffraction. Ceci est dû à la taille nanométrique de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MWCNTs. Pour la maghémite, les pics correspondants aux plans (111), (220), (311), (400), (511), (440) et (533) sont observés à 2θ = 17.85°, 30.16°, 35.90°, 43.83°, 57.57°, 63.24° et 76.57°, respectivement. La distance interplanaire correspondante à 2θ = 43.83° est d(400) = 2.085 Å, ce qui est très proche à celle rapportée dans la littérature [160, 161]. Le diffractogramme correspond très bien à la symétrie cubique de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (carte PDF 39-1346) [162] avec le groupe d'espace P4<sub>1</sub>32.



**Figure III. 3 :** diffractogrammes des échantillons :  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ; MWCNTs ; billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs.



**Figure III. 4 :** photo de l'affinement par le logiciel MAUD du diagramme expérimental de diffraction de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (en haut), le trait rouge celui calculé, la différence entre les deux est donnée dans l'encadré du bas. Les traits en noire sont les positions de Bragg.

L'analyse Rietveld par le logiciel MAUD confirme la bonne cristallinité de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  avec une maille élémentaire cubique  $a = 8.341239 \text{ \AA}$ . Cette valeur est en accord avec celles

obtenues dans la littérature pour la maghémite [163]. La valeur de la taille moyenne des cristallites  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenue par l'affinement est égale à 10.59 nm, alors que la taille du diamètre des nanoparticules calculée par la formule de Scherrer est égale à 10.24 nm. Cette valeur est en accord avec celle obtenue dans la littérature par A. Idris et al. [164] où le diamètre de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 10 nm.

Par comparaison entre le diffractogramme du MWCNTs utilisé dans cette étude et le MWCNTs non fonctionnalisé rapporté dans la littérature [159], nous concluons que la fonctionnalisation du MWCNTs avec de l'acide n'altère pas son caractère cristallographique car il n'y a que deux pics observés à  $2\theta = 25.47^\circ$  (plan 002) et  $2\theta = 42.81^\circ$  (plan 100) correspondants aux distances interplanaires 3.5 et 2.11 Å, respectivement.

La présence de la maghémite dans les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs a été confirmée par la présence des pics correspondants aux plans (220), (311), (400), (511) et (440) dont les distances interplanaires sont 2.94, 2.51, 2.09, 1.59 et 1.47 Å, respectivement. Il convient de noter que les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs présentent les mêmes pics caractéristiques que la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui indique que l'alginate et le MWCNTs n'ont pas altéré le caractère cristallin de la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La présence du MWCNTs dans les billes n'est pas claire, ceci peut être dû au fait que la pureté du MWCNTs a diminué dans le composite à cause de son faible pourcentage massique dans le mélange initiale (0.4 %).

#### 2.4 Analyse thermiques par ATG-ATD

La stabilité relative des matériaux a été évaluée par analyse thermogravimétrique. La *figure III. 5* montre les courbes ATG-ATD de différents échantillons dans le domaine de température allant de 29 °C à 900 °C sous flux d'azote.

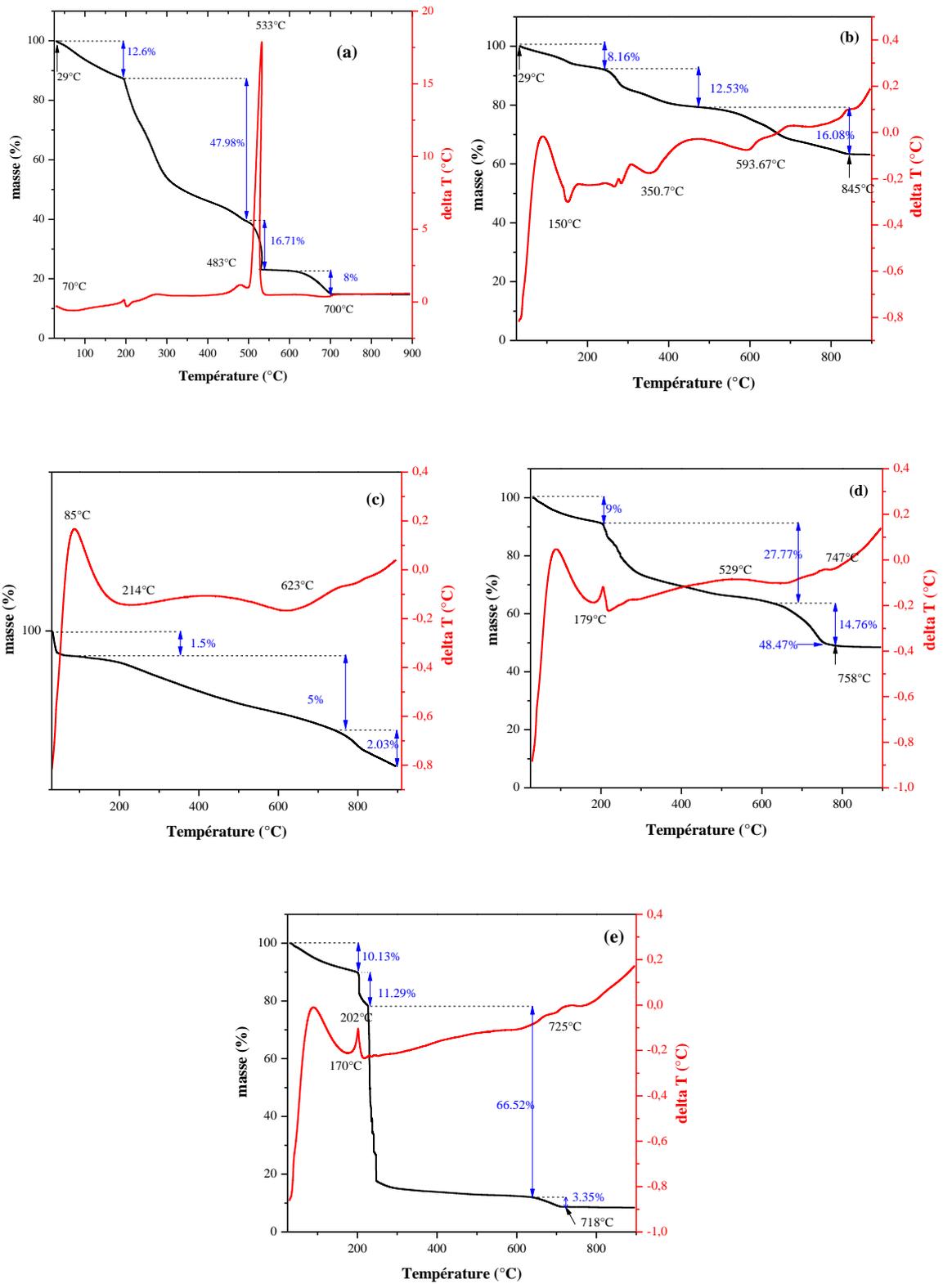
La masse des billes d'alginate (A) présente une tendance à la perte progressive dans l'ensemble du processus. La courbe (*figure III. 5-a*) montre une première perte de masse de 12.77 % entre 29 °C et 200 °C correspond à la perte en eau. À des températures de 200 °C à 500 °C, les liaisons glycosidiques sont détruites [165] ce qui correspond à une perte de masse de 47.76 %. La troisième perte de masse (16.71 %) correspond à la formation de CaCO<sub>3</sub> [166]. La dernière perte de masse (8 %) correspond à la décomposition de CaCO<sub>3</sub> qui commence à se dégrader à 600 °C. Au-delà de 700 °C, il ne reste que la chaux comme résidu de la décomposition de CaCO<sub>3</sub> et qui représente 14.75 % de la masse initiale d'alginate. La perte totale du poids de l'alginate est de 85.24 %. Un pic endothermique à 70 °C et deux pics exothermiques à 483 °C et à 533 °C sont observés. Ces pics sont associés à la déshydratation de l'alginate, la dégradation de l'alginate et la formation de CaCO<sub>3</sub>, respectivement.

Pour  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , la courbe ATG-ATD (*figure III. 5-b*) suggère une perte de masse de 8.16 % entre 29 °C et 240 °C et de 12.53 % entre 240 °C et 475 °C. Ces pertes en masse correspondent à deux pics endothermiques (à 150 °C et à 350.7°C) liés à l'évaporation de l'eau adsorbée à la surface de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et à la dégradation de la matière organique provient de la présence d'ions citrates, respectivement. La troisième perte en poids (16.08 %) correspond à la transition de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [167]. Cette transition correspond à un pic endothermique à 593.67 °C. La perte totale en masse pour  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est de 36.77 %. Au-delà de 845 °C il ne reste que les oxydes métalliques qui représentent 63.22 % de la masse initiale de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La masse du MWCNTs acidifié diminue avec l'augmentation de la température mais la perte totale en poids reste faible (8.53 %). D'après la *figure III.5-c*, il y a trois pertes en poids (1.5 %, 5 % et 2.03 %) correspondent à la dégradation de la matière organique provient de l'acide carboxylique, la déshydratation et l'oxydation du MWCNTs, ce qui correspond à un pic exothermique à 85 °C et deux pics endothermiques à 214 °C et 623 °C. Le résidu représente 91.47 % de la masse initiale du MWCNTs.

Dans le cas de A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*figure III. 5-d*), il existe trois pertes en masse (9 %, 27.77 % et 14.76 %) à des températures allant de 29 °C à 758 °C. Ces pertes de masse sont dues à la déshydratation des billes, la dégradation thermique de la matière organique provient de l'alginate et les citrates présents dans  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et la transition de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , respectivement, ce qui correspond à deux pics endothermiques à 179 °C et 747 °C et un pic exothermique à 529 °C. La présence de l'alginate dans A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a diminué la stabilité thermique de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ce qui conduit à une perte totale en masse de 51.53 %. Le résidu représente 48.47 % de la masse initiale de A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , il correspond aux oxydes métalliques et à la chaux vive. Les résultats montrent que A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  reste stable à des températures au-delà de 758 °C et que le matériau contient  $48 \pm 1$  wt.% de matières inorganiques et  $51 \pm 1$  wt.% de matières organiques, ce qui indique que le rapport massique entre la matière inorganique et la matière organique dans les billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  à l'état sec est  $\approx 1$  (1.06).

Dans le cas des billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs, il existe quatre pertes en masse ; la première (10.13 %) correspond à la déshydratation des billes ; la deuxième (11.29%) et la troisième (66.52%) correspondent à la dégradation de la matière organique présente dans les billes ; la quatrième (3.35 %) correspond à la dégradation de  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{CaO}$  et la transition de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La matière organique présente 91.29 %, alors que la matière inorganique présente 8.71 %. Ces pertes en masse correspondent à un pic exothermique à 202 °C et deux pics endothermiques à 170 °C et 725 °C.



**Figure III. 5 :** Analyse ATG-ATD des échantillons : billes A (a) ;  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) ; MWCNTs(c) ; billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (d) ; billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs (e).

## 2.5 Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) et à dispersion d'énergie (MEB-EDX)

L'analyse par MEB-FEG a été employée pour observer la morphologie des différents échantillons. La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB est utilisée seulement pour la maghémite pour vérifier sa fonctionnalisation par les ions citrates. Ses micrographes et sa composition sont présentés dans la *figure III. 6 (1-5)* et *tableaux III-1*. L'analyse de la maghémite à des échelles allant de ( $\times 30$ ) à ( $\times 3000$ ) permet de voir que les nanoparticules sont de forme sphérique avec beaucoup d'agrégations dû au séchage du ferrofluide. La composition élémentaire de la maghémite confirme son enrobage par les citrates de sodium. Les nanoparticules ont une taille plus large que celle déterminée par DRX, ceci est dû à l'agrégation des nanoparticules à cause des forces van der Waals et des répulsions magnétiques [168].

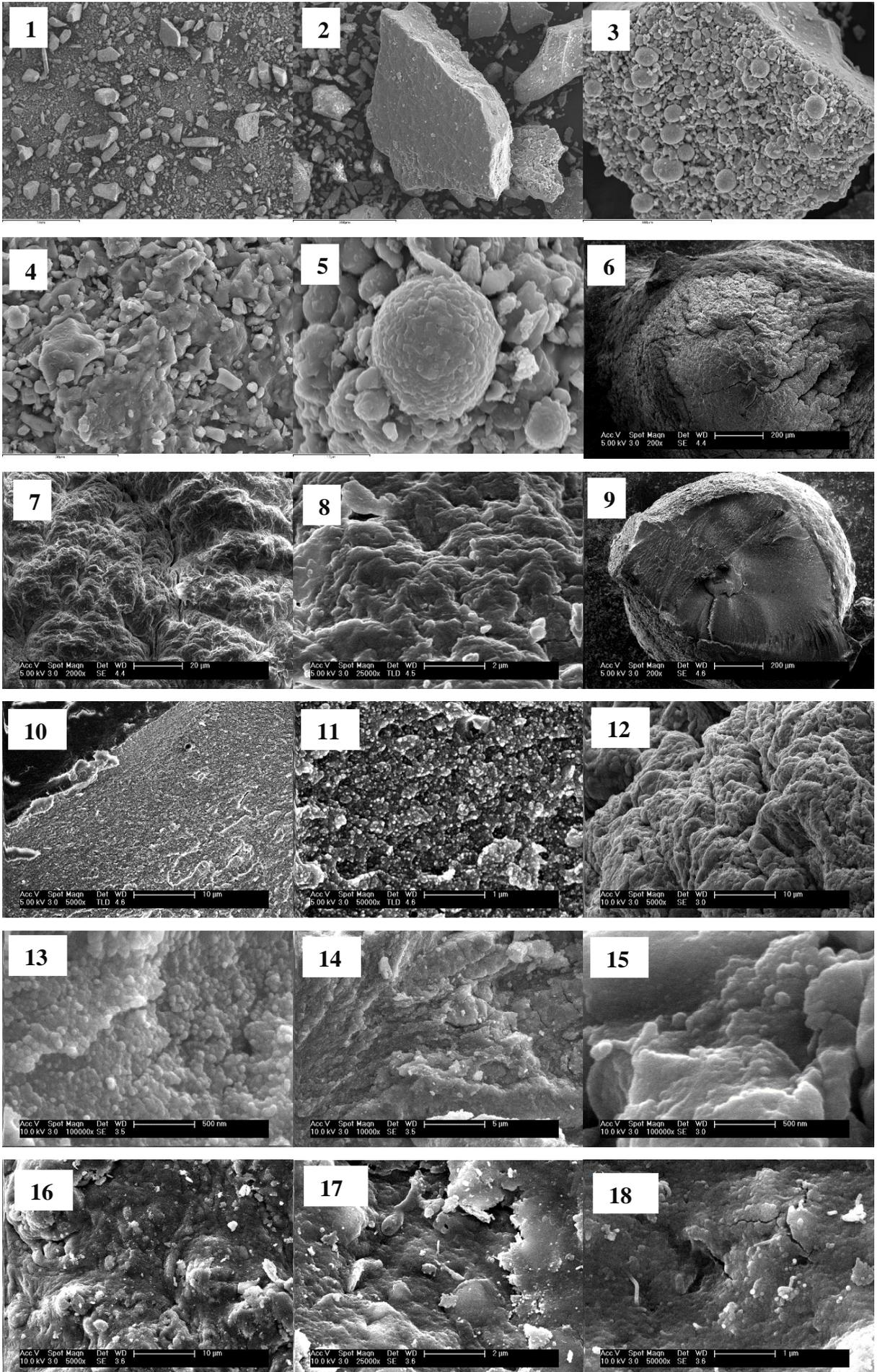
Les images (*figure III. 6 (6-8)*) montrent la rugosité et la porosité de la surface des billes d'alginate. En outre, les images de l'intérieur des billes (*figure III. 6 (9-11)*) montrent leur grande porosité. La rugosité et la porosité donnent une grande surface spécifique aux billes d'alginate.

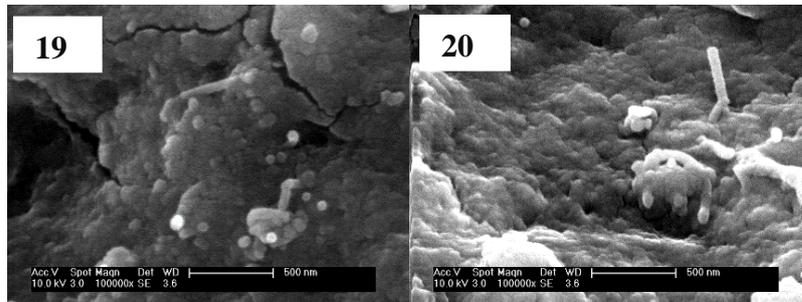
Pour les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, leur surface (*figure III. 6 (12)*) apparaît très rugueuse avec dispersion uniforme des nanoparticules  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*figure III. 6 (13)*). L'utilisation des nanoparticules sous forme de ferrofluide lors de la synthèse des billes induit leur dispersion uniforme, alors que le séchage des billes cause la formation des agrégations. Les *figures III. 6 (14-15)* montrent la porosité des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'intérieur en présence des nanoparticules avec l'alginate.

Dans le cas des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs, la surface est très rugueuse et hétérogène (*figure III. 6 (16-17)*) avec la présence du MWCNTs (*figure III. 6 (18-20)*) sous sa forme cylindrique de diamètre 50 nm. Il y a des régions où les agrégats apparaissent plus importants que celles dans le cas des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le couplage du MWCNTs avec les nanoparticules  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la matrice de l'alginate conduit à améliorer les propriétés mécaniques du composite [169] et d'avoir des agrégations dans les billes après avoir été séchés pour l'analyse MEB-FEG.

**Tableau III. 1 :** Composition élémentaire de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déterminée par EDX.

Elément	C	O	Na	Fe	Total
% masse	19.96	25.15	7.92	46.97	100.00





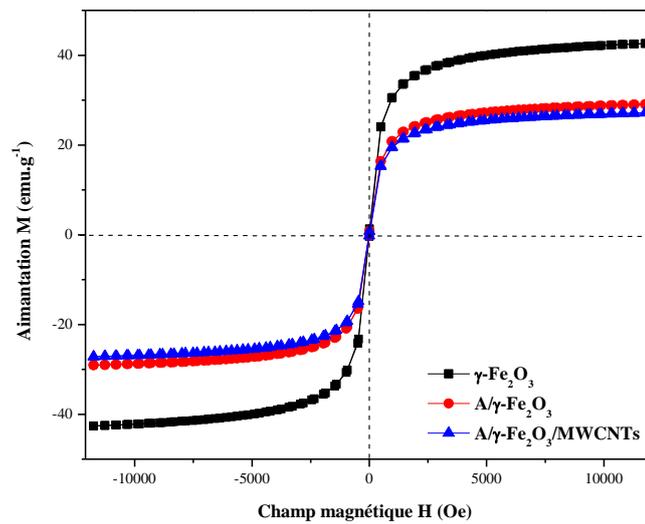
**Figure III. 6 :** photographies par MEB-EDX pour  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-5) et par MEB-FEG des échantillons : billes A (6-8 surface) (9-11 intérieur), billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12-13 surface) (14-15 intérieur) ; billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs (16-20 surface).

## 2.6 Mesure d'aimantation (VSM)

Les courbes d'aimantation de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs sont représentées dans la *figure III. 7*. La superposition des courbes indique que les nanoparticules de maghémite conservent leurs propriétés magnétiques lors de leur encapsulation dans les billes. D'après la forme des courbes obtenues, les matériaux sont de nature ferrimagnétique et présentent une mémoire magnétique à comportement superparamagnétique. Sachant que dans les matériaux magnétiques l'aimantation diminue avec l'augmentation de la température [170], la masse de la saturation d'aimantation déterminée à 22 °C s'établit à 42.63, 29.06 et 27.16 emu.g<sup>-1</sup> pour  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs, respectivement. La masse de la saturation d'aimantation des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs est légèrement inférieure à celle des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais elle reste encore suffisante pour une séparation magnétique rapide de l'eau.

A partir ces mesures d'aimantation, les fractions massiques en nanoparticules de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs sèches sont de l'ordre de 65 % et 60%, respectivement. Les résultats révèlent que les billes magnétiques sont des adsorbants idéaux pour les applications à grande échelle car elles peuvent être aimantées et séparées facilement à l'aide d'un champ magnétique extérieur.

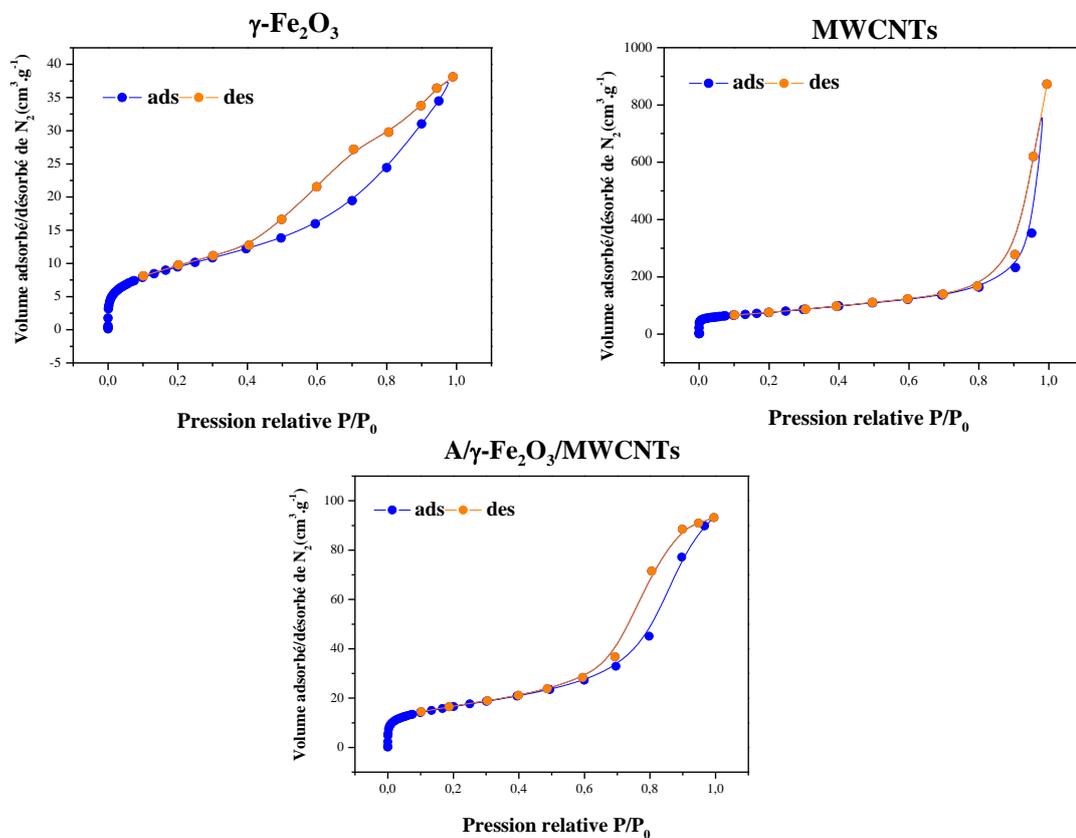
Plusieurs auteurs ont étudié la détermination du diamètre des nanoparticules magnétiques à partir de leur courbe d'aimantation en utilisant l'équation de Langevin et en comparant les résultats avec la taille des particules déterminée par d'autres techniques comme la microscopie électronique à transmission (MET) et la spectroscopie Mössbauer [171, 172]. Cette méthode nécessite différentes mesures d'aimantation pour chaque échantillon, ce qui conduit à obtenir une série de M(H) à différentes températures et différentes conditions. Dans notre cas, nous considérerons que la taille des nanoparticules est de 10 nm selon les résultats de la DRX.



**Figure III. 7 :** Courbe d'aimantation des échantillons : magnhémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ; billes  $A/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ; billes  $A/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ .

## 2.7 Analyse texturale

Les isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  sur  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , MWCNTs et  $A/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$  sont présentées dans la *figure III. 8*.



**Figure III. 8 :** isothermes d'adsorption/désorption d'azote à  $-196^\circ\text{C}$  sur  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , MWCNTs et  $A/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ .

Les trois isothermes sont mixtes dont chacune présente une isotherme type Langmuir à faibles pressions relatives et une isotherme avec hystérèse à plus forte pression relative, ce qui reflète la présence des mésopores dans les solides.

Selon la classification généralement des isothermes d'adsorption/désorption, les trois isothermes sont de type IV. Ceci indique qu'il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores.

Selon la classification de de Boer, les hystérèses sont toutes de type H3, ce qui confirme qu'elles correspondent à des agrégats (nanoparticules, alginate) et des feuilletts (MWCNTs) gonflant sous l'effet de la condensation capillaire [173]. Les valeurs de la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores déterminés par différentes méthodes pour les trois matériaux sont récapitulés dans le *tableau III. 2*.

D'après les valeurs de la taille des pores de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ , ces deux matériaux sont nanoporeux ( $0.3 \text{ nm} < d < 10 \text{ nm}$ ) alors que le MWCNTs est mésoporeux ( $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ ). Pour les trois matériaux, le volume des mésopores est supérieur à celui des micropores, ce qui reflète la mésoporosité élevée. Ainsi, ces matériaux présentent des surfaces spécifiques importantes favorables pour l'adsorption du bleu de méthylène.

**Tableau III. 2 : caractéristiques texturales de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , MWCNTs et  $\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ .**

<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b>MWCNTs</b>	<b><math>\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}</math></b>
BET	34.5	265.4	59
Surface externe (t-plot)	30.7	249.5	48.5
Surface des micropores	3.8	15.9	10.5
<b>Volume poreux (<math>\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b>MWCNTs</b>	<b><math>\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}</math></b>
Micropores (t-plot)	0.0176	0.043	0.027
Mésopores (BJH)	0.06024	1.355	0.1455
<b>Volume total (<math>\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>7.9</b>	<b>61</b>	<b>13.6</b>
<b>Taille des pores (nm)</b>	<b><math>\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b>MWCNTs</b>	<b><math>\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}</math></b>
BET	6.834	20.34	9.74
BJH	5.24	19.01	8.04

### 3 Adsorption du bleu de méthylène sur les billes $\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$

Avant de commencer les expériences d'adsorption, il faut déterminer le taux d'humidité des billes qui contiennent l'alginate car les hydrogels d'alginate contiennent beaucoup d'eau. La relation suivante permet de déterminer leur taux d'humidité (%h) :

$$\%h = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \text{ équation III. 1}$$

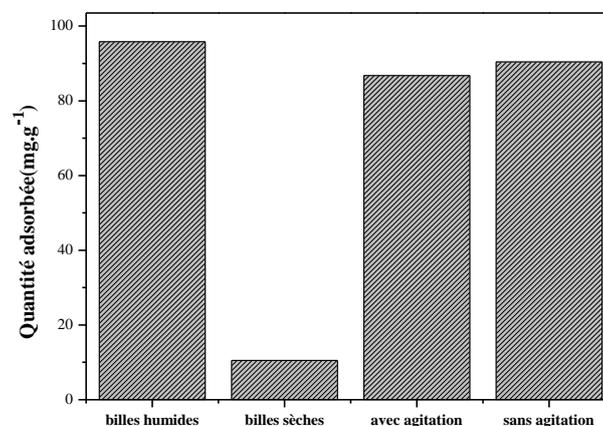
où  $m_i$  la masse initiale des billes et  $m_s$  la masse des billes après le séchage à l'air libre pendant 24 heures. Le taux d'humidité de différents échantillons est présenté dans le *tableau III. 3*.

**Tableau III. 3 :** taux d'humidité de différents types de billes.

	<b>Billes d'alginate</b>	<b>Billes A/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Billes A/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs</b>
<b>%h</b>	94.51%	91.39%	91.92%

On remarque que le taux d'humidité pour les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs est légèrement élevé que celui des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Selon les résultats de la mesure d'aimantation, les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contiennent 5% de plus de nanoparticules magnétiques en comparaison avec les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs, ce qui renforce leurs propriétés mécaniques et diminue leur pourcentage d'humidité.

Afin de prédire les meilleures conditions pour éliminer le bleu de méthylène par les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs, l'effet de séchage et d'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudié. D'après la *figure III. 9*, les billes humides se sont révélées plus efficaces que les billes sèches pour l'adsorption du bleu de méthylène. De plus, la capacité d'adsorption des billes humides reste la même avec ou sans agitation (à 200 tr.min<sup>-1</sup>). Selon ces résultats, les expériences d'adsorption du bleu de méthylène ont été menées en utilisant les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs humides et sans agitation. Les résultats de l'étude d'adsorption sont rapportés à la masse de billes sèches (matière sèche présente dans les billes humides).



**Figure III. 9 :** Effet d'agitation et de séchage sur l'adsorption du BM sur les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs,  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $pH = 5.16$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $t = 2 \text{ jours}$  ;  $m = 10 \text{ mg}$  ;  $V = 10 \text{ mL}$ .

### 3.1 Isotherme d'adsorption

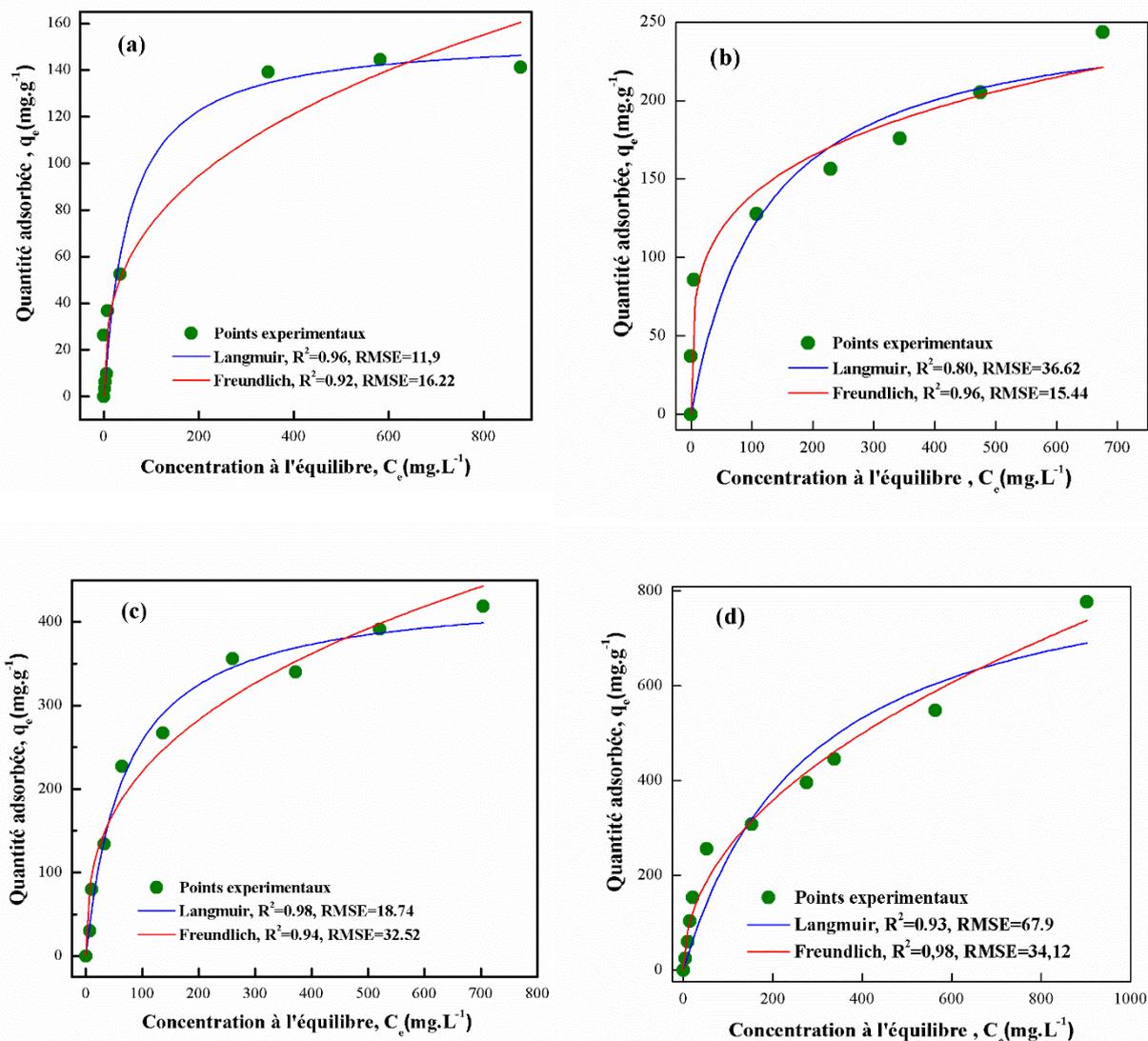
Afin de prédire les quantités maximales du bleu de méthylène adsorbé par nos matériaux, les isothermes d'adsorption ont été étudiées. La *figure III. 10* reporte la quantité du bleu de méthylène adsorbé ( $q_e$ ) en fonction de la concentration du bleu de méthylène en solution à l'équilibre ( $C_e$ ) à température 25°C en utilisant  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MWCNTs, A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs.

Les isothermes de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrent que la quantité adsorbée en bleu de méthylène augmente pour atteindre un palier correspond à la capacité d'adsorption maximale ( $q_m$ ), alors que dans le cas du MWCNTs et A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs, le recouvrement de la surface augmente de manière continue avec l'augmentation de la concentration en bleu de méthylène.

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour analyser nos données expérimentales. Les équations correspondantes à ces modèles ont été rappelées dans le *chapitre II*. Les résultats de la modélisation des données sont récapitulés dans le *tableau III. 4*.

Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus par régression non linéaire révèlent que les données sont mieux adaptées à l'équation de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui suppose que l'adsorption s'effectue sur des sites identiques énergiquement, ce qui nous conduit à supposer que les sites d'adsorption issus de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'alginate agissent de façon similaire vis-à-vis du bleu de méthylène. Les capacités d'adsorption maximales théoriques de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (155.25 et 438.6 mg.g<sup>-1</sup>) sont relativement proches de valeurs expérimentales ( $q_{exp}$ ), ce qui traduit par la superposition des isothermes théoriques de Langmuir (lignes bleues) aux courbes expérimentales de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*figure III. 10-a* et *figure III. 10-c*).

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs et MWCNTs sont mieux adaptées à l'équation de Freundlich (*figure III. 10-b* et *figure III. 10-d*). L'ajustement de l'isotherme de Freundlich suggère que l'introduction du MWCNTs pour la synthèse des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs donne une surface hétérogène aux billes, ce qui conduit à l'obtention d'une couverture multicouche de molécules du bleu de méthylène sur la surface. La présence des groupes carboxylate et hydroxyle à la surface des feuillets du MWCNTs conduit à l'augmentation de la densité de charge négative à la surface des billes, entraînant une adsorption accrue en multicouche du bleu de méthylène chargé positivement.



**Figure III. 10 :** Isothermes d'adsorption du BM sur  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a) ; MWCNTs (b) ; A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (c) ; A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs (d) ;  $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $m= 10\text{ mg}$  ;  $V= 10\text{ mL}$  ;  $\text{pH}=5.16$  ;  $t=2$  jours.

**Tableau III. 4 :** Paramètres de modèles de Langmuir et Freundlich des isothermes d'adsorption du BM sur : MWCNTs,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs.

Adsorbants	$q_{\text{exp}}$	Langmuir			Freundlich		
		$q_m\text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$K_L\text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$n$	$K_F\text{ (mg.g}^{-1}\text{).(L.mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	$R^2$
MWCNTs	243.5	260.76	$8.28 \cdot 10^{-3}$	0.80	4.14	45.99	0.96
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	141.3	155.25	$18.47 \cdot 10^{-3}$	0.96	2.80	14.31	0.92
A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	418.7	438.6	$14.28 \cdot 10^{-3}$	0.98	2.80	42.65	0.94
A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs	777.4	905.5	$3.65 \cdot 10^{-3}$	0.93	2.08	28.23	0.98

L'adsorption du bleu de méthylène sur les particules de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est essentiellement due à la présence des fonctions carboxylate sur leur surface, mais elle peut aussi être liée à l'échange ionique d'ions  $\text{BM}^+$  avec les ions  $\text{Na}^+$  des fonctions carboxylate adsorbées sur  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ce qui explique la floculation des nanoparticules causée par leur neutralisation liée à l'adsorption d'ions  $\text{BM}^+$ . Les fonctions carboxylate sont responsables de l'adsorption du colorant sur l'alginate et le MWCNTs acidifié. L'adsorption du BM est aussi influencée par les interactions  $\pi\text{-}\pi$  avec les parois du MWCNTs. Dans le cas des billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs, l'adsorption du BM est l'action combinée de ces différentes interactions.

L'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate a été réalisée précédemment dans notre laboratoire. Il a été trouvé que le bleu de méthylène s'adsorbait fortement sur l'alginate avec une capacité d'adsorption maximale de  $483.6 \text{ mg.g}^{-1}$  [174]. En comparaison avec quelques matériaux utilisés pour l'adsorption du bleu de méthylène (*tableau III. 5*), nos billes magnétiques du MWCNTs présentent une bonne capacité d'adsorption.

D'après les valeurs de la capacité d'adsorption de nos matériaux, seules les billes A/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs feront l'objet de l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène.

**Tableau III. 5 :** capacité d'adsorption de quelques adsorbants vis-à-vis du BM.

Adsorbants	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Références
Billes d'alginate/nanotubes de carbone multifeuillets magnétiques	905.50	25	Ce travail
Billes d'alginate/bentonite organophile acidifiée	799.43	25	[174]
Charbon actif magnétique	357.10	25	[175]
Microsphères magnétiques de chitosane modifié	1000	30	[176]
Gel magnétique multicarboxylique	458.7	25	[177]
Composites de graphène/nanotubes de carbone	232	25	[178]
Biochar	512.67	30	[179]
Hydrogel de chitosane-acide acrylique modifié par la cellulose	1968	-	[180]

### 3.2 Effet du temps de contact et de concentration en colorant sur l'adsorption

L'intérêt de l'étude cinétique de l'adsorption est de déterminer la vitesse maximale d'adsorption à l'interface adsorbant-adsorbé pour atteindre l'équilibre de l'adsorption. Plus l'équilibre est atteint rapidement, plus notre adsorbant est efficace. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour quatre concentrations initiales différentes en bleu de méthylène ( $C_0 = 30 ; 70 ; 110 ; 230 \text{ mg.L}^{-1}$ ) à pH 5.16. La *figure III. 11-a* reporte les quantités adsorbées en bleu de méthylène au temps  $t$  ( $q_t$ ) en fonction du temps  $t$  (0-66 heures).

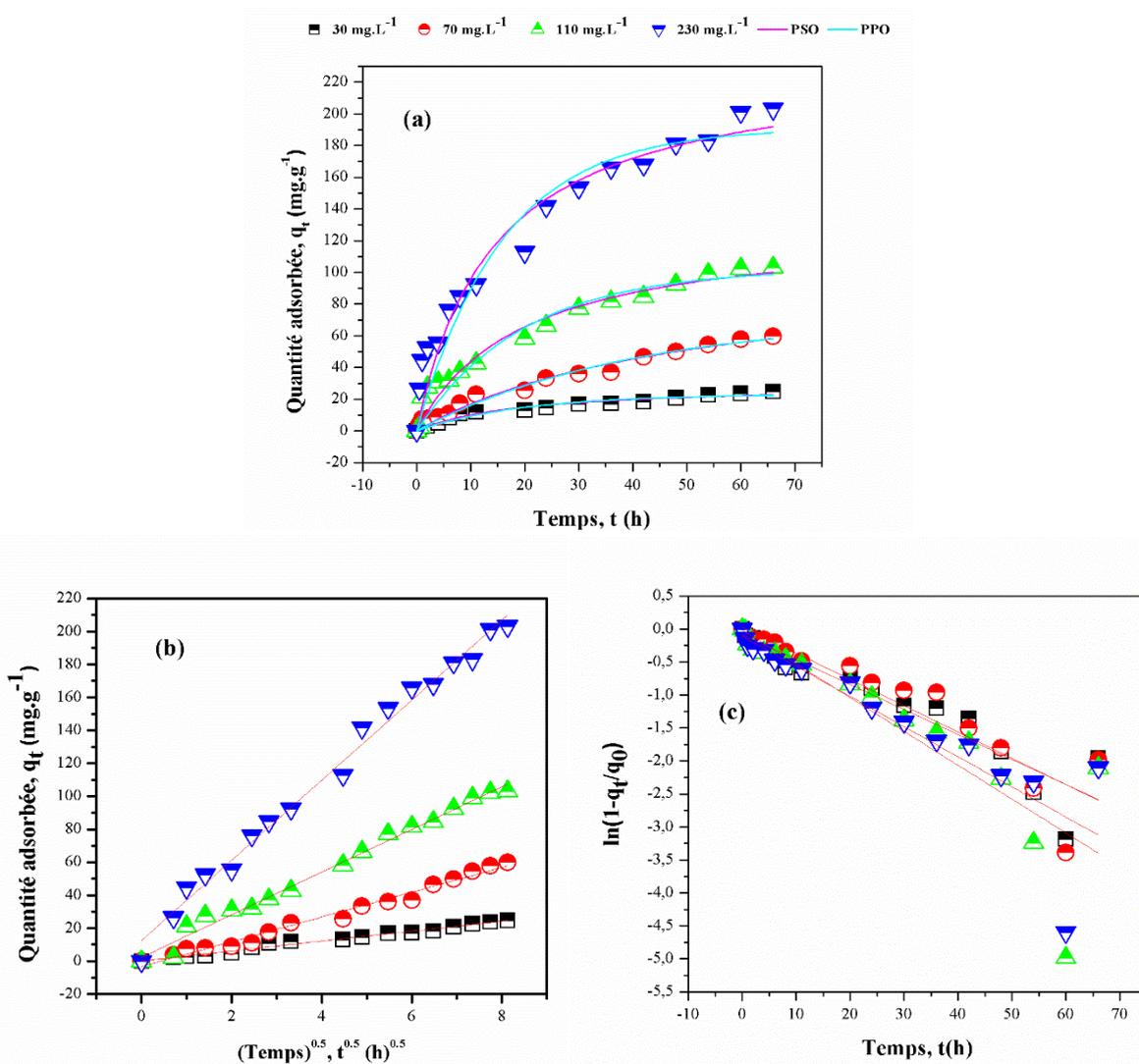
Les résultats ont indiqué qu'avec une augmentation de la concentration initiale en bleu de méthylène, la quantité du colorant adsorbé augmentait de manière significative jusqu'à atteindre un plateau de saturation correspondant à la capacité maximale d'adsorption à chaque concentration, ce qui suggère la forte affinité d'adsorption de ces billes pour le BM. Le temps d'équilibre dépend de la concentration initiale en BM. À une concentration de colorant de 30, 70 et 110  $\text{mg.L}^{-1}$ , l'équilibre est atteint en 24 heures. Pour les solutions plus concentrées en BM (230  $\text{mg.L}^{-1}$ ), les billes ont besoin de plus de temps pour atteindre l'équilibre (presque 48 heures). Ceci pourrait s'expliquer par l'accessibilité des sites d'adsorption pour les premières molécules du colorant. L'accès aux sites d'adsorption devient plus difficile lorsque la concentration initiale en BM augmente, ce qui est dû à l'encombrement stérique des premières molécules adsorbées. Par conséquent, le temps d'équilibre augmente avec l'augmentation de la quantité initiale en colorant.

Pour étudier le processus cinétique de l'adsorption du BM sur A/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs, quatre modèles cinétiques ont été utilisés : la forme non linéaire du modèle pseudo-premier ordre (PPO) et pseudo-second ordre (PSO), la diffusion interparticulaire (DIP) et le modèle de Boyd (DF). Les équations correspondantes à ces quatre modèles ont été rappelées dans le *chapitre II*. Le *tableau III. 6* regroupe les résultats des modèles cinétiques pour rendre compte des données expérimentales de cinétique d'adsorption.

**Tableau III. 6 :** Paramètres de la cinétique d'adsorption du BM sur A/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs selon les modèles : PPO, PSO, DIP et DF.

$C_0$	PPO				PSO			DIP			DF	
	$q_{\text{eex}}$	$q_{\text{ecal}}$	$k_1 \cdot 10^2$	$R^2$	$q_{\text{ecal}}$	$k_2 \cdot 10^3$	$R^2$	C	$k_3$	$R^2$	$k_4 \cdot 10^2$	$R^2$
<b>30</b>	24.74	23.2	5.1	0.95	29.30	1.78	0.96	0.15	3.01	0.98	3.7	0.94
<b>70</b>	59.75	71.3	2.5	0.97	103.1	0.191	0.97	1.47	7.51	0.98	3.7	0.94
<b>110</b>	103.14	102.3	5.1	0.95	129.6	0.4	0.96	2.32	12.93	0.99	4.7	0.94
<b>230</b>	203.21	191	6.3	0.93	233.6	0.3	0.95	12.62	24.28	0.99	4.1	0.99

où  $q_{eex}$  et  $q_{ecal}$  est la quantité expérimentale et calculée du BM adsorbé à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). Les constantes  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$  sont exprimées en ( $\text{h}^{-1}$ ), ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ), ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1/2}$ ) et ( $\text{h}^{-1}$ ), respectivement.



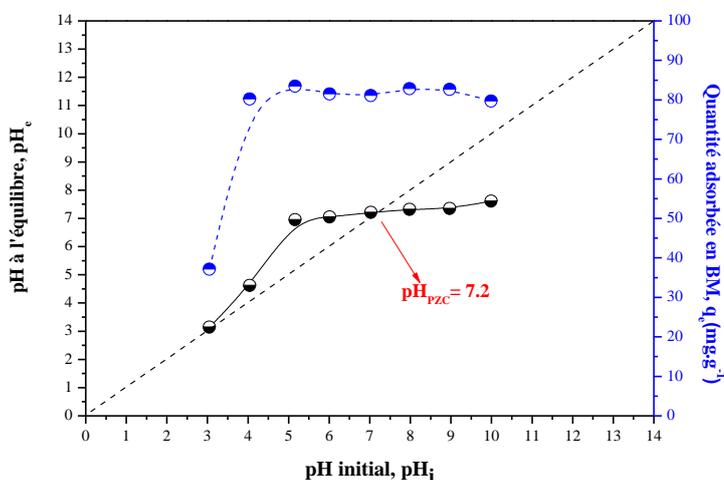
**Figure III. 11** : modélisation de la cinétique d'adsorption du BM sur les billes A/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs selon le modèle PPO et PSO (a) ; modèle DIP (b) ; modèle de DF (c),  $\text{pH}=5.16$  ;  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $m=10\text{ mg}$  ;  $V=10\text{ mL}$ .

Selon les valeurs du coefficient de corrélation ( $R^2$ ), les données expérimentales sont mieux adaptées à la diffusion interparticulaire. La présentation de  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  pour toutes les concentrations est constituée des lignes droites mono linéaires, indiquant qu'une seule étape se produit dans le processus d'adsorption (figure III. 11-b). La constante 'C' liée à l'épaisseur de la couche limite augmente avec l'augmentation de la concentration. Ces résultats indiquent que la vitesse globale du processus d'adsorption du BM sur A/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs est limitée par la diffusion interparticulaire des molécules du colorant dans les pores avant d'arriver

à la surface où elles seront arrangées en couches. Par conséquent, l'adsorption du bleu de méthylène varie en fonction de  $t^{0.5}$  plutôt que du temps  $t$ , ce qui explique la lente cinétique d'adsorption.

### 3.3 Effet du pH sur l'adsorption

Le pH est le paramètre le plus important dans le processus d'adsorption puisqu'il affecte à la fois la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. L'impact du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs a été étudié en utilisant 8 solutions du bleu de méthylène de concentration initiale 100 mg.L<sup>-1</sup> et de pH allant de 3 (HCl) à 10 (NaOH). La *figure III. 12* reporte la variation de la quantité adsorbée en bleu de méthylène par les billes ( $q_e$ ) et du pH de la solution du BM à l'équilibre ( $pH_e$ ) en fonction du pH initiale ( $pH_i$ ).



**Figure III. 12 :** Effet du pH sur l'adsorption du BM sur les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs,  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $m = 10 \text{ mg}$  ;  $V = 10 \text{ mL}$  ;  $t = 24 \text{ h}$ .

Selon la *figure III. 12*, l'adsorption du bleu de méthylène augmente fortement de 37.1 mg.g<sup>-1</sup> à 80.23 mg.g<sup>-1</sup> lorsque le pH de la solution varie de 3.0 à 4.05. Le pH zéro charge ( $pH_{PZC}$ ) des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs effectué dans l'eau distillée est égal à 8.21, alors que leur  $pH_{PZC}$  dans la solution du bleu de méthylène est égal à 7.20. Lorsque le pH de la solution est inférieur au  $pH_{PZC}$ , la surface de l'adsorbant est supposée être chargée positivement. Cependant, une adsorption considérable du bleu de méthylène par A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs a été obtenue à pH inférieur au  $pH_{PZC}$ . Ce résultat peut être expliqué par les faibles valeurs du  $pK_a$  de l'acide mannuronique et de l'acide guluronique (3.38 et 3.65, respectivement) d'alginate. A des valeurs de pH plus élevées que 3, les alginates sont chargés négativement [181]. Le bleu de méthylène a une charge positive permanente. Cette charge positive permanente est en fait responsable de la forte affinité entre l'alginate et le bleu de méthylène.

Une augmentation de l'adsorption du bleu de méthylène de  $80.23 \text{ mgg}^{-1}$  à  $83.44 \text{ mgg}^{-1}$  a été observée lorsque le pH de la solution a augmenté de 4.05 à 5.16, ce qui peut être attribué aux charges négatives des groupes carboxylate des nanoparticules de maghémite enrobées par les citrates à pH supérieur à 5 [63]. La variation de la quantité adsorbée en bleu de méthylène devient faible à pH supérieur à 5.16, ce qui permet d'obtenir une adsorption constante ( $83.65 \text{ mgg}^{-1}$ ) correspondante à l'équilibre du processus. D'autres actions telles que les liaisons hydrogène et les interactions de dispersion  $\pi$ - $\pi$  des chaînes latérales aromatiques des parois du MWCNTs pourraient affecter l'adsorption du bleu de méthylène sur des billes A/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs.

D'après les résultats de l'effet du pH, on peut prévoir que l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes A/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs est principalement électrostatique. Cela signifie que le bleu de méthylène sera adsorbé sur les billes tant qu'elles auront une charge négative. La même tendance pour l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par des billes magnétiques d'alginate a été rapportée par A. E. Navarro et al. Ces auteurs considèrent que c'est l'ionisation au pH des groupes fonctionnels de l'adsorbant et du colorant qui est responsable de l'adsorption du bleu de méthylène chargé positivement [182].

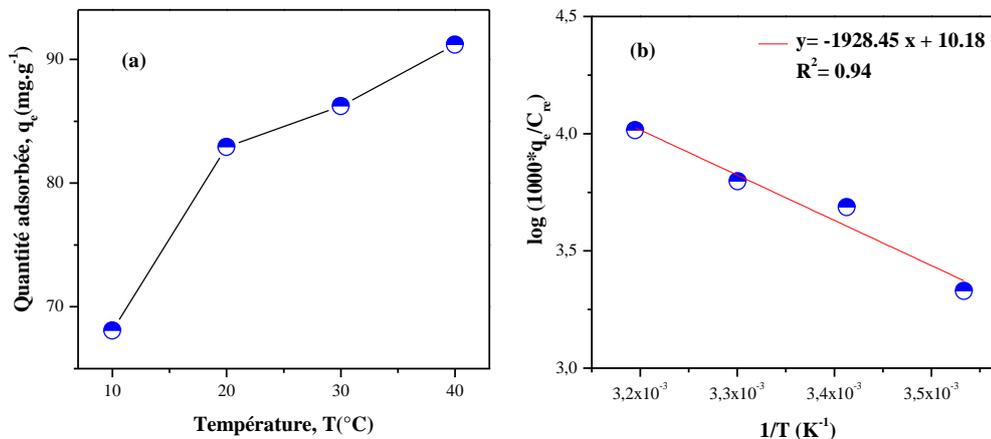
Avant l'adsorption, les valeurs du pH des solutions du bleu de méthylène variaient de 3 à 10. Une fois l'adsorption atteint l'équilibre, les valeurs de pH ont varié de 3.14 à 7.51. L'équilibre électrostatique du système BM-billes conduit à inverser le signe de charge des billes à pH 7.2, ce qui peut être identifié comme le point isoélectrique des billes dans la solution du bleu de méthylène. Les billes présentent une résistance et une stabilité importante dans un large domaine du pH et aucune libération des nanoparticules magnétiques n'a été observée en milieu basique ou acide. Au vu de ces résultats, toutes les expériences d'adsorption seront effectuées au pH de la solution du bleu de méthylène (pH = 5.16).

### 3.4 Effet de la température sur l'adsorption

La température est un facteur important qui peut influencer l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes. L'étude thermodynamique de l'adsorption permet de comprendre l'effet de la température sur l'adsorption et la désorption et d'accéder aux paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ).

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle 10-40 °C. Les essais ont été réalisés sur une solution de concentration de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  en bleu de méthylène pendant une durée de 24 heures. Les résultats de l'effet de la température sur la quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) sont illustrés dans la *figure III. 13-a*. Les paramètres

thermodynamiques ont été déterminés en utilisant les équations décrites dans le *chapitre II* et leurs valeurs sont regroupées dans le *tableau III. 7*.



**Figure III. 13 :** Effet de la température sur l'adsorption du BM sur les billes  $A/\gamma$ - $Fe_2O_3/MWCNTs$  (a), modélisation des résultats expérimentaux (b),  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $pH = 5.16$  ;  $m = 10 \text{ mg}$  ;  $V = 10 \text{ mL}$  ;  $t = 24 \text{ h}$ .

**Tableau III. 7 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur  $A/\gamma$ - $Fe_2O_3/MWCNTs$ .

Température (K)	283	293	303	313
$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-18.3	-20.2	-22.2	-24.1
$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	+ 36.9			
$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	+ 195.1			

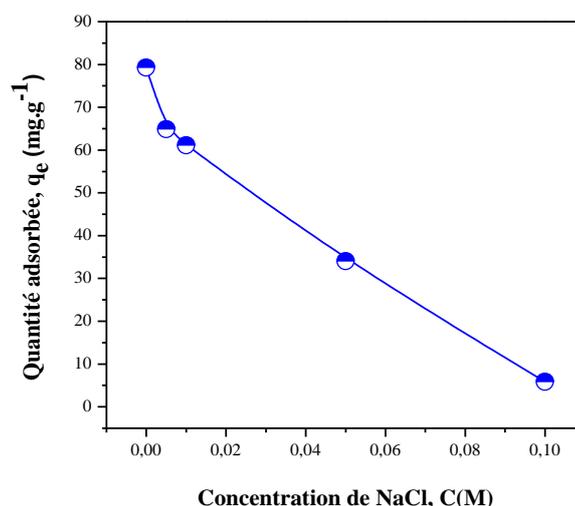
Nous remarquons que la capacité d'adsorption en bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la température. Lorsque la température augmente de 10 à 40 °C,  $q_e$  augmente de 68.1 à 91.2 mg.g<sup>-1</sup>. Ce phénomène montre que l'adsorption est endothermique.

La variation positive dans l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) est un indice d'un processus endothermique qui pourrait être dû à la nature organique du bleu de méthylène [183]. La faible valeur de l'enthalpie (<40 kJ. mol<sup>-1</sup>) indique que les interactions du bleu de méthylène avec les billes sont de nature électrostatique [184, 185], ce qui confirme les résultats de l'effet du pH. Les valeurs négatives de la variation d'énergie libre de Gibb's ( $\Delta G^\circ$ ) indiquent que le processus d'adsorption est spontanée et que les interactions adsorbat-adsorbant sont physiques [174].

La variation de l'entropie d'adsorption ( $\Delta S^\circ$ ) est positive, ce qui indique la forte affinité des billes pour le bleu de méthylène et le caractère aléatoire croissant à l'interface billes/solution BM au cours du processus [186]. M. J. Ahmed et al. ont observé une augmentation de l'adsorption du bleu de méthylène par le biochar à température élevée. Ils ont expliqué cette augmentation par l'augmentation de la diffusion du bleu de méthylène dans les pores de biochar [179].

### 3.5 Effet de la force ionique sur l'adsorption

Le but de l'étude de l'effet de la force ionique est de tester l'efficacité de l'adsorption du bleu de méthylène en présence d'ions compétiteurs en solution. Des quantités variables de NaCl ont été ajoutées dans les solutions du bleu de méthylène pour avoir des concentrations en NaCl allant de 0-0.1 M. La *figure III. 14* représente la variation de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) du bleu de méthylène par les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs en fonction de la concentration du NaCl.



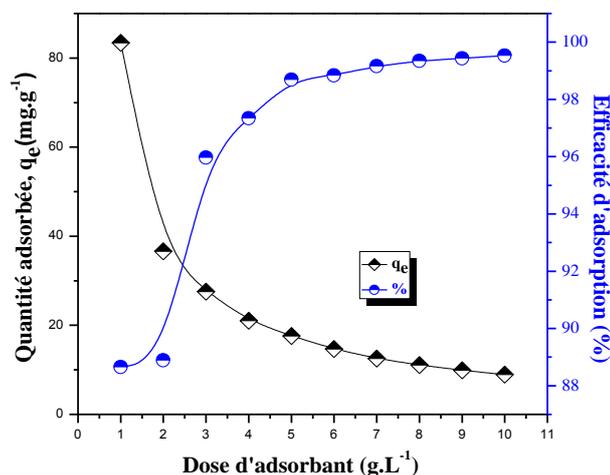
**Figure III. 14 :** Effet de la présence d'ions de sodium (force ionique) sur l'adsorption du BM sur les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs,  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $T = 25^\circ \text{C}$  ;  $m = 10 \text{ mg}$  ;  $V = 10 \text{ mL}$  ;  $t = 24 \text{ h}$ .

Nous remarquons que l'augmentation de la force ionique diminue l'adsorption du bleu de méthylène. Cet effet est cohérent avec un mécanisme d'adsorption par des interactions électrostatiques. L'efficacité d'adsorption du bleu de méthylène a diminué de 88,93% à 6,5% lorsque la force ionique a augmenté de 0 à 0,1 M. Sachant que dans le domaine du traitement des eaux, l'eau est considérée à forte salinité si la concentration en NaCl est environ 0,06 M [187], nos billes peuvent éliminer 34% du bleu de méthylène à cette concentration, ce qui s'avère suffisant pour nos billes vu leur capacité d'adsorption importante ( $q_m = 905,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

Les résultats de l'effet de la force ionique sur l'adsorption sont attribués à l'effet compétiteur entre les ions  $\text{BM}^+$  et  $\text{Na}^+$  pour les sites d'adsorption disponibles sur les billes  $\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ . De plus, la double couche électrique comprime avec l'augmentation de la concentration en électrolyte, ce qui explique la diminution de l'adsorption du bleu de méthylène. B. C. Melo et al. ont également observé une diminution de l'adsorption du bleu de méthylène par des hydrogels de chitosane-acide acrylique modifiés par la cellulose en présence d'ions  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ . Ils ont expliqué ce résultat par la facilité d'ions  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  à se lier aux sites d'adsorption anioniques situés à la surface de l'adsorbant à des fortes concentrations en électrolytes [180]. Y. L. Ma et al. ont rapporté que l'excès d'ions dans la solution pourrait favoriser la dimérisation des molécules du bleu de méthylène, ce qui réduit leurs nature électrostatique et, par conséquent, leurs adsorption [188].

### 3.6 Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption

La masse d'adsorbant est un paramètre important dans la détermination de la capacité d'adsorption. Un matériau adsorbant efficace doit pouvoir éliminer des quantités considérables d'adsorbat à faible doses. Dans cette étude, des doses des billes  $\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$  équivalentes à  $1\text{-}10\text{ g.L}^{-1}$  ont été utilisées pour l'adsorption du bleu de méthylène. La *figure III. 15* montre les résultats de l'effet de la masse des billes en termes de quantité adsorbée du bleu de méthylène ( $q_e$ ) et d'efficacité d'adsorption (%).



**Figure III. 15 :** Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du BM sur les billes  $\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ ,  $C_0 = 100\text{ mg.L}^{-1}$  ;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 5.16$  ;  $V = 10\text{ mL}$  ;  $t = 24\text{ h}$ .

D'après la *figure III. 15*, l'efficacité de l'adsorption augmente de 88,65% à 99,53 % lorsque la dose d'adsorbant a augmenté de 1 à  $10\text{ g.L}^{-1}$ . Ces résultats sont fortement liés à la disponibilité d'un nombre suffisant de sites d'adsorption pour le bleu de méthylène en solution.

En termes de quantité adsorbée, l'augmentation de la masse d'adsorbant induit la diminution de la quantité adsorbée calculée du bleu de méthylène de 88.65 à 8.93 mg.g<sup>-1</sup>, ce qui pourrait s'expliquer par la relation mathématique inverse entre la quantité adsorbée et la masse d'adsorbant (*équation II.2 chapitre II*). W. S. Alencar et al. ont étudié l'effet de la masse des graines de mangue comme adsorbant sur l'adsorption de Victazol orange. Ces auteurs considèrent que les interactions de surface entre les particules d'adsorbant entraînent une agrégation, ce qui réduit le nombre des sites d'adsorption disponibles et, par conséquent, l'efficacité de l'adsorption diminue à forte doses d'adsorbant [189].

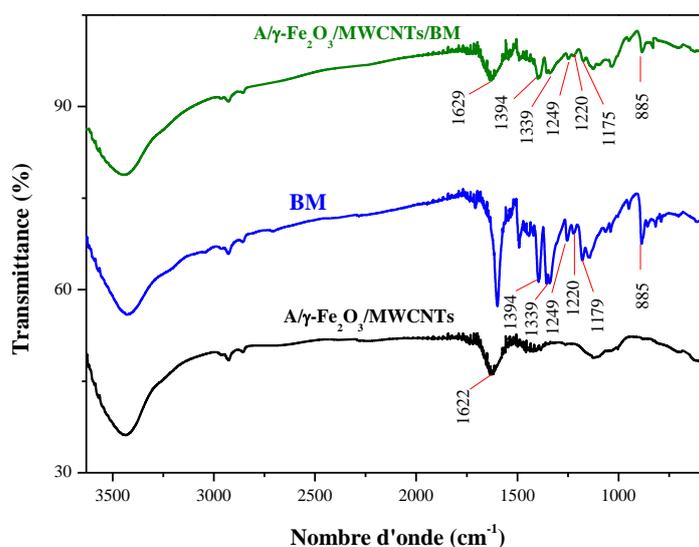
D'après nos résultats, une dose de 1 g.L<sup>-1</sup> des billes est capable de fixer un maximum du bleu de méthylène de l'ordre de 89 %. Il est donc utile de travailler avec des doses des billes de 1 g.L<sup>-1</sup> pour réaliser un processus d'adsorption efficace et économique.

### 3.7 Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par de nombreux facteurs. Le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène a été largement rapporté dans la littérature. B. Wang et al. ont rapporté que le bleu de méthylène peut s'adsorber à la surface des billes d'alginate et MWCNTs acidifié, d'une part, par l'interaction de dispersion  $\pi$ - $\pi$  avec les régions aromatiques du MWCNTs et, d'autre part, par attractions électrostatiques avec les groupes carboxylate de l'alginate et du MWCNTs [190]. Donc, nous pouvons dire que l'adsorption est un processus complexe et qu'il existe différents mécanismes d'adsorption lorsque l'adsorbant est un composite de différents matériaux.

Les interactions entre le bleu de méthylène et les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs ont été confirmées en examinant les fréquences de vibration de leurs groupes fonctionnels obtenues par analyse IRTF (*figure III. 16*). Après adsorption, le spectre IRTF de A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs/BM montre clairement la signature du bleu de méthylène, indiquant son adsorption. Les bandes apparues à 1394 et 1339 cm<sup>-1</sup> appartiennent aux cycles aromatiques du bleu de méthylène. La bande caractéristique du C=C des cycles aromatiques observée à 1179 cm<sup>-1</sup> dans le spectre du bleu de méthylène apparaissait à 1175 cm<sup>-1</sup> dans A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs/BM [191]. Nous avons observé les vibrations de liaisons C-H caractéristiques du bleu de méthylène situées à 885, 1220 et 1249 cm<sup>-1</sup> dans A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs/BM [192]. Un déplacement dans les valeurs de fréquences de 1622 à 1629 cm<sup>-1</sup> a été observé pour les groupes carboxylate et carbonyle des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs après adsorption.

La variété d'intensité, le déplacement et l'apparition de nouvelles vibrations dans A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs/BM suggèrent que le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs peut être dominé par les interactions électrostatiques impliquant les groupes fonctionnels chargés négativement présents dans les billes, ce qui est confirmé par les résultats de l'effet du pH, de température et de la force ionique. Par conséquent, l'adsorption non seulement peut être influencée par les interactions électrostatiques entre les groupes fonctionnels des billes et le bleu de méthylène, mais elle est également liée aux propriétés physicochimiques de ces matériaux.



**Figure III. 16 :** Spectre IRTF du BM et des billes avant (A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs) et après adsorption du BM (A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs/BM).

#### 4 Régénération des billes

À 25 °C, la capacité d'adsorption maximale des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs pour le bleu de méthylène est égale à 905.5 mg.g<sup>-1</sup>. Considérant que le MWCNTs appartient aux matériaux coûteux, il faut explorer la réutilisabilité des billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs pour l'adsorption du bleu de méthylène.

Nous avons montré que les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs n'adsorbaient pas bien le bleu de méthylène à des pH <4, ce qui suggère que le colorant adsorbé pourrait être désorbé dans un milieu acide. De plus, le bleu de méthylène est un colorant organique soluble dans l'alcool et l'éthanol pourrait constituer un bon agent de désorption pour régénérer les billes.

Dans une première étape, le bleu de méthylène est adsorbé par les billes à pH 5.16. La concentration en bleu de méthylène choisie est 100 mg.L<sup>-1</sup>. Puis la désorption s'effectue en

utilisant cinq solutions de régénération : HNO<sub>3</sub> (0.1 M), HNO<sub>3</sub> (1M), éthanol absolu, solution 50:50 de HNO<sub>3</sub> (0.1 M) et d'éthanol et solution 50:50 de HNO<sub>3</sub> (1M) et d'éthanol. Nous avons réalisé six cycles d'adsorption/désorption successifs.

L'efficacité de désorption (ED) a été déterminée à partir de l'équation suivante :

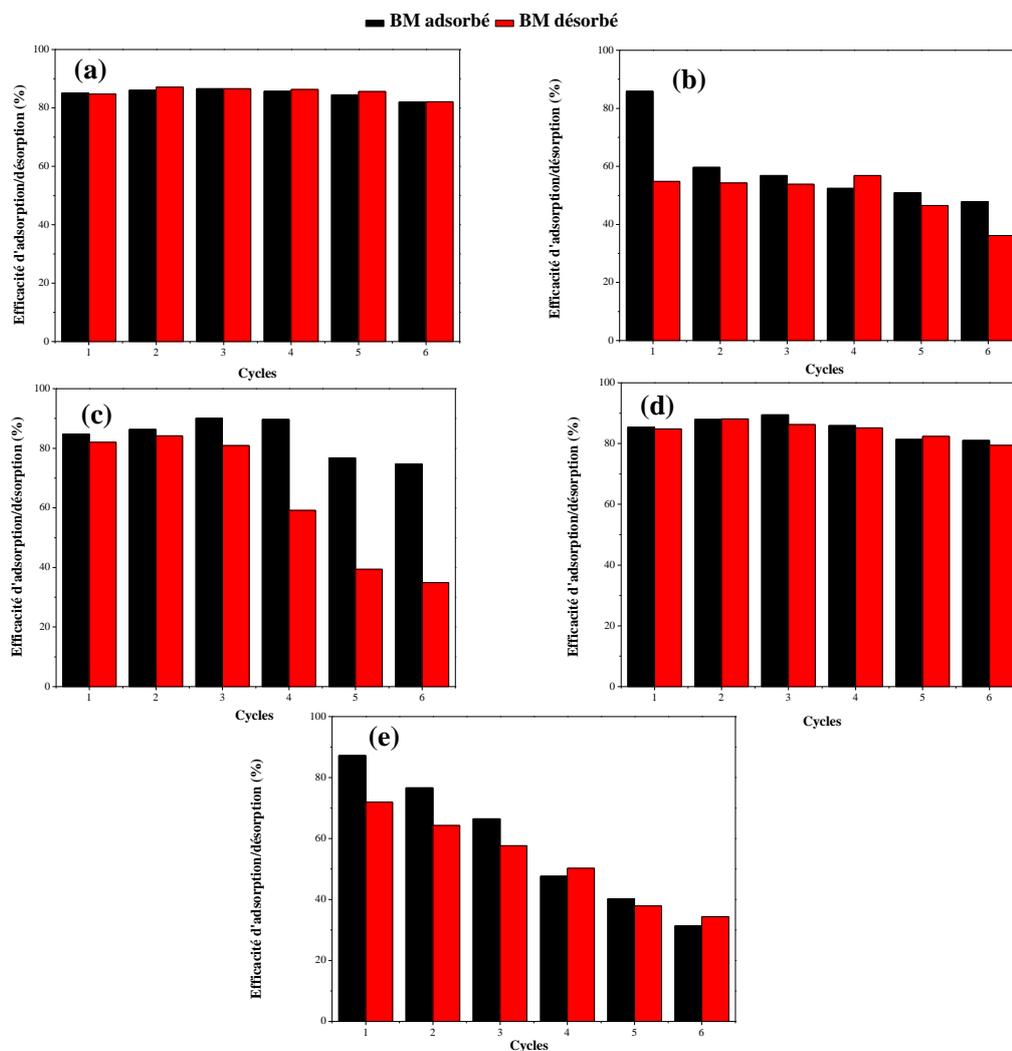
$$ED = \frac{C \times V}{q_e \times m} \times 100\% \quad \text{équation III. 2}$$

où  $q_e$  la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur les billes à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>), C la concentration du colorant dans la solution de désorption (mg.L<sup>-1</sup>), V le volume de la solution de désorption (L) et m la masse des billes utilisée dans les expériences de désorption (g). Les résultats ont été présentés en pourcentage d'efficacité d'adsorption/désorption en fonction de six cycles (*figure III. 17*).

Les meilleurs résultats de régénération ont été obtenus en utilisant une solution de HNO<sub>3</sub> (0.1M). La grande réutilisabilité peut être expliquée par la nature physique des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. La protonation des groupes carboxylate et hydroxyle de l'alginate, des nanoparticules  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du MWCNTs acidifié dans la solution HNO<sub>3</sub> (0.1M) provoque une diminution des attractions électrostatiques pour le bleu de méthylène chargé positivement. Cela facilite la désorption du bleu de méthylène des sites d'adsorption vers la solution de régénération.

La diminution de l'efficacité d'adsorptions du bleu de méthylène (de 87% à 82%) sur six cycles s'explique par la présence d'une fraction de colorant adsorbé non récupéré occupant une fraction des sites d'adsorption, ce qui suggère qu'une partie du bleu de méthylène ne s'adsorbe pas par attraction électrostatique. Cette partie du bleu de méthylène est peut être adsorbée par des interactions de dispersion  $\pi$ - $\pi$  avec les régions aromatiques du MWCNTs ou/et par échange ionique avec les contre ions Na<sup>+</sup> des fonctions carboxylate adsorbées à la surface des particules  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La diminution de l'efficacité d'adsorption reste faible, ce qui indique que le processus d'adsorption est satisfaisant et que la majorité du colorant est éliminé de l'eau. Par conséquent, les billes sont considérées comme des adsorbants efficaces et économiques pour l'élimination du bleu de méthylène et qu'elles peuvent être réutilisées/recyclées jusqu'à six fois avec la même efficacité d'adsorption.



**Figure III. 17 :** Résultats de la régénération des billes  $A/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$  chargées en BM pour six cycles d'adsorption/désorption successifs par les solutions (0.1M)  $\text{HNO}_3$  (a), (1M)  $\text{HNO}_3$ (b), éthanol absolu (c), 50:50 (0.1 M)  $\text{HNO}_3$ : éthanol (d) et 50:50 (1M)  $\text{HNO}_3$ : éthanol (e),  $C_0= 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $m=10 \text{ mg}$  ;  $V= 10 \text{ mL}$  ;  $t = 24 \text{ h}$ .

## 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les résultats de la caractérisation des billes magnétiques d'alginate et du MWCNTs ( $A/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ ) par différentes techniques et leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène.

L'étude des propriétés magnétiques des billes montre un caractère superparamagnétique avec une masse d'aimantation de saturation égale à  $27.16 \text{ emu.g}^{-1}$ , ce qui les rend faciles à séparer de l'eau après l'adsorption du bleu de méthylène.

Les billes présentent une grande efficacité d'adsorption pour le bleu de méthylène. Leur capacité d'adsorption maximale est égale à  $905.5 \text{ mg.g}^{-1}$ . L'isotherme d'adsorption a été

modélisé avec succès par l'équation de Freundlich indiquant que les sites d'adsorption présents dans les billes sont différents énergiquement, ce qui entraîne une adsorption en multicouche.

L'étude cinétique de l'adsorption a révélé que le temps d'équilibre augmente avec la concentration initiale en bleu de méthylène. À des concentrations de colorant  $\leq 110 \text{ mg.L}^{-1}$ , l'équilibre a été atteint à 24 heures. Pour les solutions à fortes concentrations, la cinétique d'adsorption est plus lente. La modélisation des résultats expérimentaux montre que la vitesse globale du processus d'adsorption est contrôlée par la diffusion interparticulaire des molécules de colorant dans les pores des billes. Ces résultats expliquent la lente cinétique d'adsorption.

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène montre que les billes adsorbent fortement le colorant dans une large gamme de pH comprise entre 4 et 10. Le bleu de méthylène s'adsorbe sur les groupes carboxylate et hydroxyle déprotonés provenant de l'alginate, du MWCNTs acidifié et des nanoparticules de maghémite citratées.

L'étude thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène montre que chaque augmentation de la température favorise le déroulement de l'adsorption. Les paramètres thermodynamiques calculés indiquent qu'il y a une forte affinité entre les billes et le colorant avec des interactions électrostatiques et que le processus d'adsorption est de nature spontanée.

La présence de sodium dans les solutions à traiter a fortement diminué l'efficacité de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes. Toutefois, dans le domaine du traitement des eaux, l'eau est considérée comme fortement saline si la concentration en NaCl est environ 0.06 M. Nos billes peuvent éliminer 34% du bleu de méthylène à cette force ionique, ce qui s'avère suffisant pour nos billes vu leur capacité d'adsorption importante.

D'après les résultats de l'effet de la masse, une dose de billes de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  est capable de fixer un maximum du bleu de méthylène de l'ordre de 89 %, ce qui rend nos billes efficaces pour éliminer le bleu de méthylène.

L'étude des propriétés d'adsorption du bleu de méthylène sur les billes  $\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$  montre que le mécanisme d'adsorption est dominé par les interactions électrostatiques impliquant principalement les groupes carboxylate et hydroxyle présents dans les billes. L'étude de la régénération montre que l'adsorption est non seulement influencée par les interactions électrostatiques, mais elle est également influencée par les interactions de dispersion  $\pi\text{-}\pi$  avec les régions aromatiques du MWCNTs ou/et l'échange ionique de  $\text{BM}^+$  avec les ions  $\text{Na}^+$  présents sur les nanoparticules  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La régénération des billes pour six cycles successifs d'adsorption/désorption a été réalisée avec succès en utilisant cinq différents milieux. Les meilleurs résultats de régénération

ont été obtenus en utilisant une solution de  $\text{HNO}_3$  (0.1M). Une faible diminution de l'efficacité d'adsorption est observée et la majorité du colorant est éliminée par les billes.

En conclusion, les billes magnétiques d'alginate et du MWCNTs ( $\text{A}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ ) sont des adsorbants excellents pour le bleu de méthylène. Elles sont efficaces, rentables, écologiques, économiques et faciles à séparer de l'eau, ce qui les rend des adsorbants prometteurs pour la purification de l'eau à l'échelle industrielle. Les résultats de cette étude ont été publiés dans deux articles :

- N. Boukhalifa, M. Boutahala, N. Djebri, A. Idris, Kinetics, thermodynamics, equilibrium isotherms, and reusability studies of cationic dye adsorption by magnetic alginate/oxidized multiwalled carbon nanotubes composites, *Int. J. Biol. Macromol.* 123 (2019) 539-548.
- N. Boukhalifa, M. Boutahala, N. Djebri, A. Idris, Maghemite/alginate/functionalized multiwalled carbon nanotubes beads for methylene blue removal: Adsorption and desorption studies, *J. Mol. Liq.* 275 (2019) 431-440.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude de la caractérisation des billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse et leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du césium-137.

## **Chapitre IV**

**Etude de l'élimination par adsorption du Césium-137 (Cs)  
par les billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse  
(A/Sep/NP/BP)**



1	Introduction .....	83
2	Caractérisation des billes A/Sep/NP/BP .....	83
2.1	Détermination de la taille des billes.....	83
2.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	83
2.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	85
2.4	Analyse thermiques par ATG-ATD.....	87
2.5	Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) .....	90
2.6	Mesure d'aimantation (VSM).....	91
2.7	Analyse texturale .....	92
3	Adsorption du césium-137 (Cs) sur les billes A/Sep/NP/BP .....	94
3.1	Isotherme d'adsorption .....	96
3.2	Effet du temps de contact et de concentration en colorant sur l'adsorption .....	99
3.3	Effet du pH sur l'adsorption .....	101
3.4	Effet de la température sur l'adsorption .....	103
3.5	Effet de la force ionique sur l'adsorption .....	104
3.6	Mécanisme d'adsorption.....	105
4	Régénération des billes.....	106
5	Conclusion.....	109

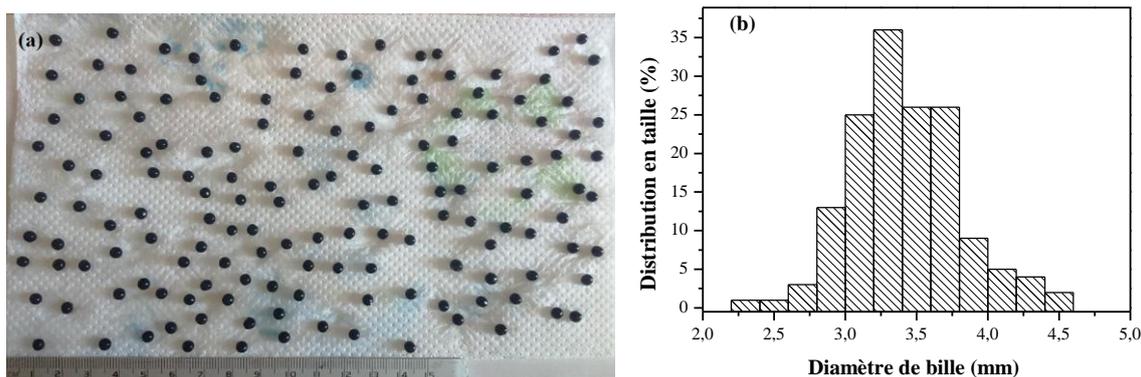
## 1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous présenterons la caractérisation des billes magnétiques d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP) de rapport massique (1 :1) et leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du césium-137 (Cs) comme modèle des éléments radioactifs chargés positivement. L'étude de l'effet de différents paramètres sur l'adsorption du césium par les billes est aussi effectuée. Puis nous présenterons la régénération des billes chargées en césium.

## 2 Caractérisation des billes A/Sep/NP/BP

### 2.1 Détermination de la taille des billes

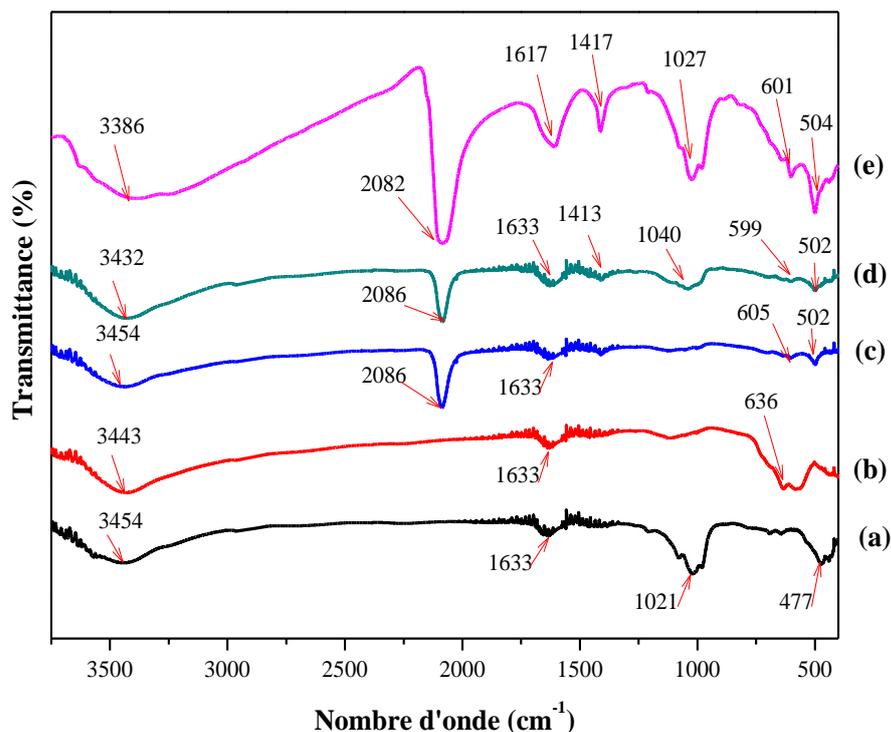
Selon la *figure IV. 1-a*, les billes sont sphériques, millimétriques et de couleur bleu marine grâce à la présence du bleu de Prusse encapsulé dans les billes. Le diamètre moyen des billes à l'état humide est déterminé à partir de la modélisation de la courbe de distribution en taille et sa valeur égale à 3.49 mm avec un écart  $\sigma$  de 0.24.



*Figure IV. 1 : Photo de 150 billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse étudiées (a) ;  
histogramme de la distribution en taille pour les billes (b).*

### 2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF de la sépiolite (Sep), magnétite (NP), magnétite/bleu de Prusse (NP/BP), sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (Sep/NP/BP) et billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP) sont présentés dans la *figure IV. 2*.



**Figure IV. 2 :** spectres infrarouge de la sépiolite (a) ; magnétite (b) ; magnétite/bleu de Prusse (c) ; sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (d) ; billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (e).

Pour tous les matériaux, les larges bandes centrées de 3386 à 3454  $\text{cm}^{-1}$  sont liées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique des groupes  $\text{-OH}$ . Dans le cas de la sépiolite (figure IV. 2-a), cette bande est caractéristique des groupes  $\text{-OH}$  présents dans les feuillets octaédriques  $\text{Mg}_3\text{OH}$  et à la surface externe de la sépiolite [193]. La bande à 1633  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation des  $\text{H-O-H}$ , ce qui confirme la présence de l'eau associée avec le magnésium dans les feuillets octaédriques [43]. Une bande apparue à 1021  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration des groupes  $\text{Si-O}$  dans  $\text{Si-O-Si}$  des feuillets tétraédriques de la structure cristalline de la sépiolite [194]. La bande à 477  $\text{cm}^{-1}$  est liée à la vibration de déformation de  $\text{Si-O-Si}$  (octaédrique) de la sépiolite [43].

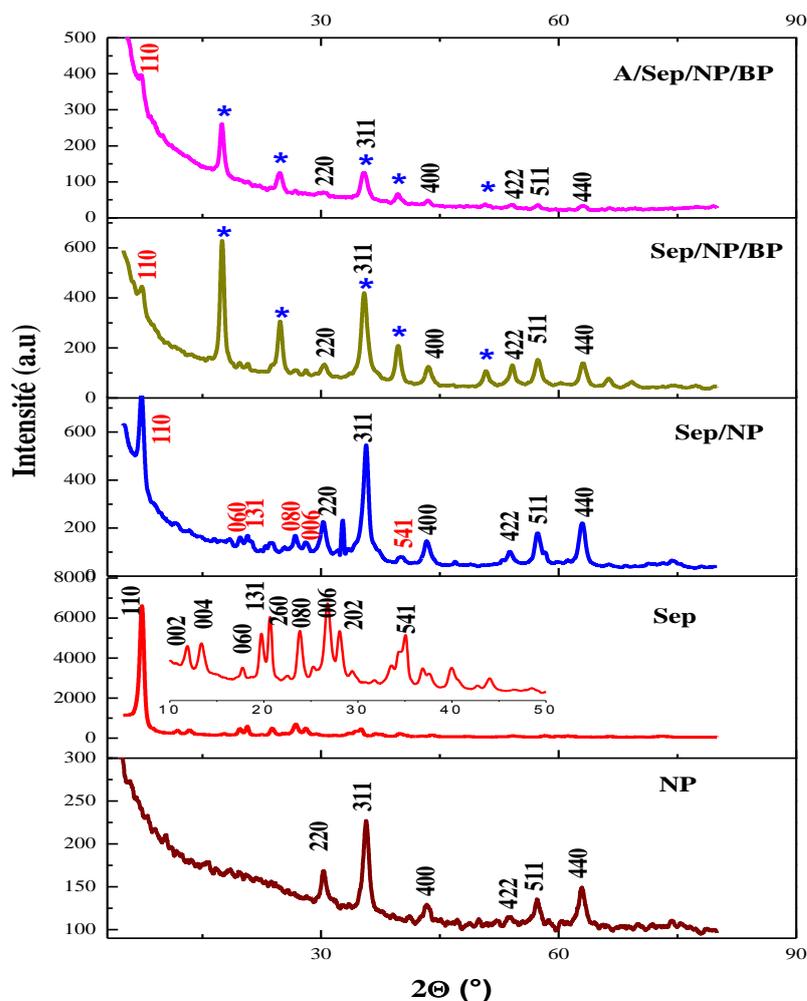
Pour la magnétite (figure IV. 2-b), la bande à 1633  $\text{cm}^{-1}$  présente la vibration de déformation des groupes  $\text{-OH}$  provenant de l'eau associée. Le pic d'absorption à 636  $\text{cm}^{-1}$  représentait la vibration d'élongation caractéristique de  $\text{Fe-O}$  de la magnétite [195].

L'incorporation du bleu de Prusse avec la magnétite est confirmée par l'apparition d'une bande intense à 2086  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre IRTF de NP/BP (figure IV. 2-c). Cette bande est liée à la vibration d'élongation des groupes  $\text{C}\equiv\text{N}$  proviennent des hexacyanoferrates. Les bandes à 502  $\text{cm}^{-1}$  et 605  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration de déformation de  $\text{Fe}^{2+}\text{-C}\equiv\text{N-Fe}^{3+}$  dans le bleu de Prusse et de  $\text{Fe-O}$  de la magnétite [195, 196].

Dans le cas du système ternaire sépiolite/ magnétite/ bleu de Prusse (*figure IV. 2-d*), les bandes spécifiques du bleu de Prusse ( $2086\text{ cm}^{-1}$ ,  $599\text{ cm}^{-1}$ ,  $502\text{ cm}^{-1}$ ), de sépiolite ( $1040\text{ cm}^{-1}$ ) et des nanoparticules de magnétite ( $599\text{ cm}^{-1}$ ) ont été observées, indiquant que le matériau est bien préparé. La bande à  $1413\text{ cm}^{-1}$  peut être liée à la présence d'ions ammonium adsorbés sur la sépiolite lors de la synthèse de la magnétite [48]. Même bandes ont été observées dans le spectre IRTF du composite A/Sep/NP/BP (*figure IV. 2-e*). La signature du bleu de Prusse (à  $504$ ,  $601$  et  $2082\text{ cm}^{-1}$ ), sépiolite (à  $1027\text{ cm}^{-1}$ ) et magnétite (à  $601\text{ cm}^{-1}$ ) a été observée. La présence de l'alginate de calcium est peut être liée à la variation de l'intensité des bandes appariaient à  $1617\text{ cm}^{-1}$  (C–OH) et l'élargissement de la bande à  $3386\text{ cm}^{-1}$  (–OH).

### 2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des échantillons par DRX a été réalisée et leurs diffractogrammes sont présentés dans la *figure IV. 3*.



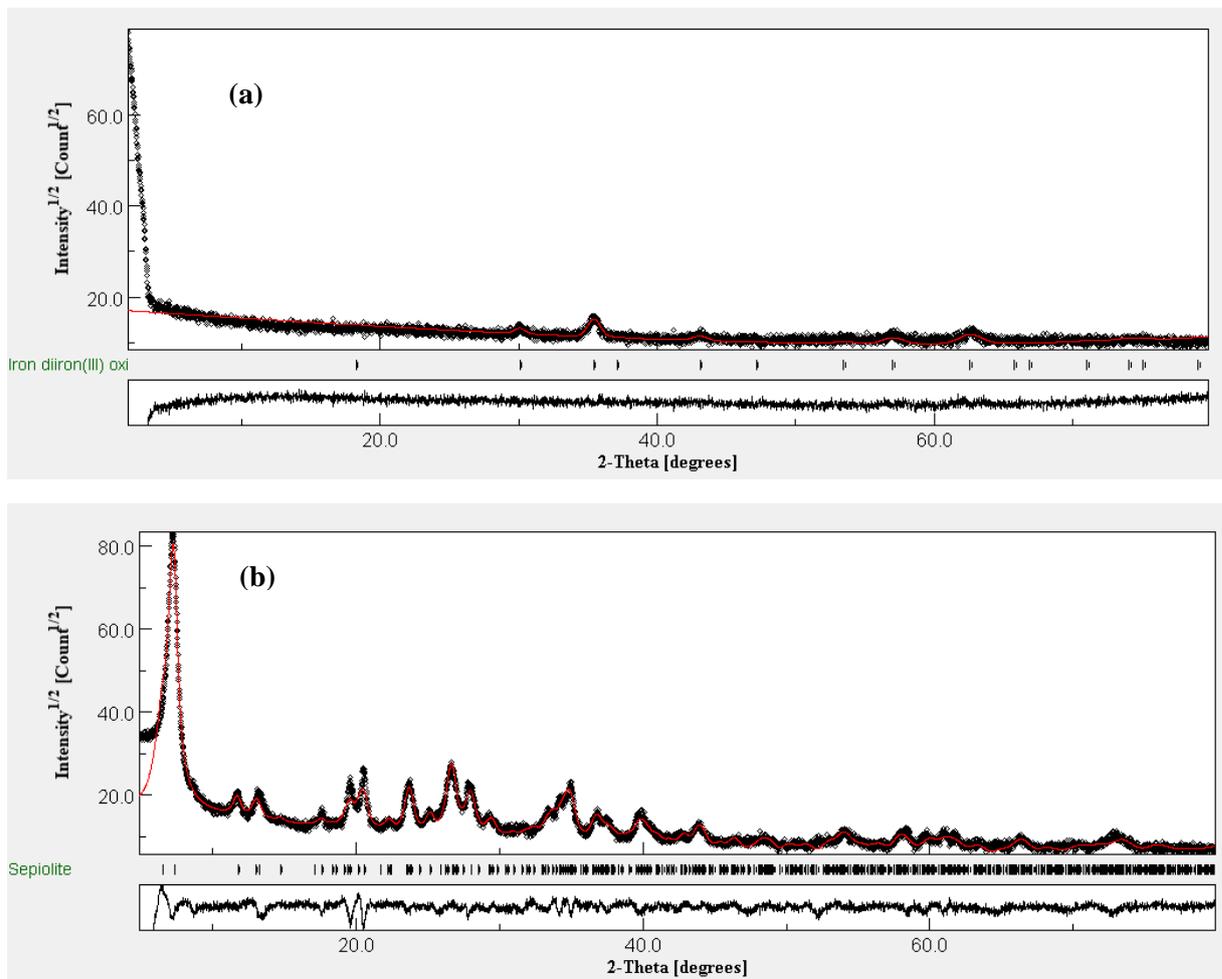
**Figure IV. 3 :** diffractogrammes de la magnétite (NP) ; sépiolite (Sep) ; sépiolite/magnétite (Sep/NP) ; sépiolite/ magnétite/ bleu de Prusse (Sep/NP/BP) ; billes d'alginate/sépiolite/ magnétite/ bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP).

Pour la magnétite, les pics correspondants aux plans (220), (311), (400), (422), (511) et (440) sont observés à  $2\theta = 30.33^\circ, 35.72^\circ, 43.34^\circ, 53.80^\circ, 57.23^\circ$  et  $62.89^\circ$ , respectivement. Comparant le diffractogramme de la magnétite avec celui de la maghémite rapporté dans le *chapitre III*, les deux phases ont des pics situés à des valeurs très proches de  $2\theta$ , mais le petit décalage aux valeurs  $2\theta$  nous aide à différencier les profils de diffraction des rayons X de la magnétite. Le diffractogramme correspond très bien à la symétrie cubique de la magnétite (JCPDS no. 19-0629) [197, 198] avec  $a = 8.40 \text{ \AA}$ . Cette valeur est en accord avec celles obtenues dans la littérature pour la magnétite [199]. L'affinement Rietveld par le logiciel MAUD de diffraction présenté dans la *figure IV. 4-a* confirme qu'on a une phase magnétite. La distance interplanaire correspondante à  $2\theta = 43.34^\circ$  est  $d(400) = 2.091 \text{ \AA}$ . Cette valeur est proche à celle rapportée dans la littérature [161] où  $d(400) = 2.099 \text{ \AA}$ . La valeur de la taille moyenne des cristallites  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenue par l'affinement est égale à 7.63 nm. Cette valeur est en accord avec celle obtenue dans la littérature par M. Darder et al. [48] où le diamètre de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans le matériau Sep/NP est de 7.7 nm.

Pour la sépiolite, les pics caractéristiques de sa structure orthorhombique sont trouvés à  $2\theta = 7.46^\circ$  (110),  $2\theta = 11.96^\circ$  (002),  $2\theta = 13.32^\circ$  (004),  $2\theta = 19.77^\circ$  (060),  $2\theta = 20.64^\circ$  (131),  $2\theta = 23.78^\circ$  (260),  $2\theta = 26.71^\circ$  (080),  $2\theta = 27.90^\circ$  (006),  $2\theta = 34.70^\circ$  (202) et  $2\theta = 40.12^\circ$  (541). Ces pics correspondent aux distances 11.83 Å, 7.93 Å, 6.64 Å, 4.49 Å, 4.30 Å, 3.74 Å, 3.33 Å, 3.19 Å, 2.58 Å et 2.24 Å, respectivement. L'affinement Rietveld de diffraction de la sépiolite (*figure IV. 4-b*) confirme qu'elle se cristallise dans un système orthorhombique avec des paramètres de maille :  $a = 13.34 \text{ \AA}$ ,  $b = 26.99 \text{ \AA}$  et  $c = 5.27 \text{ \AA}$ .

Pour le matériau Sep/NP, le diffractogramme a montré les pics correspondants au silicate et aux nanoparticules de magnétite avec deux pics intenses marqués à  $7.37^\circ$  et  $35.35^\circ$  correspondent aux distances 11.98 Å et 2.53 Å, respectivement. Le pic correspond au plan (110) de la sépiolite dans Sep/NP est peu intense dû à la présence du plus intense pic de réflexion (311) correspondant à la magnétite [48].

Dans la DRX du système ternaire Sep/NP/BP, les caractéristiques pics des nanocristaux de bleu de Prusse sont observés à  $2\theta = 17.48^\circ$ ,  $2\theta = 24.89^\circ$  et  $2\theta = 39.84^\circ$ , alors que son pic qui doit être apparait à  $2\theta = 35.3^\circ$  ne peut pas être identifié dû à la présence du pic (311) caractéristique de la magnétite à  $2\theta = 35.35^\circ$ . Les mêmes pics spécifiques de BP sont rapportés dans la littérature [48, 200]. Les pics correspondants au bleu de Prusse sont indiqués par une étoile bleue. Le pic à  $2\theta = 7.37^\circ$  (plan 110) est lié à la présence de la sépiolite.

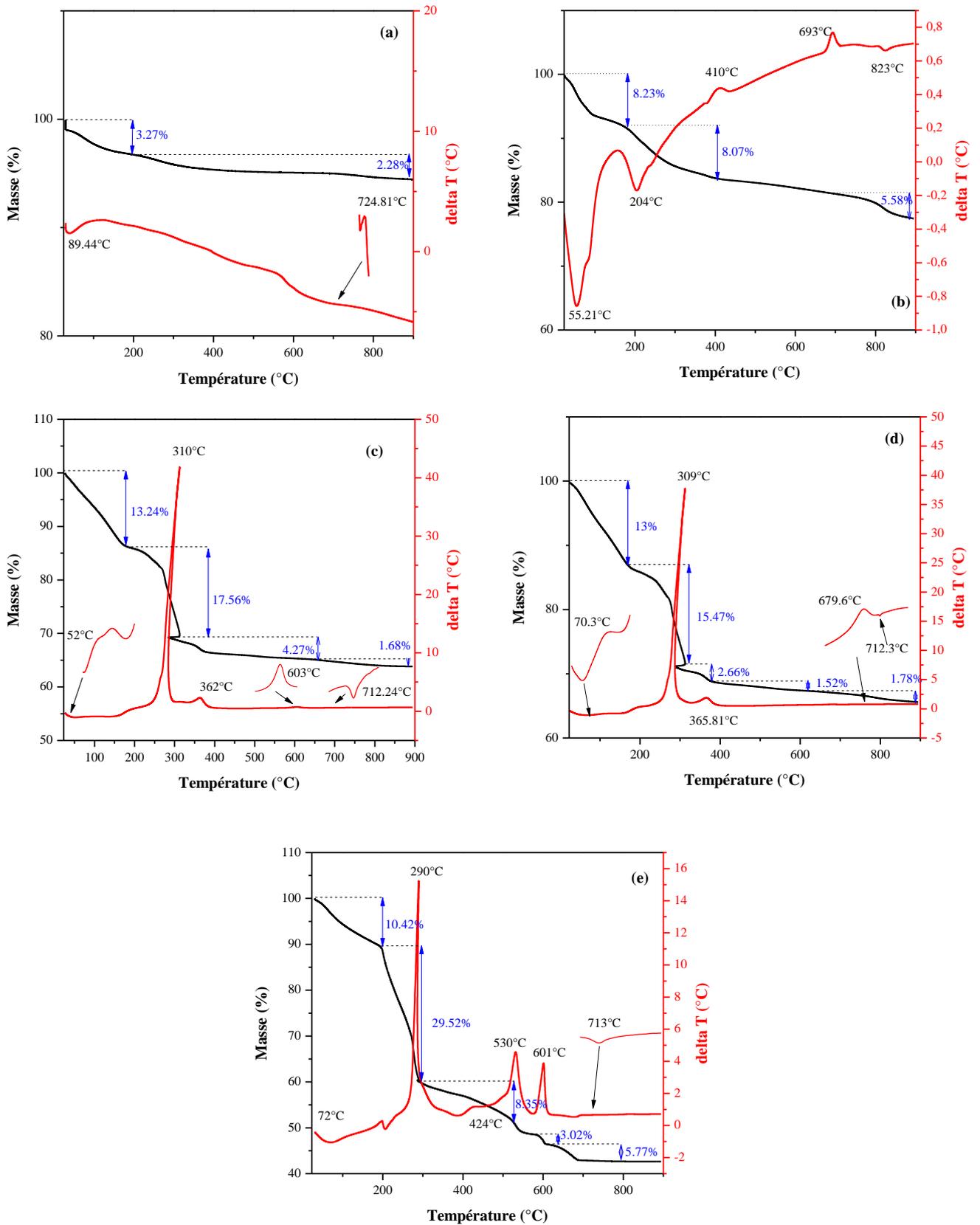


**Figure IV. 4 :** photo de l'affinement par le logiciel MAUD du diagramme expérimental (en haut) de diffraction de la magnétite (a) et de la sépiolite (b), le trait rouge celui calculé, la différence entre les deux est donnée dans l'encadré du bas. Les traits en noire sont les positions de Bragg.

La DRX des billes A/Sep/NP/BP confirme les même pics trouvés dans le matériau Sep/NP/BP avec diminution de leurs intensités, ce qui peut être dû à la présence de l'alginate dans le composite.

#### 2.4 Analyse thermiques par ATG-ATD

La figure IV. 5 montre les courbes ATG-ATD des échantillons NP, Sep/NP, NP/BP, Sep/NP/BP et A/Sep/NP/BP dans le domaine de température allant de 29 °C à 900 °C.



**Figure IV. 5 :** Analyse ATG-ATD des échantillons : magnétite (a) ; sépiolite/magnétite (b) ; magnétite/bleu de Prusse(c) ; sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (d) ; billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (e).

L'analyse ATG-ATD de la magnétite (*figure IV. 5-a*) montre deux pics endothermiques à 89.44 °C et 724.81 °C correspondent à deux pertes en masse égales à 3.27 % et 2.28 %, respectivement. Ces pertes en masse sont liées au départ de l'eau physisorbée et à la transition de la magnétite en Fe–O [201, 202].

La courbe ATG-ATD de la sépiolite/magnétite (*figure IV. 5-b*) présente deux pics endothermiques à 55.21 °C et à 204 °C correspondent à une perte de masse de 8.23 % liée au départ de l'eau physisorbée qui part le premier et l'eau zéolithique de la sépiolite qui s'élimine après. Au-dessus de 350 °C, le reste de l'eau constitutif de la sépiolite s'élimine dû à sa déshydroxylation, ce qui correspond à un pic exothermique à 410 °C. Le traitement thermique jusqu'à 900 °C conduit à une troisième perte de masse de 5.58 % dont le réseau cristallin de la sépiolite est totalement détruit, ce qui correspond à un pic exothermique à 693 °C. A des températures plus élevées, la magnétite subit une réaction de transition en Fe–O, ce qui correspond à un pic endothermique à 823 °C [203, 204].

Dans le cas de magnétite/bleu de Prusse (*figure IV. 5-c*), il existe quatre pertes en masse (13.24 %, 17.56 %, 4.27 % et 1.68 %). La première perte de masse correspond à l'élimination de l'eau d'hydratation. La deuxième et la troisième perte de masse sont entre 180 °C et 610 °C, elles correspondent à la présence des nanoparticules de bleu de Prusse qui se solubilisent grâce au traitement thermique [205]. La dernière perte de masse est liée à la transition de la magnétite. Ces pertes de masse correspondent à deux pics endothermiques à 52 °C et 712.24 °C et trois pics exothermiques à 310 °C, 362 °C et 603 °C.

Pour le système ternaire sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (*figure IV. 5-d*), il existe cinq pertes de masse : 13 %, 15.47 %, 2.66 %, 1.52 % et 1.78 %. Ces pertes de masse correspondent à deux pics endothermiques à 70.3 °C et 712.3 °C et trois pics exothermiques à 309 °C, 365.81 °C et 679.6 °C. Ces pics correspondent à l'élimination de l'eau physisorbée sur le matériau, la transition de la magnétite, la solubilisation des nanocristaux de bleu de Prusse, la déshydroxylation de la sépiolite et la destruction totale de la sépiolite, respectivement.

L'analyse ATG-ATD des billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (*figure IV. 5-e*) montre cinq pertes de masse. La première perte de masse (10.42 %) correspond à un pic endothermique à 72 °C lié à l'élimination de l'eau adsorbée sur les billes. La deuxième perte de masse (29.52 %) correspond à un pic exothermique à 290 °C lié à la solubilisation du bleu de Prusse. La troisième perte de masse (8.35 %) correspond à deux pics exothermiques à 424 °C et 530 °C lié à la déshydroxylation de la sépiolite et la dégradation de l'alginate [165]. La quatrième perte de masse (3.02 %) correspond à un pic exothermique à 601 °C lié à la destruction du réseau cristallin de la sépiolite et à la formation de CaO [166]. La cinquième

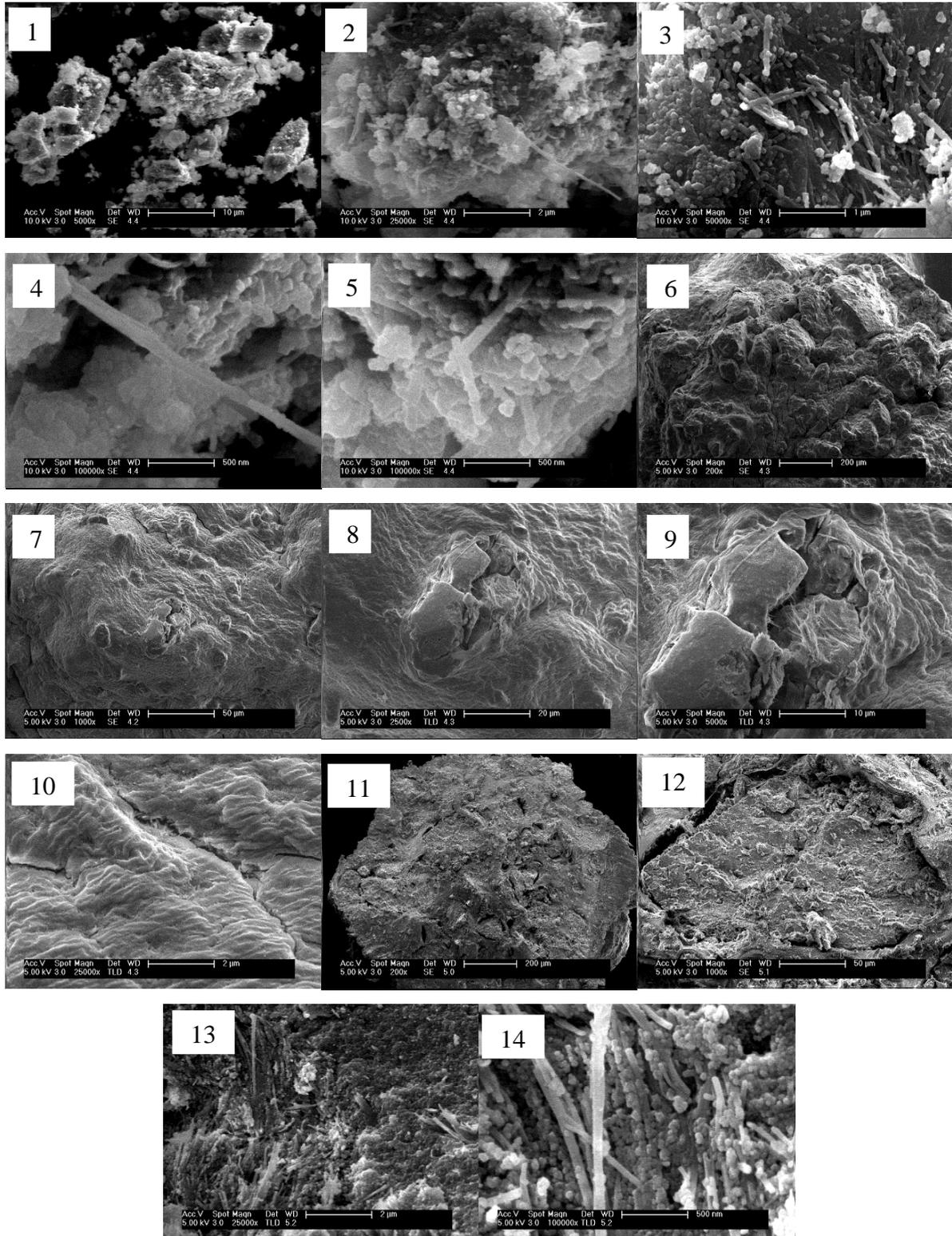
perte de masse (5.77 %) correspond à un pic endothermique à 713 °C liés à la transition de la magnétite en Fe–O.

Les résultats de l'ATG-ATD montrent que le traitement thermique dans un domaine de température de 29 °C à 900 °C provoque une perte totale de masse de 5.55 %, 22.54 %, 36.17 %, 34.4 % et 57.36 % pour la magnétite, sépiolite/magnétite, magnétite/bleu de Prusse, sépiolite/magnétite/bleu de Prusse et bille d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse, respectivement. Cela nous conduit à conclure que la sépiolite et la magnétite améliorent la résistance thermique de nos matériaux.

## **2.5 Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG)**

L'analyse MEB-FEG de Sep/NP/BP nous a permis de voir les fibres de la sépiolite avec les nanoparticules de magnétite (*figure IV. 6 (1-3)*). Les *figures IV. 6 (4-5)* montrent la distribution des nanoparticules sur la sépiolite et la cristallinité de ce matériau dans lequel les nanoparticules sont recouvertes par les nanocristaux de bleu de Prusse. La présence des fibres de silicate lors de la formation de magnétite semble à minimiser l'agglomération des nanoparticules, ce qui conduit à la présence de nanoparticules individuelles ou sous forme de petits groupes de nanoparticules attachées à la sépiolite en raison de leur potentiel superparamagnétique.

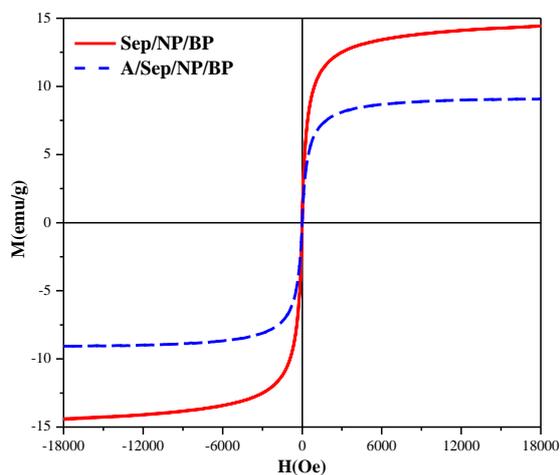
Les images MEB-FEG des billes A/Sep/NP/BP (*figure IV. 6 (6-10)*) montrent la grande rugosité de leur surface et leur grande porosité à l'intérieur (*figure IV. 6 (11-13)*) avec l'homogénéité de la distribution des nanoparticules supportées sur la sépiolite (*figure IV. 6-14*). La microporosité de ces billes avec la présence des nanoparticules de magnétite et de bleu de Prusse immobilisées sur la sépiolite qui a une structure exceptionnelle donne aux billes une grande surface spécifique et une nanostructure multifonctionnelle.



**Figure IV. 6 :** photographies par MEB-FEG de sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (1-5) ; billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (6-10 surface) et (11-14 intérieur).

## 2.6 Mesure d'aimantation (VSM)

Les propriétés magnétiques de Sep/NP/BP et billes A/Sep/NP/BP ont été évaluées par VSM afin de déterminer leur comportement en présence d'un champ magnétique externe. La *figure IV. 7* montre une étude comparative des échantillons préparés.



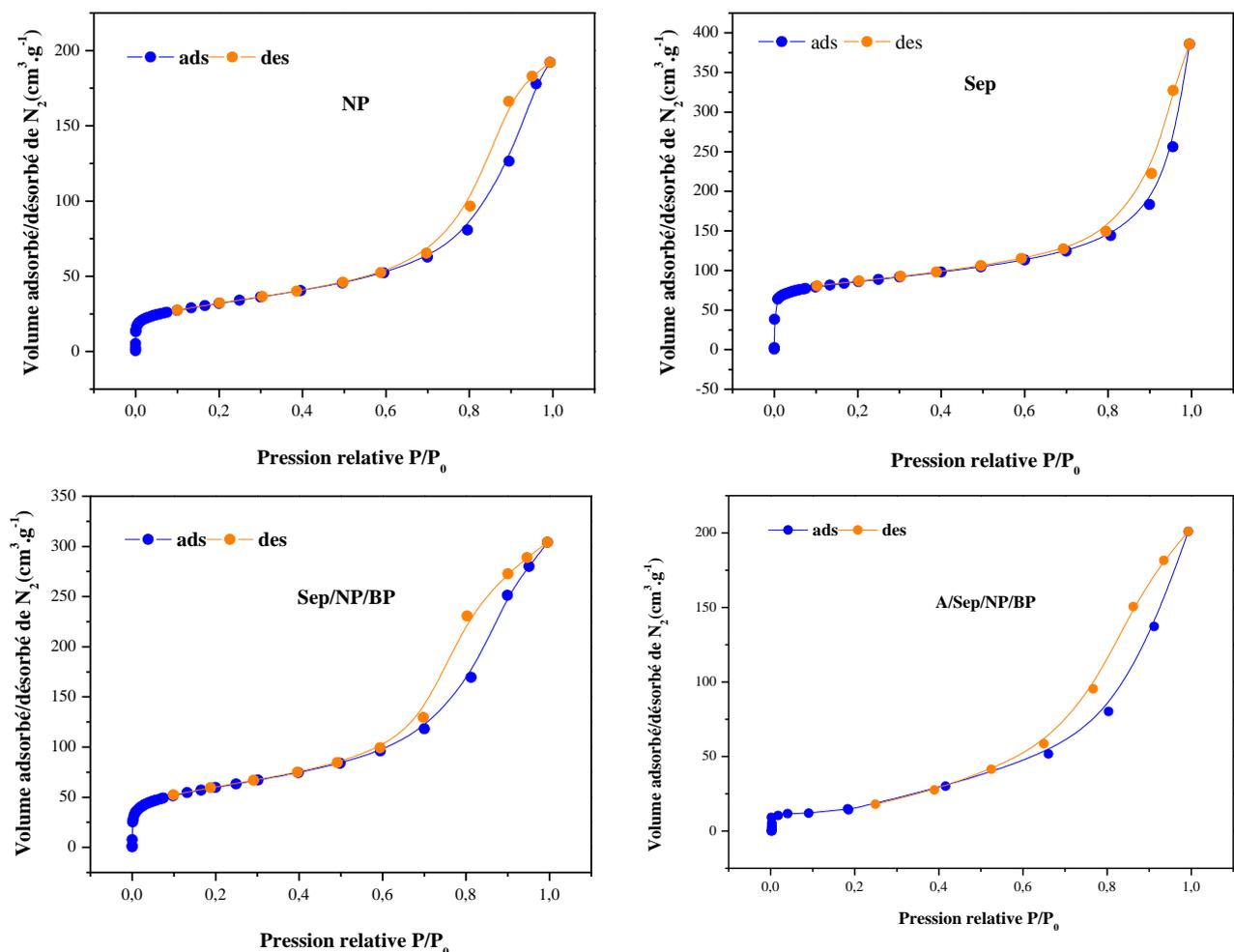
**Figure IV. 7 :** Courbe d'aimantation des échantillons : sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (Sep/NP/BP) ; billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP).

Les deux matériaux Sep/NP/BP et A/Sep/NP/BP présentent des propriétés magnétiques grâce à la présence des nanoparticules de magnétite avec une masse de saturation d'aimantation ( $M_s$ ) égale à  $14.4 \text{ emu.g}^{-1}$  et  $9.06 \text{ emu.g}^{-1}$  lorsqu'un champ ( $H$ ) de 18000 Oe est appliqué. Les deux courbes d'aimantation correspondant aux matériaux Sep/NP/BP et A/Sep/NP/BP montrent des valeurs  $H_c=0$ , indiquant clairement le comportement superparamagnétique de ces matériaux lié à la petite taille des particules de magnétite. La diminution de l'aimantation de saturation de  $14 \text{ emu.g}^{-1}$  pour Sep/NP/BP à  $9.06 \text{ emu.g}^{-1}$  pour A/Sep/NP/BP est en relation avec le contenu variable des NP dans chaque système. Même si la valeur de  $M_s$  pour les billes est faible, elle reste avantageuse pour la récupération facile des billes après l'adsorption du césium en solution par l'application d'un champ magnétique extérieur.

## 2.7 Analyse texturale

Les isothermes d'adsorption/désorption de  $N_2$  sur la magnétite (NP), la sépiolite (Sep), le système ternaire Sep/NP/BP et les billes A/Sep/NP/BP sont présentées dans la *figure IV. 8*. Les valeurs de la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores pour chaque matériau sont regroupés dans le *tableau IV. 1*.

Les isothermes d'adsorption/désorption sont tous de type IV et présentent des hystérèses de type H3. On peut diviser chaque isotherme en 3 parties. La première partie à des pressions relatives faibles ( $P/P_0 < 0.1$ ) correspond au remplissage des micropores. La deuxième partie à  $0.1 \leq P/P_0 \leq 0.4$  correspond à la formation de la monocouche. Et enfin, la troisième partie à des pressions  $0.5 \leq P/P_0 \leq 1$  correspond à la condensation capillaire qui s'accompagne d'une hystérésis indiquant la présence des mésopores dans le solide.



**Figure IV. 8 :** isothermes d'adsorption/désorption d'azote à  $-196^{\circ}\text{C}$  sur NP, Sep, Sep/NP/BP et A/Sep/NP/BP.

**Tableau III. 1 :** caractéristiques texturales de NP, Sep, Sep/NP/BP et A/Sep/NP/BP.

Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	NP	Sep	Sep/NP/BP	A/Sep/NP/BP
BET	114.3	313.6	211.76	/
Surface externe (t-plot)	111.7	137.9	206	/
Surface des micropores	2.6	178.7	5.7	/
Volume poreux ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	NP	Sep	Sep/NP/BP	A/Sep/NP/BP
Micropores (t-plot)	0.0569	0.0166	0.109	/
Mésopores (BJH)	0.3002	0.5473	0.476	/
<b>Volume total (<math>\text{cm}^3.\text{g}^{-1}</math>)</b>	26.3	72	48.6	/
Taille des pores (nm)	NP	Sep	Sep/NP/BP	A/Sep/NP/BP
BET	10.41	8.21	8.88	/
BJH	9.25	12.32	7.98	/

A partir des valeurs de l'analyse texturale, nos matériaux présentent une mésoporosité et des surfaces spécifiques très importantes. La surface BET du matériau Sep/NP/BP est inférieure à celle de la sépiolite, ce qui est dû à la présence des nanomatériaux NP/BP incorporés à la sépiolite occupant une fraction de sa surface.

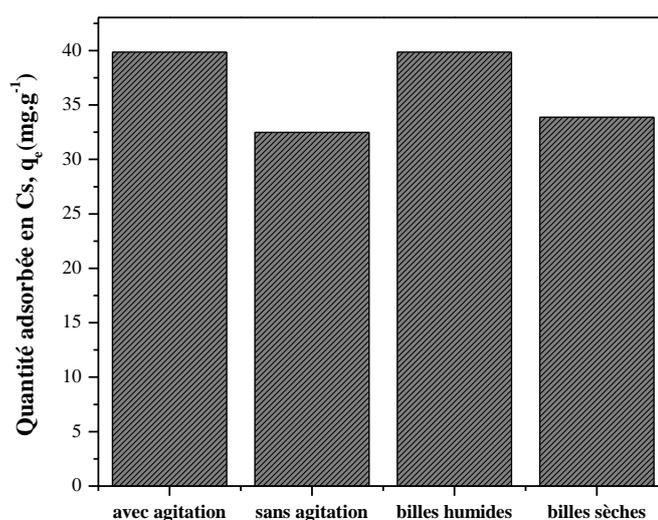
Il à noter que la surface spécifique de la magnétite est très importante par rapport à celle de la maghémite reportée dans le *chapitre III*, ce qui est dû à la taille fine des nanoparticules de magnétite et à l'occupation d'une partie de la surface des nanoparticules de maghémite par les citrates de sodium adsorbés à leur surface après leur fonctionnalisation.

### 3 Adsorption du césium-137 (Cs) sur les billes A/Sep/NP/BP

Le taux d'humidité (%*h*) des billes préparées est déterminé de la même façon que celle décrite dans le *chapitre III*. Les billes contiennent 91.89 % d'eau, ce qui confirme que la présence de la sépiolite avec la magnétite renforce leurs propriétés mécaniques et diminue leur taux d'humidité en comparaison avec celui des billes d'alginate (94.51 %).

L'étude de l'effet de séchage et d'agitation sur l'adsorption du césium par les billes A/Sep/NP/BP a été aussi réalisée. D'après la *figure IV. 9*, l'adsorption du césium est révélée plus efficace en utilisant les billes humides et sous agitation (à 240 tr.min<sup>-1</sup>). Sous agitation, les billes humides peuvent adsorber 25.65 mg.g<sup>-1</sup> alors que les billes sèches adsorbent 21.8 mg.g<sup>-1</sup>. En absence de l'agitation, les billes humides n'adsorbent que 20.91 mg.g<sup>-1</sup>.

Selon ces résultats, les expériences d'adsorption du césium ont été menées en utilisant les billes A/Sep/NP/BP humides et sous agitation (à 240 tr.min<sup>-1</sup>).

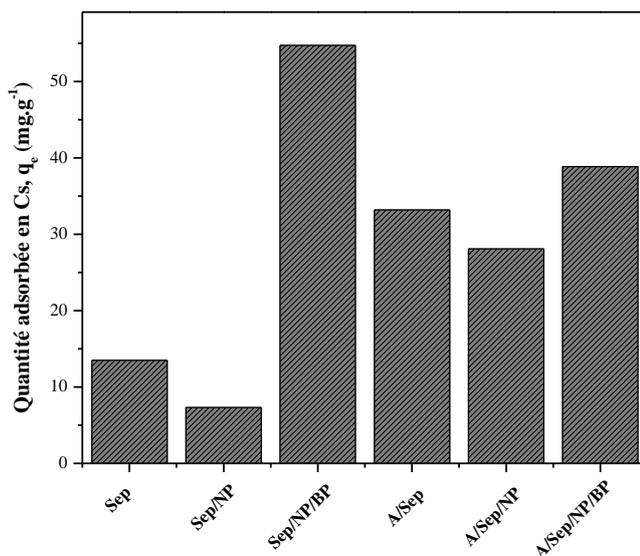


**Figure IV. 9 :** Effet de séchage des billes et d'agitation sur l'adsorption du Cs sur A/Sep/NP/BP,  $C_0 = 64.37 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 6.63$  ;  $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $t = 24 \text{ h}$  ;  $m = 10 \text{ mg}$  ;  $V = 10 \text{ mL}$  ;  $240 \text{ tr.min}^{-1}$ .

Une étude comparative entre les différents adsorbants préparés pour l'adsorption du césium est réalisée. La *figure IV. 10* reporte les quantités du césium adsorbé ( $q_e$ ) à une concentration du césium égale à  $233.4 \text{ mg.L}^{-1}$ . Il est à noter que l'introduction des nanoparticules avec la sépiolite entraîne une diminution de la quantité adsorbée de  $13.5 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $7.32 \text{ mg.g}^{-1}$ . Cette diminution s'explique par l'incorporation des nanoparticules magnétiques à la sépiolite, ce qui entraîne la diminution de la surface d'adsorption disponible pour le césium. On a remarqué la même chose entre les billes d'alginate/sépiolite (A/Sep) et les billes d'alginate/sépiolite/magnétite (A/Sep/NP) avec une diminution de la quantité adsorbée de  $33.19 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $28.08 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Par contre, l'introduction de l'alginate améliore les capacités d'adsorption de ces matériaux vu sa bonne capacité d'adsorption pour le césium ( $39.27 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Cette augmentation est fortement liée à la présence des sites d'adsorption chargés négativement liés à la présence des groupes hydroxyle et carboxylate de l'alginate, ce qui conduit à augmenter les attractions électrostatiques entre l'alginate et les ions  $\text{Cs}^+$ .

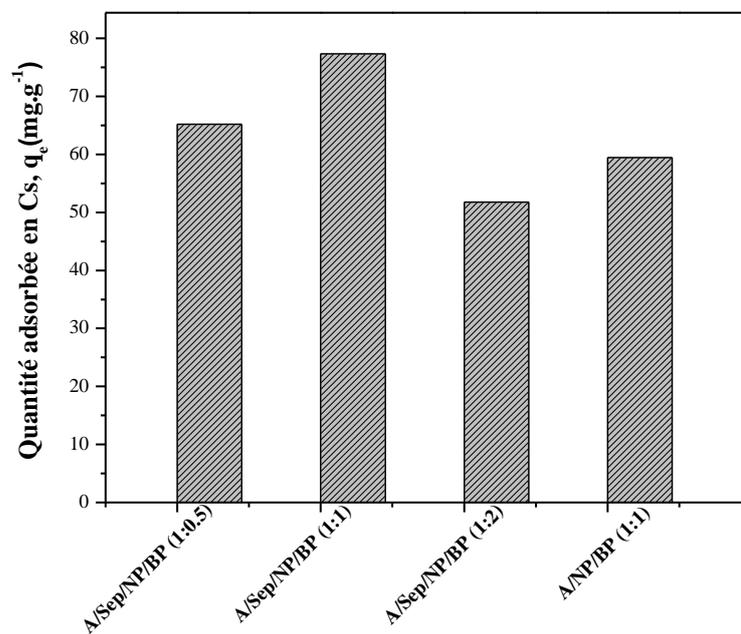
L'assemblage des nanoparticules du bleu de Prusse dans l'échantillon Sep/NP/BP a contribué à une propriété d'adsorption remarquable ( $54.72 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Les billes A/Sep/NP/BP ont montré une capacité d'adsorption inférieure à celle du système Sep/NP/BP ( $38.85 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Dans ce cas, l'accessibilité d'ions  $\text{Cs}^+$  aux nanocristaux de BP peut être réduite à cause de l'agglomération du système Sep/NP/BP dans les billes d'alginate et par conséquent la réduction de la surface disponible pour une adsorption optimale, ou/et à la teneur en Sep/NP/BP présente dans les billes d'alginate.



**Figure IV. 10 :** Etude comparative de l'adsorption du Cs sur les matériaux : Sep ; Sep/NP ; Sep/NP/BP ; billes A/Sep ; billes A/Sep/NP ; billes A/Sep/NP/BP,  $C_0 = 233.4 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 6.63$  ;  $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $t = 2 \text{ jours}$  ;  $m = 10 \text{ mg}$  ;  $V = 10 \text{ mL}$  ;  $240 \text{ tr.min}^{-1}$ .

Regardons maintenant les résultats de la comparaison entre les différents types de billes préparées (*figure IV. 11*). Les billes A/Sep/NP/BP (1 :1) s'avèrent plus efficaces que les autres types de billes avec une capacité d'adsorption de  $77.34 \text{ mg.g}^{-1}$ . Ceci confirme que l'adsorption du  $\text{Cs}^+$  est fortement liée à la teneur en NP/BP et à la présence de la sépiolite qui présente une plateforme pour le système NP/BP assurant sa distribution optimale pour éviter son agglomération et par conséquent faciliter l'accessibilité d'ions  $\text{Cs}^+$  aux nanocristaux de BP.

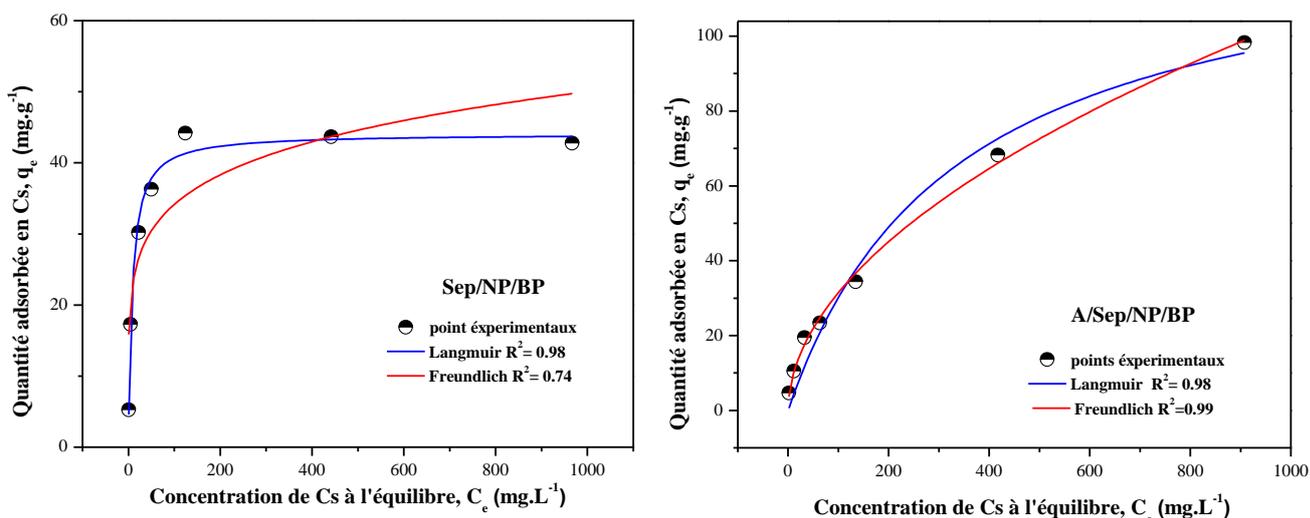
L'adsorption maximale du césium est obtenue en utilisant les billes A/Sep/NP/BP de rapport massique 1 :1 et par conséquent dans la suite de ce travail ces billes seront utilisées pour la rétention d'ions  $\text{Cs}^+$  de l'eau.



**Figure IV. 11 :** Etude comparative de l'adsorption du Cs sur les billes A/Sep/NP/BP de rapport massique (1 :0.5), (1 :1) et (1 :2) et billes A/NP/BP de rapport massique (1 :1),  $C_0 = 460 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 6.63$  ;  $T = 18^\circ\text{C}$  ;  $t = 2 \text{ jours}$  ;  $m = 10 \text{ mg}$  ;  $V = 10 \text{ mL}$  ;  $240 \text{ tr.min}^{-1}$ .

### 3.1 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du césium ont été étudiés pour le système Sep/NP/BP et les billes A/Sep/NP/BP. La *figure IV. 12* reporte la quantité du césium adsorbé ( $q_e$ ) en fonction de la concentration du césium en solution à l'équilibre ( $C_e$ ) à température  $18^\circ\text{C}$ . Les données des isothermes ont été modélisées par le modèle de Langmuir et de Freundlich. Le *tableau IV. 2* regroupe les résultats obtenus.



**Figure IV. 12 :** Isothermes d'adsorption du Cs sur sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (Sep/NP/BP) ; billes d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP), pH= 6.63 ; T= 18 °C ; t= 24 h ; m= 10 mg ; V= 10 mL ; 240 tr.min<sup>-1</sup>.

**Table IV. 2 :** Paramètres de modèles de Langmuir et Freundlich des isothermes d'adsorption du Cs sur Sep/NP/BP et A/Sep/NP/BP.

Adsorbants	$q_{exp}$	Langmuir			Freundlich		
		$q_m (mg.g^{-1})$	$K_L (L.mg^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_F (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$	$R^2$
Sep/NP/BP	42.77	44.1	0.12	0.98	6.03	15.92	0.74
A/Sep/NP/BP	98.27	130.54	$3 \cdot 10^{-3}$	0.97	1.92	2.87	0.99

La quantité du césium adsorbé augmente progressivement avec la quantité ajoutée jusqu'à atteindre un plateau correspondant à la capacité d'adsorption maximale du système Sep/NP/BP qui est égale à 44.1 mg.g<sup>-1</sup>. L'isotherme d'adsorption calculée par l'équation de Langmuir (ligne bleue) se superpose bien à l'isotherme expérimentale. La capacité d'adsorption maximale théorique est proche de la valeur expérimentale (42.77 mg.g<sup>-1</sup>). Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour le système magnétite/bleu de Prusse étudié par T. Sasaki et S. Tanaka (16.2 mg.g<sup>-1</sup>) [98], mais inférieure à celle du système magnétite/hexacyanoferrate de nickel, (1000 mg.g<sup>-1</sup>) [206]. Cependant, ce dernier matériau présente l'inconvénient d'utiliser des hexacyanoferrates avec des métaux toxiques plutôt que le BP qui est considéré comme un composé non dangereux.

M. Darder et al. ont utilisé le même système Sep/NP/BP pour adsorber le césium [48]. Ces chercheurs ont trouvé une capacité d'adsorption maximale égale à 102 mg.g<sup>-1</sup>. Cette valeur est supérieure à celle obtenue dans notre travail, ce qui suggère que la teneur en NP/BP dans

leur système est plus importante que celle dans notre système. Même si les deux matériaux sont préparés par la même méthode, la quantité de NP/BP produite peut varier, ce qui explique la valeur importante de la masse de la saturation d'aimantation de leur matériau (27.3 emu.g<sup>-1</sup>) en comparaison avec celle de notre matériau (14.4 emu.g<sup>-1</sup>).

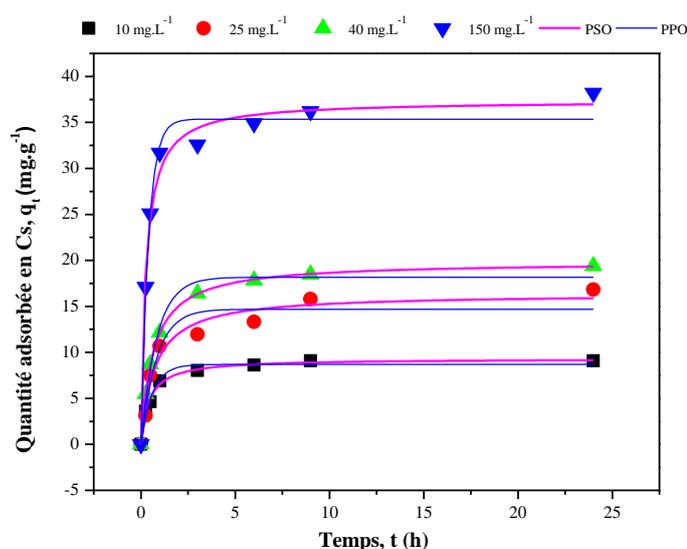
Dans le cas des billes A/Sep/NP/BP, Les deux modèles de Langmuir et Freundlich peuvent interpréter l'isotherme d'adsorption du Cs<sup>+</sup> mais le modèle de Freundlich est mieux adapté. La capacité d'adsorption maximale théorique des billes A/Sep/NP/BP est égale à 130.54 mg.g<sup>-1</sup>. Considérant les systèmes dans lesquels le BP est immobilisé dans un polymère ou un mélange de polymères, l'efficacité de notre matériau A/Sep/NP/BP dans l'élimination du césium semble également être supérieure à celle des systèmes PVA-alginate et BP immobilisé sur des résines échangeuses d'ions [207], billes d'alginate/NP/BP/oxyde de graphène [199] et billes de carboxyméthylcellulose/BP [208]. En revanche, d'autres systèmes rapportés impliquant la pectine avec l'oxyde de graphène magnétique et le BP [209] et PVA-alginate avec le BP et l'oxyde de graphène [210] ont permis d'avoir une capacité d'adsorption plus importante que celle obtenue par nos matériaux. La capacité d'adsorption de nos billes s'avère satisfaisante si on compare nos matériaux avec différents matériaux étudiés dans la littérature pour adsorber le césium (tableau IV. 3).

**Tableau IV. 3 : capacité d'adsorption de quelques adsorbants vis-à-vis du Cs.**

Adsorbants	q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Température (°C)	Références
Sépiolite/magnétite/bleu de Prusse	44.1	18	Ce travail
Sépiolite/magnétite/bleu de Prusse	102	22	[48]
Alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse	130.54	18	Ce travail
Magnétite/bleu de Prusse	16.2	25	[98]
Hexacyanoferrate de nickel/magnétite	1000	-	[206]
PVA-alginate/BP/résines échangeuses d'ions	3.33	25	[207]
Bille d'alginate/NP/BP/oxyde de graphène	43.52	-	[199]
Billes de carboxyméthylcellulose/BP	34.34	25	[208]
Pectine/oxyde de graphène/NP/BP	424.3	30	[209]
Billes PVA-alginate/BP/oxyde de graphène	164.5	20	[210]
Polymer réticulé par les nanocristaux de BP	465.1	-	[211]

### 3.2 Effet du temps de contact et de concentration en colorant sur l'adsorption

Nous avons montré que l'adsorption du césium par les billes A/Sep/NP/BP est essentiellement influencée par la présence de la sépiolite et l'alginate et la teneur en NP/BP. Nous avons toutefois étudié l'effet de différents paramètres sur l'adsorption du césium. Commençant par l'effet du temps de contact, la cinétique d'adsorption a été étudiée pour quatre concentrations initiales en césium ( $C_0 = 10 ; 25 ; 40 ; 150 \text{ mg.L}^{-1}$ ) à pH de la solution. La quantité de césium adsorbé en fonction du temps est représentée sur la *figure IV. 13* pour les quatre concentrations.



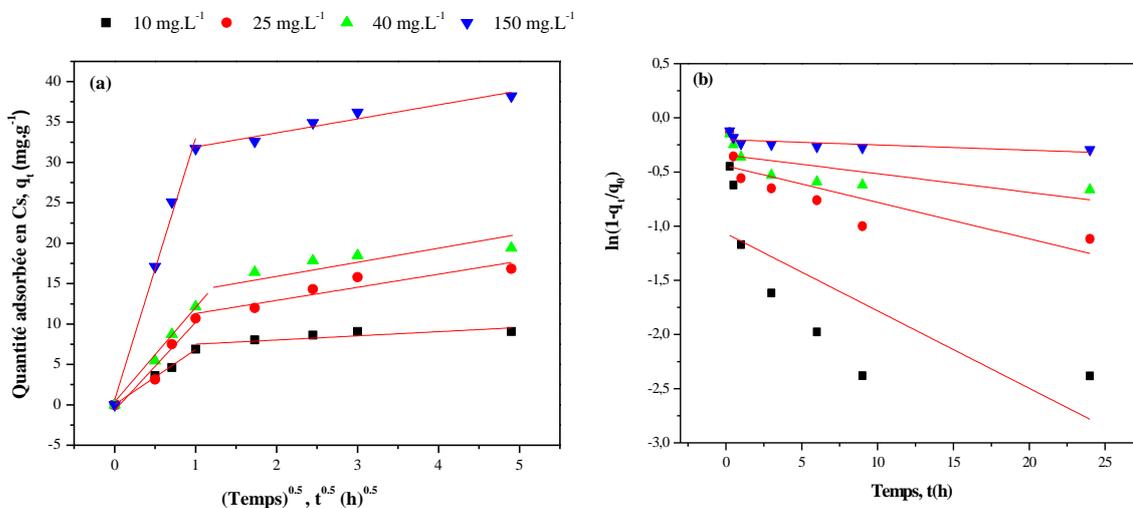
**Figure IV. 13 :** cinétique d'adsorption du Cs sur les billes

d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP) et modélisation des résultats par les modèles de PPO et PSO,  $pH = 6.63$  ;  $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $m = 10 \text{ mg}$  ;  $V = 10 \text{ mL}$  ;  $240 \text{ tr.min}^{-1}$ .

Sur la courbe de la *figure IV. 13*, l'adsorption augmente progressivement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre du processus où 90.8%, 67.28%, 48.5% et 25.47% du césium sont adsorbés de la solution de concentration égale à 10, 25, 40 et 150 mg.L<sup>-1</sup>, respectivement. Il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que le temps d'équilibre ne dépend pas de la concentration initiale en césium, il suffit 3 heures pour atteindre l'équilibre pour toutes les concentrations étudiées.

Nous avons utilisé la forme non linéaire du modèle pseudo-premier ordre (PPO) et pseudo-second ordre (PSO) pour modéliser nos données. Les lignes obtenues pour les 4 concentrations sont représentées sur la *figure IV. 13*. Pour déterminer l'étape limitante de l'adsorption du césium sur les billes A/Sep/NP/BP, les deux modèles de Boyd (DF) et de

diffusion interparticulaire (DIP) sont appliqués pour modéliser nos données (figure IV. 14). Les paramètres de la cinétique calculés par les 4 modèles étudiés sont regroupés dans le tableau IV. 4.



**Figure IV. 14 :** modélisation de la cinétique d'adsorption du Cs sur les billes A/Sep/NP/BP selon le modèle DIP (a) et le modèle de DF (b),  $pH= 6.63$  ;  $T=18$  °C ;  $m=10$  mg ;  $V= 10$  mL ;  $240$  tr.min<sup>-1</sup>.

**Tableau IV. 4 :** Paramètres de la cinétique d'adsorption du Cs sur A/Sep/NP/BP selon les modèles : PPO, PSO, DF et DIP.

C <sub>0</sub>	PPO				PSO			DF	
	q <sub>ex</sub>	q <sub>ecal</sub>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>ecal</sub>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>4</sub>	R <sup>2</sup>
10	9.08	8.69	1.67	0.98	9.31	0.25	0.99	0.07	0.50
25	16.82	14.69	1.22	0.93	16.37	0.085	0.96	0.03	0.62
40	19.4	18.17	1.21	0.98	19.85	0.078	0.99	0.02	0.44
150	38.2	35.35	2.5	0.98	37.36	0.10	0.99	0.005	0.36
DIP									
1 <sup>er</sup> partie				2 <sup>ème</sup> partie					
C <sub>0</sub>	C	k <sub>3</sub>	R <sup>2</sup>	C	k <sub>3</sub>	R <sup>2</sup>			
10	0.025	6.8	0.99	6.98	0.52	0.60			
25	-0.67	10.88	0.92	9.67	1.620	0.83			
40	-0.17	12.25	0.99	12.61	1.621	0.62			
150	0.62	32.36	0.99	30.17	1.730	0.93			

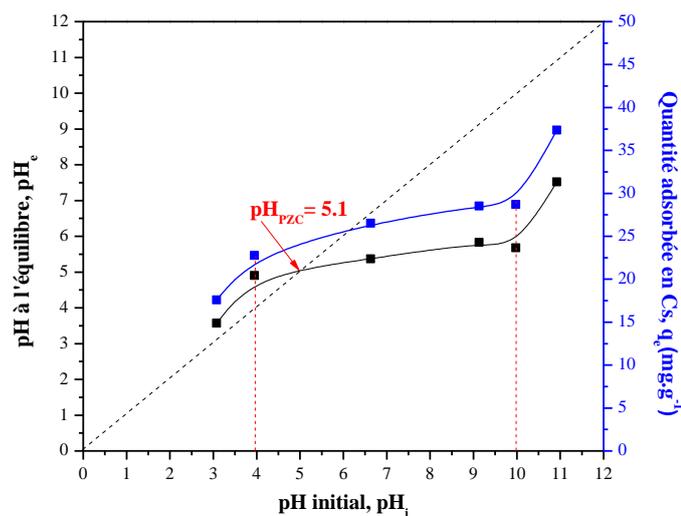
où  $q_{ex}$  et  $q_{ecal}$  est la quantité expérimentale et calculée du Cs adsorbé à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>). Les constantes  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$  sont exprimées en (h<sup>-1</sup>), (g.mg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>), (mg.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1/2</sup>) et (h<sup>-1</sup>), respectivement.

La présentation de  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  pour toutes les concentrations est constituée de 2 lignes droites, indiquant qu'il y a deux étapes qui se produisent dans l'adsorption du césium par les billes. La première étape est l'adsorption instantanée ou l'adsorption à la surface externe. La deuxième étape est l'adsorption progressive du césium jusqu'à atteindre l'équilibre du processus. Il y a une diminution de la valeur de  $k_3$  et augmentation de la constante C dans la deuxième partie où la diffusion interparticulaire commence à ralentir en raison de la présence d'ions  $Cs^+$  qui occupent les sites d'adsorption disponibles sur les billes et de l'augmentation de l'épaisseur du film de diffusion.

D'après les valeurs de coefficient de corrélation  $R^2$ , le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux nos résultats expérimentaux. Les quantités du césium adsorbé à l'équilibre calculées à l'aide du modèle PSO ( $q_{ecal}$ ) sont très proches des valeurs expérimentales ( $q_{eex}$ ). A partir des valeurs de  $q_{ecal}$  et  $k_2$  obtenus, la vitesse d'adsorption calculée par la relation  $h=k_2.q_e^2$  [212] est égale à 21.7, 22.8, 30.7 et 139.6  $mg.g^{-1}.h^{-1}$ , ce qui est équivalent à 0.36, 0.38, 0.51 et 2.33  $mg.g^{-1}.min^{-1}$  pour les concentrations 10, 25, 40 et 150  $mg.L^{-1}$ , respectivement. L'ajustement des données au modèle de PSO indique que l'adsorption des molécules du césium sur les sites actifs des billes A/Sep/NP/BP est l'étape contrôlant la vitesse globale du processus.

### 3.3 Effet du pH sur l'adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés à concentration fixe en césium ( $64.37 mg.L^{-1}$ ) pour divers pH allant de 3 à 11. La figure IV. 15 reporte la variation de la quantité adsorbée en césium ( $q_e$ ) et du pH de la solution à l'équilibre ( $pH_e$ ) en fonction du pH initial de la solution du Cs ( $pH_i$ ).



**Figure IV. 15 :** Effet du pH sur l'adsorption du Cs sur les billes A/Sep/NP/BP et variation des pH de solutions à l'équilibre,  $C_0= 64.37 mg.L^{-1}$  ;  $T=18 ^\circ C$  ;  $m=10 mg$  ;  $V= 10 mL$  ;  $t = 24 h$  ;  $240 tr.min^{-1}$ .

On remarque que l'adsorption du césium augmente progressivement de  $17.6 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $37.4 \text{ mg.g}^{-1}$  lorsque le pH de la solution varie de 3.08 à 10.92. A des faibles pH, il y'aura une compétition entre les ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{H}^+$  présents dans la solution pour les sites actifs d'adsorption, mais une adsorption considérable du césium a été trouvée à pH inférieur à 5.10 (pH zéro charge des billes A/Sep/NP/BP effectué dans la solution du césium) où la surface des billes est supposée chargée positivement. Ceci est probablement dû à la déprotonation de l'alginate à des pH supérieur à 3 [181]. Dans ces conditions, le césium chargé positivement va être adsorbé par attractions électrostatiques.

L'adsorption du césium continue à augmenter à des pH supérieur à 5 pour atteindre le maximum à pH 10.92. Dans ce domaine de pH, plus de charges négatives sont disponibles sur les billes et par conséquent, l'adsorption d'ions  $\text{Cs}^+$  est favorable. Ceci est en accord avec les travaux de M. R. Mahmoud et al [213]. Cette équipe a étudié l'adsorption du césium par la sépiolite dans une gamme de pH 2.3-12.1. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption de la sépiolite augmente de 16 % à 82 % lorsque le pH varie de 2.3 à 5 mais reste quasiment constante dans la gamme de pH 4-10, ce qui est dû aux interactions acidobasiques de la sépiolite [214]. S. M. Husnain et al. ont également trouvé que l'adsorption du césium par un charbon mésoporeux magnétique augmente lorsque  $5 \leq \text{pH} \leq 11$  et diminue à des  $\text{pH} \leq 4$ . Ils ont expliqué cette diminution par la dissolution des nanoparticules magnétiques à pH acide [215].

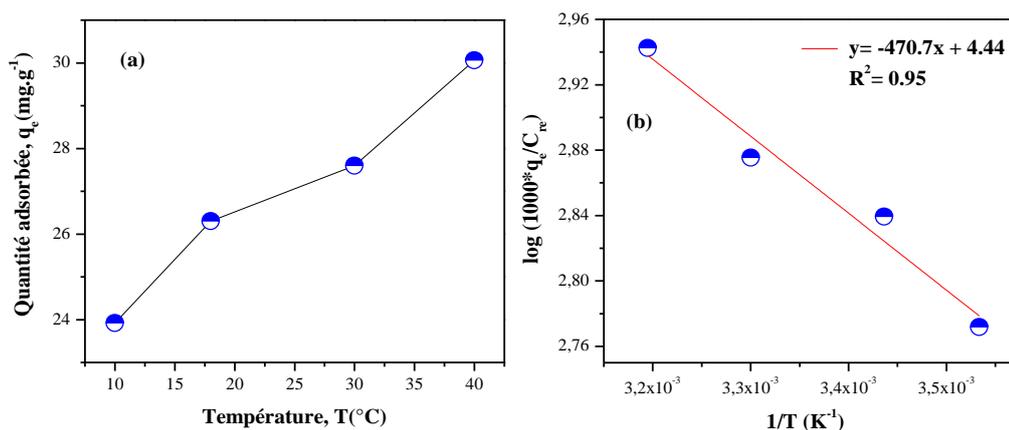
Il est à noter que le BP est susceptible de se solubiliser dans les milieux fortement acides et de se décomposer dans les milieux fortement basiques [199, 200], ce qui suggère qu'il n'est pas responsable de l'adsorption du césium dans ces deux domaines de pH. La faible stabilité de BP dans les milieux alcalins est due au clivage de la liaison Fe–CN–Fe en raison de la forte interaction entre les ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et les ions hydroxydes de la solution [210].

D'après l'allure des deux courbes présentées dans la *figure IV. 15*, on peut prévoir qu'il y a une diminution du pH à l'équilibre ( $\text{pH}_e$ ) avec l'augmentation de la quantité du césium adsorbé ( $q_e$ ) dans la gamme des pH initiaux ( $\text{pH}_i$ ) de 6.63 à 10.92. La quantité du césium adsorbé augmente de  $26.52 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $37.38 \text{ mg.g}^{-1}$ , alors que le  $\text{pH}_e$  diminue pour être dans la gamme de pH allant de 5.37 à 7.52. Ceci indique qu'il y a une augmentation de la concentration d'ions  $\text{H}^+$  avec diminution d'ions  $\text{Cs}^+$  dans la solution, ce qui suggère qu'il y a un échange ionique entre le  $\text{Cs}^+$  et les  $\text{H}^+$  sur la surface des billes A/Sep/NP/BP dans cette gamme de pH.

Au vu de ces résultats, les expériences d'adsorption du césium dans la suite de ce travail seront effectuées au pH de la solution du césium qui est égale à environ 7.0 ( $\text{pH} = 6.63$ ).

### 3.4 Effet de la température sur l'adsorption

L'efficacité de l'adsorption du césium sur les billes A/Sep/NP/BP a été étudiée en fonction de la température dans le domaine allant de 10 °C à 40 °C. La *figure IV. 16-a* représente la quantité du césium adsorbé à l'équilibre par les billes en fonction de la température. En utilisant les équations décrites dans le *chapitre II*, les paramètres thermodynamiques ont été déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite représentée dans la *figure IV. 16-b* et leurs valeurs sont regroupées dans le *tableau IV. 5*.



**Figure IV. 16 :** Effet de la température sur l'adsorption du Cs sur les billes A/Sep/NP/BP (a), modélisation des résultats expérimentaux (b),  $C_0 = 64.37 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $pH = 6.63$  ;  $m = 10 \text{ mg}$  ;  $V = 10 \text{ mL}$  ;  $t = 24 \text{ h}$  ;  $240 \text{ tr.min}^{-1}$ .

**Table IV. 5 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cs sur A/Sep/NP/BP.

<b>Température (K)</b>	<b>283</b>	<b>291</b>	<b>303</b>	<b>313</b>
$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	+1.24	+0.90	+0.72	+0.34
$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	+9.01			
$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	+ 85.04			

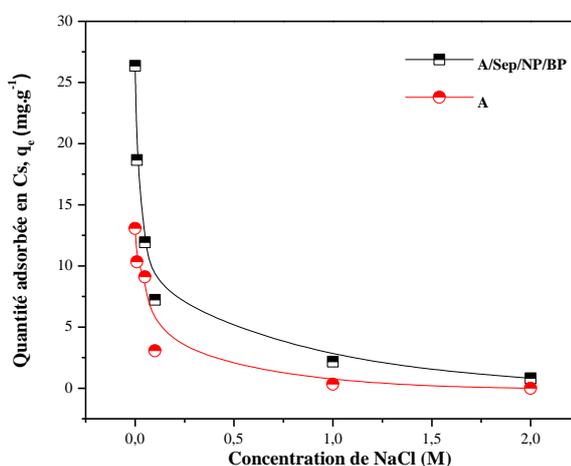
L'augmentation de la température du milieu favorise l'adsorption du césium par les billes. La quantité du césium adsorbé augmente de 23.9 mg.g<sup>-1</sup> à 30.1 mg.g<sup>-1</sup> lorsque la température augmente de 10 °C à 40 °C, ce qui suppose que l'adsorption soit endothermique. Ceci est confirmé par la valeur positive de la variation de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) [216]. Cette enthalpie est de faible valeur, elle représente essentiellement la différence entre les énergies de liaisons faibles (nature électronique) adsorbat-adsorbant avant et après adsorption [184, 185].

La variation de l'entropie d'adsorption ( $\Delta S^\circ$ ) est positive, c'est-à-dire l'adsorption du césium augmente le degré de désordre du système et la réaction est réversible [217]. Selon le second principe de la thermodynamique, tout processus spontané s'accompagne d'une augmentation de l'entropie, par contre, les valeurs positives du changement d'énergie libre de Gibb's ( $\Delta G^\circ$ ) signifie que le processus n'est pas spontané et qu'il faut un apport d'énergie du milieu extérieur au système pour que le processus ait lieu [218].

Ces observations suggèrent que l'adsorption du césium est peut-être l'action combinée de la chimisorption et la physisorption. Ce résultat est en accord avec le travail concernant l'adsorption du césium par des microbilles d'alginate/magnétite/bleu de Prusse/oxyde de graphène rapporté par H. Yang et al. [199].

### 3.5 Effet de la force ionique sur l'adsorption

Généralement, les ions  $\text{Cs}^+$  présenteraient avec d'autres ions (par exemple,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  et  $\text{K}^+$ ) dans les eaux. Dans cette section, l'effet de la présence d'ions compétiteurs sur la capacité d'adsorption des billes A/Sep/NP/BP a été étudié en utilisant les ions  $\text{Na}^+$ . La *figure IV. 17* représente la variation de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) du césium par les billes A/Sep/NP/BP en fonction de la concentration du NaCl (0-2 M). A titre de comparaison, les billes d'alginate (A) ont été aussi utilisées.



**Figure IV. 17 :** Effet de la force ionique sur l'adsorption du Cs sur les billes A/Sep/NP/BP et billes A,  $C_0 = 64.37 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $T = 18^\circ \text{C}$ ;  $m = 10 \text{ mg}$ ;  $V = 10 \text{ mL}$ ;  $t = 24 \text{ h}$ ;  $240 \text{ tr.min}^{-1}$ .

Nous pouvons noter que l'adsorption du césium diminue avec l'augmentation de la force ionique et que les billes A/Sep/NP/BP sont moins sensibles à la présence d'ions  $\text{Na}^+$  par rapport aux billes d'alginate. La quantité du césium adsorbé sur les billes A/Sep/NP/BP diminue de

26.35 mg.g<sup>-1</sup> à 0.81 mg.g<sup>-1</sup> lorsque la force ionique augmente de 0 M à 2 M. Cette diminution est liée à l'effet compétiteur d'ions Na<sup>+</sup> ajoutés et leur facilité à se lier aux sites actifs à des fortes concentrations. Ce résultat explique cette adsorption par le mécanisme de type électrostatique. Ceci est en accord avec la littérature. Par exemple, H. Yang et al., H. M. Yang et al. et S. M. Husnain et al. observent une diminution de l'adsorption du césium par des nanocomposites magnétiques en présence de différents électrolytes [199, 219, 215].

Un litre d'eau de mer contenant 27.2 g de NaCl, ce qui est équivalent à une concentration égale à environ 0.47 M [220]. A cette concentration, les billes A/Sep/NP/BP peuvent éliminer environ 6 mg.g<sup>-1</sup> du césium, ce qui s'avère acceptable vu que le césium est classé comme micropolluant et trouvé en quantités infinitésimales [221].

En conclusion, les billes A/Sep/NP/BP peuvent être utilisées avec succès pour adsorber le césium même en présence de concentrations relativement élevées en force ionique.

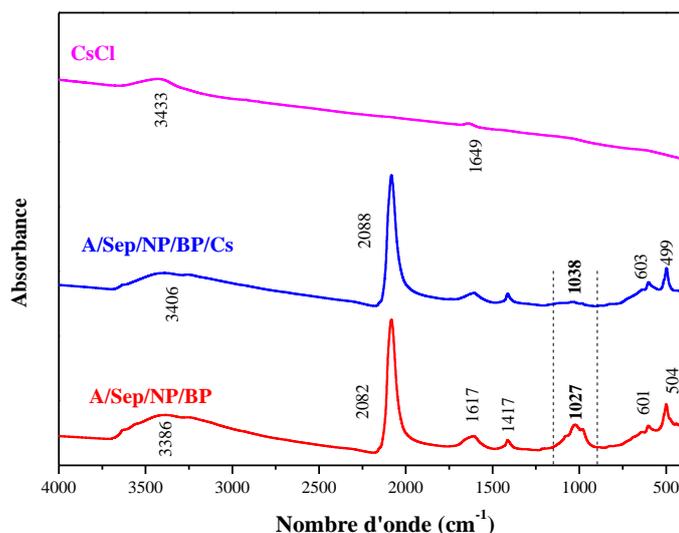
### 3.6 Mécanisme d'adsorption

Plusieurs auteurs ont essayé d'expliquer le mécanisme d'adsorption du césium sur les nanocomposites magnétiques qui contiennent le bleu de Prusse. Comme mentionné précédemment dans le *chapitre I*, le bleu de Prusse est un mélange de KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>] qui est soluble et Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> qui est insoluble. Pour KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>], il est reconnu qu'il existe un véritable échange ionique entre le K<sup>+</sup> et le Cs<sup>+</sup> sans avoir une modification de la structure cristalline [223, 224]. Le mécanisme d'adsorption du Cs<sup>+</sup> sur la forme insoluble du bleu de Prusse (Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>) reste n'est pas claire. Certains supposent que les ions Cs<sup>+</sup> sont insérés dans la structure cristalline de la cage de métal hexacyanoferrate comme une paire d'ions avec les cations [225], tandis que d'autres suggère qu'il y a un échange du Cs<sup>+</sup> avec Fe<sup>2+</sup>, en particulier sur la couche superficielle du cristal [226]. Par conséquent, plusieurs études ont été consacrées sur l'analyse de la concentration du Cs<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> et l'élément de Fe avant et après l'adsorption. Les résultats ont montré que la concentration de Fe ne change pas, alors qu'il y a une augmentation de la concentration de H<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> avec la diminution de la concentration du Cs<sup>+</sup> dans la solution. D'après S. M. Husnanin et al. Ceci est expliqué par l'échange ionique d'ions Cs<sup>+</sup> pour les ions H<sup>+</sup> sur la surface de l'adsorbant [215]. Par contre, H. Yang et al. ont conclu qu'il existe un échange ionique entre le K<sup>+</sup> et le Cs<sup>+</sup> et que l'augmentation de la concentration de H<sup>+</sup> est attribuée à leur départ du cristal de BP insoluble [199].

Dans notre cas, l'étude de l'effet de la force ionique et du pH (à pH ≤ 5) montre que les interactions électrostatiques sont la force motrice de l'adsorption du Cs<sup>+</sup> sur les billes A/Sep/NP/BP. Tandis que l'étude de l'effet du pH à des pH ≥ 6.63 montre qu'il y a un échange ionique avec les ions H<sup>+</sup> sur la surface des billes. L'analyse IRTF (en absorbance) des billes

avant et après adsorption du Cs<sup>+</sup> (*figure IV. 18*) a montré qu'il y a un changement de l'intensité de pic caractéristique de la sépiolite (à 1038 cm<sup>-1</sup>). Ceci montre la contribution des groupes silanols de la sépiolite dans l'adsorption du césium, alors que la présence du Cs dans les billes A/Sep/NP/BP/Cs n'est pas claire.

En conclusion, l'adsorption du Cs sur les billes A/Sep/NP/BP est due à la présence des interactions électrostatiques entre le Cs<sup>+</sup> et les groupes chargés négativement proviennent de l'alginate (-COO), la sépiolite (-SiOH), la magnétite (-OH) et les cristaux de BP (-C≡N) et par échange ionique avec les ions H<sup>+</sup> qui sont probablement dégagés du cristal de BP.



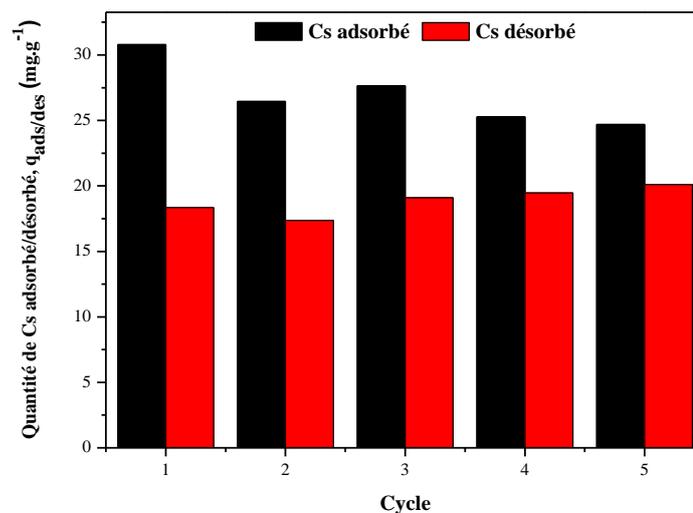
*Figure IV. 18 : Spectre IRTF du CsCl et des billes avant (A/Sep/NP/BP) et après adsorption du Cs (A/Sep/NP/BP/Cs).*

#### 4 Régénération des billes

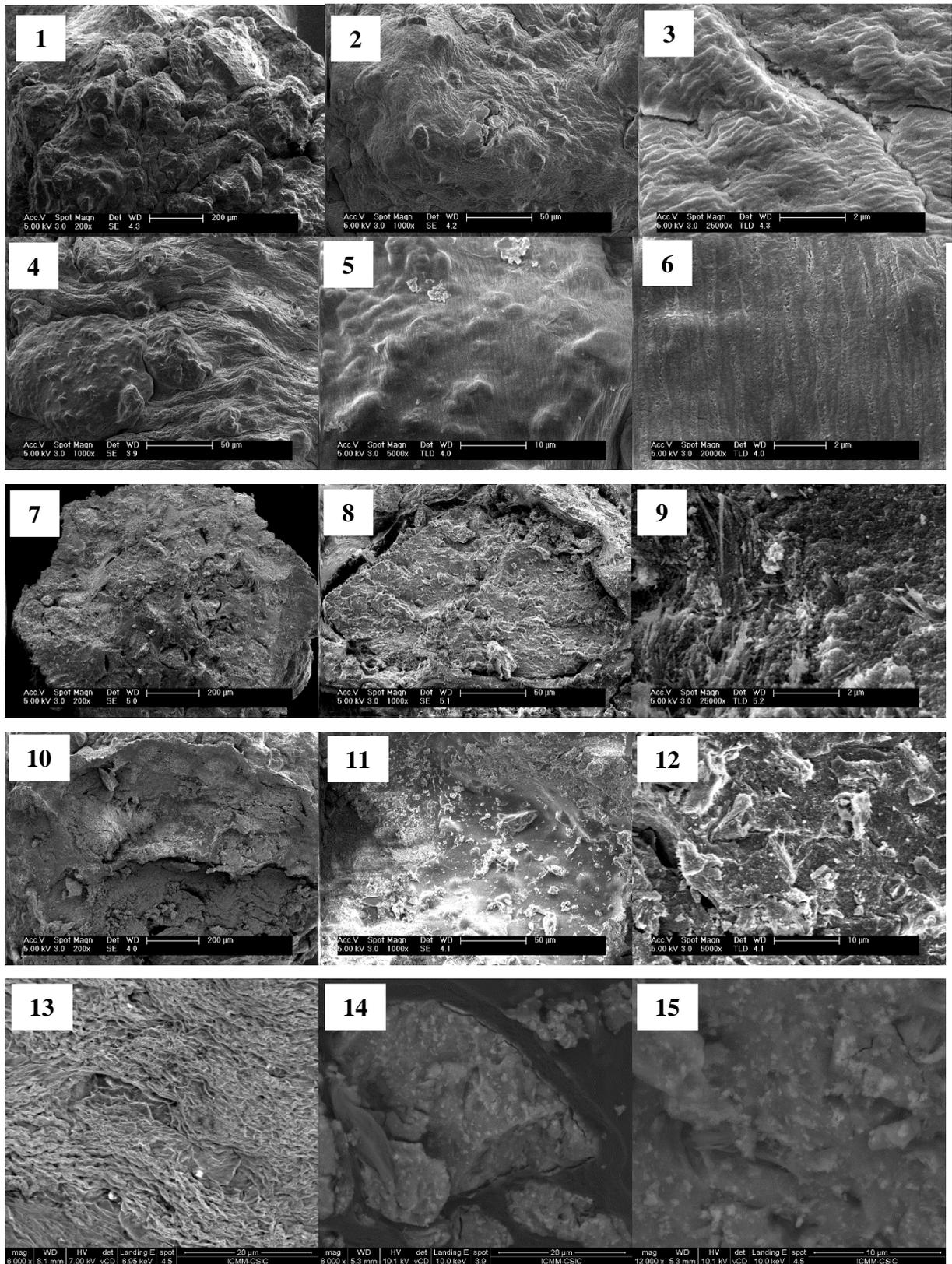
Pour des raisons pratiques et économiques, un adsorbant utile devrait être recyclable et réutilisable. Cependant, la régénération des adsorbants magnétiques chargés en Cs a rarement été étudiée, probablement en raison de la faible capacité d'adsorption des adsorbants à recycler.

Dans ce travail, nous avons étudié la régénération des billes A/Sep/NP/BP chargées en Cs. L'adsorption du Cs est effectuée à pH 6.63 à une concentration initiale de 108.2 mg.L<sup>-1</sup>. Vu la faible quantité du Cs adsorbé sur les billes à pH inférieur à 5, une solution 0.1 M HCl a été utilisée comme agent de désorption pour récupérer les ions Cs<sup>+</sup> adsorbés pendant 5 cycles successifs d'adsorption/désorption. Les résultats ont été présentés en quantité du Cs adsorbé/désorbé en fonction de 5 cycles (*figure IV. 19*).

La capacité d'adsorption des billes a diminué de  $31 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $25 \text{ mg.g}^{-1}$  sur cinq cycles. Cette petite diminution pourrait être due à la désorption incomplète du Cs, ce qui confirme qu'il y a une fraction du Cs chimisorbée par échange ionique avec les  $\text{H}^+$  présents dans les billes. La désorption du Cs est due à la protonation des groupes  $-\text{COO}$ ,  $\text{Si}-\text{O}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$  et  $-\text{OH}$  présents sur les billes dans la solution  $0.1 \text{ M HCl}$ , provoquant la libération d'une fraction d'ions  $\text{Cs}^+$  liés par attractions électrostatiques sur les billes. Ces résultats ont été expliqués par des analyses par MEB des billes après adsorption du Cs et après leur cinquième régénération. Après adsorption, la surface des billes apparaît plus lisse (*figure IV. 20-(4-5)*) et moins poreuse (*figure IV. 20-6*), ce qui est dû à la présence des polycouches de Cs adsorbé à la surface. A l'intérieur des billes (*figure IV. 20-(10-12)*), la structure est aussi altérée, ce qui est confirmé par l'analyse IRTF des billes après adsorption du Cs présenté dans la *figure IV.18*. Après régénération, la surface des billes (*figure IV. 20-13*) est légèrement différente de celle avant et après adsorption avec modification de la structure à l'intérieur des billes (*figure IV. 14-15*), ce qui est dû au traitement par la solution d'HCl.



**Figure IV. 19 :** Résultats de la régénération des billes A/Sep/NP/BP chargées en Cs par  $0.1\text{M HCl}$  sur cinq cycles successifs d'adsorption/désorption,  $C_0= 108.2 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $T=18$  °C ;  $m=10 \text{ mg}$  ;  $V= 10 \text{ mL}$  ;  $t = 24 \text{ h}$  ;  $240 \text{ tr.min}^{-1}$  ; pH 6.63.



*Figure IV. 20 : photographies par MEB de la surface des billes A/Sep/NP/BP : avant adsorption (1-3) ; après adsorption (4-6) ; après régénération (13), photographies de l'intérieur des billes A/Sep/NP/BP : avant adsorption (7-9) ; après adsorption (10-12) ; après régénération (14-15).*

Cependant, même après cinq cycles d'adsorption/désorption, les billes présentaient une sensibilité magnétique suffisante et pouvaient être récupérées à l'aide d'un aimant, ce qui montre qu'aucune libération des nanoparticules magnétiques n'a été arrivée dans la solution de régénération. En outre, aucun changement de la couleur de la solution n'a été observé, ce qui montre que la synthèse de bleu de Prusse avec les nanoparticules magnétiques en présence de la sépiolite augmente sa résistance aux acides. En plus, l'encapsulation de ces nanomatériaux dans des billes d'alginate les protège de la décomposition dans les milieux acides.

Par conséquent, les billes A/Sep/NP/BP sont efficaces, recyclables et économiques pour l'élimination du césium-137 de l'eau.

## 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les résultats de la caractérisation des billes magnétiques d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse par différentes techniques et leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du césium-137.

Les billes aient une taille millimétrique et une structure multifonctionnelle avec la présence des nanomatériaux cristallins. Les billes présentent une grande stabilité thermique et peuvent être séparées de l'eau rapidement par séparation magnétique.

Les billes présentent une capacité d'adsorption maximale égale à  $130.54 \text{ mg.g}^{-1}$  pour le césium-137. Elles sont de bons adsorbants si on compare nos résultats avec ceux de la littérature. Les données de l'isotherme d'adsorption sont mieux adaptées à l'équation de Freundlich indiquant l'hétérogénéité des sites d'adsorption présents dans les billes.

L'étude cinétique de l'adsorption a révélé que le temps d'équilibre ne dépend pas de la concentration initiale en césium et qu'il peut atteindre 3 heures dans la gamme de concentration étudiée ( $\leq 150 \text{ mg.L}^{-1}$ ). La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique montre que l'adsorption est l'étape contrôlant la vitesse globale du processus.

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du césium à  $\text{pH} \leq 5$  montre l'affinité des billes pour adsorber le césium par attractions électrostatiques en présence de l'alginate. Cette affinité a progressivement augmenté avec l'augmentation du pH pour atteindre son maximum à pH 11. La diminution du pH de la solution à l'équilibre à des  $\text{pH} \geq 6.63$  montre l'échange ionique du  $\text{Cs}^+$  avec les  $\text{H}^+$  sur la surface des billes, ce qui conduit à avoir un mécanisme d'adsorption complexe.

L'étude thermodynamique de l'adsorption du césium montre que le processus est endothermique, réversible mais pas spontané, ce qui confirme que l'adsorption du césium sur les billes est l'action combinée de la chimisorption et la physisorption.

La présence de sodium dans les solutions comme ion compétiteur a diminué l'efficacité d'adsorption des billes. Toutefois, les billes peuvent éliminer  $6 \text{ mg.g}^{-1}$  du césium à une force ionique équivalente à celle de l'eau de mer, ce qui s'avère acceptable pour leur application.

Le mécanisme d'adsorption du césium sur les billes est l'action combinée de la physisorption par interactions électrostatiques impliquant les groupes  $-\text{COO}$ ,  $\text{Si-O}$ ,  $-\text{OH}$  et  $-\text{C}\equiv\text{N}$  présents dans les billes et par échange ionique avec les ions  $\text{H}^+$  dégagés du cristal de BP.

La régénération des billes montre leur efficacité et réutilisabilité sur 5 cycles successifs d'adsorption/désorption, ce qui les rends pratiques et économiques.

En conclusion, les billes magnétiques d'alginate/sépiolite/magnétite/bleu de Prusse sont des bons adsorbants pour le césium-137. Elles sont efficaces, écologiques, résistants aux acides et bases, économiques, stables thermiquement et faciles à séparer de l'eau après traitement.

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail de thèse était le développement de nouveaux matériaux magnétiques efficaces, économiques, rentables et écologiques, capables d'éliminer des polluants organiques et inorganiques présents dans les eaux par adsorption, et qui pourraient être intégrés dans une filière de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

Dans les travaux effectués, nous avons préparé des billes magnétiques d'alginate dans lesquelles sont encapsulées des nanoparticules magnétiques avec d'autres adsorbants supplémentaires.

L'utilisation de l'alginate comme biopolymère abondant à faible coût et non toxique dans la composition des billes, offre à leurs composites un caractère économique et écologique. En plus, la présence des fonctions carboxylate dans la structure de l'alginate joue un rôle important dans l'adsorption de polluants cationiques, ce qui renforce l'efficacité de ses composites.

Les nanoparticules magnétiques utilisées dans ce travail sont des nanoparticules de maghémite et de magnétite. L'encapsulation de ces nanoparticules dans des billes d'alginate confère à leurs composites des propriétés magnétiques, ce qui permettra de les séparer facilement de la solution après traitement à l'aide d'un champ magnétique extérieur. En plus, ces nanoparticules possèdent des surfaces spécifiques importantes avec des propriétés adsorbantes qui s'ajoutent à celles de l'alginate.

L'encapsulation d'autres adsorbants ayant des surfaces spécifiques importantes comme le MWCNTs et la sépiolite ou une grande affinité vis-à-vis le polluant choisi comme le bleu de Prusse avec les nanoparticules magnétiques dans les billes d'alginate, renforce les propriétés adsorbantes de leurs composites et augmente leur multifonctionnalité, réactivité et par conséquent, leur efficacité.

Les billes millimétrique ont été préparées par extrusion et caractérisées par différentes techniques. Nous avons étudié leur composition chimique, caractère cristallographique, leur résistance thermique, leur morphologie, leurs propriétés magnétiques et texturales.

Les polluants modèles choisis sont le bleu de méthylène comme colorant organique et le césium-137 comme métal radioactif. Les propriétés d'adsorption des billes préparées vis-à-vis de polluants modèles ont été étudiées en regardant l'effet sur l'adsorption de différents paramètres : le temps de contact, la concentration initiale en polluant, le pH, la température, la force ionique et la masse d'adsorbant.

Pour l'adsorption du bleu de méthylène, nous avons démontré l'efficacité des billes d'alginate/ maghémite/ nanotubes de carbone multifeuillets à adsorber ce colorant

avec une capacité d'adsorption maximale égale à  $q_{\max} = 905.5 \text{ mg.g}^{-1}$ . Les billes aient une charge négative provient des sites carboxylate et hydroxyle de l'alginate, des nanoparticules citratées et des nanotubes de carbone acidifiés. La cinétique d'adsorption montre que le temps d'équilibre varie avec la concentration en bleu de méthylène et qu'une durée de 24 heures est suffisante pour traiter les solutions de concentration inférieure à  $230 \text{ mg.L}^{-1}$ . L'adsorption diminue fortement en présence de sels, mais dans les conditions salines classiques des eaux à traiter, les billes adsorbent au moins 34% de colorant. Les résultats de l'étude de l'effet du pH et de température sur l'adsorption ont montré que le mécanisme d'adsorption étant basé sur des attractions électrostatiques entre les sites d'adsorption des billes et le bleu de méthylène. Nous avons réussi à régénérer les billes chargées en bleu de méthylène par un traitement en milieu acide qui s'avère efficace sur au moins 6 cycles d'adsorption/désorption successifs. Les résultats de la régénération ont révélé qu'il y a une fraction du bleu de méthylène qui s'adsorbe sur les billes par des interactions de dispersion  $\pi$ - $\pi$  des chaînes latérales aromatiques des parois du MWCNTs ou/et par échange ionique avec les contre ions  $\text{Na}^+$  présents sur  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Pour l'adsorption du césium-137, les adsorbants ont été synthétisés avec succès par encapsulation d'un matériau ternaire nanostructuré de sépiolite/magnétite/bleu de Prusse dans des billes d'alginate de calcium. Les billes présentent une capacité d'adsorption maximale élevée pour le césium-137 égale à  $130.5 \text{ mg.g}^{-1}$ . L'affinité des billes vis-à-vis du césium provient de la charge négative des sites carboxylate de l'alginate, des sites hydroxyle des nanoparticules de magnétite, des liaisons cyanure du bleu de Prusse et des fonctions silanol de la sépiolite. L'étude cinétique d'adsorption montre que le temps d'équilibre ne dépend pas de la concentration initiale en césium et que la réaction d'adsorption du césium sur les sites actifs des billes est l'étape contrôlant la vitesse. L'étude de l'effet du pH, de force ionique et de température montre que l'adsorption du césium est l'action combinée de la chimisorption et la physisorption. Les billes nanocomposites magnétiques préparées pourraient être régénérées par une solution acide et réutilisées jusqu'à cinq fois et présenteraient une affinité satisfaisante pour le césium-137.

Les résultats issus de ce travail de thèse nous semblent satisfaisants puisque nous avons développé de nouveaux composites magnétiques dont les propriétés d'adsorption sont importantes pour différents types de polluants. De plus, la possibilité de réutiliser ces composites les rend rentables et économiques sans oublier leurs propriétés magnétiques qui facilitent leur séparation de la solution dépolluée, ce qui rend leur application à l'échelle industrielle plus importante et leurs coûts d'investissement moins chers.

# Références

- [1] S. Baig, P. Aimar, P. Mouchet et al., Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et Urbaines. In technique de l'ingénieur réf : 42318, disponible sur <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/procedes-de-traitement-des-eaux-potables-industrielles-et-urbaines-42318210/>
- [2] Ozonation, disponible sur : [https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich10\\_3.htm](https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich10_3.htm), consulté le 11/07/2019.
- [3] Les inconvénients de l'échange d'ions, disponible sur : <http://fr.scienceaq.com/Nature/100107469.html>, consulté le 11/07/2019.
- [4] Membranes d'osmose, disponible sur : <http://hmf.enseiht.fr/travaux/bei/beiere/book/export/html/1281>, consulté le 11/07/2019.
- [5] Le traitement de l'eau par rayonnement UV, disponible sur : [https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich19\\_1.htm](https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich19_1.htm), consulté le 11/07/2019.
- [6] A. Bianco, Les nanotubes de carbone : un nouvel outil contre le cancer, Med. Sci. 25 (2009) 125-127.
- [7] Nanotube de carbone, disponible sur : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Nanotube\\_de\\_carbone](https://fr.wikipedia.org/wiki/Nanotube_de_carbone), consulté le 15/07/2019.
- [8] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut et al., Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, Carbon 39 (2001) 507-514.
- [9] Graphène, photo disponible sur : [https://www.google.com/search?rlz=1C1SVEE\\_enDZ429DZ460&tbm=isch&q=graphene+structure&sa=X&ved=0ahUKEwj0uq2zorXjAhVFOBoKHWZFCBUQrNwCCDsoAA&biw=1517&bih=741&dpr=0.9#imgdii=cSgF7MGhfSfJQM:&imgsrc=ANQn5hW8DbY-OM:](https://www.google.com/search?rlz=1C1SVEE_enDZ429DZ460&tbm=isch&q=graphene+structure&sa=X&ved=0ahUKEwj0uq2zorXjAhVFOBoKHWZFCBUQrNwCCDsoAA&biw=1517&bih=741&dpr=0.9#imgdii=cSgF7MGhfSfJQM:&imgsrc=ANQn5hW8DbY-OM:), consulté le 15/07/2019.
- [10] Fullerène, photo disponible sur : <https://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/physique-fullerenes-danger-sante-15679/>, consulté le 15/07/2019.
- [11] P. Launois, Les nanotubes de carbone, Présentation PowerPoint disponible sur : [https://www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf\\_LesNTC.pdf](https://www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf_LesNTC.pdf)
- [12] Single wall carbon nanotubes, image disponible sur : <https://www.nano-lab.com/single-walled-carbon-nanotubes.html>, consulté le 28/07/2019.
- [13] TEM observation of CNT, image disponible sur : [http://www.microphase.jp/e/e\\_data0107.html](http://www.microphase.jp/e/e_data0107.html) , consulté le 28/07/2019.
- [14] L. Majoli, Elaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils, Thèse de doctorat de l'université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2005.
- [15] H. H. Cho, K. Wepasnick, B. A. Smith et al., Sorption of aqueous Zn[II] and Cd[II] by multiwall carbon nanotubes: the relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon, Langmuir 26 (2009) 967-981.
- [16] H. Wang, A. Zhou, F. Peng et al., Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II), J. Colloid Interf. Sci. 316 (2007) 277-283.

- [17] B. Fugetsu, S. Satoh, T. Shiba et al., Caged multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for affinity-based elimination of ionic dyes, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6890-6896.
- [18] C. H. Liu, J. J. Li, H. L. Zhang et al., Structure dependent interaction between organic dyes and carbon nanotubes, *Colloids Surf. A* 313-314 (2008) 9-12.
- [19] V. K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak et al., Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 193-194 (2013) 24-34.
- [20] S. Wang, C.W. Ng, W. Wang et al., Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 197 (2012) 34-40.
- [21] J. Choi, W. Lee, C. Sakong et al., Facile synthesis and characterization of novel coronene chromophores and their application to LCD color filters, *Dyes Pigm.* 94 (2012) 34-39.
- [22] M. Rajabi, K. Mahanpoor, O. Moradi, Removal of dye molecules from aqueous solution by carbon nanotubes and carbon nanotube functional groups: critical review, *RSC Adv.* 7 (2017) 47083-47090.
- [23] O. Moradi, M. Yari, K. Zare et al., Carbon nanotubes: a review of chemistry principles and reactions, *Fuller. Nanotub. Car. N.* 20 (2013) 138-151.
- [24] S. P. Sasikala, K. V. Mahesh, P. Prabhakaran et al., Multiwall carbon nanotube reinforced Teflon fibrils for oil spill cleanup and its effective recycling as textile dye sorbent, *J. Environ. Manage.* 211 (2018) 198-205.
- [25] Nanotubes de carbone, le pari d'une région d'Europe en quête de renouveau, disponible sur : <https://www.etui.org/fr/Themes/Sante-et-securite-Conditions-de-travail/HesaMag/Nanotechnologies-Espoirs-et-incertitudes-autour-d-une-nouvelle-revolution/Nanotubes-de-carbone-le-pari-d-une-region-d-Europe-en-quete-de-renouveau>, consulté le 15/07/2019.
- [26] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau et al., Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Carbon* 44 (2006) 1624-1652.
- [27] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob et al., Role of nanomaterials in water treatment applications: A review, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 1116-1137.
- [28] INRS, traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail réf : ed4263, disponible sur : <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%204263>
- [29] A. Ait Aghzzaf, Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux, Thèse de doctorat de l'université de Lorraine, Nancy, 2014.
- [30] Les argiles, disponible sur : [http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences\\_Terre/Argiles/Argiles2.html](http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences_Terre/Argiles/Argiles2.html), consulté le 19/07/2019.
- [31] L. Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2012.
- [32] E. Galan, Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, *Clay Miner.* 31 (1996) 443-453.

- [33] C. H. Zhou, G. L. Li, X. Y. Zhuang et al., Roles of texture and acidity of acid-activated sepiolite catalysts in gas-phase catalytic dehydration of glycerol to acrolein, *Mol. Catal.* 434 (2017) 219-231.
- [34] C. Feng, A. Barichard, S. Letaief et al., Fabrication, characterization and preliminary testing of all-inorganic ultrafiltration membranes composed entirely of a naturally occurring sepiolite clay mineral, *J. Membrane Sci.* 182 (2001) 41-50.
- [35] J. M. Serratos, Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite). *Proc. Int. Clay. Conf. Oxford*, (1979) 99-109.
- [36] M. F. Brigati, L. Medici, L. Poppi, Sepiolite and industrial waste-water purification: removal of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions, *Appl. Clay Sci.* 11 (1996) 43-54.
- [37] M. F. Brigati, C. Lugli, L. Poppi, Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite, *Appl. Clay Sci.* 16 (2000) 45-57.
- [38] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah et al., Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Res.* 37 (2003) 224-232.
- [39] E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc, *Sci. Total Environ.* 305 (2003) 1-12.
- [40] L. I. Vico, Acid-base behaviour and  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  complexation properties of the sepiolite/water interface, *Chem. Geol.* 198 (2003) 213-222.
- [41] N. Bektas, B.A Agim, S. Kara, Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 115-122.
- [42] S. Lazarevic, I. Jankovic-Castvan, D. Jovanovic et al., Adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 47-57.
- [43] R. Donat, The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite, *J. Chem. Thermodynamics* 41 (2009) 829-835.
- [44] S. Bayülken, E. Başçetin, K. Güçlü et al., Investigation and modeling of cesium(I) adsorption by Turkish clays: Bentonite, zeolite, sepiolite, and kaolinite, *Environ. Prog. Sustain Energy* 30 (2011) 70-80.
- [45] A. Alvarez, Sepiolite: Properties and Uses, *Dev. Sedimentol.* 37 (1984) 253-287.
- [46] F. M. Fernandes, L. Vazquez, E. Ruiz-Hitzky et al., Elastic properties of natural single nanofibres, *RSC Adv.* 4 (2014) 11225-11231.
- [47] M. Akkari, P. Aranda, A. Mayoral et al., Sepiolite nanoplatform for the simultaneous assembly of magnetite and zinc oxide nanoparticles as photocatalyst for improving removal of organic pollutants, *J. Hazard. Mater.* 340 (2017) 281-290.
- [48] M. Darder, Y. Gonzalez-Alfaro, P. Aranda et al., Silicate-based multifunctional nanostructured materials with magnetite and Prussian blue: application to cesium uptake, *RSC Adv.* 4 (2014) 35415-35421.
- [49] W. Bragg, The structure of magnetite and the spinels, *Nature* 95 (1915) 561-561.
- [50] A. S. Teja, P. Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Prog. Cryst. Growth Ch.* 55 (2009) 22-45.

- [51] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- [52] T. D. Glotch, R. G. Rossman, Mid-infrared reflectance spectra and optical constants of six iron oxide/oxyhydroxide phases, *Icarus* 204 (2009) 663-671.
- [53] C. Pecharroman, T. Gonzales-Carreno, J. E. Iglesias, The infrared dielectric properties of maghemite,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, from reflectance measurement on pressed powders, *Phys. Chem. Miner.* 22 (1995) 21-29.
- [54] I. Chamritski, G. Burns, Infrared-and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 4965-4968.
- [55] T. Guillaume, *Nanoparticules de magnétite fonctionnalisées pour l'imagerie bimodale IRM/TEP*, Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne, 2015.
- [56] Y. El Mendili, *Etude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de maghémite dispersées dans une matrice de silice*, Thèse de doctorat de l'université du Maine, 2011.
- [57] T. J. Daou, *Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes magnétiques*, Thèse de doctorat de l'université de Strasbourg, 2007.
- [58] H. Vaghari, H. Jafarizadeh-Malmiri, M. Mohammadlou et al., Application of magnetic nanoparticles in smart enzyme immobilization, *Biotechnol. Lett.* 38 (2016) 223-233.
- [59] D. Odkhuu, P. Taivansaikhan, W. S. Yun et al., A first-principles study of magnet ostrictions of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Appl. Phys.* 115 (2014)17A916.
- [60] Maghemite, disponible sur, [https://www.emg.tu-bs.de/forschung/material/maghemite\\_d.html](https://www.emg.tu-bs.de/forschung/material/maghemite_d.html), consulté le 23/07/2019.
- [61] N. Finck, L. Radulescu, D. Schild et al., XAS signatures of Am(III) adsorbed onto magnetite and maghemite, *J. Phys. : Conference Series* 712 (2016) [012085], <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012085>.
- [62] H. Mohammad-Beigi, S. Yaghmaei, R. Roostaazad et al., Effect of pH, citrate treatment and silane-coupling agent concentration on the magnetic, structural and surface properties of functionalized silica-coated iron oxide nanocomposite particles, *Physica E* 44 (2011) 618-627.
- [63] L. Obeid, *Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux*, Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie, 2014.
- [64] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger et al., Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles, *J. Mol. Liq.* 83 (1999) 233-242.
- [65] T. Tuutjarvi, J. Lub, M. Sillanpaa et al, As(V) adsorption on maghemite nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1415-1420.
- [66] J. Hu, G. Chen, I. M. C. Lo, Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Res.* 39 (2005) 4528-4536.
- [67] A. Predescu, A. Nicolae, Adsorption of Zn, Cu and Cd from waste waters by means of maghemite nanoparticles, *U.P.B. Sci. Bull., Series B* 74 (2012) 255-264.
- [68] L. Giraldo, A. Erto, J. C. Moreno-Pirajan, Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization, *Adsorption* 19 (2013) 465-474.

- [69] S. R. Chowdhury, E. K. Yanful, Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal, *J. Environ. Manag.* 91 (2010) 2238-2247.
- [70] Y. C. Chang, D. H. Chen, Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan bound  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions, *J. Colloid Interf. Sci.* 283 (2005) 446-451.
- [71] W. Yantasee, C. L. Warner, T. Sangvanich et al., Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5114-5119.
- [72] J. Liu, Z. Zhao, G. Jiang, Coating  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6949-6954.
- [73] G. D. Moeser, K. A. Roach, W. H. Green et al., Water-based magnetic fluids as extractants for synthetic organic compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4739-4749.
- [74] Z. Peng, K. Hidajat, M. Shahabuddin, Extraction of 2-hydroxyphenol by surfactant coated nanosized magnetic particles, *Korean J. Chem. Eng.* 20 (2003) 896-901.
- [75] C. Magnet. Mécanismes de capture de nanoparticules magnétiques: application à la purification de l'eau, Thèse de doctorat de l'université de Nice Sophia Antipolis, 2013.
- [76] Polymères de coordination, cours disponible sur <https://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/course-2011-11-23-16h00.htm>, consulté le 26/07/2019.
- [77] M. Maksoud, Mise en forme de polymères de coordination microporeux dans les canaux de membrane d'alumine, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2013.
- [78] N. Dia, Nanoparticules photomagnétiques et agents de contraste à base de réseaux de coordination, Thèse de doctorat de l'université Paris-sud et de l'université libanaise, 2013.
- [79] Z. R. Herm, J. A. Swisher, B. Smit et al., Metal-organic frameworks as adsorbents for hydrogen purification and precombustion carbon dioxide capture, *J. Am. Chem.* 133 (2011) 5664-5667.
- [80] Q. Yang, C. Zhong, Molecular simulation of carbon dioxide/methane/hydrogen mixture adsorption in metal-organic frameworks, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 17776-17783.
- [81] H. R. Abid, H. Tian, H. M. Ang et al., Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 415-420.
- [82] E. Haque, J. W. Jun, S. H. Jhung, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 507-511.
- [83] B. Liu, F. Yang, Y. Zou et al., Adsorption of phenol and p-nitrophenol from aqueous solutions on metal-organic frameworks: effect of hydrogen bonding, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 1476-1482.
- [84] C. W. Abney, J. C. Gilhula, K. Lu et al., Metal-organic framework templated inorganic sorbents for rapid and efficient extraction of heavy metals, *Adv. Mater.* 26 (2014) 7993-7997.
- [85] D. F. Thompson, E. D. Callen, Soluble or insoluble prussian blue for radiocesium and thallium poisoning?, *Ann. Pharmacother.* 38 (2004) 1509-1514.
- [86] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter et al., The crystal structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2704-2710.

- [87] V. Schuler, Étude de précurseurs d'analogues photomagnétiques du bleu de Prusse, rapport de stage, 2012.
- [88] D. Davidson, L. A. Welo, The nature of Prussian blue, *J. Phys. Chem.* 32 (1928) 1191-1196.
- [89] M. Hu, S. Furukawa, R. Ohtani et al., Synthesis of Prussian blue nanoparticles with a hollow interior by controlled chemical etching, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 984-988.
- [90] J. M. Verzijl, J. C. A. Joore, A. van Dijk et al., In vitro binding characteristics for cesium of two qualities of Prussian blue, activated charcoal and resonium-A, *Clin. Toxicol.* 30 (1992) 215-222.
- [91] R. S. Hoffman, Thallium toxicity and the role of Prussian blue in therapy, *Toxicol. Rev.* 22 (2003) 29-40.
- [92] N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3046-3062.
- [93] N. L. Torad, M. Hu, M. Imura, M. Naito et al., Large Cs adsorption capability of nanostructured Prussian blue particles with high accessible surface areas, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 18261-18267.
- [94] M. Ishizaki, S. Akiba, A. Ohtani et al., Proton-exchange mechanism of specific Cs<sup>+</sup> adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules, *Dalton Trans.* 42 (2013) 16049-16055.
- [95] B. Hu, B. Fugetsu, H. Yu et al., Prussian blue caged in spongiform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium, *J. Hazard. Mater.* 217-218 (2012) 85-91.
- [96] H. Yang, L. Sun, J. Zhai et al., In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 326-332.
- [97] J. Jang, D. Sung Lee, Magnetic Prussian blue nanocomposites for effective cesium removal from aqueous solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 3852-3860.
- [98] T. Sasaki, S. Tanaka, Magnetic separation of cesium ion using Prussian blue modified magnetite, *Chem. Lett.* 41 (2012) 32-34.
- [99] M. Aouadi, Composites oxydes nanostructurés-analogue du bleu de Prusse : nouveau matériau pour le stockage de l'information, Thèse de doctorat de l'université de Paris Sud, 2012.
- [100] Classification des polysaccharides, disponible sur : [http://uel.unisciel.fr/biologie/biochimie1/biochimie1\\_ch03/co/apprendre\\_ch3\\_01.html](http://uel.unisciel.fr/biologie/biochimie1/biochimie1_ch03/co/apprendre_ch3_01.html), consulté le 08/08/2019.
- [101] Différence entre les homopolysaccharides et les hétéropolysaccharides, disponible sur : <https://fr.sawakinome.com/articles/science/difference-between-homopolysaccharides-and-heteropolysaccharides.html>, consulté le 08/08/2019.
- [102] M. C. Kouassi, Polysaccharides fonctionnalisés par des composés d'origine naturelle aux propriétés antioxydantes et antibactériennes, Thèse de doctorat de l'université de Normandie, 2017.
- [103] E. Vincent, Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau, Thèse de doctorat de l'université de Lorraine, 2010.
- [104] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38-70.

- [105] A. Haug, O. Smidsrod, The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions II-comparison of different metal ions, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 341-351.
- [106] V. Rocher, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [107] D. Saha, S. Bhattacharya, Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review, *J. Food Sci. Technol.* 47(2010) 587-597.
- [108] S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, E. P. Kouvelos et al., Prediction of binary adsorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  on calcium alginate beads from single adsorption data, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1347-1354.
- [109] T. Gotoh, K. Matsushima, K. Kikuchi, Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads, *Chemosphere* 55 (2004) 57-64.
- [110] S. Peretz, O. Cinteza, Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 319 (2008) 165-172.
- [111] R. Aravindhan, N. N. Fathima, J. R. Rao et al., Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 299 (2007) 232-238.
- [112] A. F. Hassan, A. M. Abdel-Mohsen, M. M. G. Fouda, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, *Carbohydr. Polym.* 102 (2014) 192-198.
- [113] T. Lu, T. Xiang, X. L. Huang et al., Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals, *Carbohydr. Polym.* 133 (2015) 587-595.
- [114] R. R. Pawar, P. Gupta, S. Y. Sawant et al., Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution, *Int. J. Biol. Macromol.* 114 (2018) 1315-1324.
- [115] I. Phiri, J. M. Ko, P. Mushonga et al., Simultaneous removal of cationic, anionic and organic pollutants in highly acidic water using magnetic nanocomposite alginate beads, *J. Water Pro. Eng.* 31 (2019) 100884.
- [116] B. Wang, B. Gao, A. R. Zimmerman et al., Impregnation of multiwall carbon nanotubes in alginate beads dramatically enhances their adsorptive ability to aqueous methylene blue, *Chem. Eng. Res. Des.* 133 (2018) 235-242.
- [117] H. Yang, H. Li, J. Zhai et al., Magnetic prussian blue/graphene oxide nanocomposites caged in calcium alginate microbeads for elimination of cesium ions from water and soil, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 10-19.
- [118] A. K. Vipin, S. Ling, B. Fugetsu, Sodium cobalt hexacyanoferrate encapsulated in alginate vesicle with CNT for both cesium and strontium removal, *Carbohydr. Polym.* 111 (2014) 477-484.
- [119] J. Sun, Y. Chen, H. Yu et al., Removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solutions by magnetic alginate microsphere based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}$ -layered double hydroxide, *J. Colloid Interf. Sci.* 532 (2018) 474-484.

- [120] M. Habibi, Développement et caractérisation de nouveaux composites hybrides UD LIN/ papier et UD LIN/MAT LIN, Thèse de doctorat de l'université du Québec, 2016.
- [121] D. Wang, G. Zhang, L. Zhou et al., Synthesis of a multifunctional graphene oxide-based magnetic nanocomposite for efficient removal of Cr(VI), *Langmuir* 33 (2017) 7007-7014.
- [122] D. H. Reddy, S. M. Lee, Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 201-202 (2013) 68-93.
- [123] Y. Wang, W. Wang, A. Wang, Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 132-139.
- [124] B. Li, Y. Hu, R. Zhang et al., Preparation of the poly (vinyl alcohol)/layered double hydroxide nanocomposite, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1567-1572.
- [125] G. R. Mahdavinia, A. Massoudi, A. Baghban et al., Study of adsorption of cationic dye on magnetic kappa-carrageenan/PVA nanocomposite hydrogels, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 1578-1587.
- [126] G. R. Mahdavinia, S. Mousanezhad, H. Hosseinzadeh et al., Magnetic hydrogel beads based on PVA/sodium alginate/laponite RD and studying their BSA adsorption, *Carbohydr. Polym.* 147 (2016) 379-391.
- [127] B. Fugetsu, S. Satoh, T. Shiba et al., Caged multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for affinity-based elimination of ionic dyes, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6890-6896.
- [128] J. Jang, D. S. Lee, Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system, *Bioresour. Technol.* 218 (2016) 294-300.
- [129] H. Zhu, Y. Fu, R. Jiang et al., Optimization of copper (II) adsorption onto novel magnetic calcium alginate/magnetite hydrogel beads using response surface methodology, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 4059-4066.
- [130] H. V. Tran, L. Dai Tran, T. N. Nguyen, Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution, *Mater. Sci. Eng.* 30 (2010) 304-310.
- [131] Dynabeads Products & Technology, disponible sur : <https://www.thermofisher.com/dz/en/home/brands/product-brand/dynal/dynabeads-technology.html>, consulté le 14/08/2019.
- [132] A. Bee, D. Talbot, S. Abramson, V. Dupuis, Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater, *J. Colloid. Interf. Sci.* 362 (2011) 486-492.
- [133] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder et al., Procedimiento de preparación de materiales con propiedades superparamagnéticas para la extracción de iones cesio en medio acuoso, material obtenido y utilización, Holder: CSIC, P201330062 (2013).
- [134] Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, disponible sur : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_infrarouge\\_%C3%A0\\_transform%C3%A9e\\_de\\_Fourier](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge_%C3%A0_transform%C3%A9e_de_Fourier), consulté le 26/02/2019.

- [135] Diffraction des rayons X : Techniques et études des structures cristallines, disponible sur : <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml> , consulté le 26/02/2019.
- [136] M. Prod'Homme, Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des verres, *Rev. Phys. Appli (Paris)* 12 (1977) 647-652.
- [137] Microscopie SEM-FEG, disponible sur : <http://www.novitom.com/fr/nos-technologies/microscopie-sem-feg/> , consulté le 26/02/2019.
- [138] Porosité et surface spécifique, disponible sur <https://www.solids-solutions.com/fr/rd/porosite-et-surface-specifique/> , consulté le 26/02/2019.
- [139] T. Y. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi et al., Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 73 (2002) 287-303.
- [140] S. C. Chatterjee, S. Dae, B. Lee et al., Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant, *J Bioresource Technol.* 100 (2009) 3862-3868.
- [141] D. Ghosh, G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *J. Appl. Clay. Sci.* 20 (2002) 295-300.
- [142] Y. Namiki, T. Namiki, Y. Ishii et al., Inorganic-organic magnetic nanocomposites for use in preventive medicine: A rapid and reliable elimination system for cesium, *Pharm. Res.* 29 (2012) 1404-1418.
- [143] C. Thammawong, P. Opaprakasit, P. Tangboriboonrat et al., Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment, *J. Nanopart. Res.* 15 (2013) 1689-1698.
- [144] M. Aoyama, K. Hirose, Artificial radionuclides database in the Pacific Ocean: HAM database, *Sci. World J.* 4 (2004) 200-215.
- [145] D. Parajuli, H. Tanaka, Y. Hakuta et al., Dealing with the aftermath of Fukushima Daiichi nuclear accident: Decontamination of radioactive cesium enriched ash, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 3800-3806.
- [146] C. Dwivedi, A. Kumar, K. K. Singh et al., Copper hexacyanoferrate-polymer composite beads for cesium ion removal: synthesis, characterization, sorption, and kinetic studies, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 152-160.
- [147] X. Liu, G. R. Chen, D. J. Lee et al., Adsorption removal of cesium from drinking waters: a mini review on use of biosorbents and other adsorbents, *Bioresource Technol.* 160 (2014) 142-149.
- [148] T. Sangvanich, V. Sukwarotwat, R. J. Wiacek et al., Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 225-231.
- [149] P. Lestaevel, R. Racine, H. Bensoussan et al., Césium 137 : propriétés et effets biologiques après contamination interne, *Méd. Nucl.* 34 (2010) 108-118.

- [150] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- [151] H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem. A* 57 (1906) 385-470.
- [152] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *KungligaSvenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (1898) 1-39.
- [153] Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [154] W. J. J. Weber, J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31-59.
- [155] G. E. Boyd, A.W. Adamson, L. S. Meyers, The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites II. Kinetics, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2836-2848.
- [156] S. Dawood, T. K. Sen, Author's responses to the comment by Canzano et al and also corrigendum to "Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process Des." published in *Water Research*, Vol. 46, pp. 1933, 1946, 2012, *Water. Res.* 46 (2012) 4316-4317.
- [157] M. G. Sujana, A. Mishra, B. C. Acharya, Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 767-776.
- [158] D. Talbot, S. Abramson, N. Griffete et al., pH-sensitive magnetic alginate/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for adsorption/desorption of a cationic dye from water, *J. Water Process Eng.* 25 (2018) 301-308.
- [159] M. Abdel Salam, R. Burk, Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 921-927.
- [160] H. T. Hai, H. Kura, M. Takahashi et al., Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by reduction phase transformation from  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in organic solvent, *J. Colloid Interf. Sci.* 341 (2010) 194-199.
- [161] J. A. R. Guivar, A. I. Martínez, A. O. Anaya et al., Structural and magnetic properties of monophasic maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanocrystalline powder, *Adv. Nanopart.* 3 (2014) 114-121.
- [162] International Centre for Diffraction Data, disponible sur : <http://www.icdd.com/>, consulté le 10/03/2019.
- [163] S. Veintemillas-Verdaguer, M. P. Morales, C. J. Serna, Effect of the oxidation conditions on the maghemites produced by laser pyrolysis, *Appl. Organometal. Chem.* 15 (2001) 365-372.
- [164] A. Idris, N. Hassan, N. S. Mohd Ismail et al., Photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction, *Water Res.* 44 (2010) 1683-1688.
- [165] J. Zhang, Q. Ji, X. Shen et al, Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 936-942.
- [166] J. P. Soares, J. E. Santos, G. O. Chierice et al., Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt, *Ecl. Quím.* 29 (2004) 53-56.
- [167] T. C. Mokhena, N. V Jacobs, A. S. Luyt, Electrospun alginate nanofibres as potential biosorption agent of heavy metals in water treatment, *Express Polym. Lett.* 11 (2017) 652-663.

- [168] M. Ozaki, H. Suzuki, K. Takahashi et al., Reversible ordered agglomeration of hematite particles due to weak magnetic interactions, *J. Colloid Interf. Sci.* 113 (1986) 76-80.
- [169] S. Chatterjee, M. W. Lee, S. H. Woo, Enhanced mechanical strength of chitosan hydrogel beads by impregnation with carbon nanotubes, *Carbon* 47 (2009) 2933-2939.
- [170] B. A. Tuan, Caractérisation et modélisation du comportement des matériaux magnétiques doux sous contrainte thermique, Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard-Lyon I, 2011.
- [171] A. Tamion, M. Hillenkamp, F. Tournus et al., Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 1-3.
- [172] S. H. Mahmood, Magnetic anisotropy in fine magnetic particles, *J. Mag. Mag. Mater.* 118 (1993) 359-364.
- [173] L'isotherme d'adsorption, disponible sur : [https://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc\\_IsothermeAdsorption.html](https://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_IsothermeAdsorption.html), consulté le 16/03/2019.
- [174] N. Djebri, M. Boutahala, N. Chelali et al., Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies, *Int. J. Biol. Macromol.* 92 (2016) 1277-1287.
- [175] E. Altintig, H. Altundag, M. Tuzen et al., Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent, *Chem. Eng. Res. Des.* 122 (2017) 151-163.
- [176] B. Xu, H. Zheng, Y. Wang et al., Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) grafted magnetic chitosan microspheres: preparation, characterization and dye adsorption, *Int. J. Biol. Macromol.* 112 (2018) 648-655.
- [177] Y. Song, Y. Duan, L. Zhou, Multi-carboxylic magnetic gel from hyperbranched polyglycerol formed by thiolene photopolymerization for efficient and selective adsorption of methylene blue and methyl violet dyes, *J. Colloid Interf. Sci.* 529 (2018) 139-149.
- [178] Y. Huang, J. Zhu, H. Liu et al., Preparation of porous graphene/carbon nanotube composite and adsorption mechanism of methylene blue, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 37-47.
- [179] M. J. Ahmed, P. U. Okoye, E. H. Hummadi et al., High performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue, *Bioresource Technol.* 278 (2019) 159-164.
- [180] B. C. Melo, F. A. A. Paulino, V. A. Cardoso et al., Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue adsorption capacity of chitosan-g-poly(acrylic acid) hydrogel, *Carbohydr. Polym.* 181 (2018) 358-367.
- [181] A. W. Chan, R. J. Neufeld, Modeling the controllable pH-responsive swelling and pore size of networked alginate based biomaterials, *Biomater.* 30 (2009) 6119-6129.
- [182] A. E. Navarro, E. Chang, P. Chang et al., Separation of dyes from aqueous systems by magnetic alginate beads, *J. Trends Chromatogr.* 8 (2013) 31-41.
- [183] A. Aziz, M. S. Ouali, E.H. Elandaloussi et al., Chemically modified olive stone: a low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 441-447.

- [184] J. Deng, Y. Shao, N. Gao et al., Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 193-194 (2012) 339-347.
- [185] S. Alvarez-Torrellas, G. Ovejero, R. Garcia-Lovera et al., Synthesis of a mesoporous carbon from peach stones for adsorption of basic dyes from wastewater: kinetics, modeling, and thermodynamic studies, *Clean Technol. Environ. Policy* 18 (2016) 1085-1096.
- [186] I. A. W. Tan, B. H. Hameed, A. L. Ahmad, Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, *Chem. Eng. J.* 127 (2007) 111-119.
- [187] J. A. Faby, L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation, Document Technique FNDAE 1998, n°11, disponible sur: [http://www.fndae.fr/archive/numero\\_HS11.html](http://www.fndae.fr/archive/numero_HS11.html)
- [188] Y. L. Ma, Z. R. Xu, T. Guo et al., Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite, *J. Colloid Interf. Sci.* 280 (2004) 283-288.
- [189] W. S. Alencar, E. Acayanka, E. C. Lima et al., Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 577-588.
- [190] B. Wang, B. Gao, A. R. Zimmerman et al., Impregnation of multiwall carbon nanotubes in alginate beads dramatically enhances their adsorptive ability to aqueous methylene blue, *Chem. Eng. Res. Des.* 133 (2018) 235-242.
- [191] A. C. Pradhan, A. Paul, G. R. Rao, Sol-gel-cum-hydrothermal synthesis of mesoporous Co-Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41 for methylene blue remediation, *J. Chem. Sci.* 129 (2017) 381-395.
- [192] O. V. Ovchinnikov, A. V. Evtukhova, T. S. Kondratenko et al., Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules, *Vib. Spectrosc.* 86 (2016) 181-189.
- [193] G. Rytwo, S. Nir, L. Margulies et al., Adsorption of monovalent organic cations on sepiolite: experimental results and model calculations, *Clay Clay Miner.* 46 (1998) 340-348.
- [194] E. Sabah, M. S. Celik, Interaction of pyridine derivatives with sepiolite, *J. Colloid, Interf. Sci.* 251 (2002) 33-38.
- [195] L. H. Wee, C. Wiktor, S. Turner et al., Copper benzene tricarboxylate metal-organic framework with wide permanent mesopores stabilized by kegglin polyoxometallate ions, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10911-10919.
- [196] R. E. Wilde, S. N. Ghosh, B. J. Marshall, Prussian blues, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2512-2516.
- [197] J. Wang, J. Yang, X. Li et al., Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO core/shell nanoparticles, *Phys. E: Low dimens. Syst. Nanostruct.* 75 (2016) 66-71.
- [198] A. Demir, A. Baykal, H. Sozeri et al., Low temperature magnetic investigation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles filled into multiwalled carbon nanotubes, *Synthetic Met.* 187 (2014) 75-80.
- [199] H. Yang, H. Li, J. Zhai et al., Magnetic prussian blue/graphene oxide nanocomposites caged in calcium alginate microbeads for elimination of cesium ions from water and soil, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 10-19.
- [200] G. Lujaniene, S. Semcuk, A. Lecinskyte et al., Magnetic graphene oxide based nano-composites for removal of radionuclides and metals from contaminated solutions, *J. Environ. Radioact.* 166 (2017) 166-174.

- [201] S. Y. Zhao, D. K. Lee, C. W. Kim et al., Synthesis of magnetic nanoparticles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and their surface modification by surfactant adsorption, *Bull. Korean Chem. Soc.* 27 (2006) 237-242.
- [202] A. B. Woodland, D. J. Frost, D. M. Trots et al., In situ observation of the breakdown of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) to  $\text{Fe}_4\text{O}_5$  and hematite at high pressures and temperatures, *Am. Mineral.* 97 (2012) 1808-1811.
- [203] M. Murat, J. Gielly, Observations expérimentales relatives à l'étude des réactions de déshydratation et de déshydroxylation des minéraux argileux par mesures de conductivité électrique et analyse thermique, *Bull. G. F. A.* 21 (1969) 151-176.
- [204] S. Ghrab, M. Eloussaief, S. Lambert et al., Adsorption of terpenic compounds onto organo-palygorskite, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 18251-18262.
- [205] Y. Miao, J. Chen, X. Wu et al., Preparation and characterization of hybrid platinum/Prussian blue nanoparticles, *Colloid Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 295 (2007) 135-138.
- [206] R. D. Ambashta, D. S. Deshingkar, P. K. Wattal et al., Application of magnetite hexacyanoferrate composites in magnetically assisted chemical separation of cesium, *Radioanal. Nucl. Chem.* 270 (2006) 585-592.
- [207] Y. C. Lai, Y. R. Chang, M. L. Chen et al., Poly(vinyl alcohol) and alginate cross-linked matrix with immobilized Prussian blue and ion exchange resin for cesium removal from waters, *Bioresource Technol.* 214 (2016) 192-198.
- [208] Y. Zong, Y. Zhang, X. Lin et al., Preparation of a novel microsphere adsorbent of prussian blue capsulated in carboxymethyl cellulose sodium for Cs(I) removal from contaminated water, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 311 (2017) 1577-1591.
- [209] A. A. Kadam, J. Jang, D. S. Lee, Facile synthesis of pectin-stabilized magnetic graphene oxide Prussian blue nanocomposites for selective cesium removal, from aqueous solution, *Bioresource Technol.* 216 (2016) 391-398.
- [210] J. Jang, D. S. Lee, Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system, *Bioresource Technol.* 218 (2016) 294-300.
- [211] J. Qian, S. Cai, S. Yang et al., Thermo-sensitive polymer network crosslinked by Prussian blue nanocrystals for cesium adsorption from aqueous solution with large capacity, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 22380-22388.
- [212] H. Faghihian, M. Moayed, A. Firooz et al., Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *J. Colloid Interf. Sci.* 393 (2013) 445-451.
- [213] M. R. Mahmoud, G. M. Rashad, E. Metwally et al., Adsorptive removal of  $^{134}\text{Cs}^+$ ,  $^{60}\text{Co}^{2+}$  and  $^{152+154}\text{Eu}^{3+}$  radionuclides from aqueous solutions using sepiolite: Single and multi-component systems, *App. Clay Sci.* 141 (2017) 72-80.
- [214] F. Wypych, K. G. Satyanarayana, *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, *Interf. Sci. Technol.* vol. 1. Elsevier Ltd., 2004, Netherlands.

- [215] S. M. Husnain, W. Um, Y. Y. Chang et al., Recyclable superparamagnetic adsorbent based on mesoporous carbon for sequestration of radioactive cesium, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 798-808.
- [216] B. H. Hameed, A. A. Ahmad, N. Aziz, Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, *Chem. Eng. J.* 133 (2007) 195-203.
- [217] Variation d'Énergie Libre de Gibbs, disponible sur : <http://biochimej.univ-angers.fr/Page2/COURS/1VELATPOxRedNAD/1VELATP.htm/111VELATP.html>, consulté le 27/06/2019.
- [218] G. Atun, B. Bilgin, A. Kilislioglu, Kinetic of isotopic exchange between strontium polymolybdate and strontium ions in aqueous solution, *Appl. Radiat. Isot.* 56 (2002) 797-803.
- [219] H. M. Yang, S. C. Jang, S. B. Hong et al., Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water, *J. Alloy. Compd.* 657 (2016) 387-393.
- [220] Salinité de l'eau de mer, disponible sur : <http://doc.lerm.fr/salinite-leau-mer/> , consulté le 29/06/2019.
- [221] D. F. Moatar, N. Dupon, *La Loire fluviale et estuarienne : Un milieu en évolution*, Ed Quae, 2016.
- [223] J. Lehto, R. Harjula, J. Wallace, Absorption of cesium on potassium cobalt hexacyanoferrate (II), *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 111 (1987) 297-304.
- [224] C. Loos-Neskovic, S. Ayrault, V. Badillo et al., Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1817-1828.
- [225] D.V. Ca, J. A. Cox, Solid phase extraction of cesium from aqueous solution using sol-gel encapsulated cobalt hexacyanoferrate, *Microchim. Acta* 147 (2004) 31-37.
- [226] V. Avramenko, S. Bratskaya, V. Zheleznov et al., Colloid stable sorbents for cesium removal: preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1343-1350.

**Résumé :** Dans ce travail, deux types d'adsorbants magnétiques ont été préparés : billes d'alginate/nanoparticules de maghémite stabilisées par les ions de citrate/ nanotubes de carbone multifeuilletés fonctionnalisés par acide carboxylique (A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs) et billes d'alginate/sépiolite/nanoparticules de magnétite/nanoparticules de bleu de Prusse (A/Sep/NP/BP). Les billes sont caractérisées par IRTF, DRX, MEB, VSM, ATG-ATD et BET. Les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les billes A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs montrent leur efficacité avec une capacité d'adsorption maximale de 905.5 mg.g<sup>-1</sup>. La diffusion interparticulaire contrôle l'adsorption du BM sur les billes. Le mécanisme d'adsorption du BM sur les billes est basé sur les attractions électrostatiques. Les billes A/Sep/NP/BP montrent leur efficacité vis-à-vis du césium-137 (Cs) avec une capacité d'adsorption maximale égale à 130.5 mg.g<sup>-1</sup>. L'adsorption du Cs sur les billes est l'étape contrôlant la vitesse de la réaction. L'adsorption du Cs est l'action combinée de la chimisorption et la physisorption. L'adsorption du BM et du Cs augmente avec le temps de contact, la concentration initiale en polluant et la température, et diminue avec la force ionique. Les billes présentent une grande stabilité d'adsorption dans un large domaine du pH (4-10). Les billes ont été utilisées pour 5-6 cycles successifs d'adsorption/désorption sans perdre leurs considérables capacités d'adsorption. Par conséquent, les deux types de billes préparées sont considérés comme adsorbants puissants et économiques pour l'adsorption du BM et du Cs. De plus, les billes présentent des propriétés magnétiques, ce qui facilite leur séparation de la solution à dépolluer et rend leur application à l'échelle industrielle plus importante.

**Mots-clés :** bleu de méthylène ; césium-137 ; adsorption ; billes magnétiques ; eau.

**Abstract:** In this study, two types of adsorbents were prepared: beads of alginate/ nanoparticles of maghemite coated with citrate ions/ multiwalled carbon nanotubes functionalized with carboxylic acid (A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs) and beads of alginate/sepiolite/ nanoparticles of magnetite/nanoparticles of Prussian blue (A/Sep/NP/PB). The beads were characterized by FTIR, XRD, SEM, VSM, TGA-TDA and BET. The results of methylene blue (MB) adsorption onto A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs revealed their efficiency with a maximum adsorption capacity of 905.5 mg.g<sup>-1</sup>. The adsorption of MB was controlled by intraparticle diffusion. The MB adsorption mechanism onto the beads is based on electrostatic attractions. The beads A/Sep/NP/PB show their efficiency for cesium-137 (Cs) adsorption with a maximum adsorption capacity equal to 130.5 mg.g<sup>-1</sup>. The reaction of Cs adsorption onto the beads is the controlling step. Cs adsorption is the combined action of the chemisorption and physisorption. The adsorption of MB and Cs increases with increasing in contact time, initial concentration of pollutant and temperature, and decreases with ionic force. The beads presented high stability of adsorption capacity in a large domain of pH (4-10). The beads were used for 5-6 successive cycles of adsorption/desorption without losing their adsorptive performance. Therefore, the two prepared types of beads were considered as high effective and economic adsorbents for MB and Cs adsorption. In addition, the beads present magnetic properties, which facilitate their separation from water to clean up and makes their application in industrial scale more important.

**Keywords:** methylene blue; cesium-137; adsorption; magnetic beads; water.

**ملخص:** في هذه الدراسة تم تحضير نوعين من الممتزازات حبيبات الجينات/جسيمات نانوية ماغيميت/أنابيب نانوية كربونية متعددة الجدران موظفة بحمض كربوكسيلي (A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs) وحبيبات الجينات/السيبوليت/جسيمات نانوية ماغنيتيت/جسيمات نانوية أزرق البروس (A/Sep/NP/PB). تمت دراسة خصائص الحبيبات بواسطة تقنيات ال FTIR، XRD، SEM، VSM، BET، TGA-TDA. أظهرت نتائج دراسة امتزاز أزرق الميثيل (MB) على الحبيبات (A/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs) فعاليتها مع قدرة امتزاز قصوى تساوي 905.5مغ/غ. تم التحكم بامتزاز MB بواسطة نموذج (intraparticle diffusion). تم امتزاز MB وفق الية الجذب الكهربائي. أظهرت الحبيبات A/Sep/NP/PB فعاليتها من اجل امتزاز السيزيوم 137 (Cs) مع قدرة امتزاز تساوي 130.5مغ/غ. عملية امتزاز Cs كانت الخطوة المحددة للامتزاز. تم امتزاز Cs وفق الية كيميائية وفيزيائية. عملية امتزاز MB و Cs تزداد مع زيادة الوقت، التركيز الاولي للملوث والحرارة، وتنخفض مع زيادة القوة الايونية. أظهرت الحبيبات استقرارا عاليا للامتزاز في مجال pH واسع من (4-10). تم استخدام الحبيبات من 5-6 حلقات امتزاز/طرح متتالية بدون ان تحسر قدرتها الامتزازية. لذلك فان نوعي الحبيبات المحضرة تعتبر ممتزازات اقتصادية وفعالة من اجل امتزاز MB و Cs. بالإضافة الى ذلك فان الحبيبات تظهر خصائص مغناطيسية مما يسهل فصلها عن المياه المراد تنقيتها ويجعل تطبيقها على المستوى الصناعي أكثر أهمية.

**كلمات مفتاحية:** أزرق الميثيل ; السيزيوم-137 ; الامتزاز ; حبيبات مغناطيسية ; ماء.