



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique.

Vincent Gael Rocher

► **To cite this version:**

Vincent Gael Rocher. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique.. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT: . tel-00346240

HAL Id: tel-00346240

<https://theses.hal.science/tel-00346240>

Submitted on 11 Dec 2008

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Ecole doctorale Chimie-Physique de Paris Centre
Spécialité : Chimie-Physique

Présentée par

Vincent ROCHER

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique.

Soutenue le 14/11/2008

devant le jury composé de :

Mme. Agnès Bée (Maître de conférences), Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

Mme. Valérie Cabuil (professeur), Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) ; **Directeur de thèse**

M. Pierre Le Cloirec (professeur), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes ; **Rapporteur**

M. Jean-Pierre Jolivet (professeur), Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

M. Yves Grohens (professeur), Université de Bretagne Sud

M. Phillipe Mesclat, **Correspondant DGA**

M. Emmanuel Naffrechoux (professeur), Polytech'Savoie ; **Rapporteur**

M. Jean-Michel Siaugue (Maître de conférences), Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

Synthèse et caractérisation
de billes d'alginate magnétiques
pour l'élimination de polluants organiques
dans les effluents par séparation magnétique

Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C) – UMR7612



Remerciements	5
Introduction	7
Chapitre I : Contexte de l'étude.....	13
Chapitre II : Techniques de caractérisation ; matériaux précurseurs et modèles théoriques.....	37
Chapitre III : Formulation et caractérisation des billes d'alginate magnétiques.....	87
Chapitre IV : Adsorption de colorants par des billes d'alginate magnétiques réticulées par des ions Ca^{2+} ..	127
Chapitre V : Adsorption de colorants par des billes d'alginate magnétiques réticulées chimiquement.....	183
Conclusion	221
Annexes :	
1-Glossaire.....	231
2- Articles.....	233

Mes premiers remerciements vont à Valérie Cabuil, qui m'a accueilli dans son laboratoire lors de mon stage de Master II et qui m'a exprimé sa confiance en me permettant de rester pour effectuer ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Claude Amatore, directeur de l'ED388 Chimie-Physique de Paris Centre, pour m'avoir permis de compléter mes études en m'accueillant au sein de son école doctorale.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers la DGA qui a accepté de financer ce travail et a participé à ma formation de chercheur en me permettant de participer à ses doctoriales ainsi qu'à différentes rencontres et conférences qu'elle a organisées au cours de ces trois dernières années.

Je remercie M. Jolivet, M. Le Cloirec, M. Naffrechoux et M. Grohens d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit et de juger le travail qu'il présente en acceptant de faire partie des membres du jury.

Je tiens à remercier particulièrement Agnès Bée, qui a accepté de m'encadrer au quotidien, me faisant ainsi confiance pour faire avancer un peu plus le sujet de cette thèse et surtout en me consacrant beaucoup de temps et de patience. J'espère que tu garderas un aussi bon souvenir que moi de cette expérience formatrice, même si ton rôle de mère scientifique n'a pas été toujours facile. Merci « Maman » Agnès !

Merci aussi à Jean-Michel Siaugue d'avoir accepté de co-encadrer cette thèse et de s'être investi dans le suivi scientifique de mon travail ainsi que dans les répétitions d'oral et relectures du manuscrit, des publications et des posters, malgré le temps pris par ton travail, tes stagiaires et ton propre thésard. Avoir eu plusieurs vues et avis sur mon travail a été très bénéfique, et a contribué à le rendre plus complet encore. Danke sehr, Jean-Michel !

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement toute l'équipe du laboratoire LI2C pour leur accueil, leur aide et tous les bons moments que j'ai pu passer pendant mes quatre années de présence.

Je remercie tout particulièrement Delphine Talbot pour son aide et sa disponibilité tout au long de ma thèse. Au-delà du calcium et du sodium, je retiendrai surtout les petites discussions au café et devant le spectrophotomètre d'adsorption atomique. Merci pour tout !

Je voudrai marquer une reconnaissance particulière à Vincent Dupuis, pour son aide précieuse lors de la mise en place de l'étude du magnétisme et ses conseils pour assurer la bonne marche des expériences correspondantes.

Merci aussi à Sophie Neveu, qui m'a encadré durant mon stage de Master et qui a par la suite toujours été présente au café le matin pour les petites discussions du réveil et à midi pour le chocolat.

Je voudrai aussi remercier « le chef », René Massart, qui en mettant au point la synthèse des ferrofluides par chimie douce est un peu à l'origine de cette thèse. Les cours de rappel en magnétisme ont aussi été très utiles !

Merci à Daniel Zins, figure du bureau 557, qui m'a montré comment voir les choses avec recul et philosophie.

Merci à Christine et Aude pour leur contribution à la bonne ambiance générale du laboratoire et pour l'insistance sur le respect des règles d'hygiène et de sécurité. Promis, je n'oublierai plus mes gants, blouse et lunettes !

Je remercie aussi les « garçons », Olivier Sandre, Emanuel Bertrand et Sébastien Abramson pour leurs conseils syndicaux et politiques.

Merci aussi aux équipes du septième étage pour leur accueil lorsque j'avais besoin de monter travailler avec eux et en particulier Laurent Perrigaud pour son aide précieuse lors de la mise en place des mesures de porosité.

J'ai une pensée pour les anciens du laboratoire : Stéphane et Audrey, qui ont initié le travail sur l'alginat pendant leurs propres thèses, Siham et Michaël, toujours ouverts pour discuter malgré leur travail ; ainsi que pour les nouveaux venus, Rana et Bernard.

Je souhaite beaucoup de réussite à Grégory, voisin de bureau, camarade thésard, complice pendant trois ans et avec qui j'ai été confondu plus d'une fois par l'administration et même Valérie.

Bonne chance aux autres thésards : Ali et Fabrice dont le tour va bientôt arriver, Thomas qui a rendu le bureau des thésards encore plus rock'n roll et Blandine qui découvre peu à peu les particularités du doctorat.

Enfin, je tiens à remercier profondément mes parents et ma famille qui m'ont soutenu pendant mes longues études. Merci de m'avoir permis de faire ce que j'aime et de m'avoir aidé à pouvoir le faire encore longtemps.

Introduction

Ce travail de thèse réalisé au laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C – UMR7612) a pour objectif l'élaboration d'un matériau composite magnétique capable d'adsorber des molécules organiques polluantes et utilisable dans des procédés de séparation magnétique. Il s'inscrit dans une démarche de développement des méthodes de dépollution d'effluents, en réponse au durcissement des normes et du contrôle accru exercé par les agences environnementales.

Le système utilisé est constitué de nanoparticules magnétiques et de particules de charbon actif encapsulées au sein de billes millimétriques d'alginate (figure 1).

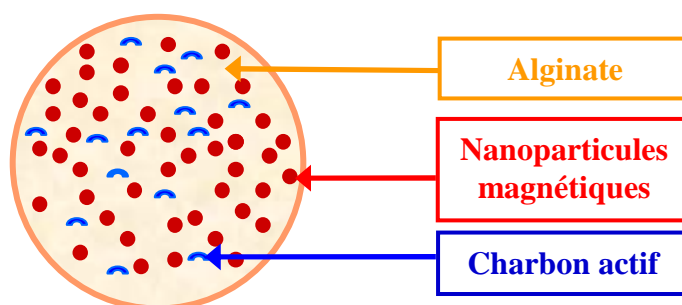


figure 1 : schéma de principe du matériau composite étudié

L'insertion de nanoparticules magnétiques dans les billes d'alginate leur confère les propriétés magnétiques recherchées et permet de les employer dans des procédés innovants de séparation magnétique. Les billes pourraient ainsi être séparées magnétiquement de l'effluent à traiter, diminuant les coûts d'extraction des polluants et la formation de déchets secondaires.

La formulation des billes est l'un des points importants de ce travail. Pour s'inscrire dans une démarche d'écoconception, la matrice des billes est constituée d'alginate, un polymère naturel. L'utilisation de ressources naturelles, renouvelables, et disponibles en grandes quantités permet de développer un produit dont la production a un impact réduit sur l'environnement.

La préparation et la caractérisation des nanoparticules magnétiques s'appuient sur le savoir-faire du laboratoire LI2C. Les nanoparticules magnétiques utilisées sont fonctionnalisées par des ions citrate pour assurer leur stabilité colloïdale en présence de l'alginate formant la matrice d'encapsulation. L'étude des composites alginate/nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par des ions citrate a débuté au laboratoire LI2C lors des thèses de Stéphane Roger [Roger (2006)] et d'Audrey Ngomsik [Ngomsik (2006)]. Au cours de cette dernière thèse, des billes d'alginate magnétiques contenant un extractant, le Cyanex 272, ont été préparées et utilisées pour l'extraction de métaux lourds de solutions aqueuses.

Dans ce travail de thèse, nous avons encapsulé dans les billes d'alginate des particules de charbon actif en plus des nanoparticules magnétiques. Le charbon actif est un adsorbant efficace et déjà largement utilisé pour l'élimination de polluants organiques. Son utilisation est cependant limitée par une mise en œuvre difficile : les grosses particules (*charbon actif granulaire*) perdent une partie de leur efficacité en raison de la diminution de la surface de contact par rapport au volume de charbon, et les petites particules (*charbon actif pulvérulent*) se révèlent très difficiles à séparer de l'effluent une fois l'adsorption effectuée. L'encapsulation du charbon actif au sein des billes d'alginate magnétiques permet de pallier ce problème, puisque le charbon ne sera pas dispersé dans l'effluent et pourra être extrait à l'aide d'un champ magnétique.

Au cours de cette étude nous nous sommes attachés à maîtriser la préparation des billes d'alginate magnétiques encapsulant du charbon actif, à caractériser leurs propriétés physiques et chimiques, notamment leurs propriétés magnétiques, et à étudier leur efficacité vis-à-vis de l'adsorption de molécules organiques. En particulier, nous avons comparé les capacités d'adsorption de notre matériau composite à celle du charbon actif non encapsulé.

Ce mémoire est divisé en cinq parties. Dans le chapitre I, nous présentons le contexte dans lequel est effectué ce travail, décrivant la demande en termes de dépollution apparue à la suite de l'adoption de lois et de règlements nationaux et européens. Les matériaux et méthodes classiquement utilisés pour la dépollution sont rappelés.

Dans le chapitre II, la préparation et la caractérisation des différents matériaux précurseurs employés sont décrites. Les techniques expérimentales utilisées ainsi que les protocoles de préparation des échantillons sont détaillés, de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Dans le chapitre III, nous décrivons la préparation et la caractérisation chimique et physique des billes d'alginate magnétiques.

Les chapitres IV et V sont consacrés à l'étude de l'adsorption par les billes d'alginate magnétiques de deux colorants, le bleu de méthylène et le méthyl orange, servant de polluants modèles. Le chapitre IV est consacré à l'étude des billes d'alginate magnétiques réticulées par le calcium et le chapitre V aux billes d'alginate magnétiques réticulées par l'épichlorohydrine.

Enfin, nous exposons les conclusions de l'étude et les perspectives offertes par les résultats obtenus, notamment vis-à-vis d'une utilisation des billes à une plus grande échelle.

Références bibliographiques

A.-F. Ngomsik (2006). Nouveau concept de séparation à base de nanoparticules magnétiques. *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*

S. Roger (2006). Synthèse et caractérisation de ferrogels à base d'alginate. *Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*

Chapitre I :

Contexte de l'étude

I Dépollution d'effluents liquides : généralités.....	15
I.1 Cadre	15
I.2 Techniques de dépollution	16
II Décontamination d'effluents par adsorption	18
II.1 Matériaux adsorbants.....	18
Charbon actif	18
Biosorbants.....	19
Matériaux composites	21
II.2 Comparaison des capacités d'adsorption de quelques matériaux	24
III Séparation magnétique	27
Références bibliographiques	30

I Dépollution d'effluents : généralités

La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leur accumulation dans les effluents en sortie des lieux de production et dans l'environnement. L'impact sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leur dégradation. Des efforts importants sont faits pour un contrôle de l'utilisation et de la dissémination des substances. Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés, l'eau servant de solvant naturel pour de nombreux types de substances polluantes ou étant capable d'entraîner les molécules non miscibles telles que les hydrocarbures, les huiles et leurs dérivés. La concentration de polluants dans ces milieux affecte directement les écosystèmes correspondants.

I.1 Cadre

La diversification des sources de contamination (secteur agricole ou industriel, pollution urbaine...) et l'augmentation des activités génératrices de pollution augmente la pression s'exerçant sur les milieux aquatiques et la qualité générale de l'eau [Schwarzenbach et al. (2006)]. Au sein du secteur industriel, un effort important visant à contrôler et réduire de façon importante les volumes et quantités de polluants rejetés par l'intermédiaire d'effluents s'est dessiné depuis de nombreuses années. Cet effort est encadré par des directives ou lois telles que la **directive européenne n°76/464/CEE** du 4 mai 1976. Les actions entreprises ont principalement porté sur des polluants connus dont notamment certains types de particules en suspensions, des composés phosphorés et des substances toxiques telles que métaux lourds et solvant chlorés.

Cette politique a été affirmée et prolongée par la **Directive Cadre sur l'Eau n°200/60/CE** (octobre 2000), qui établit des listes précises de substances à contrôler et dont les rejets sont à diminuer ou à supprimer. La directive **REACH n°EC 1907/2006** (décembre 2006) vise l'enregistrement de toutes les substances chimiques utilisées en laboratoire ou en industrie et l'analyse de leurs risques toxicologiques, ce qui permet à terme de définir précisément les cibles pour les procédés de remédiation et les seuils d'efficacité à rechercher. La directive cadre sur l'eau a été complétée et appliquée après l'adoption de la circulaire du 4 février 2002, contenant en particulier une action de **Recherche et de Réduction des Rejets**

de Substances Dangereuses dans l'Eau (3RSDE), dont la mise en œuvre en partenariat avec les entreprises concernées a été confiée aux différentes DRIRE (Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) et dont l'un des premiers objectifs est la définition des besoins de dépollution des rejets, en fonction des risques écologiques et écotoxiques que ceux-ci font courir.

Parmi les différents composés identifiés et analysés, les substances les plus dangereuses et classées comme prioritaires sont des composés organiques de la famille des phtalates, les alkyls phénols (dont par exemple le nonylphénol et le tertbutylphénol) et chlorophénols, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), et des cations de métaux lourds tels que plomb, cadmium ou chrome [rapport DRIRE/INERIS (2007)]. Par ailleurs, les Composés Organiques Volatils ou Hautement Volatils (COV ou COHV) constituent une classe de composés dont le traitement est rendu difficile par leur forte dispersion.

Du fait des objectifs ambitieux visés par la Directive Cadre sur l'Eau que les procédés actuels ne permettent pas d'atteindre, un important effort de recherche s'est porté à la fois sur l'amélioration des rendements des procédés de dépollution classiques et des installations les utilisant, et sur le développement de procédés novateurs.

1.2 Techniques de dépollution

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

Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles [Techniques de l'ingénieur : Boeglin et al. (2000-2008)] :

- Les techniques visant à **former une phase concentrée** en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration.

- Les techniques reposant sur **l'extraction du polluant de la phase liquide** : *électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.*
- Les techniques entraînant la **minéralisation des composés organiques** par *incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.*

Le plus souvent, plusieurs techniques sont utilisées en cascade de façon à traiter plusieurs types de polluants par une seule chaîne ou à rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisi, par exemple en réduisant la force ionique ou en éliminant une substance limitant ou empêchant le fonctionnement du dispositif.

Mises à part les techniques entraînant la destruction complète de polluants organiques par minéralisation, la dépollution des effluents entraîne la formation de déchets secondaires sous la forme de boues ou de solutions très concentrées en polluants, qu'il s'agit de rassembler puis de détruire ou de revaloriser. L'élimination des déchets secondaires, effectuée le plus souvent par incinération [*Techniques de l'ingénieur : Guibelin et al. (2000-2002)*], est moins coûteuse que l'incinération directe des effluents non traités, en raison des plus faibles volumes mis en jeu.

Parmi les différentes techniques de dépollution des effluents présentées ici, la dégradation catalytique et l'adsorption, sélective ou non-sélective, font l'objet de recherches et de développements importants. Ainsi, différents types de catalyseurs permettant la dégradation des molécules, variant suivant leur nature chimique, leur forme ou leur support, sont adoptés [*Hoffmann et al. (1995) ; Fujishima et al. (2007)*] en vue de leur optimisation et de la diminution des coûts des matériaux préparés. Dans le domaine de l'adsorption, les efforts de recherche portent sur l'utilisation de nouveaux sorbants dérivés de biomatériaux (chitosane, alginate, amidon...) ou produits à partir des déchets agricoles [*Crini (2006)*], ainsi que sur le développement de sorbants sélectifs [*Crini et al. (2008) ; Aksu (2005)*]. L'étude de la fixation de polluants dits récalcitrants, c'est-à-dire stables face à des réactions d'oxydation ou de biodégradation, par exemple des composés organiques polycycliques azotés et chlorés, est particulièrement développée [*Swift (1990) ; Kurniawan et al. (2006)*].

II Décontamination d'effluents par adsorption

L'adsorption est un moyen répandu pour assurer simplement la séparation des polluants des effluents. De nombreux types de matériaux actifs et de procédés industriels les utilisant ont été testés, principalement en vue d'améliorer la capacité d'adsorption (exprimée en quantité adsorbée par masse de sorbant) ou les coûts de préparation ou d'utilisation du sorbant.

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

II.1 Matériaux adsorbants

Le charbon actif est l'adsorbant utilisé de façon préférentielle dans l'industrie, mais l'utilisation de biomatériaux, alginate, chitosane ou déchets agricoles tend à se développer en raison de leurs coûts très faibles et de la possibilité de préparation à partir de sources renouvelables. Une autre voie de recherche est la préparation de matériaux composites combinant les propriétés chimiques et physiques des constituants individuels.

Charbon actif

Le charbon actif sous forme granulaire ou pulvérulente est l'adsorbant utilisé pour la dépollution d'effluents [*Techniques de l'ingénieur : Mouchet (2000)*]. Composé d'atomes de carbone organisés au sein d'une structure graphite, le charbon actif est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur.

L'adsorption de molécules organiques par le charbon actif se fait par l'intermédiaire d'interactions faibles de type Van der Waals entre les électrons π délocalisés de la structure graphène de la surface carbonée et les nuages électroniques des solutés (phénomène de π -

stacking) [Villacanas et al. (2006)]. La capacité d'adsorption du charbon actif dépend donc de sa surface spécifique, c'est-à-dire la surface développée par masse de matériau, mais aussi de l'empreinte du soluté sur cette surface. Plus la taille de la molécule adsorbée est importante, plus elle occupera de surface et moins la quantité adsorbée par masse de charbon actif sera élevée.

Le charbon actif est également utilisé comme support d'adsorbants spécifiques (par exemple des ligands de cations métalliques [Adhoum et al. (2002) ; Monser et al. (2002)]), ce qui augmente ses applications dans le domaine de la dépollution.

L'emploi du charbon actif comme adsorbant de molécules organiques se heurte toutefois encore au problème de sa régénération, les liaisons entre la surface et les solutés étant très fortes. Différents procédés sont testés en laboratoire (biorégénération [Aktas et al. (2007)], utilisation d'ultrasons [Hamdaoui et al. (2007)]...) mais restent à l'état expérimental. Actuellement, le charbon actif saturé par des polluants est principalement récupéré sous forme de boues et incinéré.

Biosorbants

L'utilisation de biomatériaux tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable.

Les matériaux utilisés peuvent être des restes de productions agricoles utilisés tels quels ; les études les plus récentes portent par exemple sur l'utilisation de coques de café [Oliveira et al. (2008)], de fibres de palme obtenues après extraction de l'huile [Ofomaja (2008) ; Hameed et al. (2008)]... pour fixer des polluants organiques. Ces différents matériaux se révèlent moins efficaces que le charbon actif pour fixer les polluants organiques [Aksu (2005)], mais l'absence de traitements thermiques et chimiques diminue de façon importante leur coût de préparation, ainsi que la consommation d'énergie et les rejets de CO₂ liés à l'activation de la surface du charbon. En outre, ces différents matériaux se révèlent efficaces pour adsorber les cations métalliques polluants [Bailey et al. (1999)] pour lesquels le charbon actif non modifié ne montre pas d'affinité particulière.

Les algues (par exemple *Gelidium* [Vilar et al. (2007)], *Ulva lactata* [Sikaily et al. (2006)] ou *Sargassum Muticum* [Rubin et al. (2005)]) constituent une autre famille de

biosorbants largement étudiée [Romera et al. (2006)]. Ces matériaux présentent une importante capacité à fixer des polluants inorganiques, en particulier des cations de métaux lourds [Volesky et al. (1995)], par exemple les ions cobalt [Holan et al. (1993)], plomb ou nickel [Holan et al. (1994)]. L'activité de ces matériaux peut être étendue à l'adsorption de molécules organiques chargées positivement, par exemple des colorants tels que le bleu de méthylène [Low et al. (1994) ; Vilar et al. (2007)]. Plus récemment, l'efficacité des cellules d'algues à adsorber des molécules organiques neutres comme le naphthalène a été démontrée [Ashour et al. (2008)]. L'étude détaillée des composants des cellules d'algues et des interactions ayant lieu lors des réactions d'adsorption des cations métalliques ou organiques, reportée par [Davis et al. (2003)], a permis de mettre en évidence les constituants actifs et les mécanismes mis en jeu. Ainsi, les principaux acteurs de l'adsorption au sein des algues se révèlent être les constituants des parois des cellulaires: fibres de cellulose non chargées et polysaccharides tels que l'alginate, portant des sites carboxylate, ou le fucoïdane, portant des sites sulfonate.

L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux [Velings et al. (1995)] en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate. Ce mécanisme a par exemple été mis en valeur lors de l'étude de l'adsorption de cations cadmium par [Fourest et al. (1996)]. Les auteurs montrent que lorsque les sites carboxylate de l'alginate sont masqués par une estérification, la capacité d'adsorption chute notablement. De telles études précisent et complètent les observations faites en utilisant directement les cellules d'algues par [Kuyucak et al. (1989)]. Lors de leur étude de la biosorption du cobalt par ces cellules, un relargage dans la solution d'ions calcium, potassium et sodium est observé parallèlement à l'entrée des ions cobalt.

La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en remédiation. Ainsi, l'équipe de F. Veglio [Veglio et al. (2002)] a pu utiliser des billes d'alginate de calcium pour adsorber des ions cuivre (II), Asthana et al. [Asthana et al. (1995)] ont utilisé un système similaire pour adsorber des cations nickel (II), alors que Papageorgiou et al. [Papageorgiou et al. (2008)] ont étudié la fixation de cations cadmium. Enfin, l'adsorption de quelques molécules organiques a également été étudiée : nitrophénol [Peretz et al. (2008)], déchets de tannerie [Aravindhana et al. (2006)] ou bleu de méthylène [Annadurai et al. (2002)].

D'autres polysaccharides issus de ressources naturelles sont étudiés. De nombreuses études portent ainsi sur le chitosane, polysaccharide obtenu par traitement chimique ou enzymatique de la chitine [Struszczyk (2002)], le constituant principal de l'exosquelette de crustacés. Comme dans le cas de l'alginate, les propriétés d'adsorption du chitosane proviennent des fonctions chimiques portées par les monomères. Il s'agit dans ce cas de fonctions alcool et amine. Les chaînes de chitosane ont été utilisées avec succès pour fixer différents anions métalliques [Guibal (2004)], métaux lourds [Bailey et al. (1999)] ou molécules organiques [Crini et al. (2008) ; Lazaridis et al. (2007)]. Par ailleurs, la présence de fonctions amine permet de greffer simplement des fonctions supplémentaires, ce qui permet d'augmenter le champ d'application de ce biomatériau. Par exemple, [Jayakumar et al. (2007)] ont greffé des chaînes portant un grand nombre de fonctions sulfate, augmentant de façon importante le nombre de sites chargés négativement susceptibles d'interagir avec des cations. D'autres types de modification font intervenir le greffage de fonctions organiques (carboxylate, phosphonate...) ou de molécules complexantes (ether couronne par exemple) [Varma et al. (2004)]. Ceci permet alors de jouer sur l'affinité du matériau en faveur de certaines espèces ou sur les conditions d'utilisation (pH par exemple).

Matériaux composites

Les différents matériaux adsorbants étudiés présentent des avantages et des inconvénients propres. Des matériaux composites mariant différents types d'adsorbant sont étudiés de façon à compenser les limitations d'emploi d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. Ainsi, Miyake et al. [Miyake et al. (2008)] ont réalisé un matériau composite zéolithe/charbon actif combinant ainsi la capacité des zéolithes à échanger des ions avec la grande surface spécifique du charbon actif.

Un autre type de combinaison d'adsorbants est l'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère. Cette matrice peut présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de la substance ciblée, ou simplement apporter des propriétés de biocompatibilité ou une protection contre des conditions extérieures limitant l'efficacité de l'adsorbant. Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle tels que l'alginate, le chitosane, l'agarose, des sucres [Hou et al. (2008)] ou la cellulose, mais aussi des polymères synthétiques tels que le polystyrène [Yang et al. (2005)] ou le polyacrylique. Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en

réseaux tridimensionnels. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes influence directement les propriétés finales du gel (porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement...) [Crini (2005) ; Fundueanu et al. (1999) ; Sergeev et al. (1996) ; Morch et al. (2006)].

L'utilisation de matrice polymère pour encapsuler des objets s'est fortement développée dans le domaine médical, où la porosité des matrices est utilisée pour contrôler la libération des principes actifs encapsulés [Eiselt et al. (2000)], en particulier des médicaments [George et al. (2006) ; Pasparakis et al. (2006)]. Ces matrices sont aussi utilisées en biologie pour immobiliser des cellules [Serp et al. (2000)] ou des enzymes [Fadnavis et al. (2002)], les substrats ou les substances nutritives accédant à ces objets depuis l'extérieur par diffusion [Martinsen et al. (1992)], ou étant co-encapsulées lors de la formation du gel [Tal et al. (1999) ; Bienaime et al. (2003)]. L'expérience accumulée lors de l'étude de ces systèmes dans le domaine biomédical peut être étendue à l'extraction de polluants.

L'efficacité d'un matériau composite adsorbant/polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère. Parmi les adsorbants encapsulés dans une matrice polymère citons par exemple les acides humiques [Pandey et al. (2003)], le charbon actif [Lin et al. (2005) ; Jodra et al. (2003) ; Wu et al. (2002)], les boues biologiquement actives [Hernandez-Esparza et al. (2006)] ou les argiles [Pourjavadi et al. (2007)].

La préparation de matériaux composites peut aussi avoir pour but de combiner des propriétés d'adsorption avec des propriétés physiques en vue d'améliorer la mise en œuvre du procédé de dépollution. En particulier, un effort important a porté sur la préparation de matériaux adsorbants magnétiques en combinant les adsorbants classiques avec des objets magnétiques.

Dans le domaine de la dépollution, une première approche est la combinaison d'adsorbants classiques avec des matériaux présentant une aimantation permanente. Par exemple, la société australienne Orica prépare une résine échangeuse d'ions magnétique dénommée MIEX (Magnetic Ion EXchange resins) [Bursill et al. (1996)]. Cette résine est formée par la condensation d'une résine polyacrilique autour de particules ferromagnétiques, permettant l'obtention de billes de taille micrométrique. Après une étape d'adsorption dans un réacteur agité, ces objets sont laissés se rapprocher dans un décanteur. Leur moment magnétique permanent leur permet de se lier facilement entre eux, formant des agrégats lourds qui précipitent rapidement sous l'effet de la gravité.

Le développement de la chimie des particules colloïdales a permis de préparer des nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques fonctionnalisées à l'aide de ligands ou de polyélectrolytes. La gamme de taille de ces nanoparticules leur permet de développer une importante surface spécifique, ce qui augmente de façon notable leur capacité d'adsorption.

A l'origine, l'utilisation de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées s'est fortement développée dans le domaine de la biologie et en immunologie. Les objets fixés sur les surfaces sont alors spécifiques aux applications biologiques [Franzreb et al. (2006)]. Ce sont par exemple des anticorps [Bifulco et al. (1993) ; Halbreich et al. (1998) ; Heebøll-Nielsen et al. (2004)], des séquences d'ADN [Shen et al. (2003)] ou des protéines [Wang et al. (2003) ; Choi et al. (2006)]. Ces objets sont capables de fixer spécifiquement des molécules biologique en les adsorbant à la surface des nanoparticules magnétiques. L'extraction de ces cibles peut alors s'effectuer en attirant les nanoparticules hors de la solution à l'aide d'un aimant.

Dans le domaine de la dépollution et de l'extraction, cette démarche a été reprise par le laboratoire *Argonne (Chicago, USA)* pour fournir un support efficace pour le procédé **MACS** (Magnetically-assisted Chemical Separation). Ce procédé repose sur le greffage de ligands spécifiquement étudiés pour viser des cations métalliques ou des ions de terres rares sur la surface de nanoparticules magnétiques [Nunez et al. (1995) ; Buchholz et al. (1997)]. La gamme de ligands utilisés s'est peu à peu étendue, permettant ainsi l'utilisation de telles particules fonctionnalisées pour l'extraction d'un nombre croissant de polluants [Ngomsik et al. (2005)].

La fonctionnalisation de la surface des nanoparticules peut être effectuée par un polyélectrolyte, ce qui permettra la fixation d'un grand nombre d'ions ou de molécules chargées. Ainsi, [Chang et al. (2005)] adsorbent à la surface de nanoparticules de magnétite des chaînes de chitosane dont les nombreuses fonctions amines permettent de fixer des colorants (AO12 et AG25) chargés négativement.

Une autre voie étudiée permettant d'obtenir un matériau magnétique efficace en adsorption est l'insertion de nanoparticules magnétiques dans un sorbant. Par exemple, Oliveira et al. [Oliveira et al. (2004)] ont inséré des nanoparticules magnétiques au sein d'une zéolithe, obtenant un matériau magnétique présentant une excellente affinité vis-à-vis de cations métalliques. De même, il est possible d'introduire des nanoparticules magnétiques au sein d'une particule de charbon actif [Oliveira et al. (2002)], sans modifier la surface spécifique, et donc la capacité d'adsorption, de ce matériau. La revue écrite par J. Qu [Qu (2008)] présente des matériaux adsorbants magnétiques obtenus par précipitation d'oxydes

magnétiques de fer [Safarik et al. (1997)] ou de nickel [Gorria et al. (2006)] dans les pores des particules de charbon actif.

Enfin, le développement de l'encapsulation de matériaux magnétiques au sein d'une matrice polymère a permis la réalisation de matériaux composites magnétiques originaux. Ceux-ci sont préparés soit en synthétisant une matrice de polymère autour des nanoparticules magnétiques [Horak et al. (2007) ; Paneva et al. (2004)], ou encore en synthétisant des nanoparticules magnétiques *in situ* [Naik et al. (2005) ; Liang et al. (2007) ; Brayner et al. (2005)]. Ces matériaux combinent les propriétés magnétiques des nanoparticules encapsulées et les propriétés mécaniques de la matrice polymère [Ramanujan et al. (2006)]. Le polymère est souvent choisi de façon à apporter des sites de fixation de polluants. On obtient ainsi des composites magnétiques simples et efficaces en adsorption. Le chitosane [Liang et al. (2007)] et l'alginate [Zouboulis et al. (2002) ; Lim et al. (2008)] sont souvent employés comme matrice polymère. Pour augmenter les capacités d'adsorption du matériau, on peut également co-encapsuler en plus des nanoparticules magnétiques un adsorbant efficace au sein d'une matrice polymère de façon à combiner leurs propriétés. C'est ainsi qu'ont été développées au laboratoire LI2C des billes d'alginate encapsulant des nanoparticules magnétiques et un extractant commercial, le Cyanex 272 [Ngomsik et al. (2006)]. Nous poursuivons dans cette voie en encapsulant dans les billes d'alginate à la fois des nanoparticules magnétiques et du charbon actif [Rocher et al. (2008)].

II.2 Comparaison des capacités d'adsorption de quelques matériaux

Un moyen de comparer les différents adsorbants entre eux est de déterminer leur capacité maximum d'adsorption, c'est-à-dire la plus grande quantité de polluant que le matériau est capable de fixer par unité de masse. Les mesures sont faites soit à l'aide d'un polluant spécifique, correspondant par exemple à une situation pratique donnée (composition d'effluents d'usine ou déchets chimiques identifiés), soit à l'aide de molécules considérées comme des modèles. Parmi ces dernières, le bleu de méthylène est d'utilisation assez courante, du fait de sa non-toxicité et de la facilité des mesures de concentration par spectrophotométrie UV-visible. Le tableau I.1 regroupe les capacités d'adsorption reportées pour différents charbons actifs.

Adsorbant	Polluant adsorbé (masse molaire en mol.g ⁻¹)	Capacité d'adsorption mmol.g ⁻¹ (mg.g ⁻¹)	Référence
charbon actif (origine : NORIT, Pays Bas)	<i>reactive red 195</i> (1083,5)	0,18 (199)	Orfao <i>et al.</i> (2006)
charbon actif (origine : NORIT, Pays-Bas)	<i>phénol</i> (94) <i>aniline</i> (93) <i>nitrobenzène</i> (123)	1,3 (122,2) 1,7 (158,1) 1,7 (209,1)	Villacanas <i>et al.</i> (2006)
charbon actif (origine : CECA, France)	<i>phénol</i> (94)	3,88 (364,7)	Nevskaia <i>et al.</i> (1999)
charbon actif (origine : Wako Pure Chemical, Japon)	<i>p-chlorophénol</i> (129)	1,5 (190)	Lin <i>et al.</i> (2005)
charbon actif en fibre	<i>basic yellow 11</i> (372,89)	0,323 (120,5)	Nasr <i>et al.</i> (2006)
charbon actif (origine : E. Merck, Inde)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,8 (300,0)	Crini (2006)
charbon actif, préparé à partir de copeaux de bois	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,8 (294,1)	Hameed <i>et al.</i> (2007)
charbon actif, préparé à partir de lignite	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	1,6 (604)	Suhas <i>et al.</i> (2007)

tableau I.1 : comparaison des capacités d'adsorption de quelques charbons actifs

La comparaison des capacités d'adsorption de charbons actifs de différentes qualités montre des variations de la capacité d'adsorption maximum suivant l'origine et le procédé d'obtention du charbon actif, le mode de préparation et les matériaux précurseurs influençant la surface spécifique du charbon. Par ailleurs, plus les molécules polluantes sont de grande taille, moins elles sont adsorbées. Dans les exemples reportés ci-dessus, le *reactive red 195*, de masse molaire très élevée, est adsorbé en quantités très faibles.

La revue présentée par G. Crini [Crini (2006)] donne un ordre de grandeur de 0,8 mmol.g⁻¹ pour la capacité d'adsorption maximum du bleu de méthylène par un charbon actif commercial commun. Ceci permet d'avoir une base de comparaison pour le charbon actif que nous utilisons ; toutefois, du fait des variations pouvant être rencontrées, il sera nécessaire de caractériser soigneusement le charbon actif avant son utilisation.

Le tableau I.2 regroupe les capacités d'adsorption pour d'autres types d'adsorbant : argiles, biosorbants, polyélectrolytes...

Adsorbant	Polluant adsorbé (masse molaire en mol.g ⁻¹)	Capacité d'adsorption mmol.g ⁻¹ (mg.g ⁻¹)	Référence
Perlite (argile)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,49 (181,7)	Dogan <i>et al.</i> (2000)
biomasse (algue <i>Gélidium</i>)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,46 (170,9)	Vilar <i>et al.</i> (2007)
biomasse (algue <i>Ulva lactata</i>)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,10 (37,4)	Sikaily <i>et al.</i> (2006)
biomasse (algue <i>Sargassum</i>)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,60 (224,3)	Rubin <i>et al.</i> (2005)
biomasse (fibre de palme)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	1,97 (671,8)	Ofomaja (2007)
chitosane réticulé chimiquement	<i>remacryl red</i> (426)	0,60 (255,6)	Lazaridis <i>et al.</i> (2007)
chitosane	<i>basic blue 3G</i> (359,18)	0,31 (109,9)	Kyzas <i>et al.</i> (2008)
chitosane réticulé chimiquement	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,053 (20)	Annadurai <i>et al.</i> (1999)
billes d'alginate	<i>phénol</i> (94)	0,22 (21,0)	Jodra <i>et al.</i> (2003)
billes d'alginate	<i>acide p-toluidique</i> (136)	0,002 (0,32)	Park <i>et al.</i> (2004)
billes d'alginate	<i>4-nitrophénol</i> (139,1)	0,69 (96,0)	Peretz <i>et al.</i> (2008)

tableau I.2 : comparaison des capacités d'adsorption de biosorbants

Pour les biosorbants, les résultats peuvent varier de façon importante en fonction de la forme du sorbant (billes, chaînes de polymères individuelles...), de la nature chimique et de la charge des sites actifs (sites carboxylate de l'alginate, sites amine et alcool du chitosane...) et de la densité de sites par unité de masse. La capacité d'adsorption est enfin sensible à la

quantité d'eau et de matériaux non actifs présents dans le sorbants, ceux-ci l'alourdissant sans contribuer à l'adsorption, ce qui fait baisser le rendement théorique en proportion.

III Séparation magnétique

L'utilisation de matériaux ayant des propriétés magnétiques à des fins de traitement d'effluents fait l'objet de nombreuses études. En effet, les opérations de récupération des matériaux adsorbants et plus généralement leur manipulation sont largement facilitées. La dépollution par séparation magnétique peut pallier les inconvénients des méthodes de filtration ou de décantation qui conduisent le plus souvent à la formation de boues [Clifford et al. (1983)].

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

Les premiers procédés industriels de séparation magnétique mis au point visent des polluants ou impuretés intrinsèquement magnétiques (par exemple des minerais de fer [Almasi et al. (1973)]) attirés hors de l'effluent à l'aide d'électroaimants. Un développement de cette méthode consiste à disperser des particules d'oxyde de fer dans des effluents contaminés par des métaux lourds. Ces particules servent de noyaux autour desquels sont condensés les oxydes des cations à séparer. Des aimants permettent alors de retirer de l'effluent les particules magnétiques et leur coque de polluants [Delatour (1973) ; Lorenc et al. (1973), Sugano et al. (1974)]. Ce procédé se révèle efficace, notamment en raison de la simplicité de l'installation et de la grande vitesse de traitement, mais ne peut être utilisée qu'avec les cations métalliques capables de précipiter sur l'oxyde de fer.

Les résines magnétiques de type MIEX (produites par condensation d'une résine polyélectrolyte autour de particules ferromagnétiques), efficaces du point de vue de l'adsorption de composés organiques, ont fait l'objet de tests à grande échelle puis ont été utilisées en situation réelle dans des stations d'épuration en remplacement des traitements chimiques traditionnels [Slunjski et al. (2000) ; Singer et al. (2002)]. Les propriétés magnétiques de ce matériau sont utilisées pour faciliter l'agglomération après l'adsorption des particules de résines de taille micrométrique, de façon à former des agrégats lourds précipitant rapidement. La petite taille des particules de résines permettent une adsorption rapide des

molécules organiques en diminuant les temps de diffusion intraparticulaire, tandis que la formation d'agrégats lourds augmente la vitesse de sédimentation des résines chargées en polluant. Ainsi, les propriétés magnétiques de cette résine permettent d'améliorer le rendement des procédés de séparation par gravité utilisés classiquement avec des particules de charbon actif.

La mise au point d'adsorbants ayant pour base des nanoparticules magnétiques a permis le développement de procédés utilisant leur caractère superparamagnétique. En particulier, la grande susceptibilité magnétique à champ magnétique extérieur faible permet de manipuler les objets avec des gradients de champ plus faibles qu'avec des objets ferromagnétiques. Cette propriété physique ouvre alors la voie à une miniaturisation des procédés utilisant les nanoparticules, ou encore à l'utilisation de procédés plus simples nécessitant moins d'énergie pour fonctionner.

Les procédés de séparation magnétique utilisant des nanoparticules fonctionnalisées comme adsorbants sont très utilisés dans le domaine de la biologie et de la médecine, où les gains en taille et en efficacité les rendent utiles dans le contexte de la séparation en laboratoire. De nombreux adsorbants commerciaux tels que le DynaBeads© [Bennick *et al.* (1993), société Invitrogen] sont disponibles et utilisables avec des séparateurs automatisés [Todd *et al.* (2001), sociétés Beckman Coulter ou ViroLogic...]. Ces procédés de séparation magnétique ont peu à peu remplacé la centrifugation et la filtration au sein des laboratoires.

Les nanoparticules magnétiques fonctionnalisées peuvent aussi être utilisées dans des procédés à flux continu. En particulier, la méthode **HGMF** (High Gradient Magnetic Filtration), initialement décrite par Burns *et al.* [Burns *et al.* (1985)], peut être adaptée facilement pour utiliser ces nanoparticules. Cette filtration assistée par champ magnétique est à la base du procédé **MACS** proposé par Nunez *et al.* [Nunez *et al.* (1998)]. Elle repose sur la création par induction d'un champ magnétique fortement inhomogène au niveau d'une grille métallique. Les gradients de champ ainsi formés attirent les particules magnétiques et les retiennent contre le courant d'effluent. Les particules peuvent être récupérées dans un deuxième temps en coupant le champ magnétique en présence d'un flux de solvant propre. Les propriétés magnétiques particulières apportées par la taille nanométrique des particules permettent d'utiliser des champs et donc des courants d'induction plus faibles qu'avec des particules micrométriques. De même, les gradients de champs peuvent être moins prononcés et nécessitent moins de distance pour être effectifs : ceci permet de resserrer le maillage du filtre magnétique, augmentant ainsi son rendement.

De nombreuses études portent sur la mise au point d'un procédé novateur dérivé du procédé industriel de lit fluidisé. Ce procédé à flux continu repose sur l'établissement d'un équilibre entre deux forces s'exerçant sur les particules de sorbant : **(i)** la force de viscosité exercée sur les particules de la part de l'effluent en écoulement, variant avec le débit et tendant à entraîner les particules ; **(ii)** une force extérieure s'opposant à la viscosité et retenant les particules adsorbantes en place. Dans un lit fluidisé classique, l'écoulement est vertical et la force extérieure est le poids des particules : cette force étant fixée, le débit de l'effluent au travers du système est limité. Dans un lit fluidisé magnétique, la force extérieure est produite par interaction entre les moments magnétiques portés par les particules et le gradient de champ créé par un aimant [*Contal et al. (1992)*]. Contrairement au poids, cette force magnétique est modulable par action sur les aimants créant le champ et le gradient de champ impliqués, ce qui permet d'utiliser par conséquent des débits d'effluent plus forts. Encore étudiée à l'échelle du laboratoire, cette méthode semble prometteuse pour des applications utilisant de grands volumes d'effluents à traiter [*Hristov et al. (2007)* ; *Heebøll-Nielsen (2002)*].

Références bibliographiques

- N. Adhoum et L. Monser (2002). *Chemical Engineering and Processing* **41**(1): 17-21.
- Z. Aksu (2005). *Process Biochemistry* **40**(3-4): 997-1026.
- O. Aktas et F. Cecen (2007). *International Biodeterioration & Biodegradation* **59**(4): 257-272.
- G. C. Almasi et W. Slusarczyk (1973). *US Patent 3714037*.
- G. Annadurai, R.-S. Juang et D.-J. Lee (2002). *Advances in Environmental Research* **6**(2): 191-198.
- G. Annadurai, R. Y. Sheeja, S. M. Balan, T. Murugesan et V. R. Srinivasamoorthy (1999). *Bioprocess Engineering* **20**(1): 37-43.
- R. Aravindhan, N. N. Fathima, J. R. Rao et B. U. Nair (2006). *Journal of the American Leather Chemists Association* **101**(6): 223-230.
- I. Ashour, F. A. A. Al-Rub, D. Sheikha et B. Volesky (2008). *Separation Science and Technology* **43**(8): 2208-2224.
- R. K. Asthana, S. Chatterjee et S. P. Singh (1995). *Process Biochemistry* **30**(8): 729-734.
- S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka et D. D. Adrian (1999). *Water Research* **33**(11): 2469-2479.
- A. Bennick et F. Brosstad (1993). *Scandinavian Journal of Immunology* **38**(3): 212-214.
- C. Bienaime, J. N. Barbotin et J. E. Nava-Saucedo (2003). *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **67A**(2): 376-388.
- J. M. Bifulco et F. W. Schaefer (1993). *Applied and Environmental Microbiology* **59**(3): 772-776.
- J.-C. Boeglin, F. Petitpain-Perrin, P. Mouchet, J.-L. Roubaty, C. Delporte, A. Truc, P. Gilles, E. Guibelin et J. Gay (2000-2008). *Techniques de l'ingénieur*. Dossiers G1100, G1110, G1150, G1170, G1171, G1172, G1210, G1220, G1250, G1270, G1271, G1300, G1310, G1330, G1450, G1451, G1455
- R. Brayner, T. Coradin, F. Fievet-Vincent, J. Livage et F. Fievet (2005). *New Journal of Chemistry* **29**(5): 681-685.

- B. A. Buchholz, H. E. Tuazon, M. D. Kaminski, S. B. Aase, L. Nunez et G. F. Vandegrift (1997). *Separation and Purification Technology* **11**(3): 211-219.
- M. A. Burns, G. I. Kvesitadze et D. J. Graves (1985). *Biotechnology and Bioengineering* **27**(2): 137-145.
- D. Bursill, H. Nguyen, M. Drikas et J. Morran (1996). *Proceedings AWWA S.A. Regional Conference Adelaide*.
- Y.-C. Chang et D.-H. Chen (2005). *Macromolecular Bioscience* **5**(3): 254-261.
- J. Choi, J. I. Lee, Y. B. Lee, J. H. Hong, I. S. Kim, Y. K. Park et N. H. Hur (2006). *Chemical Physics Letters* **428**(1-3): 125-129.
- D. Clifford, P. Chu et A. Lau (1983). *Water Research* **17**(9): 1125-1138.
- P. Contal, Y. Gonthier, A. Bernis et G. Lacour (1992). *Powder Technology* **71**(1): 101-105.
- G. Crini (2005). *Progress in Polymer Science* **30**(1): 38-70.
- G. Crini (2006). *Bioresource Technology* **97**(9): 1061-1085.
- G. Crini et P.-M. Badot (2008). *Progress in Polymer Science* **33**(4): 399-447.
- T. A. Davis, B. Volesky et A. Mucci (2003). *Water Research* **37**(18): 4311-4330.
- C. Delatour (1973). *Ieee Transactions on Magnetics* **MAG9**(3): 314-316.
- M. Dogan, M. Alkan et Y. Onganer (2000). *Water Air and Soil Pollution* **120**(3-4): 229-248.
- P. Eiselt, J. Yeh, R. K. Latvala, L. D. Shea et D. J. Mooney (2000). *Biomaterials* **21**(19): 1921-1927.
- N. W. Fadnavis et A. Deshpande (2002). *Current Organic Chemistry* **6**(4): 393-410.
- E. Fourest et B. Volesky (1996). *Environmental Science & Technology* **30**(1): 277-282.
- M. Franzreb, M. Siemann-Herzberg, T. J. Hobley et O. R. T. Thomas (2006). *Applied Microbiology and Biotechnology* **70**(5): 505-516.
- A. Fujishima, X. Zhang et D. A. Tryk (2007). *International Journal of Hydrogen Energy* **32**(14): 2664-2672.
- G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres et M. Rinaudo (1999). *Biomaterials* **20**(15): 1427-1435.
- M. George et T. E. Abraham (2006). *Journal of Controlled Release* **114**(1): 1-14.
- P. Gorria, M. Sevilla, J. A. Blanco et A. B. Fuertes (2006). *Carbon* **44**(10): 1954-1957.
- E. Guibal (2004). *Separation and Purification Technology* **38**(1): 43-74.
- E. Guibelin et J. Gay (2000-2002). *Techniques de l'ingénieur*. Dossiers G1451, G1455

- A. Halbreich, J. Roger, J. N. Pons, D. Geldwerth, M. F. Da Silva, M. Roudier et J. C. Bacri (1998). *Biochimie* **80**(5-6): 379-390.
- O. Hamdaoui et E. Naffrechoux (2007). *AIChE Journal* **53**(2): 363-373.
- B. H. Hameed et M. I. El-Khaiary (2008). *Journal of Hazardous Materials* **154**(1-3): 237-244.
- A. Heebøll-Nielsen (2002). High Gradient Magnetic Fishing: Support functionalisation and application for protein recovery from unclarified bioprocess liquors. *Technical University of Denmark*
- A. Heebøll-Nielsen, M. Dalkiær, J. J. Hubbuch et O. R. T. Thomas (2004). *Biotechnology and Bioengineering* **87**(3): 311-323.
- M. Hernandez-Esparza, M. C. Doria-Serrano, G. Acero-Salinas et F. A. Ruiz-Trevino (2006). *Biotechnol. Prog.* **22**(6): 1552-1559.
- M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi et D. W. Bahnemann (1995). *Chemical Reviews* **95**(1): 69-96.
- Z. R. Holan et B. Volesky (1994). *Biotechnology and Bioengineering* **43**(11): 1001-1009.
- Z. R. Holan, B. Volesky et I. Prasetyo (1993). *Biotechnology and Bioengineering* **41**(8): 819-825.
- D. Horak, M. Babic, H. Mackova et M. J. Benes (2007). *Journal of Separation Science* **30**(11): 1751-1772.
- X. Hou, X. Wang, B. Gao et J. Yang (2008). *Carbohydrate Polymers* **72**(2): 248-254.
- J. Hristov et L. Fachikov (2007). *China Particuology* **5**(1-2): 11-18.
- R. Jayakumar, N. Nwe, S. Tokura et H. Tamura (2007). *International Journal of Biological Macromolecules* **40**(3): 175-181.
- Y. Jodra et F. Mijangos (2003). *Separation Science and Technology* **38**(8): 1851-1867.
- T. A. Kurniawan, W. H. Lo et G. Y. S. Chan (2006). *Journal of Hazardous Materials* **129**(1-3): 80-100.
- N. Kuyucak et B. Volesky (1989). *Biotechnology and Bioengineering* **33**(7): 823-831.
- G. Z. Kyzas, D. N. Bikiaris et N. K. Lazaridis (2008). *Langmuir* **24**(9): 4791-4799.
- N. K. Lazaridis, G. Z. Kyzas, A. A. Vassiliou et D. N. Bikiaris (2007). *Langmuir*.
- Y.-Y. Liang, L.-M. Zhang, W. Jiang et W. Li (2007). *ChemPhysChem* **8**(16): 2367-2372.
- S. F. Lim, Y. M. Zheng, S. W. Zou et J. P. Chen (2008). *Environmental Science & Technology* **42**(7): 2551-2556.

- Y.-B. Lin, B. Fugetsu, N. Terui et S. Tanaka (2005). *Journal of Hazardous Materials* **120**(1-3): 237-241.
- W. F. Lorenc et J. A. Hyde (1973).
- K. S. Low, C. K. Lee et L. L. Heng (1994). *Environmental Technology* **15**(2): 115-124.
- A. Martinsen, I. Storrø et G. Skjærk-Bræk (1992). *Biotechnology and Bioengineering* **39**(2): 186-194.
- M. Miyake, Y. Kimura, T. Ohashi et M. Matsuda (2008). *Microporous and Mesoporous Materials* **112**(1-3): 170-177.
- L. Monser et N. Adhoum (2002). *Separation and Purification Technology* **26**(2-3): 137-146.
- Y. A. Morch, I. Donati, B. L. Strand et G. Skjak-Brak (2006). *Biomacromolecules* **7**(5): 1471-1480.
- P. Mouchet (2000). *Techniques de l'ingénieur*. Dossier G1271
- M. F. Nasr, S. M. A. El-Ola, A. Ramadan et A. Hashem (2006). *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **45**(3): 335-340.
- D. M. Nevskaia, A. Santianes, V. Munoz et A. Guerrero-Ruiz (1999). *Carbon* **37**(7): 1065-1074.
- A.-F. Ngomsik, A. Bee, J.-M. Siaugue, V. Cabuil et G. Cote (2006). *Water Research* **40**(9): 1848-1856.
- A. F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote et V. Cabuil (2005). *Comptes Rendus Chimie* **8**(6-7): 963-970.
- L. Nunez, B. A. Buchholz et G. F. Vandegrift (1995). *Separation Science and Technology* **30**(7-9): 1455-1471.
- L. Nunez et M. D. Kaminski (1998). *Filtration & Separation* **35**(4): 349-+.
- A. E. Ofomaja (2007). *Process Biochemistry* **42**(1): 16-24.
- A. E. Ofomaja (2008). *Biochemical Engineering Journal* **40**(1): 8-18.
- L. C. A. Oliveira, D. I. Petkowicz, A. Smaniotto et S. B. C. Pergher (2004). *Water Research* **38**(17): 3699-3704.
- L. C. A. Oliveira, R. Rios, J. D. Fabris, V. Garg, K. Sapag et R. M. Lago (2002). *Carbon* **40**(12): 2177-2183.
- L. S. Oliveira, A. S. Franca, T. M. Alves et S. D. F. Rocha (2008). *Journal of Hazardous Materials* **155**(3): 507-512.

J. J. M. Orfao, A. I. M. Silva, J. C. V. Pereira, S. A. Barata, I. M. Fonseca, P. C. C. Faria et M. F. R. Pereira (2006). *Journal of Colloid and Interface Science* **296**(2): 480-489.

A. K. Pandey, S. D. Pandey, V. Misra et S. Devi (2003). *Journal of Hazardous Materials* **98**(1-3): 177-181.

D. Paneva, O. Stoilova, N. Manolova et I. Rashkov (2004). *E-Polymers*.

S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos et F. K. Katsaros (2008). *Desalination* **224**(1-3): 293-306.

H. G. Park et M. Y. Chae (2004). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **79**(10): 1080-1083.

G. Pasparakis et N. Bouropoulos (2006). *International Journal of Pharmaceutics* **323**(1-2): 34-42.

S. Peretz et O. Cinteza (2008). *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **319**(1-3): 165-172.

A. Pourjavadi, H. Ghasemzadeh et R. Soleyman (2007). *Journal of Applied Polymer Science* **105**(5): 2631-2639.

J. Qu (2008). *Journal of Environmental Sciences* **20**(1): 1-13.

R. V. Ramanujan et L. L. Lao (2006). *Smart Materials & Structures* **15**(4): 952-956.

V. Rocher, J.-M. Siaugue, V. Cabuil et A. Bee (2008). *Water Research* **42**(4-5): 1290-1298.

E. Romera, F. Gonzalez, A. Ballester, M. L. Blazquez et J. A. Munoz (2006). *Critical Reviews in Biotechnology* **26**(4): 223-235.

E. Rubin, P. Rodriguez, R. Herrero, J. Cremades, I. Barbara et M. E. S. de Vicente (2005). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **80**(3): 291-298.

I. Safarik, K. Nymburska et M. Safarikova (1997). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **69**(1): 1-4.

R. P. Schwarzenbach, B. I. Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, U. von Gunten et B. Wehrli (2006). *Science* **313**(5790): 1072-1077.

G. B. Sergeev et M. A. Petrukhina (1996). *Progress in Solid State Chemistry* **24**(4): 183-211.

D. Serp, E. Cantana, C. Heinzen, U. Von Stockar et I. W. Marison (2000). *Biotechnology and Bioengineering* **70**(1): 41-53.

H. B. Shen, Y. B. Wang, H. F. Yang et J. S. Jiang (2003). *Chinese Science Bulletin* **48**(24): 2698-2702.

- A. E. Sikaily, A. Khaled, A. E. Nemr et O. Abdelwahab (2006). *Chemistry and Ecology* **22**(2): 149 - 157.
- P. C. Singer et K. Bilyk (2002). *Water Research* **36**(16): 4009-4022.
- M. Slunjski, M. Bourke et B. O'Leary (2000). *IHSS-Australian Branch Symposium*
- M. H. Struszczyk (2002). *Polimery* **47**(5): 316-325.
- I. Sugano, T. Tsuji et M. Kanamori (1974).
- G. Swift (1990). *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **200**: 187-PMSE.
- Y. Tal, J. v. Rijn et A. Nussinovitch (1999). *Applied Microbiology and Biotechnology* **V51**(6): 773-779.
- P. Todd, R. P. Cooper, J. F. Doyle, S. Dunn, J. Vellinger et M. S. Deuser (2001). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225**(1-2): 294-300.
- A. J. Varma, S. V. Deshpande et J. F. Kennedy (2004). *Carbohydrate Polymers* **55**(1): 77-93.
- F. Veglio, A. Esposito et A. P. Reverberi (2002). *Hydrometallurgy* **65**(1): 43-57.
- N. M. Velings et M. M. Mestdagh (1995). *Polymer Gels and Networks* **3**(3): 311-330.
- V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho et R. A. R. Boaventura (2007). *Journal of Hazardous Materials* **147**(1-2): 120-132.
- F. Villacanas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao et J. L. Figueiredo (2006). *Journal of Colloid and Interface Science* **293**(1): 128-136.
- B. Volesky et Z. R. Holan (1995). *Biotechnology Progress* **11**(3): 235-250.
- T. H. Wang et W. C. Lee (2003). *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **8**(4): 263-267.
- F.-C. Wu, R.-L. Tseng et R.-S. Juang (2002). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **77**(11): 1269-1279.
- W. W. Yang, G. S. Luo et X. C. Gong (2005). *Separation and Purification Technology* **43**(2): 175-182.
- A. I. Zouboulis et I. A. Katsoyiannis (2002). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**(24): 6149-6155.

Chapitre II :

Techniques de caractérisation ;
matériaux précurseurs
et modèles théoriques

I	Techniques de caractérisation	40
I.1	Spectrométrie d'absorption atomique.....	40
	Principe.....	40
	Dispositif Expérimental.....	40
	Préparation des échantillons.....	41
I.2	Spectrophotométrie UV-visible	42
	Principe.....	42
	Conditions expérimentales	42
I.3	Mesures de magnétisme	43
	Magnétomètre Vibrant	43
	Magnétomètre à SQUID.....	44
I.4	Mesure de la surface spécifique et du volume poreux des matériaux.....	45
	Principe.....	45
	Réalisation des mesures	46
	Exploitation des mesures.....	47
II	Matériaux précurseurs	49
II.1	Alginate de sodium	49
	Généralités.....	49
	Composition chimique	50
	Conformation : du monomère à la chaîne de polymère	51
	Grandeurs caractéristiques de l'alginate	52
	Caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé dans cette étude	53
II.2	Ferrofluide	55
	Généralités.....	55
	Propriétés magnétiques des ferrofluides	56
	Synthèse du ferrofluide citaté	58
	Caractérisation du ferrofluide citaté.....	61
	Caractéristiques des ferrofluides utilisés au cours de ce travail.....	67
	Effet du pH sur la stabilité du ferrofluide citaté	68
II.3	Charbon actif	69
	Généralités.....	69
	Caractéristiques du charbon actif utilisé au cours de cette étude.....	71
II.4	Colorants.....	73
III	Préparation des échantillons utilisés en adsorption.....	76
IV	Modèles.....	78
IV.1	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	78
	Modèle de Freundlich.....	79
	Modèle de Langmuir	79
IV.2	Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	81
	Modèle pseudo-ordre 1	81
	Modèle pseudo-ordre 2.....	81
	Modèle de diffusion intraparticulaire	82
	Références bibliographiques	83

Ce chapitre présente les différentes techniques de caractérisation utilisées, les matériaux entrant dans la composition des billes, les protocoles de préparation des échantillons ainsi que les modèles mathématiques employés pour l'analyse des résultats expérimentaux concernant l'adsorption de colorants par les billes d'alginate magnétiques.

Pour chaque technique de caractérisation employée, le principe de la mesure, le protocole expérimental et la préparation des échantillons sont décrits. Parmi les techniques présentées, la spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour déterminer les concentrations en fer, calcium et sodium des matériaux précurseurs, alginate et ferrofluide, ainsi que des différentes billes synthétisées. La spectrophotométrie UV-visible permet de déterminer les concentrations en colorant non adsorbé par les billes. Deux types de magnétomètres, magnétomètre vibrant et magnétomètre à SQUID, sont utilisés pour étudier et comparer les propriétés magnétiques des ferrofluides et des billes. Enfin, des mesures d'adsorption d'azote à 77K permettent de calculer la surface spécifique et la distribution poreuse des différents matériaux.

Dans une deuxième partie, les colorants utilisés comme modèles de polluant organique et les différents matériaux servant de précurseurs lors de la préparation des billes d'alginate magnétiques (alginate de sodium, charbon actif et ferrofluide) sont présentés.

Les protocoles expérimentaux pour préparer les échantillons utilisés lors de l'étude des propriétés d'adsorption des colorants par les billes d'alginate magnétiques sont décrits dans une troisième partie.

Enfin, une quatrième partie est consacrée à la présentation des différents modèles mathématiques appliqués à l'analyse des résultats expérimentaux. Pour les isothermes d'adsorption des colorants par les billes d'alginate magnétiques, nous avons utilisé les modèles classiques de Freundlich et de Langmuir. Les cinétiques d'adsorption sont quant à elles modélisées par les équations pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 et de diffusion intraparticulaire.

I Techniques de caractérisation

I.1 Spectrométrie d'absorption atomique

Principe

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour détecter et quantifier la présence d'éléments dans des solutions. Cette technique repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière à certaines longueurs d'onde λ ; ces longueurs d'onde dépendent des positions des niveaux d'énergie des différents éléments et leur sont donc spécifiques.

La mesure est effectuée en faisant traverser par un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée une flamme contenant l'élément à doser sous forme ionisée. Le rapport entre les intensités lumineuses avant et après la traversée de la flamme permet de calculer la concentration C de l'élément considéré à l'aide de la loi de Beer-Lambert (équation II.1).

$$A = \varepsilon.l.C \text{ équation II.1}$$

avec $A = -\ln_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$ l'absorbance de la flamme ; I_0 l'intensité du faisceau émis ; I l'intensité du faisceau après la traversée de la flamme ; ε ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément, et l (cm) la longueur de flamme traversée. La quantité $\varepsilon.l$ est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde λ sélectionnées avant chaque série de mesure.

Dispositif Expérimental

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil Perkin Elmer AAnalyst 100, composé d'une lampe à cathode creuse (enveloppe de verre scellée contenant une cathode creuse constituée de l'élément à doser) servant de source lumineuse, d'un brûleur associé à un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un photodétecteur relié à un dispositif d'acquisition des données (figure II.1). Le brûleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange comburant/carburant : pour les trois éléments dosés (fer, calcium et sodium) un mélange air/acétylène est utilisé pour former une flamme à environ 2500°C.

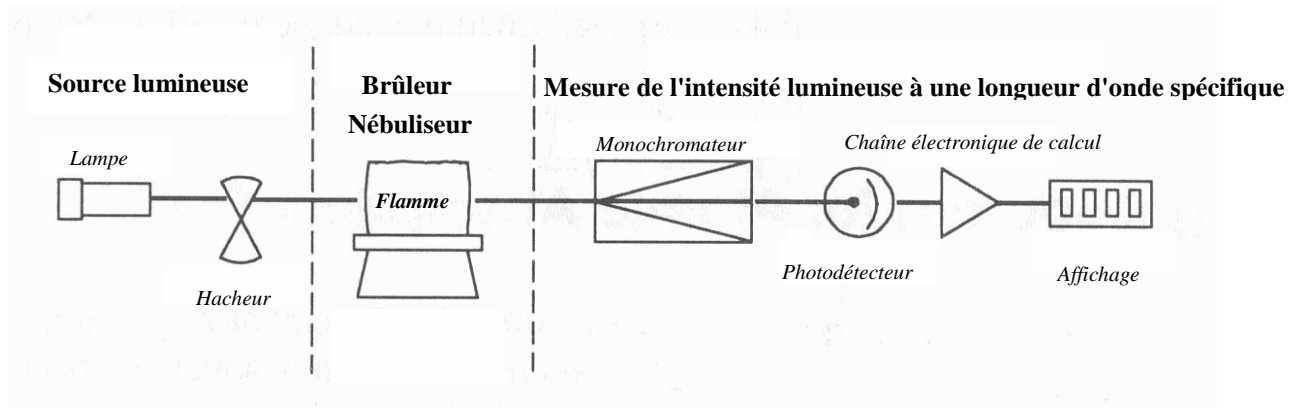


figure II.1 : représentation schématique d'un spectromètre d'absorption atomique.

La solution à analyser est aspirée par un capillaire jusqu'au nébuliseur où elle est transformée en un aérosol (dispersion colloïdale de gouttes de liquide dans un gaz). Cet aérosol pénètre dans le brûleur, puis dans la flamme. Les sels et particules solides sont alors fondus, atomisés, puis ionisés sous l'effet de la température. Les ions sont alors excités dans des états de plus haute énergie en absorbant la lumière émise par la source. Le photodétecteur disposé face à la lampe émettrice mesure l'intensité lumineuse en sortie de flamme et un traitement électronique permet la lecture de l'absorbance A et le calcul de la concentration C .

Un étalonnage spécifique à l'élément choisi est effectué avant chaque série de mesures de concentration de façon à déterminer la gamme de dosage pour laquelle la courbe $A=f(C)$ est une droite (tableau II.1).

Élément	Gamme de dosage (mol.L ⁻¹)
<i>Fe</i>	$0,25.10^{-4} - 1.10^{-4}$
<i>Na</i>	$0,22.10^{-4} - 0,43.10^{-4}$
<i>Ca</i>	$0,5.10^{-4} - 1,25.10^{-4}$

tableau II.1 : gammes de concentration pour le dosage des éléments fer, calcium et sodium par spectrométrie d'absorption atomique

Préparation des échantillons

Les éléments dosés au cours de ce travail sont le fer, le sodium et le calcium. Les solutions sont utilisées directement après avoir effectué la dilution adéquate. Les ferrofluides et les billes d'alginate sont préalablement dégradés dans une solution d'acide

chlorhydrique concentré (37% w/w). Les solutions obtenues sont ensuite diluées de façon à ramener la concentration de l'élément dans la gamme de dosage.

1.2 Spectrophotométrie UV-visible

Principe

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm - 800nm. Cette technique sera utilisée pour déterminer les concentrations des deux colorants commerciaux employés comme modèles de polluant organique, le bleu de méthylène et le méthyl orange.

Plusieurs spectrophotomètres ont été utilisés au cours de cette thèse : Cary Varian 50 ; Cary 1E et Hitachi 2000. Ce sont des spectrophotomètres à double faisceaux : une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement du solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau. L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation II.2.

$$A = -\ln_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \text{ équation II.2}$$

I_0 est l'intensité du faisceau de référence et I l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration en colorant est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer-Lambert (équation II.1).

Conditions expérimentales

Les détecteurs des spectrophotomètres utilisés sont saturés pour une absorbance supérieure à 3 : il est donc nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage. Les cuves utilisées pour les mesures ont une longueur de 1 cm.

1.3 Mesures de magnétisme

Afin d'étudier les propriétés magnétiques du ferrofluide ou des billes d'alginate magnétiques, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés : un magnétomètre à échantillon vibrant et un magnétomètre à SQUID (*SupraConducting Quantum Interferences Device*).

Magnétomètre vibrant

Un magnétomètre à échantillon vibrant permet de mesurer l'aimantation M d'un échantillon en fonction du champ magnétique appliqué H à température ambiante. L'analyse de la forme des courbes obtenues en balayant un large domaine de champs magnétiques H , typiquement de 0 à $8 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ (soit de 0 à 10^4 Oe) permet de déterminer le comportement magnétique de l'échantillon : diamagnétique, ferromagnétique, paramagnétique ou superparamagnétique, ainsi que les grandeurs associées telles que l'aimantation à saturation, la susceptibilité magnétique ou l'aimantation rémanente.

Le dispositif expérimental utilisé a été mis au point par S. Foner à la fin des années 50 [Foner (1959)]. La mesure est effectuée en plaçant l'échantillon entre les pièces polaires d'un électroaimant. Celui-ci est alors mis en vibration à la fréquence de 200Hz. La vibration de l'échantillon magnétique induit dans une bobine de détection une force électromotrice (f.e.m.) créant un courant proportionnel à la variation du flux magnétique. Ce courant est mesuré à l'aide d'un détecteur synchrone. Une sonde de Hall reliée à un gaussmètre mesure le champ magnétique au niveau des pièces polaires. Un ordinateur pilote le courant passant dans l'électroaimant, et permet de calculer l'aimantation de l'échantillon à partir du courant induit mesuré. La figure II.2 présente le schéma de principe du montage expérimental.

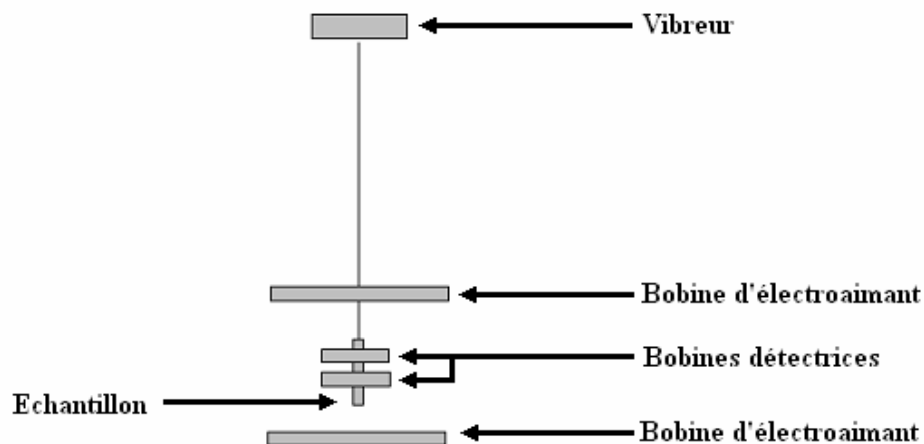


figure II.2 : schéma de principe d'un magnétomètre vibrant

Magnétomètre à SQUID

Un magnétomètre à SQUID permet des mesures extrêmement précises du moment magnétique M d'un échantillon à différentes températures. De très faibles valeurs du moment magnétique (de l'ordre de 10^{-9} A.m²) peuvent ainsi être mesurées de façon fiable ; ceci permet d'étudier des échantillons de très faible volume, ou dans notre cas des billes individuelles.

Le montage du magnétomètre à SQUID a pour base un cryostat refroidi à l'hélium liquide. L'échantillon est placé dans un insert à l'intérieur du cryostat ; la température à l'intérieur de cet insert peut être réglée entre 2,1 K et 300 K. Des bobines supraconductrices placées dans le cryostat autour de l'insert permettent de créer des champs magnétiques d'excitation avec une bonne précision jusqu'à $4,8 \cdot 10^6$ A.m⁻¹ (soit $6 \cdot 10^4$ Oe).

La détection de la réponse magnétique de l'échantillon se fait selon la méthode par arrachement [*Dupuis (2002)*] :

- 1) L'échantillon est déplacé le long de l'axe d'une bobine de détection composée de trois enroulements de sens opposés (configuration de gradiomètre du second ordre). La variation de flux créée par le passage de l'échantillon induit un courant envoyé à une deuxième bobine placée au niveau du SQUID, et y induit un champ magnétique variable.
- 2) Le flux de ce champ dit de détection excite le SQUID, c'est-à-dire une petite bobine supraconductrice coupée par une jonction Josephson. Un circuit résonnant radiofréquence associé au SQUID lui permet d'absorber une énergie quantifiée de façon à se désexciter. La tension lue par un détecteur placé au niveau de la contre-réaction du circuit résonnant est alors directement proportionnelle au flux magnétique et non à sa dérivée temporelle comme pour un magnétomètre vibrant.

Une interface utilisateur associée à l'appareil permet le contrôle des paramètres de la mesure : champ appliqué, température de l'échantillon..., ainsi que le traitement des données expérimentales pour calculer le moment magnétique de l'échantillon à partir du flux magnétique créé par celui-ci.

La figure II.3 présente un schéma du montage expérimental du magnétomètre.

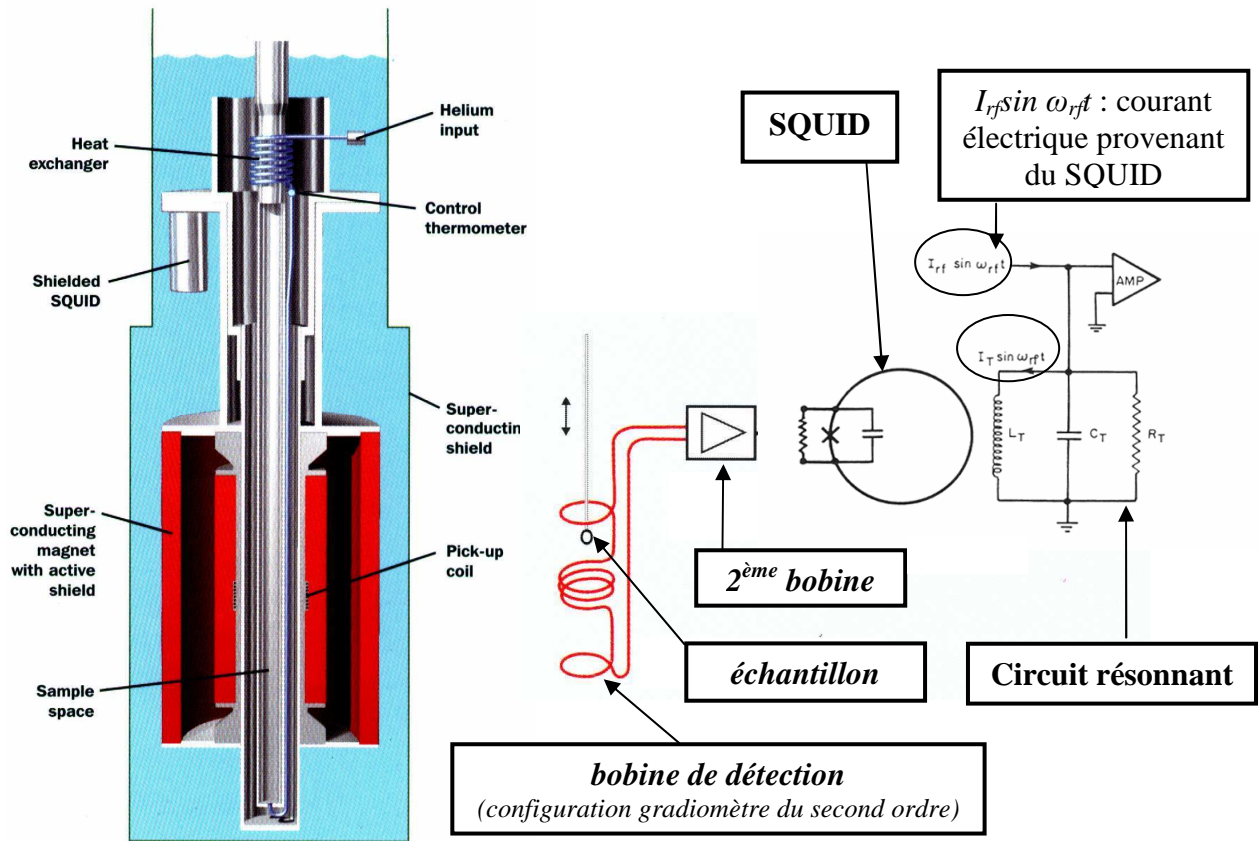


figure II.3 : schéma de principe d'un magnétomètre à SQUID [Dupuis (2002)]

1.4 Mesure de la surface spécifique et du volume poreux des matériaux.

Principe

La détermination de la porosité d'un matériau se fait en mesurant deux grandeurs caractéristiques :

- **la surface spécifique** : exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, c'est la surface totale développée par un matériau, c'est-à-dire la somme de sa surface extérieure et de la surface délimitant ses pores ouverts.
- **le volume poreux** : exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, cette grandeur désigne le volume disponible à l'intérieur des pores ouverts du matériau.

Ces deux grandeurs sont calculées à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K qui reportent le volume de gaz adsorbé (v), en fonction de sa pression relative P/P_0 . Les différents types d'isothermes pouvant être obtenus sont présentés sur la figure II.4.

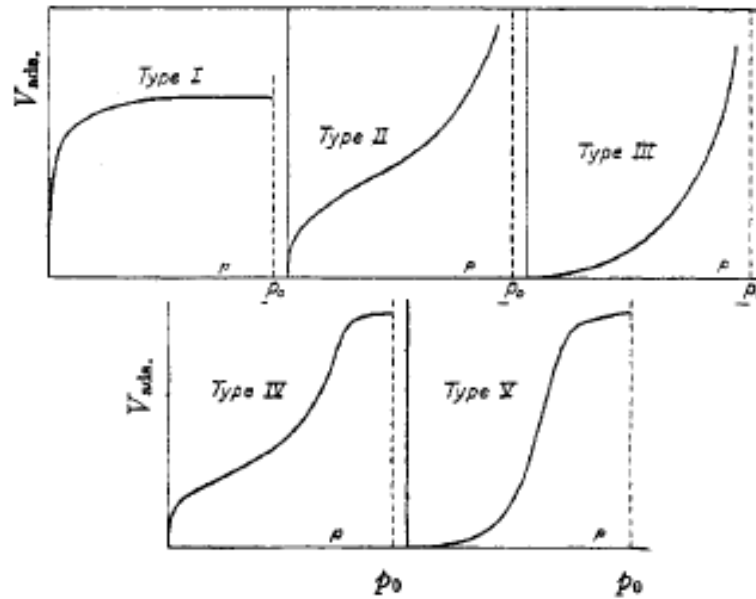


figure II.4 : exemples d'isotherme d'adsorption de l'azote d'après [IUPAC (1985) ; IUPAC (1994)].

Chaque forme d'isotherme représente des mécanismes d'adsorption différents :

- Type I : adsorption monocouche sur la surface des pores ouverts
- Type II : adsorption multicouches, avec interactions favorables entre le gaz et la surface du matériau
- Type III : adsorption multicouches, les interactions entre le gaz et la surface sont défavorables.
- Type IV et V: adsorption dans un matériau mésoporeux, le gaz interagissant préférentiellement avec la surface (type IV) ou les autres molécules de gaz (type V)

L'isotherme de désorption est généralement superposée à l'isotherme d'adsorption. L'observation d'une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption traduit un effet de condensation capillaire dans les pores ouverts du matériau [Sing *et al.* (1985)].

Réalisation des mesures

La mesure de la porosité de matériaux secs, charbon actif ou billes d'alginate magnétiques préalablement séchées, est réalisée par adsorption d'azote à 77 K. Les opérations de conditionnement des échantillons et les mesures sont effectuées à l'aide d'un porosimètre Micromeritics ASAP 2020.

Avant toute mesure, les échantillons sont préalablement déshydratés de façon à les dégazer : ils sont chauffés pendant 1 heure à 120 °C, avant d'être soumis à un vide partiel (10⁻⁶ mm de mercure) et chauffés sous ce vide à 120 °C pendant 2 heures. Ceci permet d'éliminer les gaz et l'eau adsorbés à la surface de l'échantillon.

La mesure de porosité se fait ensuite à 77 K, la température de liquéfaction de l'azote, en remplissant le porte-échantillon à l'aide de N₂ gazeux. Une mesure de la pression partielle permet de connaître la quantité de gaz dans le milieu autour de l'échantillon, et, par différence avec la quantité de gaz introduite, la quantité effectivement adsorbée sur la surface, exprimée en volume de gaz par unité de masse de l'échantillon (v). La désorption du gaz est ensuite effectuée en refaisant peu à peu le vide dans le porte-échantillon.

Exploitation des mesures

Surface spécifique

La surface spécifique est déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode BET [Brunauer et al. (1938)]. L'adsorption d'un gaz en couches multiples dans un matériau est représentée par l'équation II.3.

$$v = \frac{v_m c P}{(P_0 - P)[1 + (c - 1)(P/P_0)]} \quad \text{équation II.3}$$

v est le volume de gaz adsorbé par unité de masse, v_m le volume de gaz adsorbé sur une monocouche, P la pression de gaz, P_0 la pression de vapeur saturante à la température de mesure (77 K) et c la constante BET. Cette dernière est reliée à l'enthalpie d'adsorption des molécules sur la surface du solide par une relation exponentielle de type Arrhénius ; elle est caractéristique du couple adsorbant/adsorbat.

Si la pression est faible, $P \ll P_0$, cette expression peut être simplifiée (équation II.4).

$$v = \frac{v_m c (P/P_0)}{1 + (c - 1)(P/P_0)} \quad \text{équation II.4}$$

On retrouve alors la formule de Langmuir. En effet, pour de basses pressions, il n'y a pas assez de gaz pour former plus d'une seule couche sur la surface, ce qui correspond à l'hypothèse de Langmuir.

La quantité v_m peut être calculée à partir de la linéarisation de l'équation II.4 (équation II.5).

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{P}{P_0} \quad \text{équation II.5}$$

Cette forme linéarisée est appelée *BET plot*.

Ainsi, en traçant la quantité $\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]}$ en fonction de P/P_0 dans le domaine linéaire ($0,05 < P/P_0 < 0,35$), on obtient une droite de pente $\frac{c-1}{v_m c}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{v_m c}$.

Le gaz utilisé étant de l'azote N_2 de section d'adsorption $s = 0,1620 \text{ nm}^2$, de volume molaire $V = 13,540 \text{ L.mol}^{-1}$, la surface spécifique en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ est donnée par l'équation II.6.

$$S_{BET} = \frac{v_m \cdot N_A \cdot s}{V} = 7205 \cdot v_m \quad \text{équation II.6}$$

N_A est le nombre d'Avogadro, v_m est exprimé en L.g^{-1} .

Distribution du volume poreux

La distribution du volume poreux peut être déterminée à partir des données de l'isotherme d'adsorption. Le modèle de Horvath et Kawazoe [*Horvath et al. (1983)*] a été mis en place pour l'étude du charbon actif. Moyennant une hypothèse sur la forme des pores, il est possible de calculer l'énergie gagnée par une molécule d'azote lorsqu'elle entre dans un pore de largeur d , à partir de l'expression des potentiels d'interaction avec les surfaces. Cette énergie dépend de la largeur d .

En égalant cette variation d'énergie avec la variation d'enthalpie libre des molécules d'azote, telle que mesurée sur l'isotherme d'adsorption à partir de la variation de v avec P/P_0 , on relie la variation de volume poreux à une taille de pore d .

II Matériaux précurseurs

II.1 Alginate de sodium

Généralités

L'alginate est un polysaccharide, il a été découvert en 1881 par E.E.C. Stanford dans l'algue *Laminaria digitata*. Sous la forme d'acide alginique, l'alginate constitue une part importante de la structure membranaire des cellules des algues.

L'alginate naturel est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation [FMC Biopolymer Corp.].

L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que le sodium Na^+ ou le potassium K^+ sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et la séparation d'avec les autres composants. Les principales étapes du processus d'extraction de l'alginate sont :

1. **Prétraitement** : les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de façon à retirer d'éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et broyées finement.
2. **Purification** : la poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.
3. **Extraction** : l'acide alginique est redissous dans une solution légèrement basique de NaHCO_3 sous forme d'alginate de sodium alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées.
4. **Récupération** : la solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate, celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysées.

Composition chimique

Les alginate sont des copolymères binaires linéaires dont les monomères, l'acide β -D-mannuronique (noté par la suite M) et l'acide α -L-guluronique (noté G), sont liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4).

Les motifs M et G sont organisés en blocs, formant ainsi des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Comme présenté sur la figure II.5, ces blocs forment des régions homopolymériques de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG). Une hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement peut permettre de séparer ces blocs [Haug *et al.* (1965)].

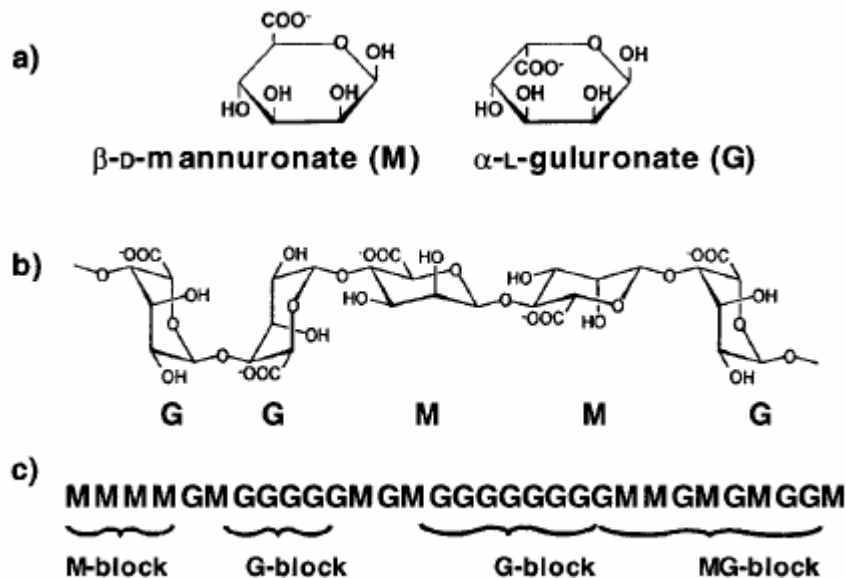


figure II.5 : a) monomères mannuronate M et guluronate G ; b) poly-guluronate GG et poly-mannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.

La composition en monomères G et M de l'alginate influe directement sur ses propriétés physiques. Or, cette composition peut varier selon l'espèce d'algue dont il est tiré mais aussi par l'application de traitements biochimiques, comme par exemple l'action d'épimérasés, enzymes transformant un type de monomères en son isomère : il est donc important de caractériser l'alginate utilisé.

Conformation : du monomère à la chaîne de polymère

Les propriétés physiques des chaînes d'alginate proviennent principalement de la conformation adoptée par les deux types de monomères. A partir de mesures de diffraction de rayons X effectuées sur des alginates riches en motifs M ou en motifs G, il a été déterminé que les blocs homopolymériques G adoptent une conformation $1C_4$, alors que les blocs M ont une conformation $4C_1$ [Atkins et al. (1970)]. Ces conformations imposent quatre géométries de liaison différentes entre les monomères au sein des dimères (tableau II.2).

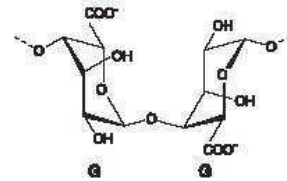
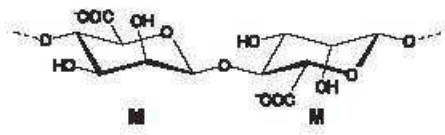
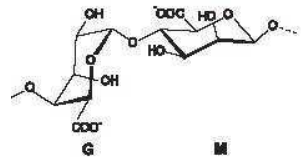
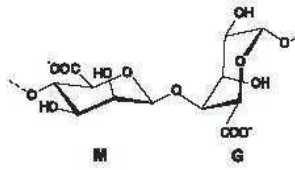
Type de dimère	Type de liaison	Exemple
<i>G-G</i>	<i>diéquatoriale</i>	
<i>M-M</i>	<i>diaxiale</i>	
<i>G-M</i>	<i>équatoriale-axiale</i>	
<i>M-G</i>	<i>axiale-équatoriale</i>	

tableau II.2 : conformation des dimères au sein d'une chaîne d'alginate

Ces différentes conformations entraînent des propriétés structurales particulières pour les différents blocs. En particulier, les blocs M prennent une forme de ruban plat du fait de la linéarité des dimères MM, alors que les blocs G ont une forme de ruban plissé, les dimères GG ayant une forme hémisphérique.

Grandeurs caractéristiques de l'alginate

Comme tous les polymères, l'alginate est caractérisé par différents paramètres tels que les masses molaires moyennes en poids (\overline{M}_w) et en nombre (\overline{M}_n), l'indice de polydispersité (I_p) ou encore les degrés moyens de polymérisation en nombre (DP_n) et en poids (DP_w). D'autres facteurs sont propres à l'alginate donc utiles pour l'appréciation de ses propriétés. Ce sont le rapport $\frac{M}{G}$, les fractions en monomères f_G , f_M et en dimère f_{GG} ; f_{MM} ; f_{MG} ou encore la longueur moyenne des chaînes d'alginate.

a- Masses molaires moyennes

La **masse molaire moyenne en nombre** \overline{M}_n est définie comme la masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon divisée par le nombre total de macromolécules de l'échantillon (équation II.7).

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{équation II.7}$$

N_i est le nombre de chaînes de masse molaire molaire M_i .

La **masse molaire moyenne en poids** \overline{M}_w est définie comme le rapport entre la somme des produits de la masse d'une chaîne i par sa masse molaire sur la masse totale des chaînes (équation II.8).

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i m_i \times M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i} \quad \text{équation II.8}$$

Elle permet de prendre en compte le fait que les molécules de polymère les plus grosses contribuent plus à la masse totale de l'échantillon que les molécules plus petites.

b- Degrés de polymérisation moyens

A partir de ces masses molaires moyennes, on définit les **degrés de polymérisation moyens** en masse et en nombre comme le rapport entre la masse molaire moyenne correspondante et la masse molaire du monomère, notée M_0 .

$$\text{degré de polymérisation en nombre : } \overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

$$\text{degré de polymérisation en masse : } \overline{DP}_w = \frac{\overline{M}_w}{M_0}$$

Les deux monomères constituant les chaînes d'alginate (mannuronate et guluronate) sont des épimères de formule $C_6H_{10}O_7$ et de masse molaire identique valant 194 g.mol^{-1} .

c- Indice de polydispersité

L'indice de polydispersité I_p permet de qualifier la distribution des masses des différentes macromolécules au sein du polymère. Pour un polymère parfait dont toutes les chaînes sont de même longueur, donc de même masse molaire, l'indice de polydispersité est de 1.

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

d- Rapport M/G

La structure des alginates dépend fortement du rapport M/G, c'est-à-dire le rapport du nombre de monomères mannuronate sur le nombre de monomères guluronate. Celui-ci varie selon l'origine de l'alginate et les traitements effectués sur celui-ci, mais se situe en majorité entre 0,25 et 2,25. Il peut être déterminé de la même façon que les fractions de dimères par RMN ou par chromatographie liquide échangeuse d'ions.

Caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé dans cette étude

Le même alginate a été utilisé pour toutes les synthèses de billes, de façon à ne pas avoir à tenir compte de variations peu contrôlables des propriétés chimiques et physiques de la matrice.

L'alginate utilisé est un sel solide d'alginate de sodium produit par Fluka. Sa caractérisation a été effectuée précédemment lors de la thèse de Stéphane Roger [Roger (2006)]. Les masses molaires moyennes en nombre et en poids (\overline{M}_n et \overline{M}_w) ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) à l'institut Charles Sadron de Strasbourg, le rapport M/G a été déterminé par RMN par le service commun de l'Université de Brest. Le tableau II.3 regroupe les différentes valeurs.

Par ailleurs, l'alginate est un polyélectrolyte du fait des charges négatives apportées par les fonctions carboxylate des monomères. Chaque monomère ayant une charge négative, la valeur du degré de polymérisation moyen donne directement le nombre de charges

négatives portées par la chaîne d'alginate. Cette valeur peut être retrouvée par le dosage des ions sodium associés aux fonctions carboxylate dans une solution d'alginate de sodium ($[\text{Na}]_{\text{alg},i}$), chaque charge négative étant compensée par un contre-ion Na^+ .

Pour effectuer ce dosage, une solution d'alginate de sodium est acidifiée par l'ajout d'acide chlorhydrique concentré (37% en masse, soit environ 12 mol.L^{-1}), ce qui conduit à la précipitation d'un gel blanc d'acide alginique, conséquence de la protonation des fonctions carboxylate et de la formation de liaisons hydrogène entre les chaînes d'alginate. Le surnageant est ensuite dosé par spectrométrie d'absorption atomique pour évaluer la quantité de cations Na^+ présents. La mesure est répétée plusieurs fois ; on obtient une valeur moyenne $[\text{Na}]_{\text{alg},i} = 4.44 \pm 0.23 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{alginate}}$. A partir de cette valeur, on peut recalculer la masse molaire d'un monomère ; on obtient $225 \pm 15 \text{ g.mol}^{-1}$: celle-ci est plus élevée que la valeur théorique (194 g.mol^{-1}), probablement du fait de l'hétérogénéité de la poudre d'alginate utilisée.

\bar{M}_n (g.mol^{-1})	\bar{M}_w (g.mol^{-1})	\overline{DP}_n	\overline{DP}_w	I_p	M/G	$[\text{Na}]_{\text{alg},i}$ ($\text{mol.g}^{-1}_{\text{alg}}$)
$9,65.10^4$	$1,75.10^5$	487	884	1,82	0,9	$4,44.10^{-3}$

tableau II.3 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'alginate de sodium utilisé dans cette étude.

II.2 Ferrofluide

Généralités

Dans le chapitre I, nous avons présenté les différentes voies utilisées pour la préparation de matériaux composites à partir de polymères et de nanoparticules magnétiques. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi d'apporter ces nanoparticules au sein du système sous la forme d'une suspension colloïdale stable appelée ferrofluide.

Les ferrofluides sont considérés comme des matériaux intelligents du fait de leur capacité à répondre à la sollicitation d'un champ magnétique : cette réponse est liée aux interactions au sein du fluide entre les nanoparticules et les molécules du solvant l'entourant. Ces interactions sont suffisamment importantes pour transmettre le comportement magnétique des particules à l'ensemble de la solution.

La stabilité des ferrofluides conditionne leur utilisation. Elle dépend principalement de la capacité des forces de répulsion entre les nanoparticules à contrebalancer les forces d'attraction telles que les forces de Van der Waals ou les interactions dipolaires magnétiques. La préparation de telles suspensions colloïdales stables constitue une part importante du savoir-faire du laboratoire LI2C.

Les ferrofluides sont classés en deux catégories, suivant la nature chimique du solvant :

- **Ferrofluide surfacté** : dans un solvant non polaire (par exemple des solvants organiques ou des huiles), la stabilité des nanoparticules est assurée par des forces de répulsion stérique créées par des molécules de type tensioactif ou polymère compatibles avec le solvant et adsorbées à la surface des nanoparticules.
- **Ferrofluide ionique** : dans un solvant polaire tel que l'eau, la stabilité de la suspension est assurée grâce à des forces de répulsion entropiques d'origine électrostatique, la surface des nanoparticules étant chargée. La charge des nanoparticules d'oxyde de fer provient soit de l'ionisation des groupements hydroxyles de surface au contact de l'eau, soit de la fonctionnalisation par des ligands organiques ionisables [Fauconnier et al. (1999)].

Propriétés magnétiques des ferrofluides

Généralités

Le comportement d'un matériau magnétique dépend de l'orientation que prennent les moments magnétiques individuels de ses composants en présence d'un champ magnétique extérieur. Le tableau II.4 récapitule les différents types de magnétisme rencontrés :

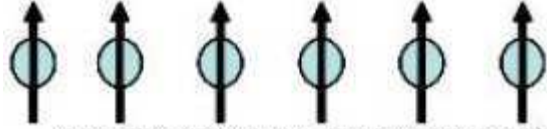
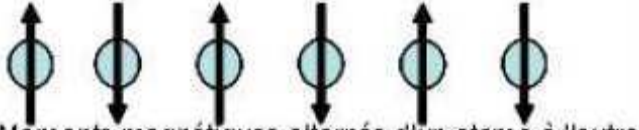

formation spontanée de domaines magnétiques	Ferromagnétisme	 <p>Moments individuels des atomes alignés</p>
	Antiferromagnétisme	 <p>Moments magnétiques alternés d'un atome à l'autre</p>
	Ferrimagnétisme	 <p>Moments magnétiques d'intensités inégales alternés</p>
pas de domaines magnétiques	Paramagnétisme	<i>Pas d'ordre ; alignement moyen des moments dans le sens du champ magnétique</i>
	Diamagnétisme	<i>Pas d'ordre ; alignement moyen des moments dans le sens opposé au champ magnétique</i>

tableau II.4 : classification des matériaux magnétiques en fonction de l'orientation des moments magnétiques individuels en présence d'un champ magnétique

Propriétés magnétiques des nanoparticules

Les nanoparticules utilisées pour former des ferrofluides présentent un comportement de type ferromagnétique ou ferrimagnétique. Cependant, la taille de ces particules est plus petite que la taille d'un domaine de Weiss : magnétiquement, chaque particule est donc composée d'un monodomaine lui donnant un moment magnétique permanent μ . L'intensité de ce moment est donnée en première approximation par l'équation II.9.

$$\mu = m_s \cdot V \quad \text{équation II.9}$$

où m_s est l'aimantation spécifique du matériau composant les particules, et V le volume d'une particule.

Pour une particule de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, l'aimantation spécifique est égale à $3,1 \cdot 10^5 \text{ A.m}^{-1}$, ce qui conduit, pour des particules de diamètre égal à 7 nm à une valeur du moment magnétique de $\mu = 5,4 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$, soit environ $6000\mu_B$ où μ_B est le magnéton de Bohr. Ces particules sont par ailleurs uniaxes : le moment magnétique des particules est orienté selon une direction de facile aimantation coïncidant en général avec l'axe optique de la nanoparticule. Pour passer d'un axe de facile aimantation à un autre, il est nécessaire de surmonter une barrière d'énergie appelée énergie d'anisotropie magnétocristalline E_a , dépendant de la nature du matériau, de la forme et de la taille des nanoparticules ainsi que de leur état de surface. Cette barrière d'énergie peut être surmontée par l'application d'un champ magnétique H , ou par l'agitation thermique propre des particules, notée $k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

Propriétés magnétiques des dispersions de nanoparticules (ferrofluide)

En champ faible, le comportement magnétique des ferrofluides est régi par le rapport $E_a/k_B T$:

- $E_a \gg k_B T$, le moment magnétique est bloqué dans sa direction de facile aimantation et ne peut se réorienter que par rotation mécanique de l'ensemble de la particule. Le désordre d'orientation des particules confère au total à la suspension un comportement paramagnétique.
- $E_a \ll k_B T$, le moment magnétique est libre de tourner au sein de la particule grâce à l'apport d'énergie thermique : celle-ci adopte un comportement superparamagnétique qu'elle confère à la suspension.

Dans le cas de la maghémite utilisée ici, E_a est légèrement inférieure à $k_B T$ à température ambiante.

En présence d'un champ magnétique quelconque, les propriétés magnétiques des nanoparticules confèrent à la solution un comportement paramagnétique géant : les nanoparticules, initialement orientées de façon aléatoire, tendent à tourner de façon à présenter un moment magnétique dans la même direction que le champ. L'aimantation totale, initialement nulle, augmente jusqu'à la saturation. Le comportement de l'aimantation est réversible : il n'y a pas d'hystérésis, ni d'aimantation rémanente.

En l'absence d'interactions entre particules, c'est-à-dire pour des solutions diluées (fraction volumique inférieure à 1%), la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué H est donnée par la loi de Langevin (équation II.10)

$$M(H) = M_S(H) \cdot \left(\coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \text{ équation II.10}$$

où $\xi = \frac{\mu \cdot H}{k_B \cdot T}$ est le paramètre de Langevin ; k_B la constante de Boltzmann, T la température et

M_S l'aimantation à saturation du ferrofluide.

La forme de la courbe $M_S = f(H)$ dépend de la taille des nanoparticules. A haut champ magnétique, toutes les particules sont orientées selon \vec{H} et M_S est proportionnel à Φ : $M_S = m_s \cdot \Phi$, où ϕ est la fraction volumique en particules du ferrofluide.

Synthèse du ferrofluide citraté

La première méthode de préparation des nanoparticules, développée par l'américain R. Rosensweg, consistait en un broyage prolongé de magnétite massique dans le solvant choisi en présence d'un agent dispersant (approche *top-down*). Pour notre travail, nous utilisons des nanoparticules préparées par voie chimique selon le procédé mis au point par R. Massart en 1980 [Massart (1981)] et amélioré par la suite au sein du laboratoire LI2C. Les premiers ferrofluides synthétisés par cette méthode utilisaient des particules de magnétite (Fe_3O_4) ou de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ; mais les procédés ont été adaptés à la fabrication d'une large gamme de particules dispersées dans des solvants variés.

Pour la formulation des billes d'alginate magnétiques, nous avons préparé un ferrofluide compatible avec la chimie de la matrice polymère choisie, l'alginate, en respectant les conditions de notre démarche d'écoconception. En particulier, il est important que la suspension de nanoparticules soit stable au pH naturel d'une solution d'alginate, autour de 7, et que la surface des nanoparticules soit fonctionnalisée de façon à empêcher la fixation de molécules d'alginate par l'intermédiaire des fonctions carboxylate. Pour cela, des molécules présentant une charge négative sont utilisées. Notre choix s'est porté sur un ferrofluide ionique à base de nanoparticules de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dispersées en milieu aqueux et fonctionnalisées par des molécules de citrate de sodium dont la formule développée est présentée sur la figure II.6.

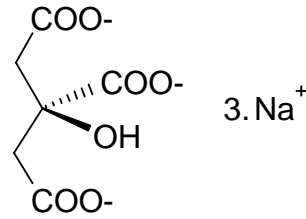


figure II.6 : formule développée du citrate du sodium, $pK_a = 3,08, 4,74$ et $5,4$ (d'après [Sillen et al. (1964)]).

La synthèse du ferrofluide citraté s'effectue en trois étapes :

1. Préparation des nanoparticules magnétiques par chimie douce

La préparation de nanoparticules magnétiques selon le procédé mis au point par R. Massart [Massart (1981)] consiste en la coprécipitation d'un mélange stœchiométrique de chlorure ferrique ($FeCl_3$) et de chlorure ferreux ($FeCl_2$) en milieu alcalin. Après la réaction de coprécipitation, on obtient des particules de magnétite Fe_3O_4 chargées négativement. La magnétite s'oxydant avec le temps de manière non contrôlée, les particules sont oxydées en maghémite $\gamma-Fe_2O_3$, chimiquement plus stable. Cette opération est effectuée en transférant les particules dans un milieu acide et en les oxydant à chaud avec du nitrate ferrique ($Fe(NO_3)_3$). Les particules obtenues sont ensuite lavées plusieurs fois à l'acétone et une fois à l'éther.

2. Dispersion des particules et obtention d'un ferrofluide acide stable

Les particules recueillies après le dernier lavage à l'éther sont dispersées dans de l'eau distillée. La suspension obtenue est stable et présente un pH d'environ 2. La concentration en fer de ce ferrofluide précurseur ($[Fe]$) est déterminée de façon à procéder à la fonctionnalisation des nanoparticules.

3. Préparation du ferrofluide citraté [Fauconnier et al. (1996)]

Le ferrofluide citraté est préparé à partir du ferrofluide acide en ajoutant une quantité d'ions citrate telle que le rapport de concentrations $\frac{[citrate]_{ajouté}}{[Fe]}$ soit de

l'ordre de 13%. Le mélange est chauffé à $80^\circ C$ et agité pendant 30 min. Après de nouveaux lavages à l'acétone et l'éther, les particules fonctionnalisées sont dispersées dans de l'eau distillée. On obtient un ferrofluide citraté, constitué de nanoparticules de maghémite fonctionnalisées par des ions citrate en suspension dans une solution de citrate de sodium, à un pH d'environ 7 à 7,5.

Pour effectuer les différentes synthèses de billes, nous avons préparé environ 1,5 L de ferrofluide en quatre synthèses distinctes, notées V1c, V2c, V3c et V4c. Le protocole expérimental détaillé est décrit dans l'encadré suivant.

Protocole expérimental : préparation d'un ferrofluide citraté

- 3 L d'une solution de chlorure ferrique sont préparés en ajoutant 715 mL de $FeCl_3$ ($2,17 \text{ mol.L}^{-1}$) dans de l'eau distillée.
- On introduit une solution obtenue à partir de 180 g de $FeCl_2$ (1,42 mol) fraîchement dissous dans un mélange contenant 100 mL d'acide chlorhydrique concentré ($12,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et 500 mL d'eau distillée.
- Une solution d'ammoniaque concentrée (1 L, 11 mol.L^{-1}) est ajoutée rapidement au mélange. Cette étape conditionne la taille des particules.
- L'ensemble est agité fortement (400 tr.min^{-1}) pendant 30 min, puis décanté sur plaques magnétiques.
- Le précipité obtenu est lavé une fois à l'eau distillée.
- Une solution 360 mL (072 mol) d'acide nitrique concentré (11 mol.L^{-1}) étendue à 2L avec de l'eau distillée est ajoutée au précipité.
- Après 30 min d'agitation, l'ensemble est à nouveau décanté sur plaques magnétiques.
- Une solution de nitrate ferrique bouillante $Fe(NO_3)_3$ (323 g, 800 mL, $1,67 \text{ mol.L}^{-1}$) est ajoutée au précipité. L'ensemble est agité à ébullition pendant 30 min puis décanté sur plaques magnétiques.
- Le précipité est repris avec 2 L d'une solution d'acide nitrique ($1,98 \text{ mol.L}^{-1}$) Après 10 min d'agitation, la solution est décantée sur plaques magnétiques.
- Le précipité obtenu est lavé 3 fois à l'acétone et 2 fois à l'éther avant d'être dispersé dans 1 L d'eau distillée. L'éther résiduel est éliminé en chauffant à 40°C au bain-marie.
- 28 g ($9,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) de citrate de sodium sont ajoutés à 600 mL de ferrofluide précurseur acide.
- L'ensemble est chauffé à 80°C et agité pendant 30 min, puis décanté sur plaques magnétiques à température ambiante.
- Le mélange est ensuite précipité avec 400 mL d'acétone.
- Après 2 lavages à l'acétone et 2 à l'éther, le précipité est dispersé dans un volume d'eau distillée déterminé suivant la fraction volumique en particules voulue et l'éther résiduel est évaporé à 40°C au bain-marie.

Caractérisation du ferrofluide citraté.

Les particules et les ferrofluides préparés au cours de cette thèse ont été caractérisés par différentes techniques. Nous avons en particulier déterminé la taille des nanoparticules par diffraction des rayons X et analyse de la courbe d'aimantation, la fraction volumique en nanoparticules du ferrofluide, la charge de surface des nanoparticules et la force ionique de la dispersion.

Morphologie et nature des particules.

La structure cristalline des nanoparticules est déterminée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Siemens sur des échantillons de ferrofluide préalablement séchés et broyés. Sur le diffractogramme (figure II.7) les pics à $2\theta = 35,3$; $41,6$; $50,7$ et $67,6$ et $74,6$ sont caractéristiques d'un cristal de maghémite (*source : fiche ICDD 00-004-0755*).

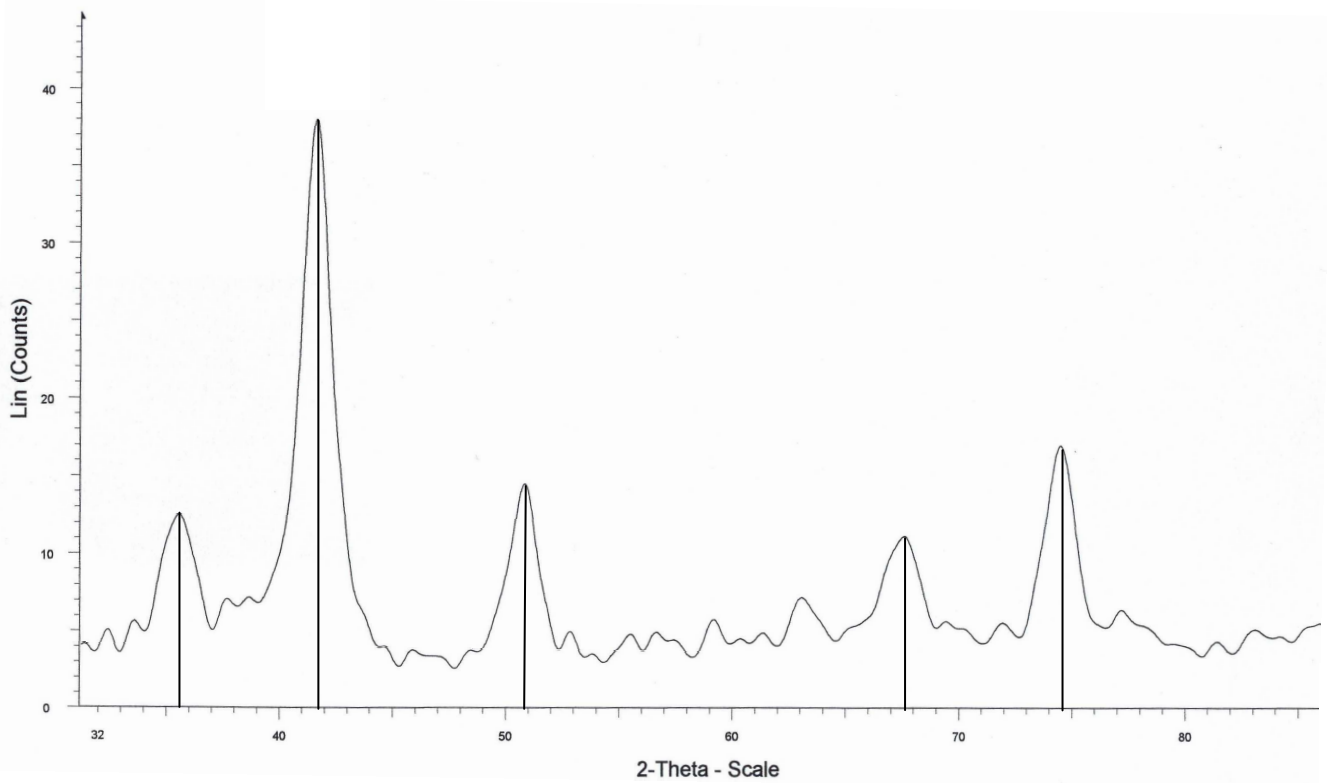


figure II.7 : Diffractogramme X obtenu pour le ferrofluide V4c.

La morphologie des particules est observée par microscopie électronique à transmission : les images obtenues permettent de recueillir des informations sur la forme et la taille des nanoparticules, mais les opérations nécessaires à la réalisation des échantillons (dépôt sur une grille de carbone d'une goutte diluée du ferrofluide et séchage de celle-ci) ne permettent pas de juger de l'état d'agrégation des particules dans le ferrofluide analysé. Les

analyses ont été effectuées au sein du service de microscopie électronique de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) sur un microscope JEOL 100 CXII (UHR) opérant à 100kV. Un exemple de cliché est présenté sur la figure II.8 ; les particules de taille nanométrique présentent une forme globalement sphérique bien que facettée et irrégulière, ainsi qu'une importante polydispersité dans les tailles.

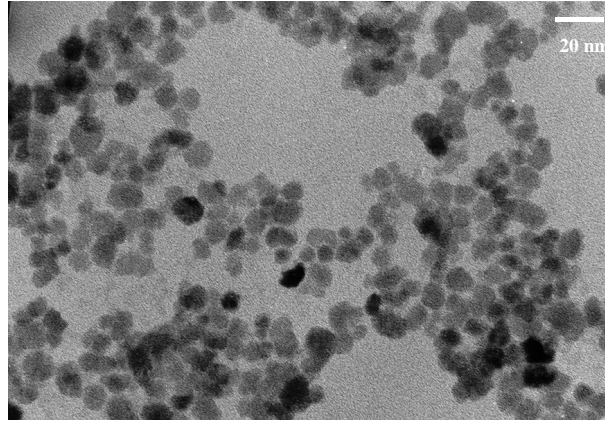


figure II.8 : exemple de cliché de microscopie électronique en transmission de nanoparticules de maghémite.

Taille des nanoparticules

Deux méthodes permettant la mesure de la taille des nanoparticules ont été utilisées : l'analyse des pics du diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X et l'analyse de la courbe d'aimantation du ferrofluide.

Diffraction des rayons X : la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction est relié au diamètre cristallin des particules par la relation de Scherrer (équation II.11).

$$D_{RX} = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\Theta) \cdot \cos \Theta_{\max}} \quad \text{équation II.11}$$

λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé (1,7902 Å pour la radiation K_{α} du cobalt) ; Θ_{\max} l'angle de Bragg du pic (en rad.) et $\Delta(2\Theta)$ l'élargissement du pic (en rad.).

Mesures d'aimantation : la forme de la courbe d'aimantation, c'est-à-dire l'évolution de l'aimantation M d'un échantillon de ferrofluide en fonction d'un champ magnétique appliqué H croissant puis décroissant, dépend de la taille des particules. La courbe d'aimantation d'un ferrofluide formé par des particules de diamètre d est bien décrite par la formule de Langevin (équation II.12).

$$\frac{M(H)}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}\right) - \frac{\mu\mu_0 H}{k_B T} = L(H, d) \quad \text{équation II.12}$$

En décrivant le diamètre des nanoparticules par une distribution $P(d)$ de type log-normale autour d'un diamètre moyen d_0 avec une polydispersité σ (équation II.13), on peut écrire l'aimantation à saturation du ferrofluide à l'aide de l'équation II.14, où N est le nombre de particules présentes dans le ferrofluide. Or, pour un champ H , l'aimantation s'écrit quant à elle selon l'équation II.15.

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma d} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{d}{d_0}\right)}{2\sigma^2}\right) \quad \text{équation II.13}$$

$$M_s = m_s V_{\text{particules}} = m_s \int_0^{+\infty} N \frac{\Pi}{6} d_0^3 P(d) \partial d \quad \text{équation II.14}$$

$$M(H) = m_s V_{\text{particules orientées selon } H} = m_s \int_0^{+\infty} N \frac{\Pi}{6} d_0^3 P(d) L(H, d) \partial d \quad \text{équation II.15}$$

En combinant ces trois équations, on obtient une expression de $\frac{M(H)}{M_s}$ ne dépendant pas de la fraction volumique en particules de l'échantillon (équation II.16)

$$\frac{M(H)}{M_s} = \frac{\int_0^{+\infty} d_0^3 P(d) L(H, d) \partial d}{\int_0^{+\infty} d_0^3 P(d) \partial d} \quad \text{équation II.16}$$

L'ajustement de la courbe expérimentale $M(H)$ donne accès aux paramètres d_0 et σ de $P(d)$ (voir figure II.9).

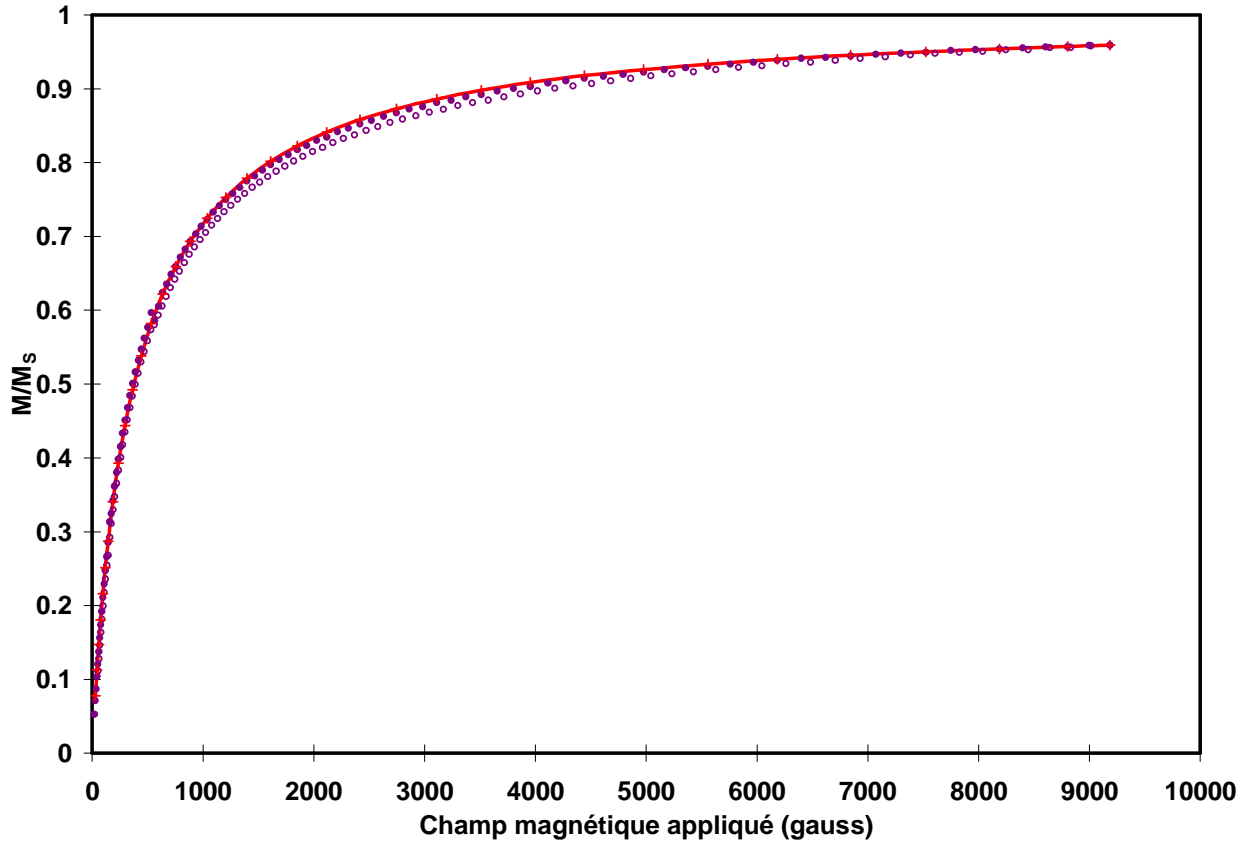


figure II.9 : exemple de courbe d'aimantation $M/M_s = f(H)$ du ferrofluide V3c. Le trait plein représente l'ajustement de la courbe suivant l'équation II.15 avec les paramètres $d_0 = 7,5$ nm et $\sigma = 0,36$.

Fraction volumique en particules

La concentration en particules est déterminée indirectement à partir du dosage du fer dans le ferrofluide par spectrométrie d'absorption atomique. La fraction volumique en particules Φ est déduite de la concentration en fer [Fe] à l'aide de l'équation II.17.

$$\Phi = \frac{V_{particules}}{V_{solution}} = \frac{n_{Fe} \cdot M_{maghémite}}{2 \cdot \rho_{maghémite} \cdot V_{solution}} = \frac{[Fe] \cdot M_{maghémite}}{2 \cdot \rho_{maghémite}} \quad \text{équation II.17}$$

n_{Fe} est la quantité de fer dans le ferrofluide (en mol) ; $M_{maghémite}$ la masse molaire de la maghémite ($159,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; $\rho_{maghémite}$ la masse volumique de la maghémite ($5,74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), $V_{solution}$ le volume (en cm^3) de la solution et $V_{particules}$ (en cm^3) le volume occupé par l'ensemble des nanoparticules.

Charge de surface

Les molécules de citrate fonctionnalisant la surface des nanoparticules magnétiques confèrent à celles-ci une charge négative. Le nombre de charges de surface dépend de la

quantité de molécules de citrate adsorbées, directement liée à la concentration en citrate de sodium libre en solution [Dubois (1997)].

Lors d'études précédentes, il a été montré qu'un ion citrate est fixé à la surface des particules par l'intermédiaire du groupement OH et de un ou deux groupements carboxylate en moyenne. Il reste donc de un à deux groupements carboxylate libres par ion citrate adsorbé : ceux-ci sont à l'origine de la charge négative des particules. Ces charges sont compensées par des contre-ions sodium : le dosage par spectrométrie d'absorption atomique de ces ions nous renseigne donc sur la charge structurale des particules, chaque ion sodium correspondant à une charge de surface.

Expérimentalement, la première étape de la détermination de la charge de surface des nanoparticules fonctionnalisées par les molécules de citrate est le dosage des contre-ions Na^+ présents dans le ferrofluide $[\text{Na}]_T$. Après séparation des particules de la solution par centrifugation sur membrane, on dose les ions sodium présents dans la solution ($[\text{Na}]_S$) et on en déduit la quantité d'ions sodium associés aux fonctions carboxylate libres des ions citrate fonctionnalisant les particules ($[\text{Na}]_P$). La quantité d'ions citrate présents dans le surnageant ($[\text{Cit}]_S$) est déterminé par conductimétrie, ce qui permet de vérifier la valeur de $[\text{Na}]_S$ ($[\text{Na}]_S = 3[\text{Cit}]_S$). Enfin, on mesure par conductimétrie la quantité d'ions citrate contenue dans le ferrofluide ($[\text{Cit}]_{\text{ferro}}$). Il a été montré au laboratoire que l'ensemble nanoparticules/contre-ions ne participe pas à la conductivité du ferrofluide. Ceci est vérifié si $[\text{Cit}]_{\text{ferro}} = [\text{Cit}]_S$.

La connaissance de ces valeurs permet de calculer la densité de charge superficielle σ_S et la force ionique I du ferrofluide.

- **La force ionique I** est reliée à la concentration en ions citrate libres ($[\text{Cit}]_S$)

$$I = \frac{1}{2}([\text{Na}]_S + 9[\text{Cit}]_S) = 6[\text{Cit}]_S \quad (\text{équation II.18})$$

- **La densité superficielle de charge σ_S** est calculé pour un ferrofluide de concentration en fer $[\text{Fe}]$ contenant des particules de diamètre moyen d_0 à l'aide de l'équation II.19, détaillée ci-dessous.

$$\sigma_S = \frac{N_C}{m_m s} = \frac{[\text{Na}]_P V N_A q}{\left(\frac{[\text{Fe}]}{2} V M_{\text{maghémite}}\right) \cdot \left(\frac{6}{d_0 \rho_{\text{maghémite}}}\right)}$$

$$\Rightarrow \sigma_S = \frac{[\text{Na}]_P N_A q d_0 \rho_{\text{maghémite}}}{3[\text{Fe}] M_{\text{maghémite}}} \quad \text{équation II.19}$$

N_C est le nombre de charge total des particules contenues dans un volume V de ferrofluide, m_M est la masse de maghémite contenues dans ce volume

$$(m_M = \frac{[Fe]}{2} \cdot V \cdot M_{\text{maghémite}}), s \text{ la surface spécifique des particules } (s = \frac{S_P}{V_P \cdot \rho_{\text{maghémite}}})$$

avec $s_P = \Pi \cdot d_0^2$ la surface d'une particule et $v_P = \frac{\Pi}{6} \cdot d_0^3$ le volume d'une particule),

N_A le nombre d'Avogadro, q la charge élémentaire, $\rho_{\text{maghémite}} = 5,74 \text{ g.cm}^{-3}$ et $M_{\text{maghémite}} = 160 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse volumique et la masse molaire de la maghémite, respectivement.

L'application numérique donne $\sigma_s = 1,152 \cdot 10^9 \cdot d_0 \cdot \frac{[Na]_P}{[Fe]}$ en $\mu\text{C.cm}^{-2}$.

Les différents dosages sont effectués selon le protocole détaillé dans l'encadré suivant.

Protocole expérimental : Caractérisation de la charge du ferrofluide citaté

- La conductivité du ferrofluide est mesurée à l'aide d'un conductimètre Tacussel Electronic 810 ; par comparaison avec les étalonnages effectués au laboratoire, on calcule la concentration en ions citrate libres du ferrofluide (notée $[Cit]_{\text{ferro}}$) en supposant que les nanoparticules et leur contre-ions ne contribuent pas à la conductivité du ferrofluide.
- La concentration totale du ferrofluide en ions sodium $[Na]_T$ est déterminée en dosant par spectrométrie d'absorption atomique un échantillon de 10 mL obtenu par dégradation de 1mL de ferrofluide par 1,5 mL d'acide chlorhydrique concentré (12 mol.L^{-1}), le volume étant complété par de l'eau distillée.
- Les particules sont séparées de la solution en centrifugeant 10 mL de ferrofluide sur une membrane Macrosep (30 kDa) à 4000 tr.min^{-1} pendant 30 min.
- L'analyse de la solution permet d'obtenir la concentration en ions citrate ($[Cit]_S$) par conductométrie et la concentration en cations sodium ($[Na]_S$) par spectrométrie d'absorption atomique.
- La quantité d'ions sodium associés aux fonctions carboxylate libres des ions citrates adsorbés sur les particules, noté $[Na]_P$, est déterminée par un bilan de matière, $[Na]_P = [Na]_T - [Na]_S$.

La quantité de sodium $[Na]_P$ permet de calculer la densité superficielle de charge σ_s , mais correspond aussi au nombre de cations échangeables au niveau de la surface des nanoparticules lors de l'adsorption des colorants. Cette quantité est ramenée en $mmol.g^{-1}$ maghémite à l'aide de l'équation II.20.

$$[Na]_P (mmol.g^{-1}_{maghémite}) = 1000 \frac{[Na]_T - [Na]_S}{[Fe] \cdot \frac{M_{maghémite}}{2}} \quad \text{équation II.20}$$

Caractéristiques des ferrofluides utilisés au cours de ce travail

Au cours de ce travail, quatre ferrofluides différents ont été utilisés. Leurs grandeurs caractéristiques sont présentées dans le tableau II.5.

Référence	V1c	V2c	V3c	V4c
Données échantillon				
[Fe] (mol.L ⁻¹)	1,34	1,2	1,087	1,452
Φ (%)	2,11	1,89	1,71	2,29
pH	7,3	7,1	7,1	7,1
[Na] _S (mol.L ⁻¹)	0,2175	0,0627	0,095	0,275
[Na] _T (mol.L ⁻¹)	0,275	0,122	0,136	0,320
[Cit] _{ferro} (mol.L ⁻¹)	0,092	0,024	0,034	0,089
[Cit] _S (mol.L ⁻¹)	0,089	0,023	0,032	0,089
d₀ (nm)	6,9	7	7,5	7,9
σ (polydispersité en taille)	0,36	0,36	0,36	0,36
[Na] _P (mmol.g ⁻¹ _{maghémite})	0,536	0,560	0,470	0,446
Charge (μC.cm ⁻²)	30	32	29	29
Force ionique I (mol.L ⁻¹)	0,534	0,136	0,190	0,536

tableau II.5 : Caractéristiques des ferrofluides utilisés pour la synthèse des billes d'alginate magnétiques

Effet du pH sur la stabilité du ferrofluide citraté

La stabilité d'un ferrofluide ionique dépend du pH puisque les charges de surface, et par conséquent l'intensité des forces de répulsion entre les nanoparticules, peuvent être modifiées par des réactions acido-basiques. Lorsque les forces répulsives ne compensent plus les forces d'attraction entre nanoparticules, le ferrofluide floccule.

Pour un ferrofluide citraté, la zone de stabilité se situe à un pH supérieur à 5. En milieu acide ($\text{pH} < 5$), les groupements carboxylate sont protonés et la charge de surface s'annule (figure II.10). Au pH d'une solution d'alginate de sodium ($\text{pH} = 7,6$), la surface des nanoparticules fonctionnalisées est chargée négativement, ce qui assure la stabilité colloïdale du ferrofluide et la compatibilité entre les deux solutions.

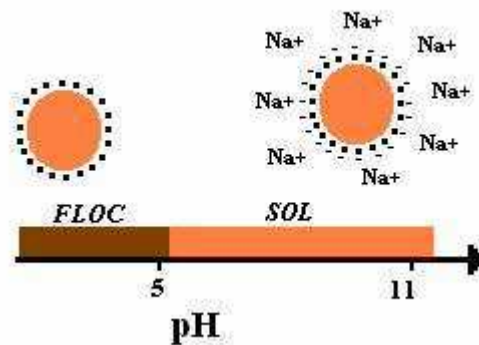


figure II.10 : domaine de stabilité (sol) et de floculation (floc) d'un ferrofluide citraté en fonction du pH. ■ molécule d'acide citrique ; ■- ion citrate.

II.3 Charbon actif

Généralités

Le charbon actif est l'adsorbant utilisé de façon préférentielle dans l'industrie pour les traitements de dépollution. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite (figure II.11).

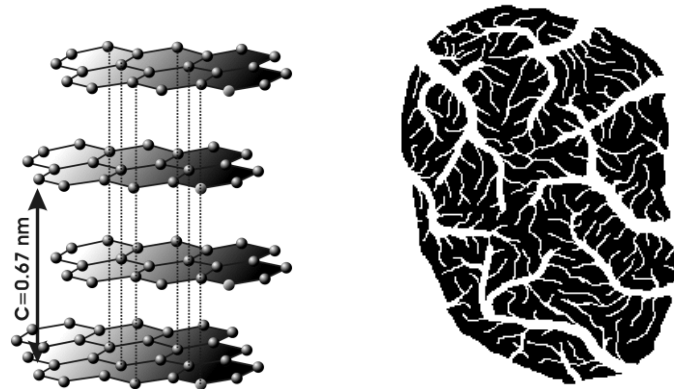


figure II.11 : structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse

Ces feuillets sont regroupés en une structure granulaire ou monolithique, traversée de pores allant de quelques Angströms (espaces inter-foliaires) à quelques dizaines de nanomètre (figure I.). Cette structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur. Le charbon actif peut être préparé à partir de sources carbonées fossiles diverses, charbon et résidus de son extraction (coke) par exemple, mais aussi à partir de ressources renouvelables, en particulier la biomasse issue de déchets agricoles [Ioannidou et al. (2007)]. Par exemple, des charbons actifs ont été préparés à partir des restes de cultures vivrières [Daifullah et al. (2004)], ou des déchets produits par des scieries [Cheng et al. (2008) ; Liu et al. (2008)]. L'utilisation de tels précurseurs a pour but la valorisation de résidus des productions agricoles, fournissant une source de matière première renouvelable. Par rapport aux charbons fossiles, les résidus de production agricole doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en graphite. Ceci se fait à l'aide d'une étape de pyrolyse à des températures de l'ordre de 600 à 800°C sous atmosphère inerte. Une fois le charbon obtenu, une étape d'activation est nécessaire. Pour obtenir une structure poreuse par départ d'une partie du carbone composant le

matériau à l'aide de procédés physiques ou chimiques [Ioannidou et al. (2007)]. Deux voies d'activation sont couramment employées :

- **L'activation physique** : ce procédé utilise un courant de gaz oxydant, air ou CO_2 , à haute température, au contact du charbon durant 1 à 2 heures.
- **L'activation chimique** : le charbon est mélangé avec des oxydants forts tels que ZnCl_2 , KOH , H_3PO_4 et K_2CO_3 , et chauffé à des températures élevées (entre 400°C et 800°C).

L'activation chimique est davantage utilisée pour la préparation de charbons actifs destinés à une utilisation en adsorption car elle permet la formation d'une structure poreuse plus étendue. La phase d'activation peut éventuellement être suivie d'une troisième phase consistant à modifier la surface du charbon [Yin et al. (2007)]. Il s'agit le plus souvent, via des réactions acido-basiques en conditions douces, de créer des sites acides ou basiques à partir des atomes de carbone surfaciques, par exemple sous la forme de fonctions pendantes carboxyle, carbonyle ou hydroxyle. Des techniques plus sophistiquées d'imprégnation [Adhoum et al. (2002) ; Monser et al. (2002)] permettent de fonctionnaliser la surface du charbon actif par des ligands pour adsorber des ions n'interagissant pas avec la surface de carbone non modifiée, par exemple les ions cuivriques, zinciques, cyanide ou chromium.

La propriété la plus importante du charbon actif est sa porosité, quantifiée par la surface spécifique, c'est-à-dire la mesure de la surface extérieure de la particule et des surfaces délimitant les pores internes par unité de masse du charbon, et par le volume poreux, c'est-à-dire le volume contenu dans les pores ouverts à l'extérieur. Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs [Suhas et al. (2007) ; Dias et al. (2007)] montrent une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux suivant le précurseur et les différents traitements effectués.

La forte capacité d'adsorption du charbon actif est une conséquence du développement important de sa surface spécifique, la fixation des molécules par le charbon actif se faisant par l'intermédiaire des interactions développées avec cette surface.

Ces interactions sont du type Van der Waals et apparaissent entre les électrons π délocalisés de la structure graphène de la surface carbonée et les nuages électroniques des solutés [Villacanas et al. (2006)]. Ainsi, les molécules organiques possédant le plus de cycles benzéniques sont susceptibles de former les liaisons les plus fortes avec la surface.

D'autres types d'interaction sont possibles, en particulier pour les carbones dont la surface a été traitée pour faire apparaître des fonctions acides et basiques [Barton et al. (1997)]. Dans ce cas, des interactions électrostatiques se rajoutent aux interactions de type

Van der Waals lorsque les conditions de pH permettent l'ionisation des fonctions présentes en surface.

Caractéristiques du charbon actif utilisé au cours de cette étude

Le charbon actif utilisé au cours de cette étude est un produit commercial fourni par Sigma-Aldrich. Il se présente sous la forme d'une poudre de faible granulométrie. Les caractéristiques données par le fournisseur sont reportées dans le tableau II.6. Ces données ont été vérifiées et complétées. Le volume poreux et la surface spécifique ont été déterminés à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77K selon la méthode BET : les résultats des mesures sont reportés dans le tableau II.6.

	Données fournisseur	nos résultats
Taille des particules	<i>149 μm (100 mesh)</i>	–
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	<i>1400</i>	<i>1464</i>
Volume poreux total ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	<i>2</i>	<i>1,37</i>

tableau II.6 : caractéristiques du charbon actif.

D'autre part, la répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores a été déterminée à l'aide de la méthode décrite par Horwath et Kawazoe en considérant que les pores ont la forme de fentes. Celle-ci est reportée sur la figure II.12. Il apparaît que les pores du charbon actif ont une distribution en taille très large, de moins de 1 nm à 60 nm ; les pores de taille inférieure à 30nm concentrent le plus de volume.

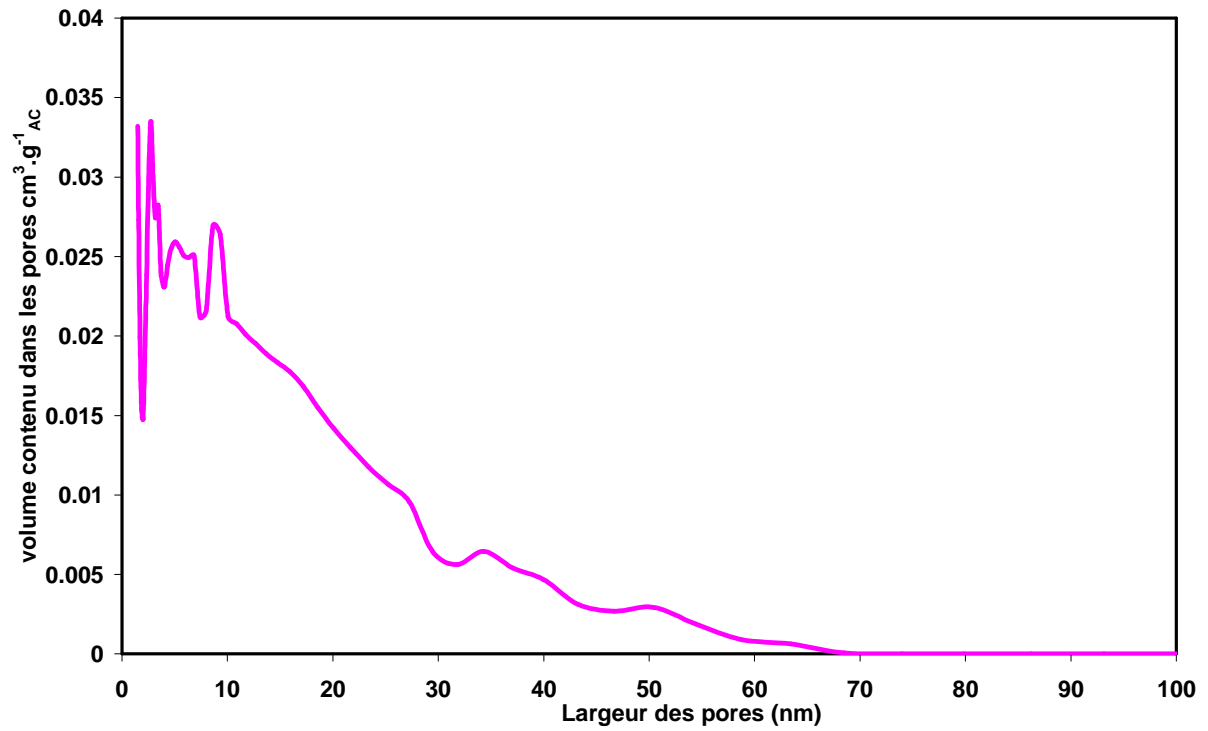


figure II.12 : répartition du volume poreux du charbon actif utilisé dans cette étude en fonction de la taille des pores

II.4 Colorants

Pour déterminer les capacités d'adsorption des billes d'alginate magnétiques vis-à-vis de polluants organiques, nous avons choisi d'utiliser deux colorants commerciaux comme molécules modèles : le bleu de méthylène (BM), chargé positivement et le méthyl orange (OM), chargé négativement. Ils présentent tous les deux une structure polycyclique aromatique. Le tableau II.7 présente leurs caractéristiques.

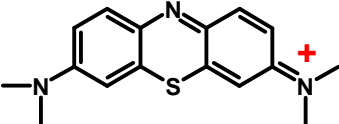
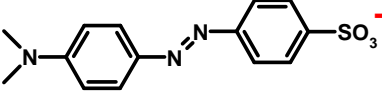
Bleu de méthylène 	Formule brute		$C_{16}H_{18}N_3S^+ Cl^-$
	Charge		<i>positive</i>
	pKa		<i>n/a</i>
	Masse molaire (g.mol⁻¹)		373,90
	Limite de solubilité		50 g.L ⁻¹ 0,14 mol.L ⁻¹
	Coefficients d'extinction molaires (L.mol⁻¹.cm⁻¹)	680 nm	47446
660 nm		81368	
640 nm		55371	
Méthyl orange 	Formule brute		$C_{14}H_{14}N_3 O_3S^- Na^+$
	Charge		<i>négative</i>
	pKa		3,1
	Masse molaire (g.mol⁻¹)		327,34
Limite de solubilité		5 g.L ⁻¹ $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L ⁻¹	
Coefficients d'extinction molaires (L.mol⁻¹.cm⁻¹)	500 nm	14171	
	460 nm	21092	
	420 nm	15861	

tableau II.7 : caractéristiques des colorants utilisés comme modèles de polluant organique

Ces deux colorants ont été choisis car ils absorbent la lumière dans le domaine visible, et peuvent donc être dosés simplement par spectrophotométrie UV-visible. La figure II.13 présente un exemple de spectres d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl orange.

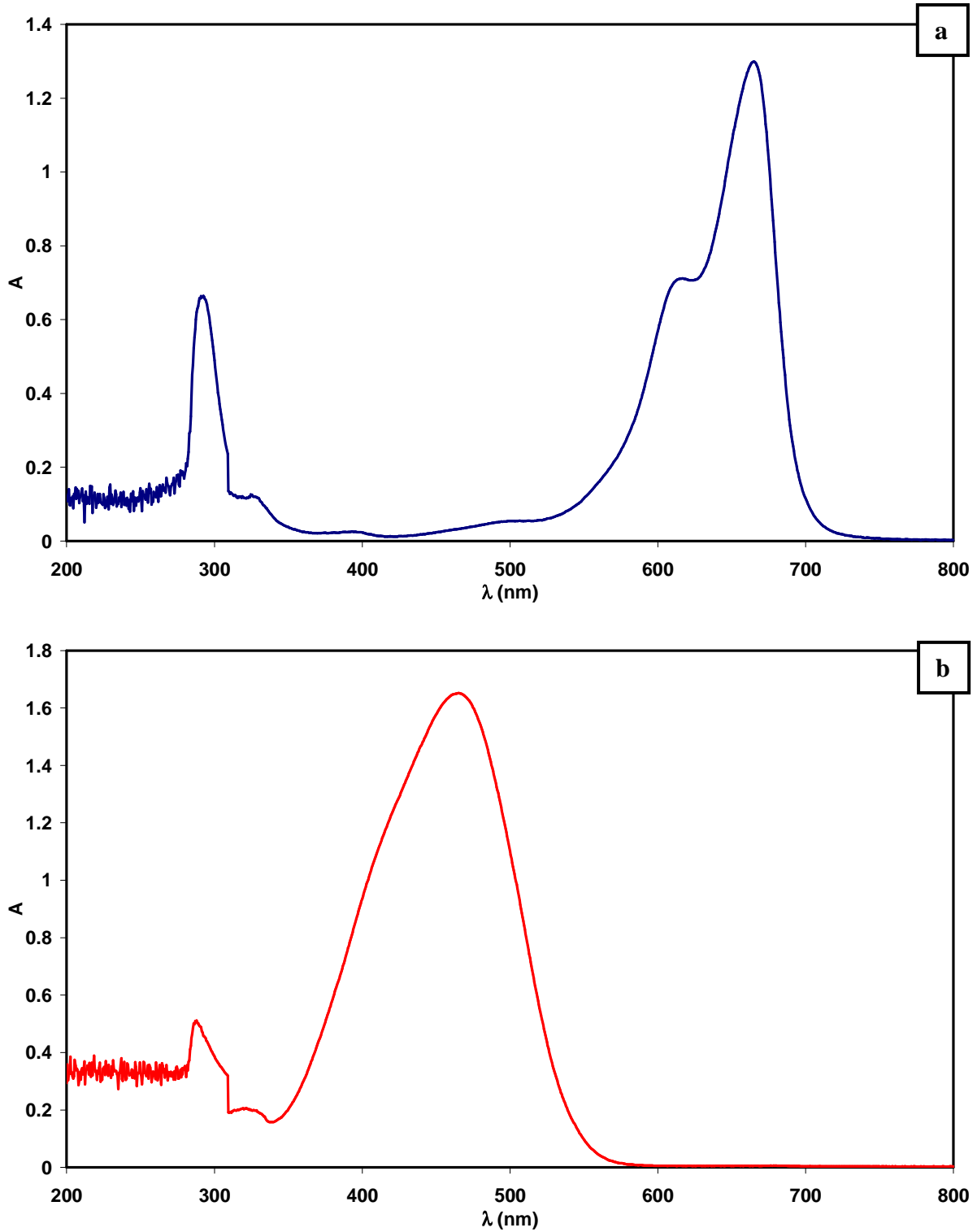


figure II.13 spectres UV-visibles du bleu de méthylène (a) et du méthyl orange (b)

Le spectre UV-visible du bleu de méthylène présente trois pics, $\lambda = 293$ nm, 613 nm et 664 nm. Les pics à 664 nm et 613 nm sont superposés et forment un massif plus large. Le pic à 293 nm peut être plus ou moins bien défini selon l'appareil. Nous avons donc choisi de mesurer les absorbances à $\lambda = 640$ nm, 660 nm et 680 nm.

Le spectre du méthyl orange présente un seul pic d'absorption entre 350 nm et 550 nm ; l'absorbance a été mesurée à $\lambda = 420$ nm, 460 nm et 500 nm.

Les mesures des concentrations en colorant sont donc des valeurs moyennes correspondant à des mesures d'absorbance à trois longueurs d'onde distinctes. Les coefficients d'extinction molaires ϵ des deux colorants ont été déterminés à partir de droites d'étalonnage et sont reportés dans le tableau II.8.

III Préparation des échantillons utilisés en adsorption

L'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl orange à l'équilibre par les billes d'alginate magnétiques et par le charbon actif non encapsulé est étudiée en construisant des isothermes d'adsorption, obtenues en reportant la quantité de colorant adsorbé normalisée par la masse d'adsorbant (Q_{eq}) en fonction de la concentration en colorant dans la solution (C_{eq}). Les échantillons utilisés pour construire ces isothermes sont obtenus en mettant en contact une solution de colorant de concentration initiale C_0 avec une masse d'adsorbant connue pendant un temps suffisant pour établir l'équilibre. A l'équilibre, l'adsorbant chargé en polluant est séparé de la solution. La quantité de colorant non adsorbé dans la solution (C_{eq}) est déterminée par dosage spectrophotométrique. La quantité de colorant adsorbé Q_{eq} est obtenue à partir de la différence $C_0 - C_{eq}$.

L'encadré suivant détaille le protocole expérimental utilisé pour la préparation des échantillons.

Charbon actif non-encapsulé :

- Préparation de solutions de 20mL de colorant (bleu de méthylène ou méthyl orange selon le cas) initialement à 1 mmol.L^{-1} .
- Ajout de masses croissantes de charbon actif : $5 \text{ mg} < m_{AC} < 60 \text{ mg}$.
- Agitation des suspensions pendant 48 heures avec un agitateur orbitalaire de façon à atteindre l'équilibre.
- Centrifugation des suspensions de façon à sédimenter les particules de charbon actif ; le surnageant est prélevé pour analyser par spectrophotométrie la quantité de colorant non adsorbé.

Billes d'alginate magnétiques

- Préparation de solutions de 20mL de colorant (bleu de méthylène ou méthyl orange) de concentrations initiales C_0 croissantes :
$$\text{bleu de méthylène : } 0,1 \text{ mmol.L}^{-1} < C_0 < 25 \text{ mmol.L}^{-1}$$
$$\text{méthyl orange : } 0,1 \text{ mmol.L}^{-1} < C_0 < 5 \text{ mmol.L}^{-1}$$
- Ajout d'une masse m_b de billes.
- Si nécessaire, ajustement du pH avec des solutions concentrées d'acide nitrique et d'hydroxyde de tetraméthylammonium.
- Agitation des suspensions pendant 48 heures avec un agitateur orbitalaire de façon à atteindre l'équilibre.
- Séparation des billes de la solution à l'aide d'un aimant.
- Analyse par spectrophotométrie de la quantité de colorant non adsorbé dans la solution.

L'analyse des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl orange par les billes d'alginate magnétiques est effectuée en mettant en contact des masses connues de billes avec des solutions de colorant de concentration initiale C_0 connue pendant une durée fixée. Au bout de ce temps, les billes sont retirées très rapidement de la solution ; celle-ci est alors analysée pour déterminer en particulier la concentration en colorant non adsorbé. Le protocole expérimental suivi est détaillé dans l'encadré suivant.

- Préparation de solutions de 20mL de colorant de concentration initiale C_0 fixée ($1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ou $1,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).
- Mise en contact d'une masse de billes m_b avec le colorant.
- Agitation des suspensions sur un agitateur orbitalaire.
- Séparation des billes de la solution à l'aide d'un aimant à un temps t défini.
- Détermination de la quantité de colorant non adsorbé dans la solution par spectrophotométrie UV-Visible.

IV Modèles

L'analyse quantitative des données expérimentales est réalisée en ajustant les données expérimentales par des modèles, c'est à dire des équations mathématiques établies à partir de mécanismes théoriques. Un bon accord entre les prédictions d'un modèle et les données expérimentales indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. De plus, le meilleur ajustement des données expérimentales permet de quantifier les paramètres caractéristiques de ce mécanisme. Il est alors possible de comparer facilement les résultats à ceux d'autres systèmes employant le même modèle et de faire des prévisions de comportement.

IV.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité Q_{eq} d'entités adsorbées à l'équilibre sur un matériau en fonction de leur concentration en solution C_{eq} . Différents modèles ont été mis en place pour quantifier la relation entre Q_{eq} et C_{eq} [Volesky (2003)] depuis les modèles les plus simples élaborés par Freundlich et Langmuir, jusqu'à des modèles plus complexes qui tiennent compte de conditions spécifiques telles que des variations de force ionique ou des effets électrostatiques [Schiewer et al. (1997)], ou encore des interactions entre molécules d'adsorbat [Temkin et al. (1940)].

Les études disponibles sur la sorption de molécules organiques sur des systèmes similaires au nôtre montrent que les modèles de Freundlich et de Langmuir sont suffisants pour interpréter les données expérimentales.

Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich consiste en un ajustement de l'isotherme à l'aide d'une loi de puissance (équation II.21)

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^n \text{ équation II.21}$$

où Q_{eq} est la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre en ($mmol.g^{-1}$), C_{eq} leur concentration dans la solution au contact du sorbant ($mmol.L^{-1}$), n le paramètre de Freundlich et K_F la constante de Freundlich.

Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré : il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples.

Ce modèle est initialement purement mathématique, des études ont montré un lien entre la valeur de n et l'affinité du matériau adsorbant pour la molécule considérée [Weber (1985)]. Plusieurs études [Chern et al. (2002) ; Choy et al. (1999) ; Kumar et al. (2007)] montrent que l'adsorption de molécules organiques sur un charbon actif par l'intermédiaire d'interactions de type Van der Waals est caractérisée par des valeurs assez basses de n , de 0,1 à 0,2. Dans le même temps les biosorbants tels que l'alginate [Ashour et al. (2008)] ou le chitosane [Crini et al. (2008)] sont caractérisés par des valeurs plus élevées, de l'ordre de 0,4 à 0,8 du fait de l'implication d'interactions de type électrostatique.

Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est bâti à partir d'une analyse de l'équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules libres en solution. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- les sites d'adsorption sur le matériau sont indépendants et équivalents.
- chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule, formant ainsi une monocouche sur la surface.
- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

Dans ces conditions l'équilibre d'adsorption peut s'écrire comme :

$$M + S = SM, \text{ de constante d'équilibre } K_L$$

La quantité de molécules fixée sur l'adsorbant à l'équilibre (SM) est notée q_{eq} . C_{eq} est la concentration en molécule (M) dans la solution et V le volume de solution.

Le principe de conservation de la matière indique que la somme des quantités de sites actifs libres (S) et occupés (SM) à l'équilibre est égale à la quantité de sites actifs initiale. Par ailleurs, un site ne pouvant adsorber qu'une seule molécule, cette quantité initiale de sites est égale à la capacité maximum de l'adsorbant q_{\max} . La quantité de sites libres à l'équilibre est donc égale à la différence entre la quantité initiale de sites, q_{\max} , et la quantité de sites occupés, q_{eq} .

L'expression de la constante d'équilibre K_L permet d'écrire l'équation II.22.

$$K_L = \frac{[SM]}{[S][M]} = \frac{\left(\frac{q_{eq}}{V}\right)}{\left(\frac{q_{\max} - q_{eq}}{V}\right) C_{eq}} = \frac{q_{eq}}{C_{eq}(q_{\max} - q_{eq})} \quad \text{équation II.22}$$

En normalisant les quantités q_x par la masse d'adsorbant, on obtient les grandeurs Q_x ; un réarrangement de l'équation précédente donne alors l'équation de Langmuir (équation II.23).

$$Q_{eq} = \frac{Q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{équation II.23}$$

où Q_{eq} est la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre ($mmol.g^{-1}$), C_{eq} leur concentration dans la solution ($mmol.L^{-1}$), Q_{\max} la capacité d'adsorption maximum du sorbant ($mmol.g^{-1}$) et K_L la constante de Langmuir ($L.g^{-1}$).

La constante de Langmuir est ainsi identifiée à la constante d'équilibre de la réaction de fixation d'une molécule libre sur un site de l'adsorbant.

Ce modèle présente l'avantage d'être directement relié à un phénomène physique ; malgré des hypothèses initiales pouvant paraître contraignantes, il a été utilisé avec succès pour décrire l'adsorption sur de nombreux types de matériaux : charbon actif [McKay et al. (1985)], biosorbants [Davis et al. (2003)] ou adsorbants minéraux [Janos et al. (2003)]...

En particulier, il permet de prévoir la saturation d'un sorbant lorsque tous les sites susceptibles d'interagir avec les entités adsorbées sont occupés. Ce phénomène se traduit sur l'isotherme d'adsorption par un palier, c'est-à-dire une valeur constante de Q_{eq} , dénommée capacité d'adsorption maximum Q_{\max} . Le modèle de Langmuir apparaît donc comme particulièrement adapté à l'étude d'adsorbants possédant un nombre limité de sites actifs lorsque les ions ou molécules adsorbés se montrent peu capables de se condenser en couches multiples.

IV.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- la réaction d'adsorption elle-même.

Au cours des expériences d'adsorption menées dans cette thèse, une agitation des solutions est maintenue, ce qui permet de les considérer comme homogènes et de négliger la diffusion des espèces dans le volume de la solution.

Trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales : pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 et diffusion intraparticulaire.

Modèle pseudo-ordre 1

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 1 a été proposé par Lagergren en 1898. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite avec l'équation II.24.

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_1 \cdot (Q_{eq} - Q(t)) \quad \text{équation II.24}$$

$Q(t)$ est la quantité de soluté adsorbé au temps t , Q_{eq} la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_1 une constante cinétique. Après intégration, on obtient l'équation II.25.

$$\ln(Q_{eq} - Q(t)) = \ln(Q_{eq} - Q_0) - k_1 t \quad \text{équation II.25}$$

Q_0 est la quantité initiale de soluté.

Modèle pseudo-ordre 2

Développé par Y.S. Ho et G. McKay [*Ho et al. (1998)*] pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation II.26.

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_2 \cdot (Q_{eq} - Q(t))^2 \quad \text{équation II.26}$$

$Q(t)$ est la quantité de soluté adsorbé au temps t , Q_{eq} la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_2 une constante cinétique. Après intégration, on obtient l'équation II.27.

$$\frac{1}{Q_{eq} - Q(t)} = \frac{1}{Q_{eq}} + k_2 t \quad \text{équation II.27}$$

Cette équation s'avère plus adapté pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo ordre 1 pour de nombreux biosorbants [Ho *et al.* (1998)].

Modèle de diffusion intraparticulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Allen *et al.* [Allen *et al.* (1989)] ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t (équation II.28)

$$Q(t) = k_d t^{1/2} \quad \text{équation II.28}$$

k_d est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

Références bibliographiques

- N. Adhoum et L. Monser (2002). *Chemical Engineering and Processing* **41**(1): 17-21.
- S. J. Allen, G. McKay et K. Y. H. Khader (1989). *Environmental Pollution* **56**(1): 39-50.
- I. Ashour, F. A. A. Al-Rub, D. Sheikha et B. Volesky (2008). *Separation Science and Technology* **43**(8): 2208-2224.
- E. D. T. Atkins, W. Mackie et E. E. Smolko (1970). *Nature* **225**(5233): 626-&.
- S. S. Barton, M. J. B. Evans, E. Halliop et J. A. F. MacDonald (1997). *Carbon* **35**(9): 1361-1366.
- S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller (1938). *Journal of the American Chemical Society* **60**: 309-319.
- F. Cheng, J. Liang, J. Zhao, Z. Tao et J. Chen (2008). *Chem. Mater.*
- J.-M. Chern et Y.-W. Chien (2002). *Water Research* **36**(3): 647-655.
- K. K. H. Choy, G. McKay et J. F. Porter (1999). *Resources, Conservation and Recycling* **27**(1-2): 57-71.
- G. Crini et P.-M. Badot (2008). *Progress in Polymer Science* **33**(4): 399-447.
- A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis et H. M. H. Gad (2004). *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **235**(1-3): 1-10.
- T. A. Davis, B. Volesky et A. Mucci (2003). *Water Research* **37**(18): 4311-4330.
- J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla et M. Sánchez-Polo (2007). *Journal of Environmental Management* **85**(4): 833-846.
- E. Dubois (1997). Stabilité des solutions colloïdales magnétiques (ferrofluides). Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
- V. Dupuis (2002). Dynamique lente des systèmes magnétiques désordonnés. Université de Paris Sud (Paris XI)
- N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger et J. N. Pons (1996). *Progress in Colloid & Polymer Science* **100**: 212-216.
- N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger et J. N. Pons (1999). *Journal of Molecular Liquids* **83**(1-3): 233-242.
- S. Foner (1959). *Review of Scientific Instruments* **30**(7): 548-557.
- A. Haug et O. Smidsrod (1965). *Acta Chemica Scandinavica* **19**(5): 1221-&.

- Y. S. Ho et G. McKay (1998). *Chemical Engineering Journal* **70**(2): 115-124.
- G. Horvath et K. Kawazoe (1983). *Journal of Chemical Engineering of Japan* **16**(6): 470-475.
- O. Ioannidou et A. Zabaniotou (2007). *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **11**(9): 1966-2005.
- IUPAC (1985). *Pure and Applied Chemistry* **57**(4): 603-620.
- IUPAC (1994). *Pure and Applied Chemistry* **66**(8): 1739-1758.
- P. Janos, H. Buchtova et M. Ryznarova (2003). *Water Research* **37**(20): 4938-4944.
- A. Kumar, S. Kumar, S. Kumar et D. V. Gupta (2007). *Journal of Hazardous Materials* **147**(1-2): 155-166.
- M. Y. Liu, D. C. W. Tsang, J. Hu, K. T. W. Ng, T. Z. Liu et I. M. C. Lo (2008). *Journal of Environmental Engineering-Asce* **134**(5): 338-345.
- R. Massart (1981). *Magnetics, IEEE Transactions on* **17**(2): 1247-1248.
- G. McKay, M. J. Bino et A. R. Altamemi (1985). *Water Research* **19**(4): 491-495.
- L. Monser et N. Adhoum (2002). *Separation and Purification Technology* **26**(2-3): 137-146.
- S. Roger (2006). Synthèse et caractérisation de ferrogels à base d'alginate. *Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*
- S. Schiewer et B. Volesky (1997). *Environmental Science & Technology* **31**(7): 1863-1871.
- L. G. Sillen et A. E. Martell (1964). Stability constant of metal-ion complexes. London, The Royal Chemical Society
- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska (1985). *Pure and Applied Chemistry* **57**(4): 603-619.
- Suhas, P. J. M. Carrott et M. Carrott (2007). *Bioresource Technology* **98**(12): 2301-2312.
- M. Temkin et V. Pyzhev (1940). *Acta Physicochimica Urss* **12**(3): 327-356.
- F. Villacanas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao et J. L. Figueiredo (2006). *Journal of Colloid and Interface Science* **293**(1): 128-136.
- B. Volesky (2003). *Hydrometallurgy* **71**(1-2): 179-190.
- W. J. J. Weber (1985). Adsorption theory, concepts and models in adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application. New York, Marcel Dekker

C. Y. Yin, M. K. Aroua et W. Daud (2007). *Separation and Purification Technology*
52(3): 403-415.

Chapitre III :

Formulation et caractérisation
des billes d'alginate magnétiques

I Les gels d'alginate	90
I.1 Généralités	90
I.2 Préparation des billes d'alginate.....	93
II Synthèse des billes d'alginate magnétiques	94
II.1 Billes d'alginate réticulées par les ions calcium (CaMB)	94
Expériences préliminaires	95
Protocole expérimental.....	97
II.2 Synthèse de billes réticulées à l'épichlorohydrine (EpiMB).....	100
III Caractérisation des billes.....	103
III.1 Morphologie	103
III.2 Taille des billes.....	105
III.3 Surface spécifique et porosité	106
III.4 Composition des billes	111
Taux d'humidité.....	111
Estimation du nombre de sites carboxylate.....	111
Détermination des quantités de fer, calcium et sodium dans les billes	112
III.6 Propriétés magnétiques des billes	116
Mesures avec un magnétomètre vibrant.....	116
Mesures à l'aide d'un magnétomètre à SQUID	117
Conclusion.....	124
Références bibliographiques	125

La préparation et la caractérisation des billes d'alginate magnétiques utilisées pour l'extraction de molécules organiques sont décrites dans ce chapitre.

La matrice des billes est constituée d'alginate. Leurs propriétés magnétiques sont dues à l'encapsulation de nanoparticules magnétiques de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), apportées sous forme de ferrofluide citraté. D'autre part, l'incorporation de particules de charbon actif permet d'augmenter la capacité de l'alginate à adsorber des molécules organiques.

La synthèse des billes repose sur les mécanismes de gélification propres de l'alginate : deux agents réticulants seront utilisés : des cations Ca^{2+} et l'épichlorohydrine. La méthode de réticulation utilisée a un impact sur les propriétés physiques des billes comme l'élasticité, ou la porosité.

Après une présentation des gels d'alginate, les protocoles suivis pour synthétiser les billes seront détaillés. Les billes d'alginate magnétiques seront ensuite caractérisées : nous étudierons la morphologie et la taille des billes, leur porosité, leur composition chimique et leurs propriétés magnétiques.

I Les gels d'alginate

I.1 Généralités

Les alginates ont la capacité de former des hydrogels en présence de cations divalents ou trivalents. Cette méthode de gélification, dite ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylate portées par les monomères mannuronate (M) ou guluronate (G) des chaînes d'alginate.

Les cations Ca^{2+} sont les plus employés [Draget et al. (2001)] mais les cations divalents Ba^{2+} , Sr^{2+} [Morch et al. (2006)], Co^{2+} et Cu^{2+} , [Rodrigues et al. (2006) ; Jang et al. (1995)] ou les cations trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} sont aussi utilisés [Kroll et al. (1996) ; Zouboulis et al. (2002)]. En particulier, les cations Fe^{3+} permettent de préparer *in situ* des oxydes de fer magnétiques, le réseau d'alginate jouant le rôle de *template* pour les particules [Brayner et al. (2005) ; Llanes et al. (2000)]. On peut noter que les cations Mg^{2+} ne permettent pas la formation d'un gel, le sel d'alginate de magnésium étant soluble dans l'eau. L'affinité des chaînes d'alginate pour les cations responsables de la formation du réseau dépend de la nature des cations et du monomère, M ou G, impliqué. Par exemple, les ions Ca^{2+} présentent une affinité marquée pour les blocs G par rapport aux blocs M [Wang et al. (1998) ; Haug et al. (1965) ; Draget et al. (2000)]. Cette différence d'affinité disparaît lorsque des ions Cu^{2+} sont utilisés à la place des ions Ca^{2+} [Lu et al. (2006)].

Par ailleurs, les motifs M et G jouent des rôles différents au sein du gel ; ses propriétés physiques dépendent donc du rapport $\frac{M}{G}$, de la quantité et de la répartition des motifs M et G en blocs MM ou GG ou en blocs hétérogènes MG. Ainsi, les blocs MM forment des structures en ruban souple, conférant au gel une certaine élasticité, et les blocs GG forment des zones de jonction rigides. Le matériau final peut donc être plus ou moins élastique ou mécaniquement résistant selon l'alginate utilisé.

Le mécanisme de gélification de l'alginate a fait l'objet d'une étude approfondie par différentes équipes. [Stokke et al. (2000)] ont utilisé des études de rhéologie et de diffusion des rayons X aux petits angles pour observer la géométrie adoptée par l'alginate lors de sa gélification ; l'interaction calcium/polysaccharide a été simulée à l'aide des modèles de dynamique moléculaire pour observer la conformation des chaînes de polysaccharide en présence et en l'absence de cations calcium [Braccini et al. (1999) ; Peric et al. (2008)]. Le

mécanisme proposé consiste en une transition conformationnelle des chaînes d'alginate après addition des cations multivalents à un sel d'alginate de sodium, les chaînes passant de l'état d'hélices flexibles à un état ordonné où deux chaînes sont associées. L'association de ces deux chaînes se fait par un mécanisme coopératif : la fixation d'un cation dans un bloc GG facilite la capture d'un second cation au sein du même bloc entre les deux chaînes impliquées ; ce mécanisme mène à la formation de zones de jonction au niveau des blocs GG. Par la suite, la gélification se poursuit par une agrégation des zones de jonction en domaines étendus (figure III.1).

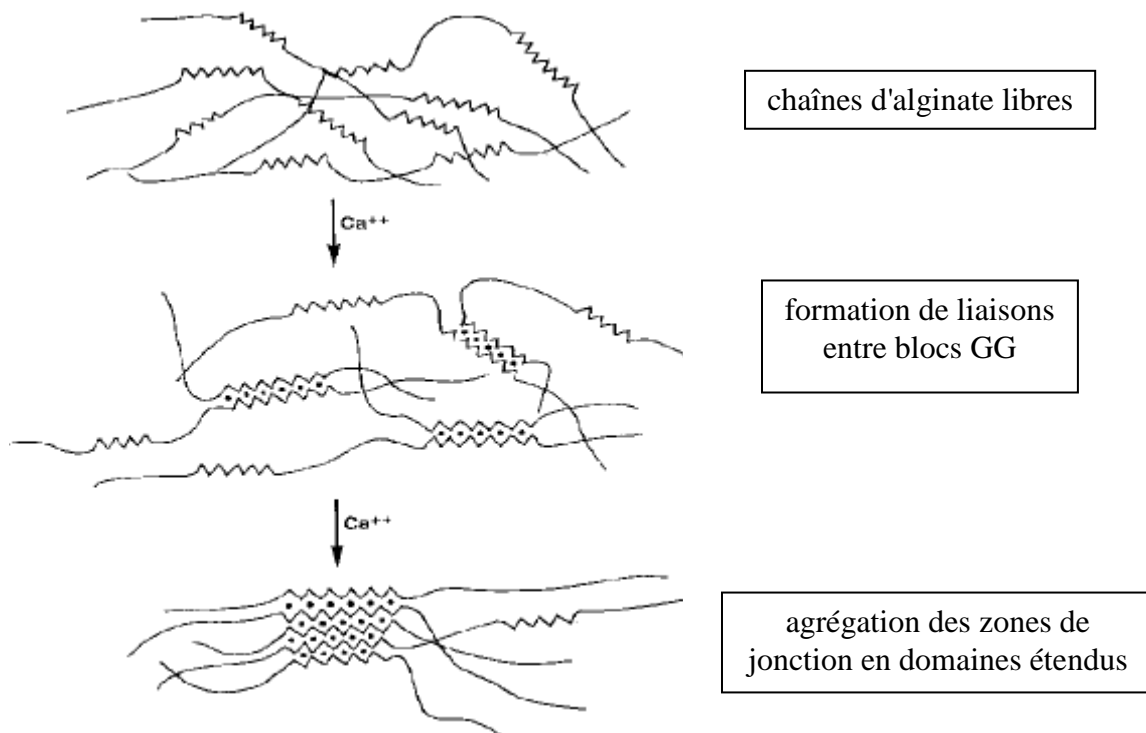


figure III.1 : schéma du mécanisme de formation d'un gel d'alginate de calcium, d'après [McHugh (2001)].

Bien que la gélification ionotropique soit le moyen le plus répandu pour préparer des gels d'alginate, le besoin de moduler les propriétés physiques, en particulier le comportement mécanique des gels, a conduit à l'utilisation de réticulants chimiques. Les réticulants chimiques utilisés sont de nature variée, mais possèdent des traits communs : deux fonctions réactives distinctes, de façon à pouvoir réagir avec deux chaînes différentes et un squelette carboné souple afin de conférer au gel une certaine élasticité au niveau des zones de jonction [Moe et al. (1993)].

Généralement, un gel d'alginate de calcium est utilisé comme précurseur lors de la préparation de ces gels. Ceci permet de conserver la forme obtenue lors de la phase de gélation ionotropique.

Parmi les réticulants couramment utilisés, on trouve l'épichlorohydrine, le glutaraldéhyde et l'acide adipique dihydrazine (tableau III.1).

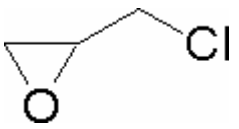
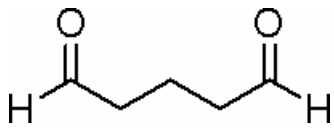
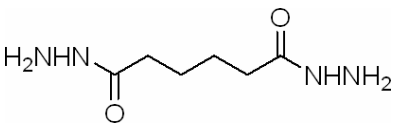
Epichlorohydrine	Glutaraldéhyde	Acide adipique dihydrazine
		

tableau III.1 : structure des réticulants chimiques classiquement utilisés pour former des gels d'alginate.

Ces différents constituants réagissent au niveau des zones de jonction déjà établies où deux monomères G sont rapprochés autour d'un cation divalent. Les fonctions réactives des réticulants réagissent alors avec les fonctions carboxylate ou hydroxyle des monomères G, selon la nature de l'agent réticulant (figure III.2)

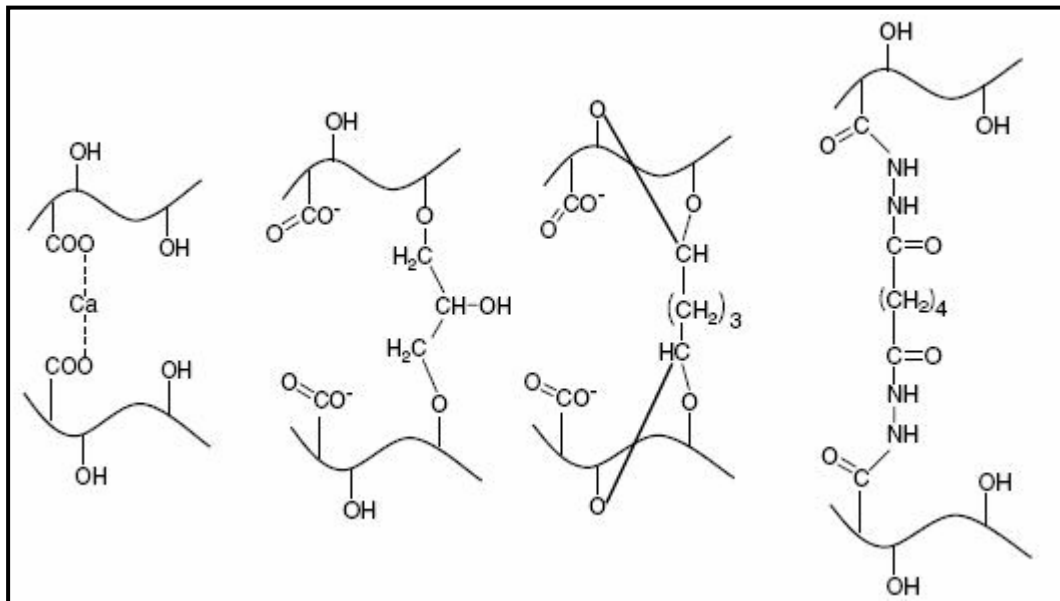


figure III.2 : réticulation de l'alginate, d'après [Bhattarai 07]. Le réticulant est, de gauche à droite : cations Ca^{2+} , épichlorohydrine, glutaraldéhyde et acide adipique dihydrazine.

Les gels d'alginate se présentent sous différentes formes. Selon le procédé utilisé, il est possible d'obtenir des billes de taille variable [Thu et al. (1996) ; Fundueanu et al. (1999)], des films d'épaisseur contrôlée [Roger et al. (2006)] ou des fibres [Størker Moe (1994)]. Dans le cadre du travail présenté ici, nous avons préparé des billes de taille millimétrique.

I.2 Préparation des billes d'alginate

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature, les trois les plus couramment utilisées sont :

- **La synthèse par extrusion** [Velings *et al.* (1995) ; Fundueanu *et al.* (1999)] : une solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation.
- **La gélification d'un aérosol** [Serp *et al.* (2000)] : cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille.
- **La synthèse en microémulsion** [Safarikova *et al.* (2003) ; Poncelet *et al.* (1999)] : cette méthode conduit à la synthèse de billes de taille micrométrique. Elle repose sur la dispersion d'une solution aqueuse d'alginate au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles.

Dans le cadre de ce travail, nous avons préparé des billes d'alginate contenant des nanoparticules magnétiques et du charbon actif. Nous avons choisi d'utiliser pour cela la synthèse par extrusion dont la mise en œuvre est simple. Cette méthode conduit à la formation de billes de taille millimétrique, ce qui permettra d'encapsuler facilement les différents matériaux envisagés, dont notamment les particules de charbon actif dont la taille peut être supérieure à 100 μm .

Pour jouer sur la porosité des billes, deux types de réticulant sont utilisés : les ions calcium et l'épichlorohydrine. Les billes correspondantes seront dénommées respectivement CaMB et EpiMB par la suite.

II Synthèse des billes d'alginate magnétiques

II.1 Billes d'alginate réticulées par les ions calcium (CaMB)

Le protocole expérimental pour la préparation des billes d'alginate par extrusion est largement décrit dans la littérature [Fundueanu et al. (1999) ; Blandino et al. (1999)]. Il a été adapté à la synthèse de billes d'alginate magnétiques au cours de la thèse d'Audrey-Flore Ngomsik [Ngomsik et al. (2006)] de façon à encapsuler du Cyanex 272, un extractant commercial, pour adsorber des polluants inorganiques.

Nous avons à notre tour adapté le protocole afin d'automatiser au maximum la synthèse des billes et ainsi faciliter un éventuel changement d'échelle vers une synthèse en grande quantité de billes d'alginate magnétiques. Un mélange contenant l'alginate de sodium, le ferrofluide citraté et le charbon actif est introduit goutte à goutte dans un bain de calcium à l'aide d'une seringue. Un pousse-seringue mécanique a été utilisé pour préparer les billes de façon continue et sans l'intervention d'un opérateur. En outre, les propriétés magnétiques des billes sont utilisées pour les attirer hors de la zone de chute des gouttes et éviter leur coalescence : pour cela, un aimant est placé au niveau du bain de calcium. La figure II.3 présente le montage expérimental utilisé.

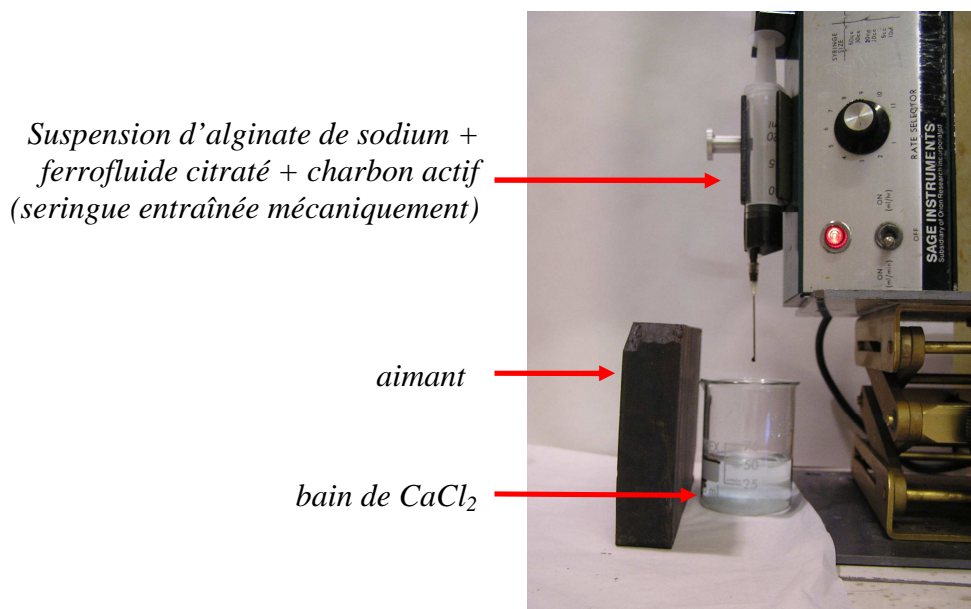


figure III.3 : montage expérimental pour la synthèse des billes d'alginate magnétiques

Expériences préliminaires

Pour mettre au point le protocole de préparation des billes, nous avons effectué quelques expériences préliminaires. Nous avons notamment déterminé le temps nécessaire pour attendre la gélification totale de l'alginate et précisé les conditions expérimentales pour les étapes de lavage des billes d'alginate magnétiques.

Cinétique de gélification

Afin de visualiser les échanges ioniques lors de la gélification et déterminer le temps nécessaire pour une gélification complète, nous avons suivi l'évolution de la masse des billes CaMB et la variation des quantités d'ions calcium ($[Ca]_b$) et sodium ($[Na]_b$) dans les billes en fonction du temps passé dans le bain de calcium (figure III.4).

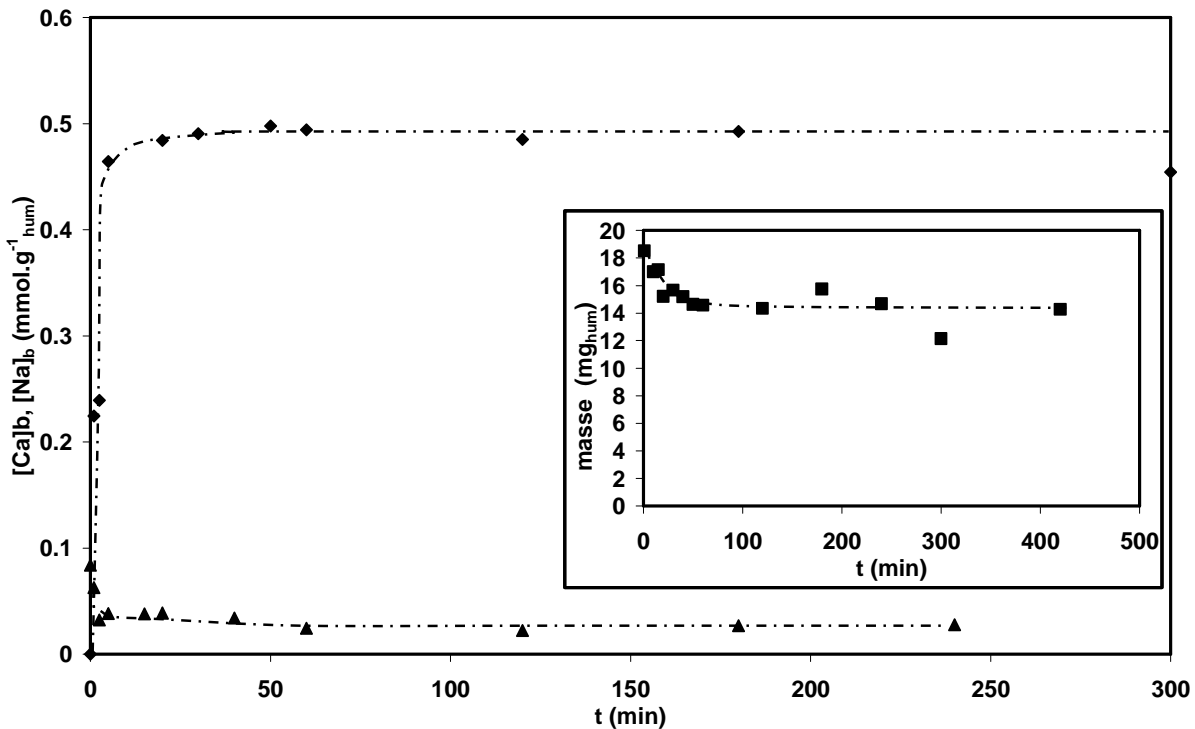


figure III.4 : évolution des quantités de cations calcium (◆) et sodium (▲) dans les billes CaMB en fonction du temps. Les quantités de cations sont exprimées en millimole par gramme de billes humides. La variation de la masse d'une bille (moyenne sur 10 billes) en fonction du temps est reportée en insert. Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil. Conditions expérimentales : mélange précurseur de 50mL comprenant 0,501 g d'alginate ; 0,051 g de charbon actif et 13,2 mL de ferrofluide V2c ; bain de calcium : 67 mL de $CaCl_2$ à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Lors de la gélification, les échanges ioniques s'effectuent en environ 1 heure. Les ions Na^+ sont progressivement remplacés par des ions Ca^{2+} ; à l'équilibre, il ne reste plus que 33%

des ions sodium présents initialement. D'autre part, la masse moyenne d'une bille diminue avant de se stabiliser après environ 1 heure. Cette diminution de masse est attribuée à la formation du réseau d'alginate : sa densification progressive chasse une partie de l'eau contenue dans le volume de la goutte.

Par la suite, nous avons choisi pour la synthèse de nos billes d'alginate un temps de maturation dans le bain de calcium de 10 heures, une durée largement suffisante pour s'assurer de la gélification complète de l'alginate.

Lavage des billes

Le suivi de la gélification des billes CaMB montre que la concentration en ions Ca^{2+} dans les billes après le passage dans le bain de calcium ($[\text{Ca}]_b = 0,49 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$), est bien supérieure à la quantité nécessaire pour un échange 1:2 avec les ions Na^+ initialement présents dans le mélange précurseur. En effet, la concentration initiale de cations Na^+ est égale à $0,088 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$; cette valeur est calculée à partir des quantités de sodium associées aux fonctions carboxylate de l'alginate et du citrate fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques.

Les ions calcium présents dans les billes ne sont donc pas tous associés aux charges négatives des fonctions carboxylate, il reste des ions libres au sein des billes. Or une trop forte force ionique peut diminuer l'affinité des billes vis-à-vis de l'adsorption de polluants chargés par des gels d'alginate, comme [Chen et al. (1997)] l'ont observé lors de l'étude de l'adsorption de cations Cu^{2+} sur des gels d'alginate ou [Chang et al. (1994)] lors de la bioadsorption de cations Hg^{2+} sur des parois cellulaires de *Pseudomonas-Aeruginosa*. Pour éliminer ces ions libres et diminuer la force ionique dans les billes, des lavages à l'eau distillée sont nécessaires. Pour s'assurer de l'efficacité des lavages, nous avons introduit des billes fraîchement préparées dans un bain d'eau distillée et suivi l'évolution de la quantité d'ions calcium dans les billes en fonction du temps. La courbe correspondante est présentée sur la figure III.5.

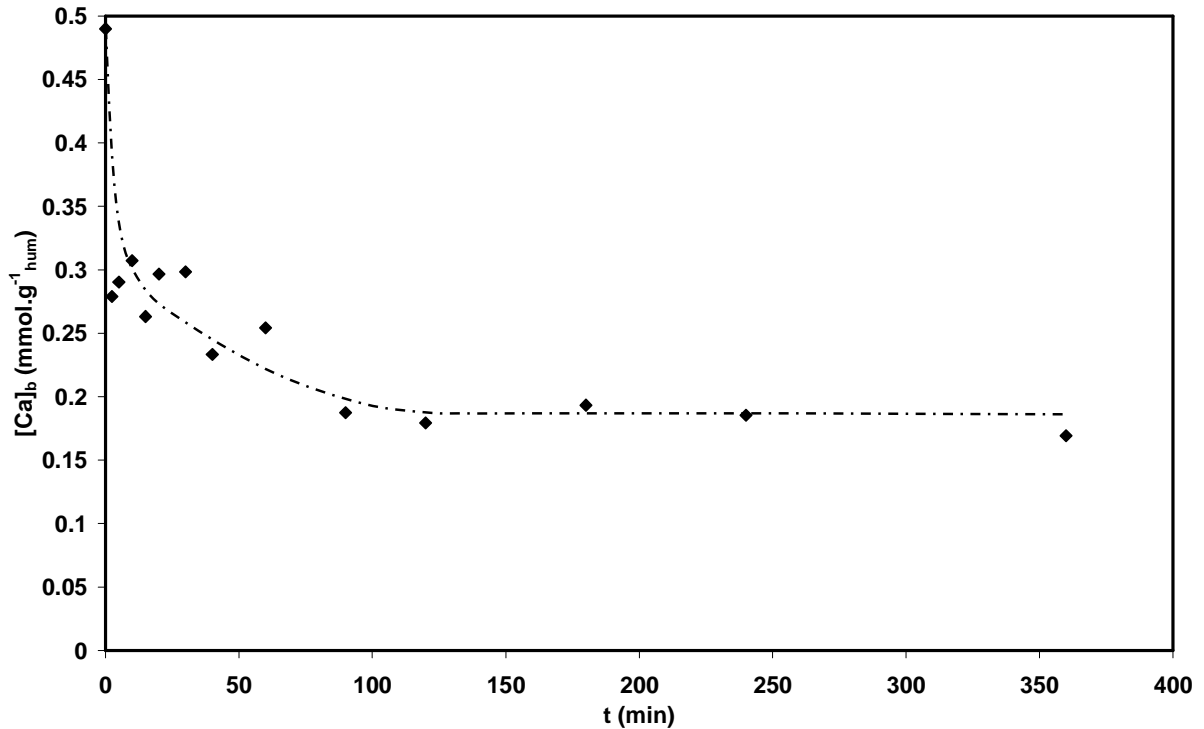


figure III.5 : évolution de la concentration en ions calcium dans un échantillon de billes d'alginate magnétiques fraîchement préparées de masse m_b , placées dans de l'eau distillée. Le trait en pointillés est un guide pour l'œil. Les quantités de cations sont exprimées en millimole par gramme de billes humides.

Conditions expérimentales : $m_b = 7,092 \text{ g}_{\text{hum}}$ contenant 100 mg d'alginate ; 10 mg de charbon actif et 253 mg de nanoparticules de maghémite issues du ferrofluide V3c ; volume du bain : 20mL d'eau distillée.

La quantité d'ions calcium contenus dans les billes diminue progressivement, atteignant un palier au bout d'environ deux heures correspondant à une valeur finale de $0,17 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$, soit une diminution de 60%. Cette quantité reste supérieure à la quantité d'ions calcium nécessaires pour un échange 1:2 avec les ions sodium présents initialement dans les billes. Pour éliminer l'excès d'ions calcium, nous utiliserons par la suite les billes après trois lavages successifs d'une durée de deux heures chacun dans des bains d'eau distillée.

Protocole expérimental

La procédure suivie pour préparer les billes CaMB est détaillée dans l'encadré suivant.

Protocole expérimental : Synthèse de billes CaMB

- Préparation du mélange de matériaux précurseurs : on ajoute dans un bécher des masses connues d'alginate de sodium (m_{alg}) ; de charbon actif en poudre (m_{AC}) et un volume V_{FF} de ferrofluide de concentration $[Fe]$ correspondant à une masse de maghémite m_{mnp} . De l'eau distillée est ajoutée de façon à ajuster la concentration en matériaux ; le volume du mélange est noté V .
- Le mélange est agité durant 1,5 à 2 heures à l'aide d'un agitateur mécanique (moteur réglé à une vitesse de 450 tr.min^{-1} entraînant une palette en téflon).
- La solution de précurseurs est versée goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume 400 mL . Le goutte à goutte est effectué à travers une aiguille de $1,1 \text{ mm}$ de diamètre interne à une vitesse de $4,3 \text{ mL.min}^{-1}$; la hauteur de chute des billes est de 6 cm .
- Les billes sont laissées au repos dans le bain de calcium une dizaine d'heures.
- Les billes sont ensuite lavées dans trois bains successifs d'eau distillée de volume $2.V$, et pesées pour déterminer leur masse m_{b0} .

Lors de la formation des billes, le bain de calcium reste incolore, indiquant que le charbon actif et les nanoparticules d'oxyde de fer sont bien encapsulés dans les billes. L'analyse du bain par spectrométrie d'absorption atomique confirme l'absence de fer.

Après leur synthèse, les billes CaMB peuvent être utilisées directement, elles sont alors dite *humides* en raison de l'eau qu'elles contiennent, ou séchées dans une étuve à 70°C pendant trois jours.

Le tableau III.2 précise les quantités de matériaux précurseurs utilisées lors des différentes synthèses de CaMB. Ces quantités (m_{alg} , m_{AC} et m_{mnp}) sont exprimées en masse de matériau par masse de billes CaMB humide ($\text{mg.g}^{-1}_{\text{hum}}$). La quantité m_{mnp} indique la masse de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Référence	m_{alg} ($mg \cdot g_{hum}^{-1}$)	m_{AC} ($mg \cdot g_{hum}^{-1}$)	ferrofluide				V (mL)	m_{b0} (g_{hum}) (billes humides)
			référence	[Fe] ($mol \cdot L^{-1}$)	V_{FF} (mL)	m_{mnp} ($mg \cdot g_{hum}^{-1}$)		
CaMB1	15,5	1,6	V2c	1,2	79,25	39	300	193,69
CaMB2	17,5	1,8	V2c	1,2	19,88	11,1	300	171,69
CaMB3	16,5	1,7	V3c	1,09	87,49	41,7	300	182,18
CaMB4	16,1	1,6	V3c	1,09	87,49	40,7	300	186,29
CaMB5	15,9	1,6	V3c	1,09	87,49	40,3	300	188,37
CaMB6	15,9	15,9	V3c	1,09	14,58	39,8	50	31,62
CaMB7 (plusieurs synthèses)	16	1,6	V3c	1,09	variable	variable	300 et 10	variable
CaMB8	15,1	75,6	V3c	1,09	8,75	38,1	30	19,93
CaMB9 (plusieurs synthèses)	16	1,6	V3c	1,09	variable	variable	5	variable
CaMB10	15,7	1,6	V4c	1,45	87,33	40,2	400	254,60
CaMB11	16,4	0	V4c	1,45	87,33	42,0	400	243,90

tableau III.2 : quantités de matériaux précurseurs utilisées lors des synthèses de billes CaMB.

II.2 Synthèse de billes réticulées à l'épichlorohydrine (EpiMB)

Lorsque l'épichlorohydrine est utilisée en tant que réticulant, la formation du gel d'alginate est plus lente qu'avec les ions calcium : on ne peut donc pas former directement des billes. Cette difficulté est généralement contournée [Bhattarai et al. (2007)] en préparant dans un premier temps des billes CaMB, puis en effectuant la réticulation par l'épichlorohydrine dans un deuxième temps, selon le protocole détaillé dans l'encadré suivant :

Protocole expérimental : préparation de billes EpiMB

- Préparation des billes CaMB selon le protocole décrit précédemment à partir d'un mélange précurseur de volume V .
- Les billes CaMB sont lavées dans trois bains successifs éthanol/eau (60%/40% v/v) d'un volume $2.V$ de façon à échanger les solvants à l'intérieur des billes.
- Les billes sont placées dans une solution constituée d'épichlorohydrine à $15,28 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,165 \text{ mol.L}^{-1}$) dissoute dans un mélange éthanol/eau (60%/40% v/v). Une solution de soude à 1 mol.L^{-1} est progressivement ajoutée ; le pH final est de l'ordre de 13,4.
- Les billes sont laissées dans cette solution pendant 4 heures puis lavées dans trois bains successifs d'eau distillée, chaque lavage dure 2 heures.
- Lors du dernier lavage, le pH est ramené à une valeur proche de 7 par ajout de quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Les billes sont ensuite utilisées directement ou séchées dans une étuve à 70°C .

Comme lors de la préparation des billes CaMB, les billes EpiMB peuvent être utilisées directement sous forme *humide* ou *séchées* dans une étuve à 70°C pendant trois jours.

La réaction de réticulation est rappelée sur la figure III.6.

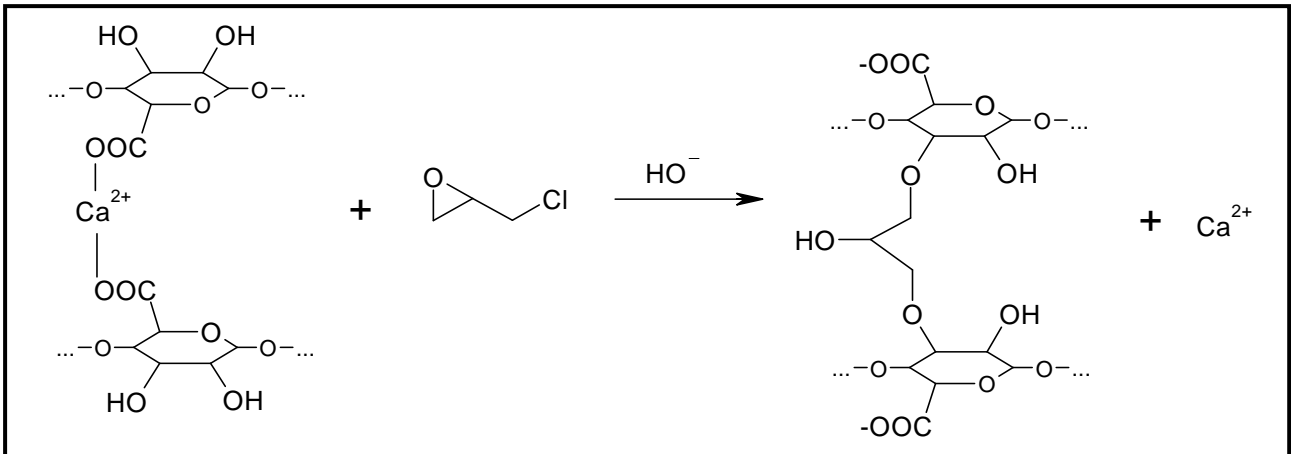


figure III.6 : schéma de la réaction de réticulation de l'alginate par une molécule d'épichlorohydrine à partir d'alginate de calcium, d'après [Bhattacharai et al. (2007)].

Au cours de la préparation des billes EpiMB, on n'observe aucune coloration des différentes solutions, ce qui indique que la totalité du charbon actif et des nanoparticules magnétiques restent encapsulées.

Le tableau III.3 reporte les conditions expérimentales utilisées pour les différentes synthèses de billes EpiMB. Celles-ci sont exprimées en masse de matériau normalisée par la masse de billes EpiMB séchées (en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sec}}$) ou humides (en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{hum}}$).

<i>billes humides</i>	m_{alg} (mg.g _{hum} ⁻¹)	m_{AC} (mg.g _{hum} ⁻¹)	ferrofluide			m_{mnp} (mg.g _{hum} ⁻¹)	V (mL)	V NaOH (mL)	pH final	m_{b0} (g _{hum})
			type	[Fe] (mol.L ⁻¹)	V _{FF} (mL)					
EpiMB1	14,6	1,5	V3c	1,09	8,74	37,0	300	250	13,0	205,30

<i>billes sèches</i>	m_{alg} (mg.g _{sec} ⁻¹)	m_{AC} (mg.g _{sec} ⁻¹)	type	[Fe] (mol.L ⁻¹)	V _{FF} (mL)	m_{mnp} (mg.g _{sec} ⁻¹)	V (mL)	V NaOH (mL)	pH final	m_{b0} (g _{sec})
EpiMB2	305,6	30,6	V3c	1,09	87,49	773,1	300	200	13,0	6,545
EpiMB3	277,3	27,7	V4c	1,45	68,71	709,8	300	150	–	10,82
EpiMB4	264,1	26,4	V4c	1,45	34,35	676,1	150	100	13,5	5,68
EpiMB5	264,7	26,5	V4c	1,45	68,71	673,1	300	200	13,4	11,41
EpiMB6	227,4	227,4	V4c	1,45	68,71	582,3	300	250	13,4	13,19
EpiMB7	279,6	28,0	V4c	1,45	68,71	715,8	300	250	13,2	10,73

tableau III.3 : quantités de matériaux précurseurs utilisées lors des synthèses de billes EpiMB.

III Caractérisation des billes

III.1 Morphologie

Les billes humides obtenues après la synthèse sont sphériques (figure III.7a). Lors du séchage, elles restent sphériques (figures III.7b) ou prennent une forme allongée (figure III.7c). Ceci est lié au mode de préparation des billes. En effet, si on place un aimant près du bain de calcium pour éviter la coalescence des billes lors de la gélification, les nanoparticules magnétiques s'alignent sous l'effet du champ magnétique. Lorsque la gélification est terminée, les nanoparticules magnétiques bloquées dans le réseau d'alginate restent alignées. Ceci introduit de l'anisotropie dans la structure de la bille.

Cet effet est observé par Varga *et al.* ainsi que Csetneki *et al.* [Varga *et al.* (2005) ; Csetneki *et al.* (2006)] et exploité pour préparer des gels magnétiques de porosité contrôlable par la température. Des nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par une coque en polymère thermosensible sont alignées dans un champ magnétique, et un gel de poly(vinyl alcool) (PVA) est formé autour d'elles. A la fin de la gélification, le champ est coupé et les nanoparticules, immobilisées au sein de la matrice, restent alignées. Lorsque la température est augmentée, la taille des coques des nanoparticules diminue, ouvrant un espace dans le gel autour des nanoparticules. L'alignement initial des nanoparticules permet aux cavités ainsi créées de former un pore continu au travers du matériau.

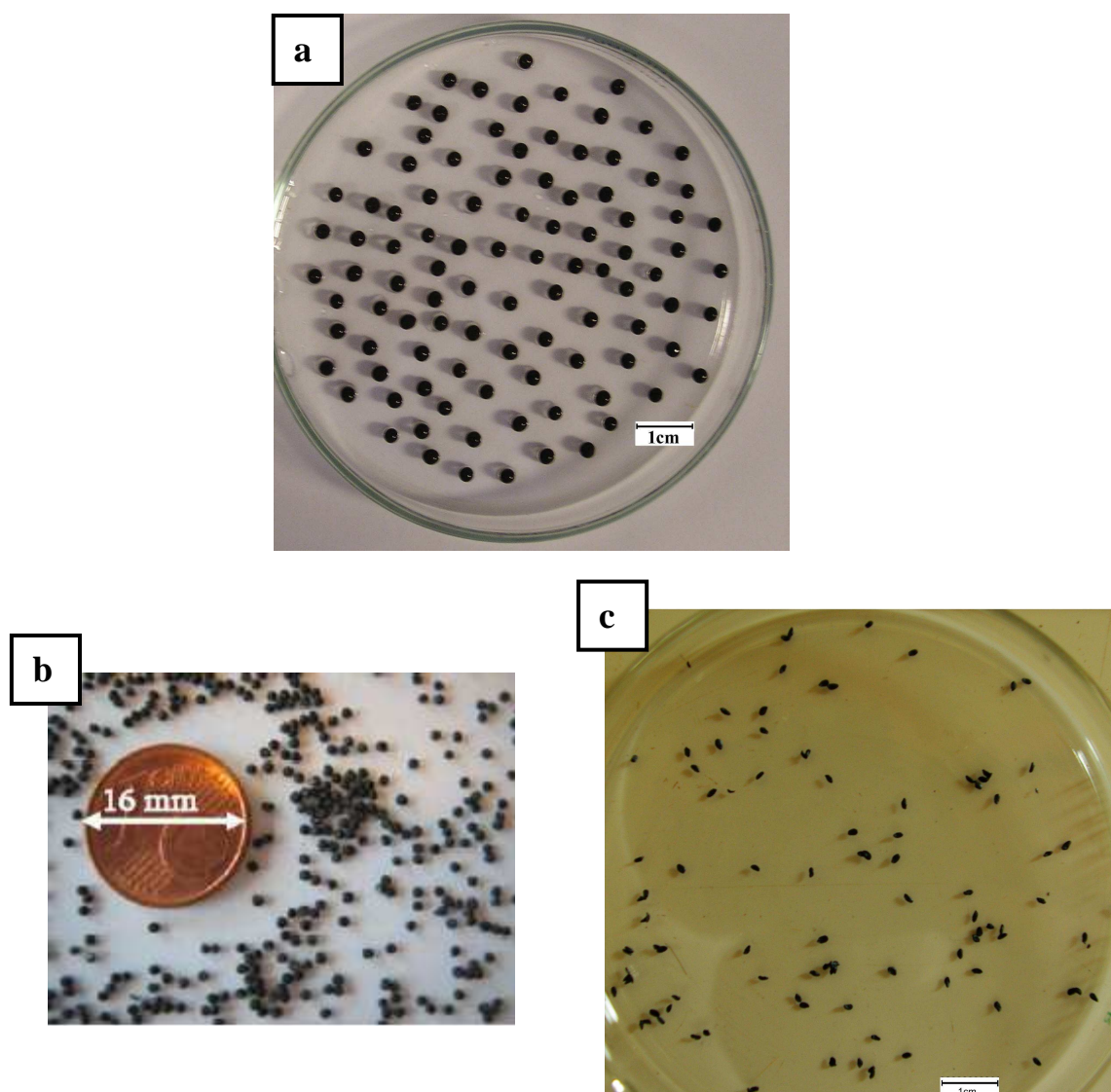


figure III.7 : photographies de billes : a humides ; b séchées, synthétisées sans champ magnétique ; c séchées, synthétisées en présence d'un champ magnétique

III.2 Taille des billes

Les paramètres de la distribution en taille des billes sont obtenus à partir du traitement de photographies numériques des billes par un logiciel de reconnaissance de forme (ImageJ). Pour avoir des mesures précises, l'analyse est effectuée sur plus de 200 billes par synthèse. A titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure III.8 un résultat obtenu pour des billes CaMB humides.

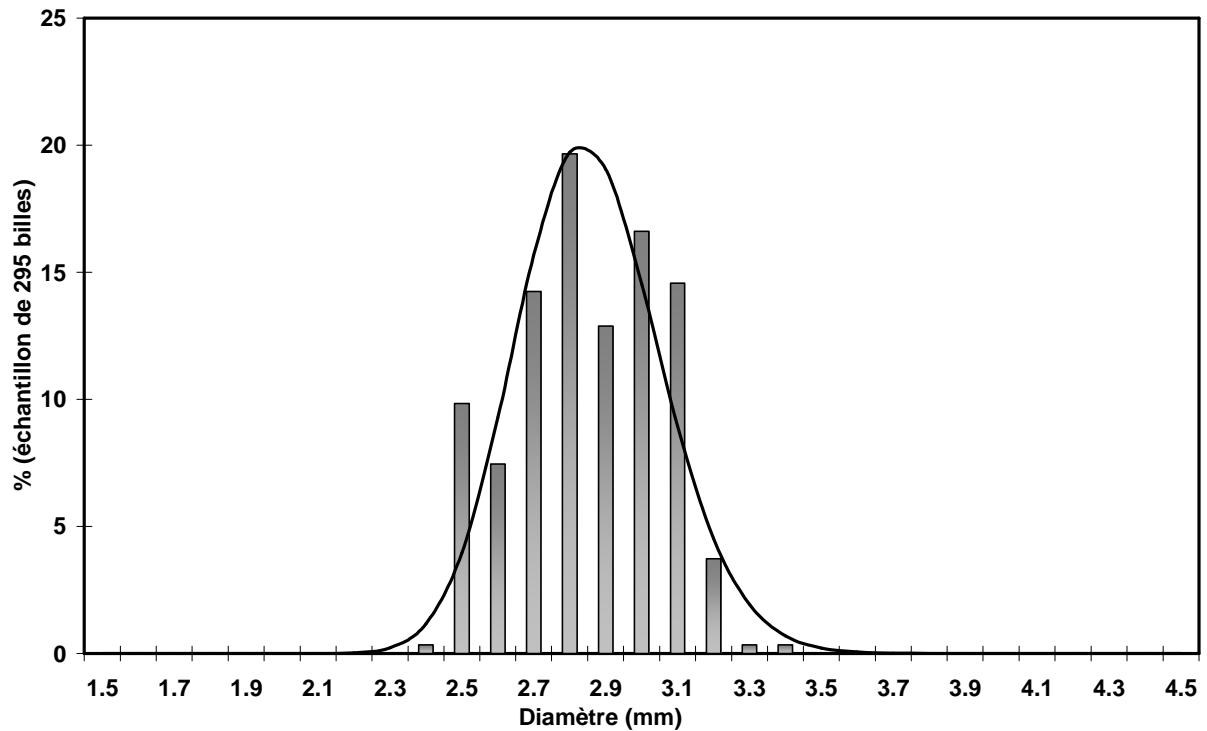


figure III.8 : histogramme de taille pour des billes CaMB humides (CaMB1) modélisé par une gaussienne ($d_0 = 2,85$ mm, $\sigma = 0,07$).

La distribution en taille est modélisée par une fonction gaussienne d'équation

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

L'ajustement de cette équation à la courbe expérimentale par

la méthode des moindres carrés permet d'accéder au diamètre moyen (d_0) et à l'écart type (σ) pour différentes synthèses. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.4.

billes	CaMB					EpiMB
	CaMB1	CaMB7				EpiMB1
m_{alg} (mg.g _{hum} ⁻¹)	15,5	15,5	9,2	9,2	10,9	14,6
m_{AC} (mg.g _{hum} ⁻¹)	1,6	1,6	0,9	0,9	1,1	1,5
m_{mnp} (mg.g _{hum} ⁻¹)	39,2	44,4	79,9	99,8	143,0	37,0
d_0 (mm)	2,85	2,80	3,20	3,15	3,50	2,56
σ	0,07	0,03	0,06	0,04	0,06	0,06

tableau III.4 : diamètre moyen d_0 et polydispersité σ de billes d'alginate magnétiques humides.

Pour une même synthèse, les billes sont relativement homogènes en taille, la valeur de σ étant toujours inférieure à 0,1. La taille moyenne des billes varie en fonction du mode de réticulation de l'alginate : les billes EpiMB sont plus petites que les billes CaMB. En outre, la taille augmente lorsque les billes encapsulent une plus grande quantité de matériau, qu'il s'agisse de nanoparticules magnétiques ou de particules de charbon actif.

La taille des billes EpiMB séchées de forme allongée a été estimée partir des périmètres observés sur les photographies numériques. En modélisant les résultats ainsi obtenus par une distribution gaussienne, on calcule une taille moyenne de 1,3mm et une polydispersité de 0,16. La polydispersité assez forte de ces tailles traduit bien la plus grande irrégularité induite par le séchage à l'étuve.

III.3 Surface spécifique et porosité

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux dépendent du nombre et de la nature des sites actifs mais sont également liées à la présence de pores. La détermination de la surface spécifique, du volume poreux et de la distribution du volume poreux des billes est donc essentielle pour caractériser nos matériaux.

Dans un premier temps, les billes ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les billes d'alginate sans matériau encapsulé (figure III.9a) présentent une surface lisse [Fundueanu *et al.* (1999)]. Par contre, les billes CaMB humides (figure III.9b) ont une surface irrégulière et rugueuse. Ceci peut être lié à la présence de particules de charbon actif de taille micrométrique dans les billes ; Jodra *et al.* [Jodra *et al.* (2003)] observent un

changement d'aspect similaire pour des billes d'alginate encapsulant du charbon actif. La figure III.9c représente la coupe d'une bille CaMB humide : on observe une organisation interne similaire à celle d'une éponge avec de nombreuses alvéoles. Les billes présentent une structure poreuse à l'échelle du micromètre.

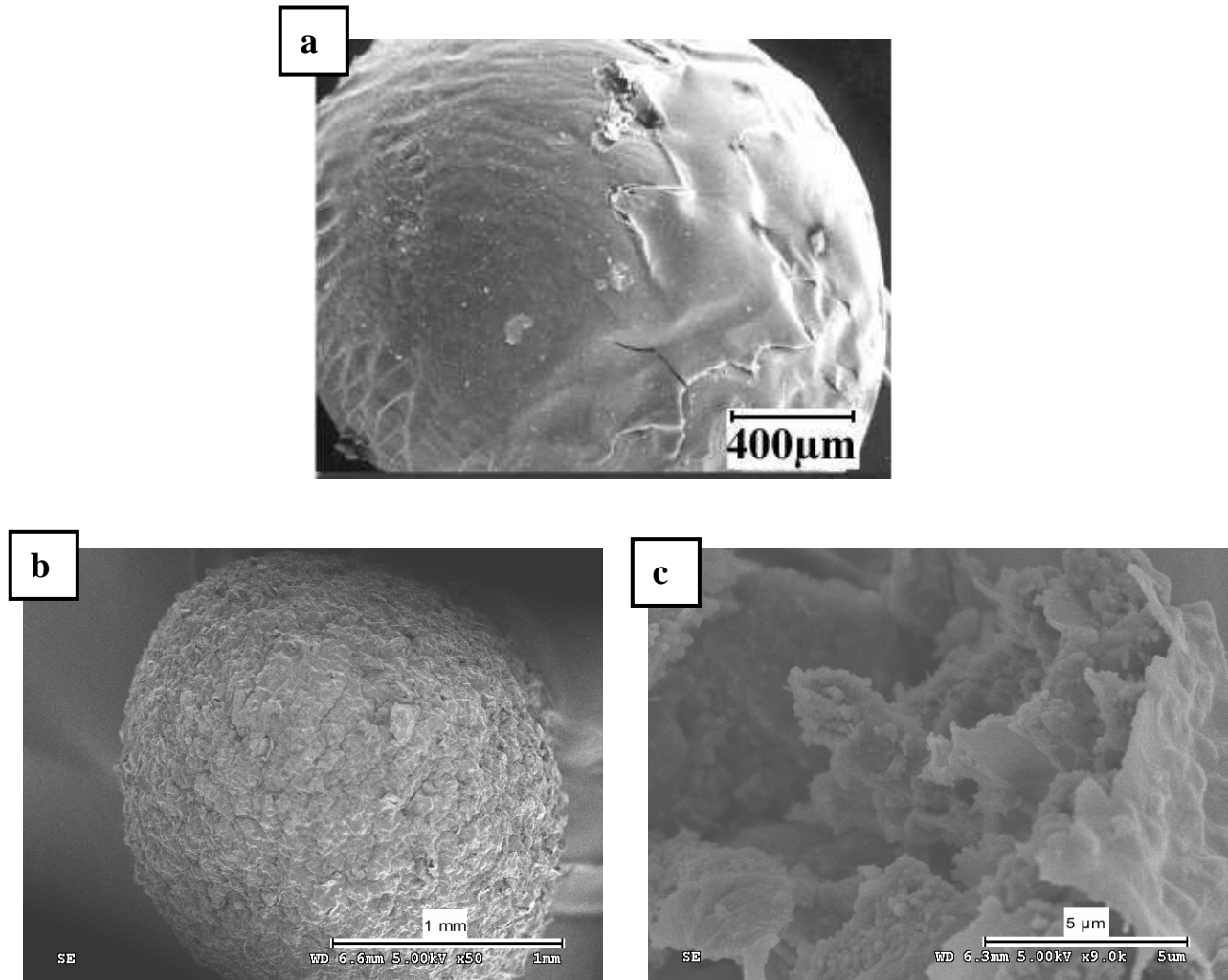


figure III.9 : clichés de microscopie électronique à balayage : **a** bille d'alginate sans matériau encapsulé, d'après [Fundueanu et al. (1999)] ; **b** bille CaMB humide ; **c** coupe d'une bille CaMB humide

Nous avons ensuite effectué des mesures d'adsorption d'azote à basse température (77K) selon le protocole décrit au chapitre II pour déterminer la surface spécifique des billes et quantifier leur porosité. Il est à noter que les traitements thermiques visant à éliminer l'eau des échantillons avant la mesure ne permettent pas d'obtenir des informations sur les billes humides, seules les billes CaMB et EpiMB séchées ont donc été étudiées.

Les mesures effectuées sur les billes CaMB séchées montrent que celles-ci n'adsorbent qu'une faible quantité d'azote et sont donc très peu poreuses. Le séchage à l'étuve

des billes CaMB s'accompagne de la fermeture du volume poreux, par l'effondrement de la structure alvéolaire observée par microscopie électronique à balayage, et la forte réduction de la taille des pores de la matrice d'alginate.

Cette transformation est décrite comme irréversible, principalement en raison de la rigidité de la matrice réticulée par les ions calcium [Peric *et al.* (2008) ; Fundueanu *et al.* (1999)]. Ainsi, des billes CaMB séchées remises dans une solution ne regonflent pas et ne retrouvent pas la porosité des billes humides. De même, Rassis *et al.* [Rassis *et al.* (2002)] observent lors du séchage de gels d'alginate de calcium contenant de la bentonite une densification notable du matériau, avec des pores de petite taille.

Contrairement aux billes CaMB, les billes EpiMB adsorbent les molécules d'azote (figure III.10). Cette différence de comportement permet de montrer indirectement que la réticulation chimique a été efficace. Le traitement des isothermes par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET), décrite au cours du chapitre II, donne accès à la surface spécifique des billes qui représente la surface totale par unité de masse, porosité ouverte comprise. On mesure ainsi pour une synthèse de billes EpiMB une surface spécifique de $65 \pm 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sec}}$, correspondant à environ $2462 \pm 152 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{AC}}$ en rapportant la surface spécifique à la quantité de charbon actif encapsulé. Cette valeur est supérieure à celle du charbon actif non encapsulé ($1465 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{AC}}$) : la surface supplémentaire provient de la matrice d'alginate et des nanoparticules magnétiques.

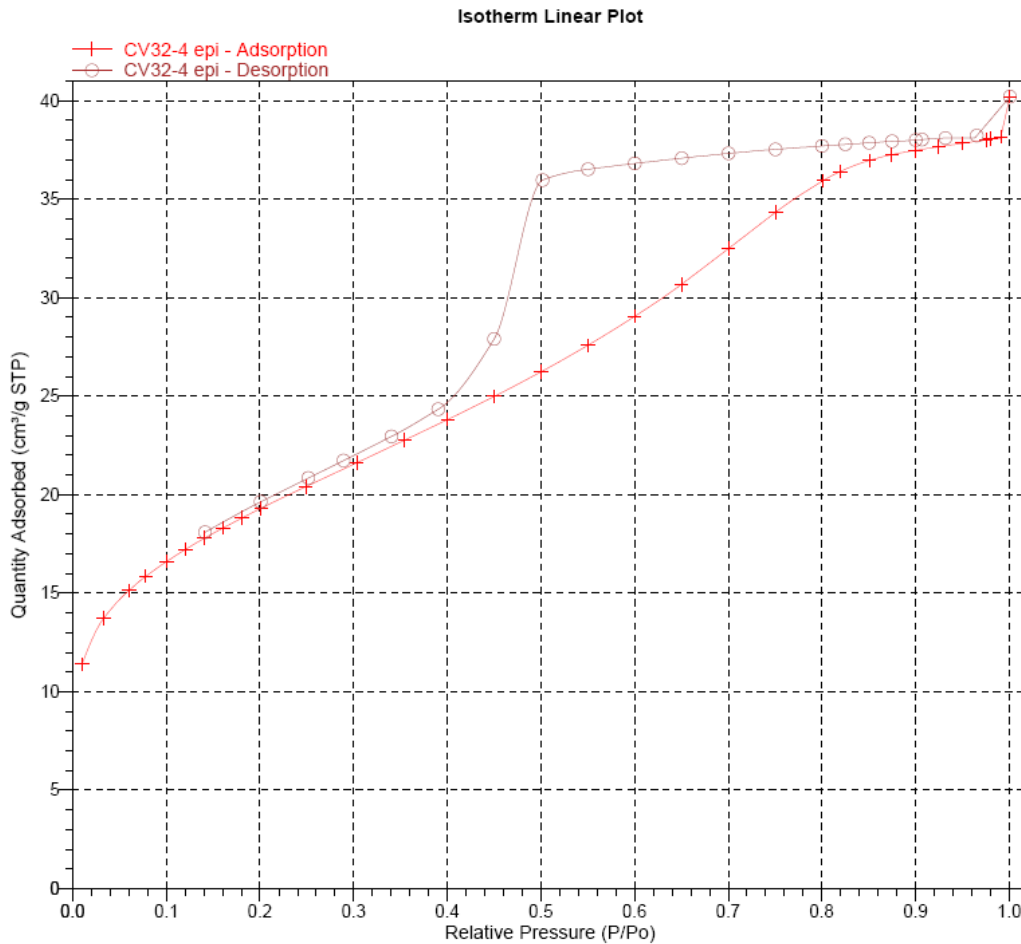


figure III.10 : isotherme d'adsorption d'azote à 77K sur les billes EpiMB2.

L'isotherme d'adsorption d'azote sur les billes EpiMB est complète (pression relative maximale voisine de 1), on peut donc en déduire le volume poreux des billes, $0,059 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sec}}$ soit $2,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{AC}}$, contre $1,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{AC}}$ pour le charbon actif non-encapsulé. D'autre part, l'isotherme de désorption présente une hystérésis par rapport à l'isotherme d'adsorption, indiquant la présence de mésopores. La méthode Horvath-Kawazoe donne accès à la distribution du volume contenu dans ceux-ci moyennant des hypothèses sur la forme des pores. Nous avons pris la même forme en fente que pour le charbon actif, ce matériau contribuant à la majorité de la surface spécifique. La figure III.11 présente un exemple de distribution poreuse obtenue pour les billes EpiMB ; la distribution poreuse pour le charbon actif non encapsulé est rappelée.

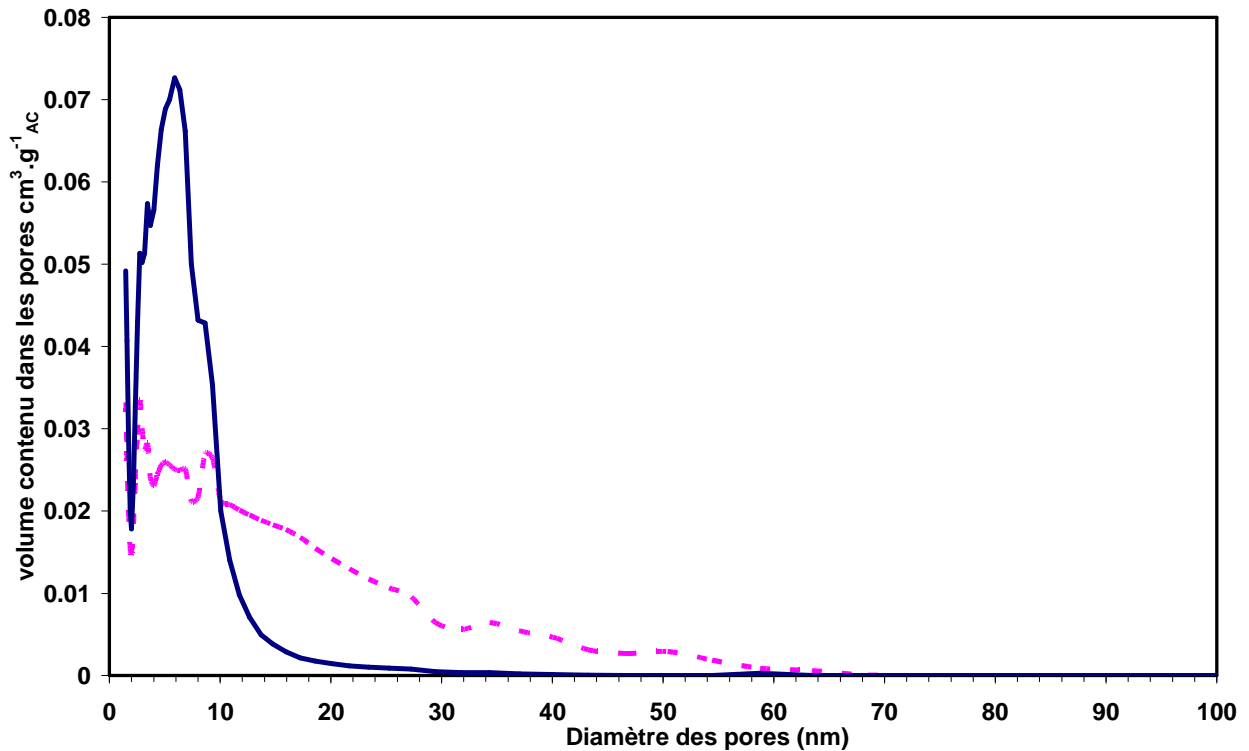


figure III.11 : distribution poreuse calculée par la méthode Horvath-Kawazoe
 trait en pointillés : charbon actif non encapsulé ; trait plein : billes EpiMB2 séchées.

Les largeurs des pores des billes EpiMB sont comprises entre 1 et 15 nm. Ces dimensions sont du même ordre de grandeur que le diamètre moyen des nanoparticules magnétiques, ce qui explique qu'elles restent piégées dans le réseau. Ceci est en accord avec les observations effectuées précédemment indiquant qu'il n'y avait pas de perte de matériau lors de la synthèse des billes. Par contre, les pores sont suffisamment larges pour permettre la diffusion de molécules polluantes, ce qui favorisera leur cinétique d'adsorption.

Par rapport au charbon actif non encapsulé, on perd le volume contenu dans les pores d'une taille supérieure à 15 nm, alors que le volume contenu dans les pores de taille comprise entre 1 et 15 nm est plus important. Cette analyse est compatible avec les observations de Rassis *et al.* [Rassis *et al.* (2002)] sur des gels d'alginate de calcium encapsulant de la bentonite : des images par microscopie électronique montrent que les particules encapsulées sont recouvertes par la matrice d'alginate : celle-ci impose la taille maximale des pores ouverts au matériau qu'elle entoure.

L'augmentation du volume contenu dans les pores de taille comprise entre 1 et 15 nm est liée à la propre porosité de la matrice d'alginate. Ces pores permettent la circulation des molécules à l'intérieur de la matrice des billes et à travers la coque extérieure. La taille maximale observée pour ces pores, proche de 15 nm, est similaire à celle observée par Klein

et al. [Klein et al. (1983)] qui utilisent des billes d'alginate comme support pour des expériences de chromatographie d'exclusion stérique. Dans ces expériences, seules les molécules de Dextran présentant un diamètre hydrodynamique inférieur à 15 ± 1 nm sont ralenties par les billes d'alginate remplissant la colonne : les pores traversant celles-ci sont donc d'une taille inférieure à ce diamètre.

III.4 Composition des billes

Taux d'humidité

Pour déterminer le taux d'humidité des billes d'alginate magnétiques utilisées sous forme humide, des échantillons de billes sont pesés et mis à l'étuve à 70°C jusqu'à ce que leur masse soit stable. Le taux d'humidité obtenu est de l'ordre de $94,5 \pm 0,5$ %. Il varie peu avec la composition des billes et le mode de réticulation.

Estimation du nombre de sites carboxylate

Les fonctions carboxylate des billes jouent un rôle essentiel dans les mécanismes d'adsorption en fournissant des sites chargés susceptibles de fixer des ions. Ces fonctions proviennent des motifs M et G de l'alginate, ainsi que du citrate fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques.

Le nombre de sites carboxylate (n_{prec}) est évalué à partir de la mesure de la quantité de contre-ions sodium associés à ces fonctions au sein du mélange précurseur (équation III.1).

$$n_{\text{prec}} = [\text{Na}]_{\text{alg}} + [\text{Na}]_{\text{mnp}} \quad \text{équation III.1}$$

$[\text{Na}]_{\text{alg}}$ et $[\text{Na}]_{\text{mnp}}$ sont les quantités d'ions sodium servant de contre-ions aux fonctions carboxylate de l'alginate et des nanoparticules magnétiques, respectivement. Elles sont calculées à partir des valeurs déterminées dans le chapitre 2 en multipliant celles-ci par la masse de précurseur normalisée par la masse de bille présentées dans le tableau III.2 (équations II.2 et II.3).

$$[\text{Na}]_{\text{alg}} = [\text{Na}]_{\text{alg,précurseur}} \cdot m_{\text{alg}} \quad \text{équation III.2} ; [\text{Na}]_{\text{mnp}} = [\text{Na}]_{\text{P}} \cdot m_{\text{mnp}} \quad \text{équation III.3}$$

- $[\text{Na}]_{\text{alg,précurseur}} = 4,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{alg}}$
- $[\text{Na}]_{\text{P}}$ dépend du ferrofluide utilisé (voir tableau II.5) et est de l'ordre de $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{maghémite}}$

Les valeurs de n_{prec} pour les différentes synthèses de billes d'alginate magnétiques sont reportées au sein des tableaux III.5 et III.6 pour les billes CaMB et EpiMB respectivement.

Détermination des quantités de fer, calcium et sodium dans les billes

Nous avons déterminé les quantités de fer ($[Fe]_{b0}$), calcium ($[Ca]_{b0}$) et sodium ($[Na]_{b0}$) contenus dans les billes par spectrométrie d'absorption atomique selon le protocole présenté dans le chapitre II. Les résultats de ces dosages pour différentes synthèses de billes CaMB et EpiMB sont reportés dans les tableaux III.5 et III.6. On y rappelle les quantités de matériaux précurseurs ainsi que la masse de billes obtenue à la fin de la synthèse (m_{b0}).

A partir de la quantité de ferrofluide introduite dans les billes, il est possible de calculer la quantité théorique de fer présent dans les billes ($[Fe]_{i0}$). La comparaison de $[Fe]_{i0}$ et $[Fe]_b$ montre un bon accord, indiquant l'encapsulation sans perte des nanoparticules magnétiques.

Dans le cas des billes CaMB, il ne reste plus d'ions sodium, ce qui montre que la réaction de réticulation de l'alginate est totale. Par contre, la concentration en ions calcium $[Ca]_{b0}$ est bien supérieure à $\frac{n_{prec}}{2}$ qui représente le nombre d'ions calcium théoriquement associés aux fonctions carboxylate des billes. Malgré les lavages, il reste des ions calcium libres au sein des billes. Leur quantité est évaluée en plaçant l'échantillon de billes dans 20 mL d'eau distillée pendant 48 heures. La quantité d'ions calcium relargués dans la solution ($[Ca]_l$) est alors dosée. La quantité d'ions calcium associés aux fonctions carboxylate des billes est déterminée à l'aide de la relation $[Ca]_{b0} - [Ca]_l$. Les valeurs calculées sont comprises entre $0,046 \text{ mmol.g}^{-1}_{hum}$ et $0,060 \text{ mmol.g}^{-1}_{hum}$. En exprimant cette quantité en nombre de charges (n_{exp} , voir équation III.4), on obtient des valeurs du même ordre de grandeur que les quantités n_{prec} estimées précédemment.

$$n_{exp} = 2.([Ca]_{b0} - [Ca]_l) \text{ équation III.4.}$$

Pour les billes EpiMB, la réaction de réticulation par l'épichlorohydrine a permis le départ d'une partie du calcium, remplacée par des ions sodium venant de l'ajout de soude. Le calcium restant est présent quasi entièrement sous forme fixe, alors qu'une partie des ions sodium est libre. Si les cations calcium n'étaient présents au sein des EpiMB qu'en temps que contre-ions des citrates ou des fonctions carboxylate, ils auraient été échangés en quasi-totalité par des ions sodium lors de la réaction de réticulation, la soude étant utilisée en large excès. Les ions calcium encore présents dans les billes sont donc vraisemblablement encore

mis en jeu au niveau des zones de jonctions : malgré la réticulation de l'alginate par l'épichlorohydrine, une partie du volume des billes garde la même organisation que les billes CaMB.

Les ions Ca^{2+} et Na^+ restant dans les billes après être restées 48 heures dans l'eau distillée servent de contre-ions aux fonctions carboxylate apportées par l'alginate et les citrates fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques. Les dosages effectués sont donc à comparer au nombre de sites apportés par les précurseurs, alginate et ferrofluide citraté.

La quantité de charges apportée par les contre-ions sodium et calcium est déterminée à l'aide de l'équation III.5.

$$n_{\text{exp}} = 2 \cdot ([\text{Ca}]_{b_0} - [\text{Ca}]_l) + ([\text{Na}]_{b_0} - [\text{Na}]_l) \quad \text{équation III.5.}$$

Les valeurs calculées pour les différentes synthèses sont reportées dans les tableaux III.5 et III.6.

La comparaison entre les valeurs de n_{prec} et n_{exp} pour les différentes synthèses de billes EpiMB montre que le dosage des contre-ions Ca^{2+} et Na^+ dans les billes surestime légèrement le nombre de sites carboxylate par rapport à une détermination à partir des quantités de précurseurs. Toutefois, les valeurs de n_{exp} et n_{prec} restent proches, ce qui montre l'accord entre les deux types de caractérisation du nombre de sites carboxylate des billes.

Le dosage des ions Ca^{2+} et Na^+ dans les billes après adsorption de colorants pourra permettre d'observer l'évolution de l'occupation des sites carboxylate et de quantifier les échanges ioniques.

CaMB								
référence	CaMB1	CaMB3	CaMB4	CaMB5	CaMB6	CaMB8	CaMB10	CaMB11
m_{b0} g_{gum}	193,69	182,18	186,29	188,37	31,62	19,93	254,6	243,9
$[Fe]_{i0}$ $mmol.g^{-1}_{\text{hum}}$	0,49	0,52	0,51	0,50	0,50	0,48	0,50	0,52
$[Fe]_b$ $mmol.g^{-1}_{\text{hum}}$	0,43	0,50	0,53	0,53	0,46	–	–	0,52
$[Ca]_{b0}$ $mmol.g^{-1}_{\text{hum}}$	0,085	0,058	–	0,088	0,079	0,071	0,057	0,055
$[Na]_{b0}$ $mmol.g^{-1}_{\text{hum}}$	0	0	–	0	0	0	0	0,002
$[Ca]_i$ $mmol.g^{-1}_{\text{hum}}$	0,025	0,008	–	0,023	0,033	0,011	0,005	–
$n_{\text{exp}} = 2 \cdot ([Ca]_{b0} - [Ca]_i)$ $mmol.g^{-1}_{\text{hum}}$	0,12	0,10	–	0,13	0,09	0,12	0,10	–
n_{prec} $mmol.g^{-1}_{\text{hum}}$	0,083	0,093	–	0,090	0,090	0,087	0,090	0,073

tableau III.5 : composition chimique des billes CaMB

EpiMB						
référence	EpiMB2	EpiMB3	EpiMB4	EpiMB5	EpiMB6	EpiMB7
m_{b0} g _{sec}	6,545	10,82	5,68	11,41	13,19	10,73
[Fe]_{i0} mmol.g ⁻¹ _{sec}	8,80	9,2	8,79	8,74	7,56	8,90
[Fe]_b dosé mmol.g ⁻¹ _{sec}	–	8,7	8,0	9,2	8,0	8,8
[Ca]_{b0} dosé mmol.g ⁻¹ _{sec}	0,96	0,94	0,77	0,73	0,71	0,77
[Na]_{b0} dosé mmol.g ⁻¹ _{sec}	0,61	0,34	0,87	0,63	0,69	0,11
[Ca]_i mmol.g ⁻¹ _{sec}	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,08
[Na]_i mmol.g ⁻¹ _{sec}	0,22	0,22	0,63	0,51	0,50	0,04
n_{exp} mmol.g ⁻¹ _{sec}	2,3	2,0	1,7	1,6	1,6	1,6
n_{prec} mmol.g ⁻¹ _{sec}	1,4	1,5	1,5	1,5	1,3	1,6

tableau III.6 : composition chimique des billes EpiMB

III.6 Propriétés magnétiques des billes

L'incorporation de nanoparticules d'oxyde de fer au sein de billes d'alginate leur confère des propriétés magnétiques propres. Dans ce paragraphe nous avons comparé le comportement de billes CaMB contenant des quantités variables de nanoparticules magnétiques avec celui du ferrofluide précurseur. Les différentes mesures ont été effectuées à l'aide de deux montages différents : magnétomètre à échantillon vibrant et magnétomètre à SQUID ; le premier permet des mesures qualitatives sur un ensemble de billes tandis que le magnétomètre à SQUID peut être utilisé pour étudier des billes individuelles.

Mesures avec un magnétomètre vibrant

La mesure de la réponse de l'échantillon à un champ magnétique extérieur par un magnétomètre vibrant permet de tracer la courbe d'aimantation qui représente l'évolution de l'aimantation (M) du matériau en fonction du champ magnétique (H) appliqué. Les mesures ont été effectuées sur des billes CaMB humides et sur le ferrofluide citraté non encapsulé (figure III.1). Pour s'affranchir des différences de quantités de nanoparticules dans chaque échantillon, l'aimantation M est normalisée par son aimantation à saturation (M_s).

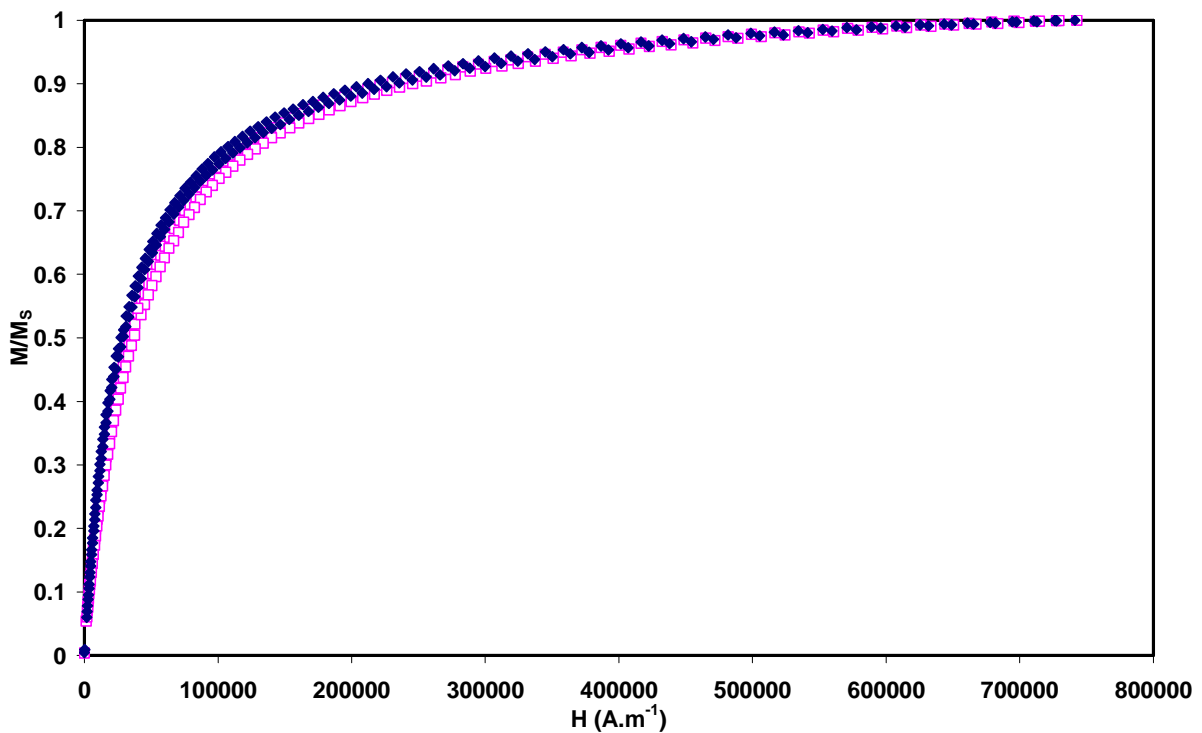


figure III.12 : comparaison des courbes d'aimantation des billes CaMB (CaMB7-2) (\blacklozenge) et du ferrofluide précurseur V3c (\square).

La courbe d'aimantation obtenue pour les billes CaMB humides ne présente pas de différences avec celle du ferrofluide non encapsulé. Les courbes sont caractéristiques d'un comportement superparamagnétique: l'aimantation, nulle en absence de champ magnétique, augmente progressivement avec le champ magnétique appliqué, jusqu'à atteindre un palier correspondant à l'aimantation à saturation M_S du matériau. Lorsque l'on diminue le champ magnétique appliqué, l'aimantation M décroît sans hystérésis, retrouvant une valeur nulle à champ nul. La réponse des nanoparticules magnétiques à un champ magnétique appliqué n'est donc pas modifiée par leur encapsulation.

Mesures à l'aide d'un magnétomètre à SQUID

Nous avons étudié le comportement magnétique des billes CaMB individuelles à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. Un exemple de courbe d'aimantation est présenté sur la figure III.13.

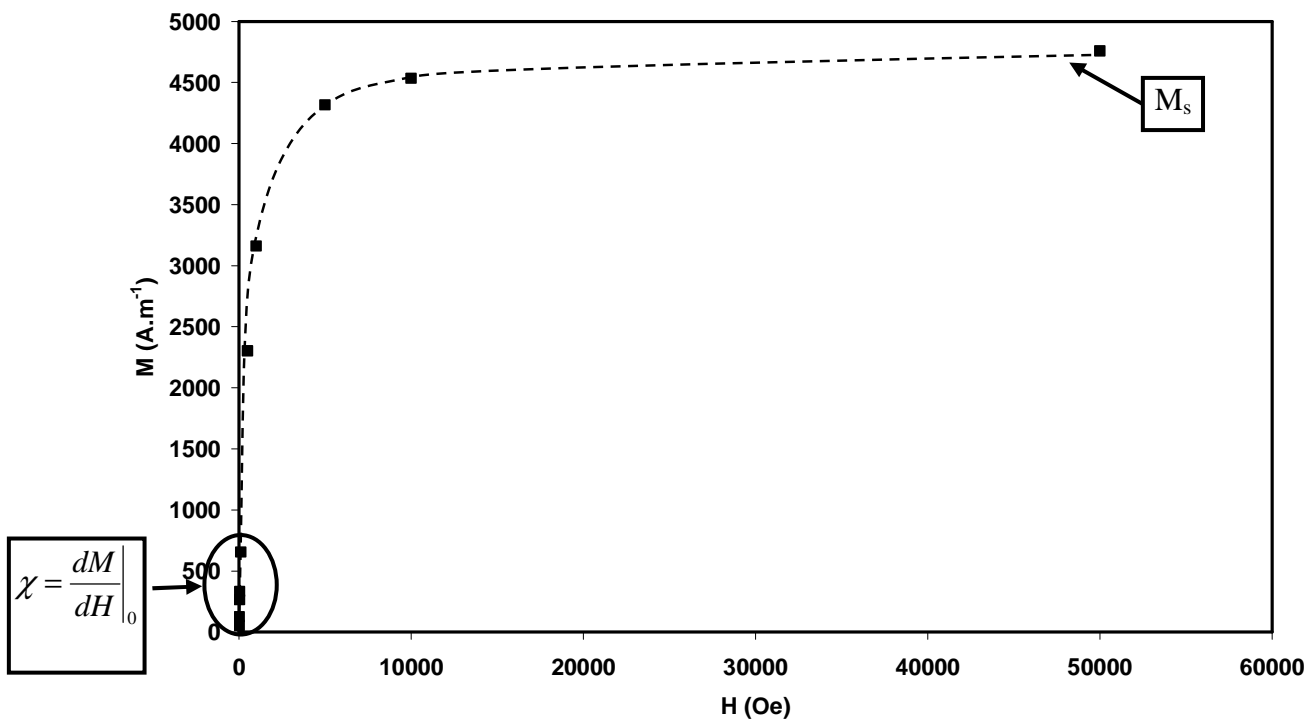


figure III.13 : exemple de courbe d'aimantation d'une billes CaMB enregistrée à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. La courbe en pointillés est un guide pour l'œil.
Quantité de nanoparticules magnétiques encapsulées : $m_{mp} = 115,8 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{hum}}^{-1}$ (bille CaMB9)

A partir de cette courbe on peut déterminer l'aimantation à saturation du matériau (M_S) et la susceptibilité magnétique χ des billes, mesurée à partir de la pente à l'origine de la courbe (équation III.6). Cette grandeur est caractéristique du comportement magnétique d'un

matériau et est utile au calcul de la force magnétique \vec{F} créée par un gradient de champ magnétique extérieur (équation III.7).

$$\chi = \left. \frac{dM}{dH} \right|_0 \quad \text{équation III.6} ; \quad \vec{F} = (\chi \vec{H} \cdot \vec{\nabla}) \vec{H} \quad \text{équation III.7}$$

Expériences préliminaires

Avant d'étudier l'influence de la quantité de nanoparticules magnétiques encapsulées dans les billes sur leurs propriétés magnétiques, nous avons vérifié **(i)** l'homogénéité de la répartition des nanoparticules magnétiques au sein des billes pour une synthèse donnée, **(ii)** la reproductibilité des résultats d'une synthèse à l'autre.

Les mesures ont été effectuées en plaçant une bille au sein du magnétomètre et en imposant des champs magnétiques variant de -800 à 3200 A.m⁻¹ (soit -10 à 40 Oe). Ces champs faibles donnent accès au début de la courbe d'aimantation des billes qui permet de déterminer la susceptibilité magnétique χ . La figure III.14 présente les valeurs obtenues pour deux synthèses de billes différentes, les mesures ayant été effectuées sur 10 billes CaMB pour chaque synthèse.

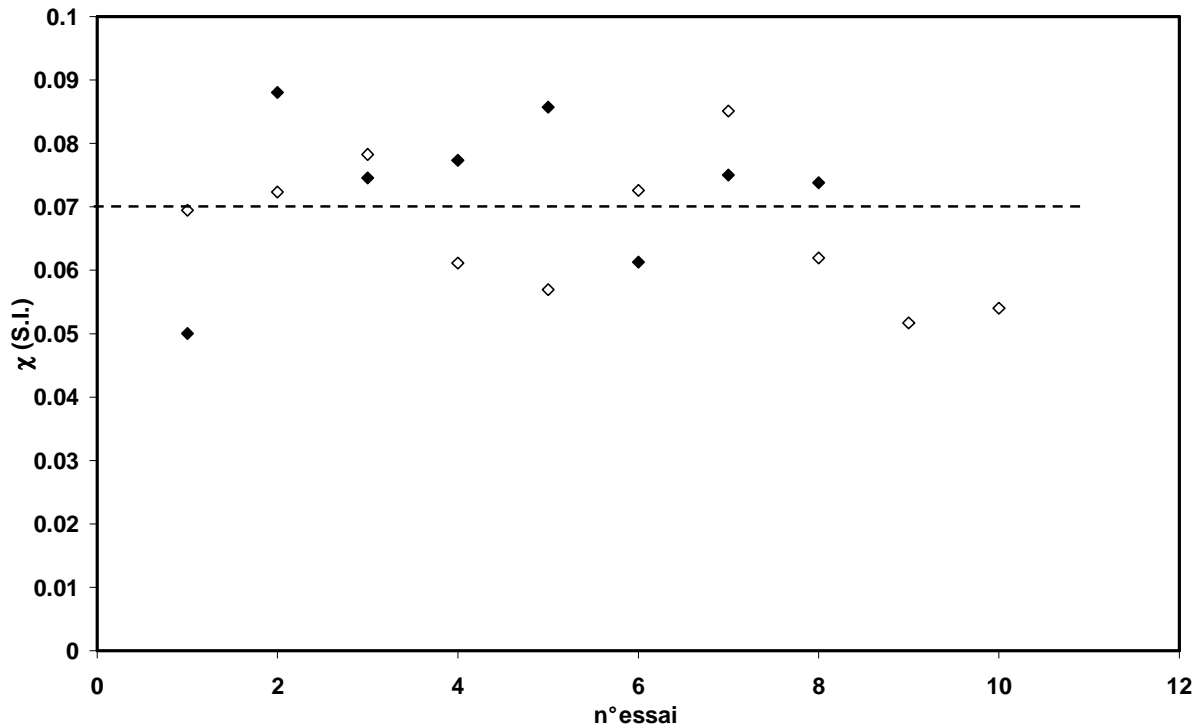


figure III.14 : comparaison des susceptibilités magnétiques enregistrées pour deux synthèses de billes CaMB effectuées dans les mêmes conditions. ◆ 1^{ère} synthèse (CaMB7-1) ; ◇ 2^{ème} synthèse (CaMB7-2)

Conditions expérimentales : $m_{alg} = 17,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $m_{AC} = 1,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $m_{mnp} = 44,4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

Pour une synthèse donnée, la variation de la susceptibilité magnétique est assez importante, ce qui indique que la répartition des nanoparticules magnétiques au sein des billes n'est pas parfaitement homogène. Par contre, la reproductibilité des résultats d'une synthèse à l'autre est très bonne. On obtient en effet des valeurs moyennes de susceptibilité magnétique égales à $0,07 \pm 0,01$ S.I. pour la première synthèse et $0,07 \pm 0,015$ S.I. pour la deuxième. Ce résultat est satisfaisant car le plus important est la reproductibilité des synthèses, les billes n'étant pas utilisées individuellement lors de l'adsorption de polluants.

Effet de la quantité de nanoparticules magnétiques encapsulées sur les propriétés magnétiques des billes

Afin d'optimiser la quantité de ferrofluide à introduire dans les billes d'alginate magnétiques et ainsi minimiser les champs et gradients de champ nécessaires pour induire un déplacement donné de la bille, nous avons étudié l'impact de la quantité de nanoparticules encapsulées sur les propriétés magnétiques des billes. Pour cela, nous avons augmenté progressivement la quantité de ferrofluide utilisé lors de la préparation de la solution de précurseur afin d'obtenir des échantillons de billes présentant des fractions volumiques croissantes en nanoparticules. Les concentrations en fer ont été vérifiées par spectrométrie d'absorption atomique et le diamètre des billes a été mesuré pour calculer la fraction volumique ϕ de nanoparticules dans les billes. Des exemples des courbes obtenues sont présentés sur la figure III.15.

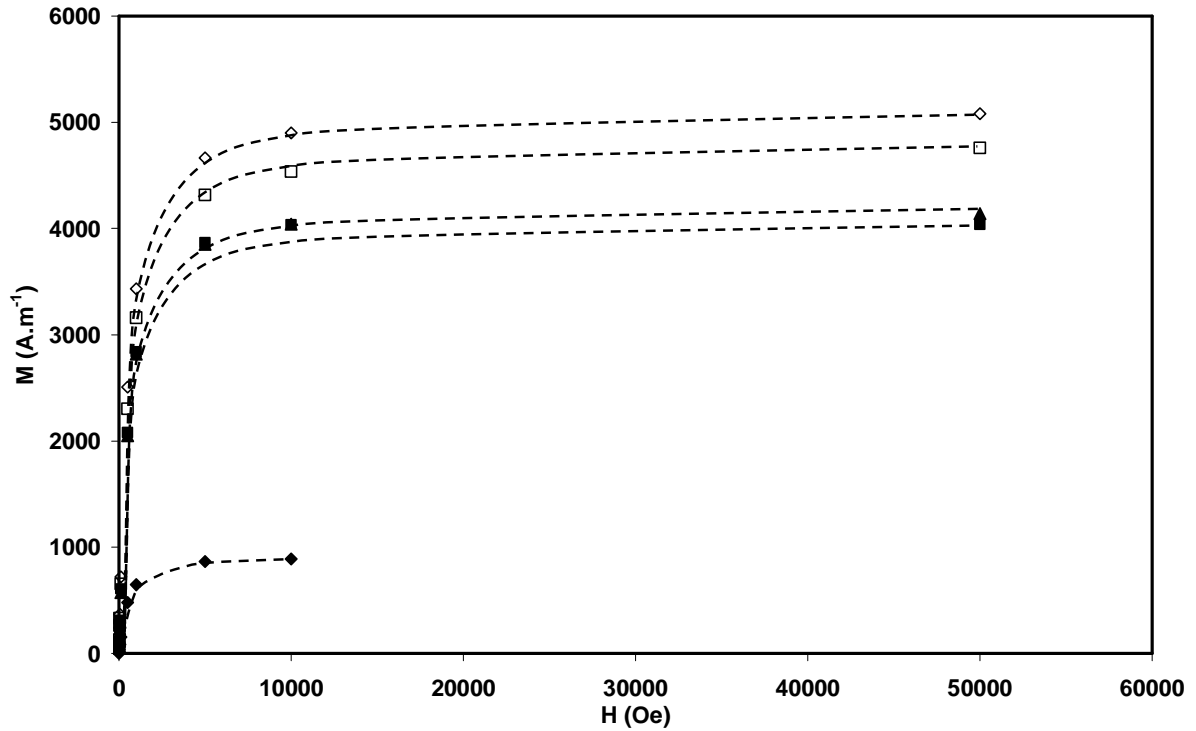


figure III.15 : exemple de courbes d'aimantation de billes CaMB humides contenant des quantités variables de nanoparticules magnétiques enregistrées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. Les courbes en pointillés sont des guides pour l'œil.

Quantités de nanoparticules magnétiques encapsulées m_{mnp} en $mg.g_{hum}^{-1}$ (fraction volumique Φ) : ◆ 31,7 (0,5 %); ■ 57,1 (1,1 %); ▲ 105,2 (1,8 %); □ 115,8 (2,0 %) ; ◇ 118,7 (2,1 %).

A partir de ces courbes on détermine les grandeurs χ et M_s pour chaque échantillon..

L'évolution de χ avec la fraction volumique est reportée sur la figure III.16.

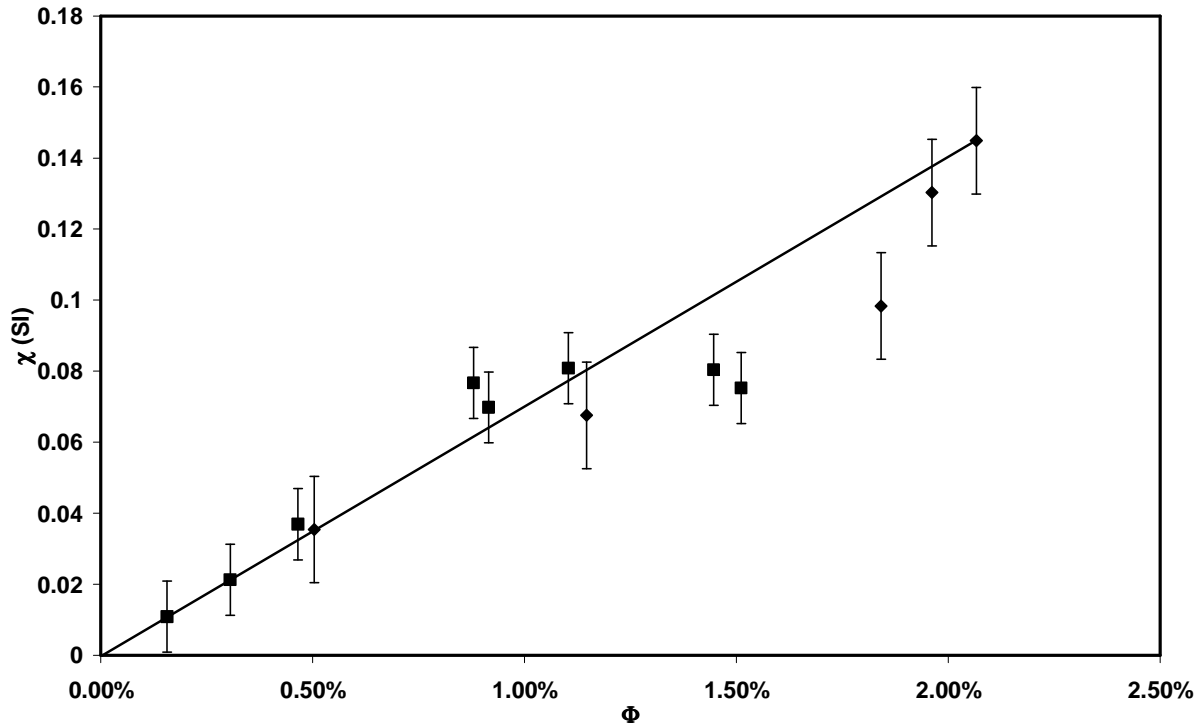


figure III.16 : évolution de la susceptibilité magnétique de billes CaMB humides en fonction de la fraction volumique en nanoparticules magnétiques pour deux séries de synthèses.
 ■ CaMB7 ◆ CaMB9

Les résultats obtenus pour deux séries de synthèses distinctes sont cohérents.

On observe une augmentation linéaire de χ avec la fraction volumique Φ . La pente, $\frac{\chi}{\Phi}$ déterminée avec un coefficient de corrélation de 0,977, est égale à 7,77. Cette valeur est très proche de celle obtenue pour le ferrofluide citraté précurseur ($\Phi < 2\%$; $\frac{\chi}{\Phi} = 7,49$). Ce rapport est caractéristique des nanoparticules utilisées et permet d'accéder au paramètre d'interaction dipolaire $\gamma = 3\chi$ qui représente le rapport de l'énergie d'interaction dipole-dipole magnétique à l'énergie d'agitation thermique [Gazeau et al. (2003)]. Ce résultat montre donc que les interactions entre particules ne sont pas changées lors de leur encapsulation. Notamment les nanoparticules magnétiques ne sont pas agrégées dans les billes et restent bien dispersées comme dans le ferrofluide précurseur.

Sur la figure III.17, nous avons reporté l'évolution de l'aimantation à saturation M_S en fonction de la fraction volumique en particules Φ .

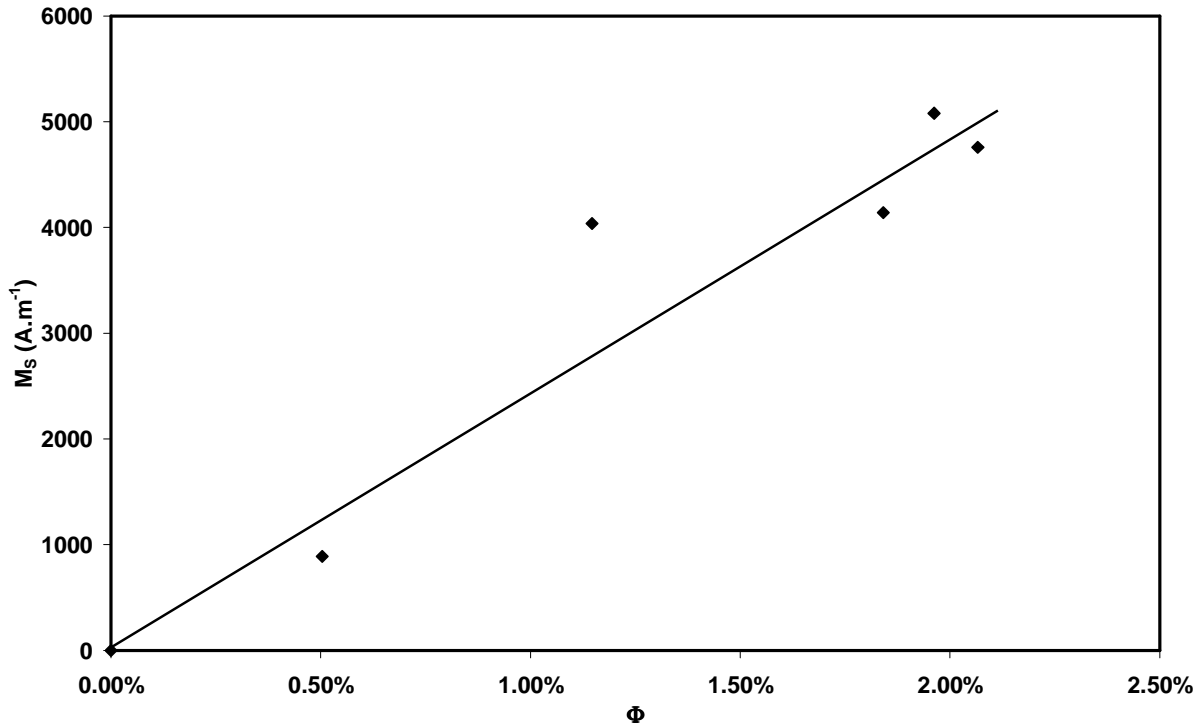


figure III.17 : évolution de l'aimantation à saturation des billes CaMB9 en fonction de la fraction volumique en nanoparticules magnétiques.

Comme pour le ferrofluide, l'aimantation à saturation des billes d'alginate magnétiques varie linéairement avec la fraction volumique en nanoparticules magnétiques. Par contre, la pente, égale à $213000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, pour les billes est inférieure à celle mesurée pour le ferrofluide précurseur, $254000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$; elle reste toutefois du même ordre de grandeur. La différence peut s'expliquer par une mauvaise soustraction de la contribution diamagnétique de la cellule en plastique utilisée pour porter l'échantillon, cette contribution diminuant l'aimantation mesurée.

En résumé, les propriétés magnétiques des billes d'alginate encapsulant des nanoparticules d'oxyde de fer ont été étudiées par deux méthodes différentes. La mesure par magnétomètre à échantillon vibrant montre un comportement global superparamagnétique, similaire à celui d'une suspension stable contenant le même type de nanoparticules. De même l'étude des billes individuelles à l'aide d'un magnétomètre à SQUID montre que l'évolution des paramètres caractéristiques, susceptibilité magnétique χ et aimantation à saturation M_s , avec la fraction volumique en particules est la même que pour le ferrofluide précurseur. Ainsi, l'encapsulation permet de conserver les propriétés magnétiques des nanoparticules employées. En particulier, les interactions magnétiques entre particules ne sont pas modifiées, elles restent bien dispersées au sein des billes et ne semblent pas à priori agrégées. La

détermination des propriétés des billes peut donc être effectuée simplement en extrapolant celles du ferrofluide utilisé pour leur synthèse. L'augmentation de la susceptibilité magnétique et de l'aimantation à saturation avec la quantité de nanoparticules encapsulées montre que l'on peut optimiser les propriétés magnétiques des billes en utilisant un précurseur concentré en nanoparticules. Il faudra toutefois vérifier que les comportements observés restent valables lorsque la fraction volumique en particules dans les billes est supérieure à 2%.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté la préparation de billes d'alginate magnétiques encapsulant des particules de charbon actif. Le protocole de synthèse de ces billes permet de modifier facilement leur formulation, en jouant sur les quantités de matériaux encapsulés ou en changeant le réticulant de la matrice d'alginate. On distingue deux types de billes selon le réticulant utilisé : les billes sont obtenues en utilisant comme réticulant les cations calcium (billes CaMB) ou un réticulant chimique, l'épichlorohydrine (billes EpiMB).

Les billes préparées ont été caractérisées. Leur analyse chimique montre que les matériaux introduits lors de la synthèse sont complètement encapsulés, en particulier les nanoparticules d'oxyde de fer qui confèrent aux billes leurs propriétés magnétiques et contribue via les fonctions carboxylate à augmenter le nombre de sites actifs chargés des billes. Le dosage des cations calcium et sodium permet de qualifier le degré de réticulation de la matrice d'alginate et d'évaluer le nombre global de sites carboxylate apportés par l'alginate et les ions citrate fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques. Ces sites représentent les sites actifs chargés des billes impliqués dans l'adsorption des colorants.

Les billes d'alginate magnétiques apparaissent poreuses à plusieurs échelles. A l'échelle du micromètre, l'observation par microscopie électronique à balayage montre une structure ouverte, très alvéolée. La porosité des billes d'alginate magnétiques pour des tailles caractéristiques inférieures à 100 nm a été étudiée par adsorption d'azote à 77 K, et comparée au charbon actif employé comme précurseur. Les billes développent une surface spécifique supérieure à celle du charbon actif non encapsulé lié à la porosité propre de la matrice d'alginate. La distribution poreuse des billes EpiMB séchées montre que la plus grande partie du volume poreux est localisé dans les pores d'une largeur comprise entre 1 et 15nm. Cette taille est inférieure au diamètre hydrodynamique des nanoparticules magnétiques encapsulées, ce qui leur permet de rester bloquées dans la matrice d'alginate.

Enfin, le comportement magnétique des billes d'alginate a été étudié. Elles présentent un comportement de type superparamagnétique similaire à celui du ferrofluide citraté précurseur. D'autre part, l'étude de la variation de la susceptibilité magnétique et de l'aimantation à saturation en fonction de la fraction volumique en nanoparticules montre que les interactions magnétiques entre particules ne sont pas modifiées par l'encapsulation.

Références bibliographiques

- N. Bhattarai et M. Q. Zhang (2007). *Nanotechnology* **18**(45).
- A. Blandino, M. Macias et D. Cantero (1999). *Journal of Bioscience and Bioengineering* **88**(6): 686-689.
- I. Braccini, R. P. Grasso et S. Perez (1999). *Carbohydrate Research* **317**(1-4): 119-130.
- R. Brayner, T. Coradin, F. Fievet-Vincent, J. Livage et F. Fievet (2005). *New Journal of Chemistry* **29**(5): 681-685.
- J. S. Chang et J. Hong (1994). *Biotechnology and Bioengineering* **44**(8): 999-1006.
- J. Chen, F. Tendeyong et S. Yiacoumi (1997). *Environ. Sci. Technol.* **31**(5): 1433-1439.
- I. Csetneki, G. Filipcsei et M. Zrinyi (2006). *Macromolecules* **39**(5): 1939-1942.
- K. I. Draget, O. Gaserod, I. Aune, P. O. Andersen, B. Storbakken, B. T. Stokke et O. Smidsrod (2001). *Food Hydrocolloids* **15**(4-6): 485-490.
- K. I. Draget, B. Strand, M. Hartmann, S. Valla, O. Smidsrod et G. Skjak-Braek (2000). *International Journal of Biological Macromolecules* **27**(2): 117-122.
- G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres et M. Rinaudo (1999). *Biomaterials* **20**(15): 1427-1435.
- F. Gazeau, F. Boue, E. Dubois et R. Perzynski (2003). *Journal of Physics-Condensed Matter* **15**(15): S1305-S1334.
- A. Haug et O. Smidsrod (1965). *Acta Chemica Scandinavica* **19**(5): 1221-&.
- L. K. Jang, D. Nguyen et G. G. Geesey (1995). *Water Research* **29**(1): 307-313.
- Y. Jodra et F. Mijangos (2003). *Separation Science and Technology* **38**(8): 1851-1867.
- J. Klein, J. Stock et K. D. Vorlop (1983). *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology* **18**(2): 86-91.
- E. Kroll, F. M. Winnik et R. F. Ziolo (1996). *Chemistry of Materials* **8**(8): 1594-&.
- F. Llanes, D. H. Ryan et R. H. Marchessault (2000). *International Journal of Biological Macromolecules* **27**(1): 35-40.
- L. Lu, X. X. Liu et Z. Tong (2006). *Carbohydrate Polymers* **65**(4): 544-551.
- D. J. McHugh (2001). Production and utilization of products from commercial seaweeds, Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome (Italy)

- S. T. Moe, G. Skjaak-Braek, A. Elgsaeter et O. Smidsroed (1993). *Macromolecules* **26**(14): 3589-3597.
- Y. A. Morch, I. Donati, B. L. Strand et G. Skjak-Brak (2006). *Biomacromolecules* **7**(5): 1471-1480.
- A.-F. Ngomsik, A. Bee, J.-M. Siaugue, V. Cabuil et G. Cote (2006). *Water Research* **40**(9): 1848-1856.
- L. Peric, C. S. Pereira, S. Perez et P. H. Hunenberger (2008). *Molecular Simulation* **34**(4): 421-446.
- D. Poncelet, V. Babak, C. Dulieu et A. Picot (1999). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **155**(2-3): 171-176.
- D. K. Rassis, I. S. Saguy et A. Nussinovitch (2002). *Food Hydrocolloids* **16**(2): 139-151.
- J. R. Rodrigues et R. Lagoa (2006). *Journal of Carbohydrate Chemistry* **25**(2-3): 219-232.
- S. Roger, D. Talbot et A. Bee (2006). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **305**(1): 221-227.
- M. Safarikova, I. Roy, M. N. Gupta et I. Safarik (2003). *Journal of Biotechnology* **105**(3): 255-260.
- D. Serp, E. Cantana, C. Heinzen, U. Von Stockar et I. W. Marison (2000). *Biotechnology and Bioengineering* **70**(1): 41-53.
- B. T. Stokke, K. I. Draget, O. Smidsrod, Y. Yuguchi, H. Urakawa et K. Kajiwara (2000). *Macromolecules* **33**(5): 1853-1863.
- G. S.-B. O. S. H. I. Størker Moe (1994). *Journal of Applied Polymer Science* **51**(10): 1771-1775.
- B. Thu, P. Bruheim, T. Espevik, O. Smidsrod, P. Soon-Shiong et G. Skjak-Braek (1996). *Biomaterials* **17**(11): 1069-1079.
- Z. Varga, G. Filipcsei et M. Zrínyi (2005). *Polymer* **46**(18): 7779-7787.
- N. M. Velings et M. M. Mestdagh (1995). *Polymer Gels and Networks* **3**(3): 311-330.
- X. Wang et S. H. Garth (1998). *Polymer* **39**(13): 2759-2764.
- A. I. Zouboulis et I. A. Katsoyiannis (2002). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**(24): 6149-6155.

Chapitre IV :

Adsorption de colorants par des billes d'alginate
magnétiques réticulées avec des ions calcium

Introduction	129
I Etude à l'équilibre de l'adsorption de colorants par les billes magnétiques	130
I.1 Protocole expérimental	131
I.2 Etude de l'adsorption à l'équilibre	132
Comparaison avec le charbon actif non encapsulé.....	133
I.3 Mise en évidence des échanges ioniques	138
I.4 Effet des quantités de matériaux encapsulés sur l'adsorption des colorants.....	144
Variation de la quantité de charbon actif.....	144
Variation de la quantité de nanoparticules magnétiques encapsulées.....	150
I.5 Effet du pH.....	152
I.6 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	155
Modèle de Freundlich.....	155
Modèle de Langmuir	158
II Cinétique d'adsorption des colorants par les billes	167
II.1 Protocole expérimental	167
II.2 Résultats et discussion	169
II.3 Modélisation	171
Conclusion.....	176
Références bibliographiques	179

Introduction

Au cours de ce chapitre, nous étudierons le comportement des billes d'alginate magnétiques humides réticulées à l'aide de cations calcium (notées CaMB) vis-à-vis de l'adsorption des colorants modèles choisis : le bleu de méthylène chargé positivement et le méthyl orange, chargé négativement. La comparaison des quantités de colorant adsorbé par les billes CaMB permettra d'évaluer l'influence de la nature de la charge du polluant sur son adsorption.

Dans un premier temps, nous observerons le comportement du système à l'équilibre. La mesure de la quantité de colorant adsorbé par les billes CaMB a permis de construire les isothermes d'adsorption. Ces isothermes donnent des informations sur les mécanismes d'adsorption impliqués et permettent de déterminer la capacité d'adsorption de nos billes. L'impact de la formulation des billes et du pH sur les quantités de colorant adsorbé sera également étudié.

Dans un deuxième temps, nous étudierons les cinétiques d'adsorption des colorants par les billes CaMB, de façon à déterminer les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

I Etude à l'équilibre de l'adsorption de colorants par les billes magnétiques

L'adsorption à l'équilibre des colorants par les billes CaMB humides a été étudiée en construisant des isothermes d'adsorption. Elles représentent la variation de la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (Q_{eq} en $\text{mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$) en fonction de la concentration en colorant dans la solution (C_{eq} en mmol.L^{-1}). De façon à éliminer l'influence de la quantité d'adsorbant utilisée pour construire les isothermes, Q_{eq} est normalisé par la masse de matériau utilisée ; (équation IV.1).

$$Q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad \text{équation IV.1}$$

V est le volume de la solution de colorant dans laquelle sont plongées les billes CaMB, C_0 la concentration initiale en colorant et m la masse d'adsorbant, noté m_b pour les billes et m_{AC} pour le charbon actif.

Une isotherme d'adsorption permet donc de traduire graphiquement l'équilibre s'établissant entre les molécules de colorant présentes dans la solution et celles adsorbées sur les billes CaMB. Les propriétés de cet équilibre se répercutent sur la forme des isothermes [Hinz (2001)]. Notamment, lorsque le matériau adsorbe une quantité finie de colorants par unité de masse, l'isotherme d'adsorption présentera un plateau correspondant à la capacité d'adsorption maximum du matériau, notée Q_{max} .

Pour vérifier que le charbon actif encapsulé conserve ses propriétés d'adsorbant, nous avons construit les isothermes d'adsorption des deux colorants par le charbon actif non encapsulé.

L'influence de la formulation des billes sur l'adsorption des colorants est également étudiée, en particulier en regard de la quantité de charbon actif et de nanoparticules magnétiques encapsulées.

Enfin, nous avons observé l'impact du pH de la solution de colorants sur les propriétés d'adsorption.

I.1 Protocole expérimental

Pour réaliser une isotherme d'adsorption, les échantillons sont préparés en mettant en contact une solution de colorant de concentration initiale connue avec l'adsorbant, billes ou charbon actif non encapsulé. Lorsque l'équilibre est établi, l'adsorbant est extrait de la solution. La quantité de colorant non adsorbé dans la solution est ensuite analysée par spectrophotométrie.

Pour l'étude des billes CaMB, nous avons choisi de fixer la quantité de billes et de faire varier la concentration initiale de colorant. Les billes n'ayant pas été séchées après leur synthèse, nous parlerons de billes CaMB humides. Pour réaliser les isothermes d'adsorption par le charbon actif non encapsulé, nous avons mis en contact une solution de colorant de concentration initiale fixée avec une masse de charbon actif variable. Le protocole expérimental employé est donné dans le chapitre II.

Les isothermes sont construites à température ambiante. Pour chaque isotherme, les conditions expérimentales utilisées sont précisées dans la légende de la figure.

Les précisions suivantes seront données :

- pH des échantillons : sauf indication contraire, la valeur de pH correspond au pH naturel des échantillons, sans addition de base ou d'acide.
- Masse de billes humides m_b utilisée pour chaque échantillon.
- Référence de la synthèse des billes CaMB.

La référence de la synthèse permet de retrouver la composition des billes donnée dans le tableau III.2 (chapitre III).

1.2 Etude de l'adsorption à l'équilibre

Les isothermes d'adsorption du méthyl orange et du bleu de méthylène par les billes CaMB humides sont présentées sur la figure IV.1.

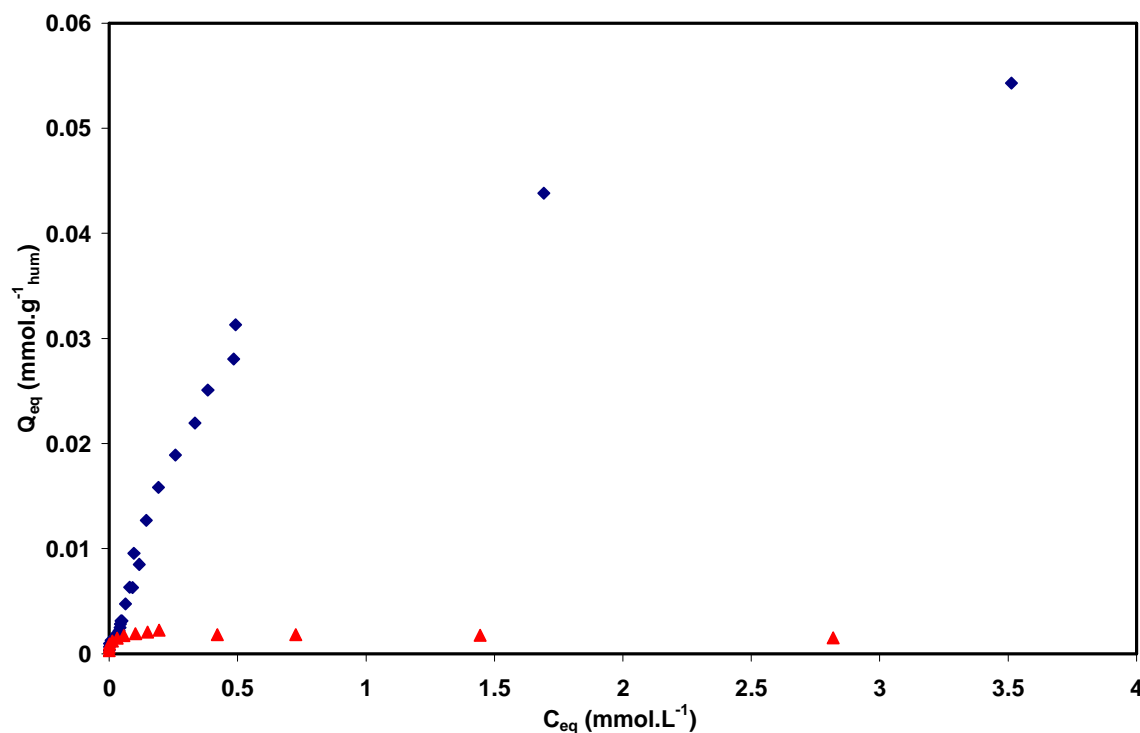


figure IV.1 : isothermes d'adsorption des colorants modèles (▲ méthyl orange; ◆ bleu de méthylène) par les billes CaMB humides.

Conditions expérimentales : bleu de méthylène : billes CaMB3 ; $m_b = 6,073$ g_{hum} ; pH= 6,8.

Méthyl orange : billes CaMB5 ; $m_b = 6,271$ g_{hum} ; pH= 6,9.

Les deux isothermes montrent que la quantité de colorant adsorbé par les billes (Q_{eq}) augmente avec la quantité de colorant dans la solution (C_{eq}), puis tend à se stabiliser.

Avec le méthyl orange, un palier est atteint, ce qui permet de déterminer la capacité d'adsorption maximum des billes vis-à-vis de cette molécule à $Q_{max\ exp} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ mmol.g⁻¹_{hum}.

Pour le bleu de méthylène, la saturation n'est pas atteinte, mais on peut toutefois estimer la valeur de $Q_{max\ exp}$ à $5,7 \cdot 10^{-2}$ mmol.g⁻¹_{hum}.

Bien que les deux colorants utilisés soient tous deux adsorbés par les billes, le bleu de méthylène l'est en quantité beaucoup plus importante que le méthyl orange. Cet écart provient d'une différence de réactivité des colorants avec les sites actifs des billes. La présence de fonctions carboxylate favorise l'adsorption du bleu de méthylène chargé positivement par rapport au méthyl orange chargé négativement.

Comparaison avec le charbon actif non encapsulé

De façon à vérifier que le charbon actif conserve ses capacités d'adsorption lors de l'encapsulation des billes, nous comparons les isothermes d'adsorption des colorants par les billes CaMB avec celles obtenues avec du charbon actif non encapsulé.

Cette comparaison nécessite d'harmoniser les unités utilisées. En effet, l'efficacité apparente du charbon actif est diminuée du fait de la normalisation de Q_{eq} par la masse totale des billes. Ainsi, nous exprimerons Q_{eq} en millimole de colorant adsorbé par gramme de charbon actif, noté mmol.g^{-1}_{AC} . Dans le cas du charbon actif seul, la masse de charbon pesée peut être directement utilisée dans le calcul de Q_{eq} ; dans le cas des billes CaMB, nous utiliserons la quantité m_{AC} de charbon actif encapsulé au sein de l'échantillon utilisé.

Les isothermes d'adsorption obtenues avec les deux adsorbants sont présentées sur la figure IV.2 pour le méthyl orange et sur la figure IV.3 pour le bleu de méthylène.

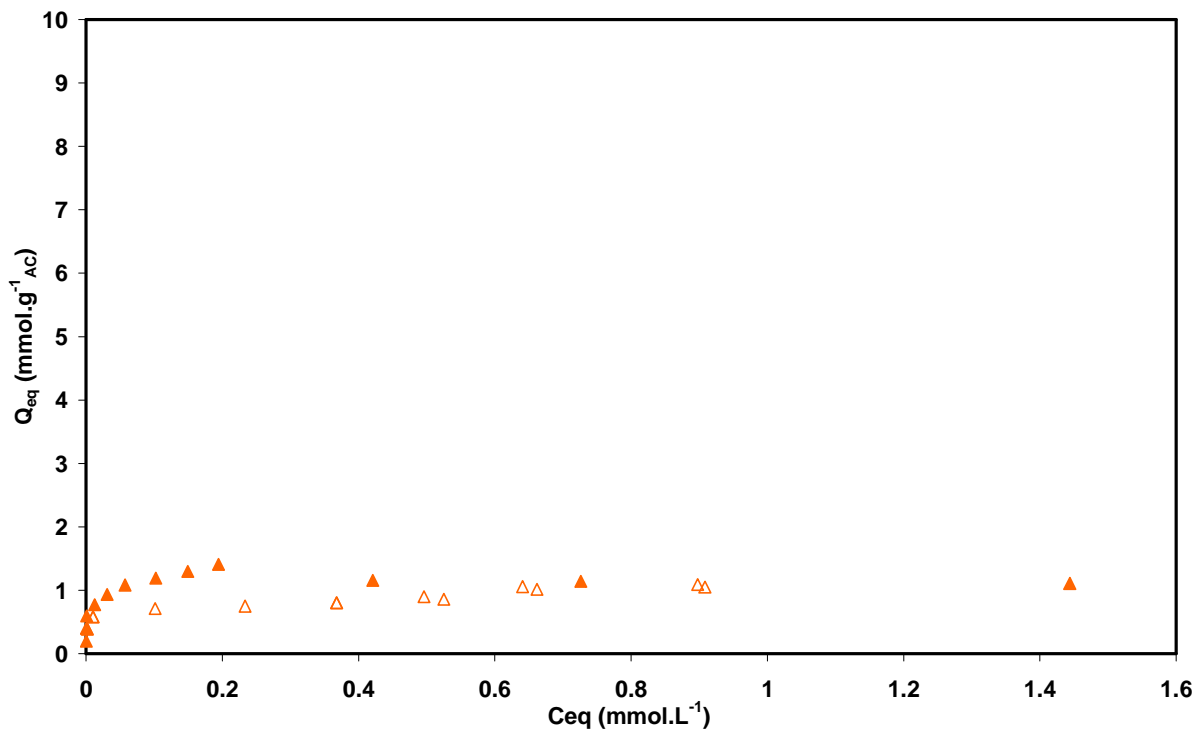


figure IV.2 : comparaison des isothermes d'adsorption du méthyl orange par les billes CaMB humides (▲) et par le charbon actif (Δ).
Conditions expérimentales : billes CaMB5 ; $m_b = 6,271 \text{ g}_{\text{hum}}$; $pH = 6,9$.

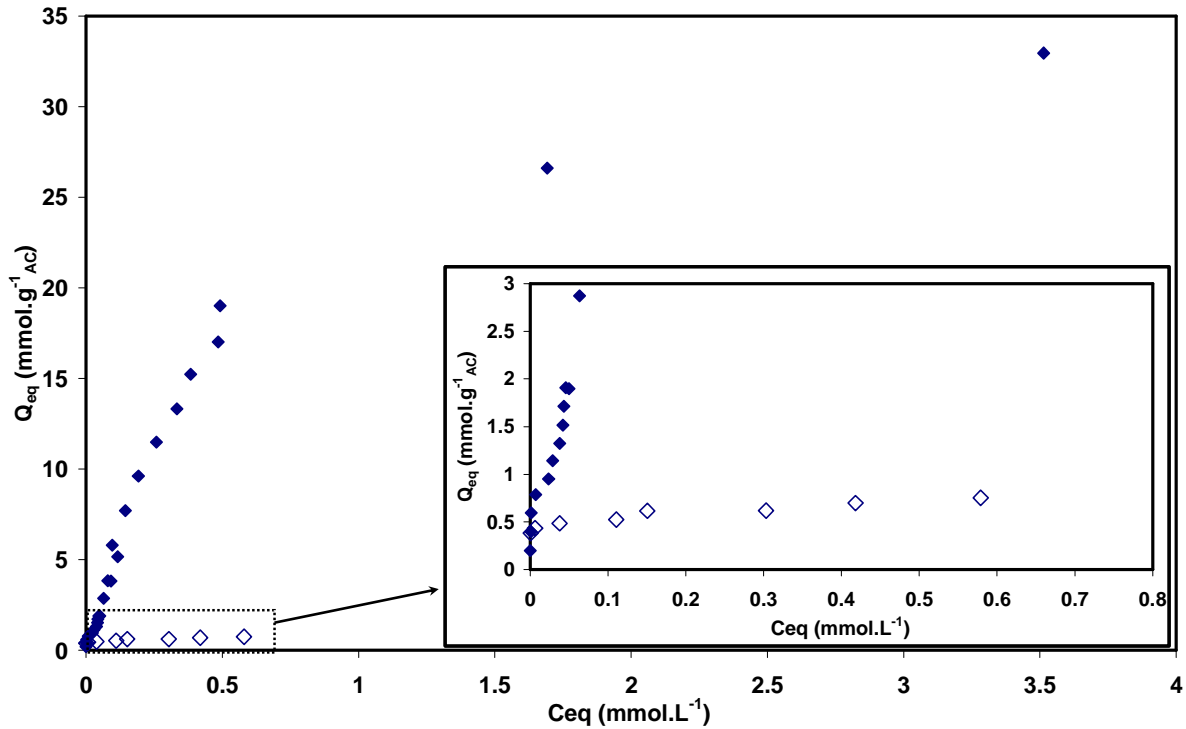


figure IV.3 : comparaison des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB3 (◆) et par le charbon actif (◇).

Un agrandissement des courbes pour $Q_{eq} < 3 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$ et $C_{eq} < 0,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ est présenté en insert.

Conditions expérimentales : billes CaMB3 ; $m_b = 6,073 \text{ g}_{hum}$; $pH = 6,8$.

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs des capacités d'adsorption (Q_{max}) mesurées.

	CaMB	charbon actif non encapsulé
bleu de méthylène	$5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.g}^{-1}_{hum}$ $34,6 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$	$0,7 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$
méthyl orange	$1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.g}^{-1}_{hum}$ $1,2 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$	$1,0 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$

tableau IV.1 : capacités d'adsorption maximum des billes CaMB et du charbon actif non encapsulé

Dans le cas du méthyl orange, la capacité maximale d'adsorption des deux adsorbants est du même ordre de grandeur ($Q_{max} = 1,1 \pm 0,1 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$). Par contre, si le charbon actif non encapsulé a une capacité d'adsorption du bleu de méthylène ($Q_{max} = 0,7 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$) proche de celle du méthyl orange, les billes adsorbent une quantité beaucoup plus importante de bleu de méthylène ($Q_{max} = 34,6 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$). On peut en déduire que l'adsorption du méthyl orange par les billes est très largement due au charbon actif, celui-ci conservant une

efficacité similaire à celle qu'il présente lorsqu'il n'est pas encapsulé. La légère différence peut être attribuée à la présence de méthyl orange dans la solution contenue dans le volume poreux, ainsi qu'à la formation de complexes avec les cations calcium présents dans les billes. Dans les deux cas, les molécules de méthyl orange ne sont plus présentes dans la solution à l'extérieur des billes et sont comptées comme adsorbées sans être fixées sur le charbon actif encapsulé.

L'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB va au-delà de la capacité d'adsorption du charbon actif, ce qui confirme l'implication dans l'adsorption des sites carboxylate apportés par l'alginate et les ions citrate fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques en plus de la surface du charbon actif.

Sur la figure IV.4 sont représentées les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl orange par le charbon actif non encapsulé. Les quantités adsorbées sont du même ordre de grandeur : le charbon actif n'est donc pas sélectif vis-à-vis de l'adsorption des deux colorants. On obtient en effet un rapport entre les capacités d'adsorption maximum des deux colorants, $\frac{Q_{\max}(\text{bleu de méthylène})}{Q_{\max}(\text{orange méthyl})}$, égal à 0,7 dans le cas du charbon actif, contre 31,7 pour les billes, ce qui indique une augmentation de la sélectivité lors de l'adsorption des deux colorants par les billes.

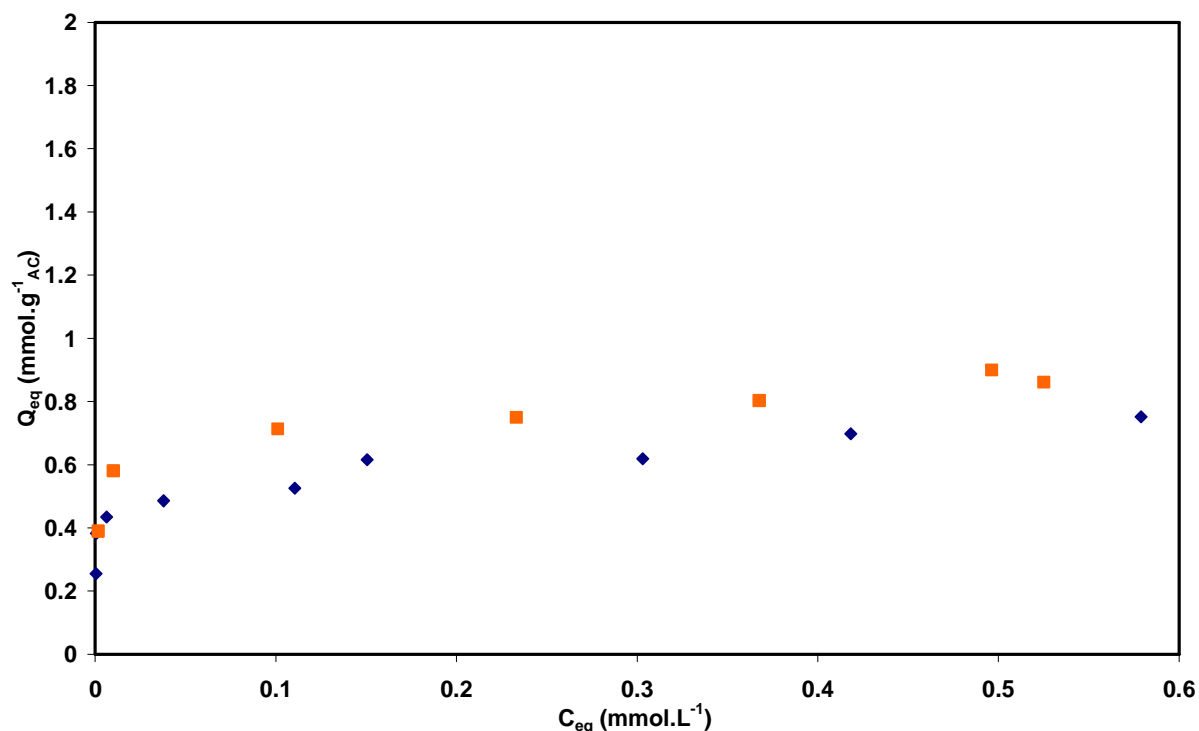


figure IV.4 : comparaison des isothermes d'adsorption du méthyl orange et du bleu de méthylène par le charbon actif non encapsulé

Villacanas *et al.* [Villacanas *et al.* (2006)] ont étudié l'adsorption par le charbon actif de dérivés du benzène (aniline, phénol, nitrobenzène...). Ils expliquent que les interactions entre les molécules contenant des noyaux aromatiques et le charbon actif sont dues aux forces de Van der Waals entre les électrons délocalisés des noyaux aromatiques et les électrons des bandes π des structures graphène en surface du charbon actif. Les deux colorants étudiés ici comprennent des noyaux aromatiques similaires, c'est pourquoi leur comportement vis-à-vis du charbon actif est proche.

Par contre, l'encapsulation du charbon actif dans les billes d'alginate magnétiques permet d'avoir un système sélectif, puisque la présence de charges négatives dans les billes permet d'adsorber préférentiellement le bleu de méthylène chargé positivement.

Ces résultats sont en accord avec différentes études reportées dans la littérature. Par exemple, Lin *et al.* [Lin *et al.* (2005)] ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène, d'acide gallique et de p-chlorophénol par du charbon actif non encapsulé et par des billes d'alginate non magnétiques encapsulant du charbon actif. Ils ont montré que le charbon actif non encapsulé adsorbait les différentes molécules sans aucune sélectivité alors que les billes d'alginate encapsulant le charbon actif adsorbent davantage de bleu de méthylène chargé

positivement que de p-chlorophénol neutre et d'acide gallique (chargé négativement au pH de l'étude). L'étude en parallèle de billes d'alginate n'encapsulant pas de charbon actif montre que celles-ci n'adsorbent que le bleu de méthylène parmi les molécules testées. La sélectivité en faveur du bleu de méthylène des billes d'alginate encapsulant du charbon actif est donc bien due à la matrice polymère.

Aravindhan *et al.* [Aravindhan *et al.* (2007)] montrent également que l'adsorption d'un colorant (*Sandopel basic black*) par des billes d'alginate de calcium sans matériau encapsulé est due aux interactions entre la charge positive du colorant et les sites carboxylate de l'alginate.

Lors de l'étude de l'adsorption du phénol par des billes d'alginate encapsulant des particules de charbon actif par Jodra *et al.* [Jodra *et al.* (2003)], un phénomène similaire d'adsorption sur l'alginate et le charbon actif est observé. Les expériences d'adsorption sont effectuées à un pH d'environ 6, une valeur suffisamment éloignée du pKa du phénol ($pK_a = 9$), pour considérer que la totalité des molécules soient protonées. Sous cette forme, le phénol peut former des liaisons hydrogène avec les sites carboxylate de l'alginate en plus d'interagir avec la surface du charbon actif par l'intermédiaire des électrons délocalisés dans son cycle benzénique. Les capacités d'adsorption maximum de chaque constituant sont maintenues par rapport à leur version non combinée (alginate seul et charbon actif non encapsulé).

De même Park *et al.* [Park *et al.* (2007)] ont étudié l'adsorption de métaux lourds (Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; Zn^{2+} ou Mn^{2+}) et de p-toluidate par des billes d'alginate non magnétiques encapsulant du charbon actif. Le p-toluate, chargé négativement, est uniquement adsorbé par le charbon actif, sans perte d'efficacité par rapport au charbon actif non encapsulé, alors que les cations de métaux lourds sont adsorbés sur les sites carboxylate.

En conclusion, la combinaison charbon actif/alginate se montre capable de discriminer les polluants à adsorber selon leur charge. On peut donc modifier les quantités de charbon actif encapsulé en fonction de la molécule visée. Ainsi, pour adsorber des polluants sans se préoccuper de la sélectivité, nous encapsulerons des quantités importantes de charbon. Par contre, pour adsorber préférentiellement les polluants positifs, c'est l'effet de l'alginate qu'il faudra amplifier.

1.3 Mise en évidence des échanges ioniques

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux mécanismes d'adsorption faisant intervenir les sites chargés des billes. Ce type de mécanisme est classiquement décrit dans la littérature, notamment pour l'adsorption par des sorbants dérivés de biopolymères de cations métalliques, tels que, par exemple, le nickel et le cobalt [Ngomsik et al. (2006)], le cuivre [Lim et al. (2008)] ou le plomb [Dhakal et al. (2005)].

Nous avons étudié l'évolution des quantités d'ions calcium présents dans les billes lors de l'adsorption des colorants. En effet, les ions calcium étant les contre-ions associés aux fonctions carboxylate, l'implication des sites chargés négativement dans l'adsorption des colorants doit se traduire par un échange ionique entre colorant et contre-ions Ca^{2+} .

Les figures IV.5 et IV.6 présentent les isothermes d'adsorption respectivement du méthyl orange et du bleu de méthylène et l'évolution des quantités de cations calcium présents dans les billes ($[\text{Ca}]_b$).

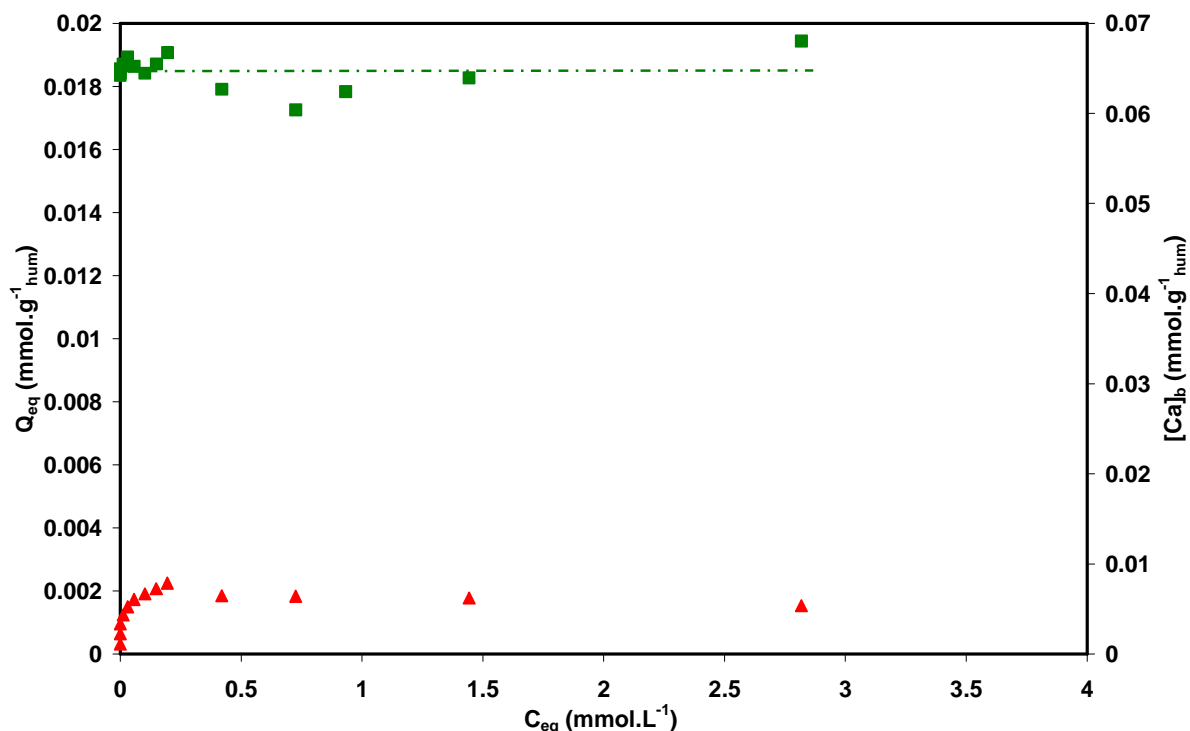


Figure IV.5 : ▲ : isotherme d'adsorption du méthyl orange par les billes CaMB ; ■ : évolution de la quantité de calcium contenu dans les billes CaMB $[\text{Ca}]_b$. La ligne en pointillés est un guide pour l'œil.

Conditions expérimentales : billes CaMB5, $m_b = 6,271 \text{ g}_{hum}$; $\text{pH} = 6,9$.

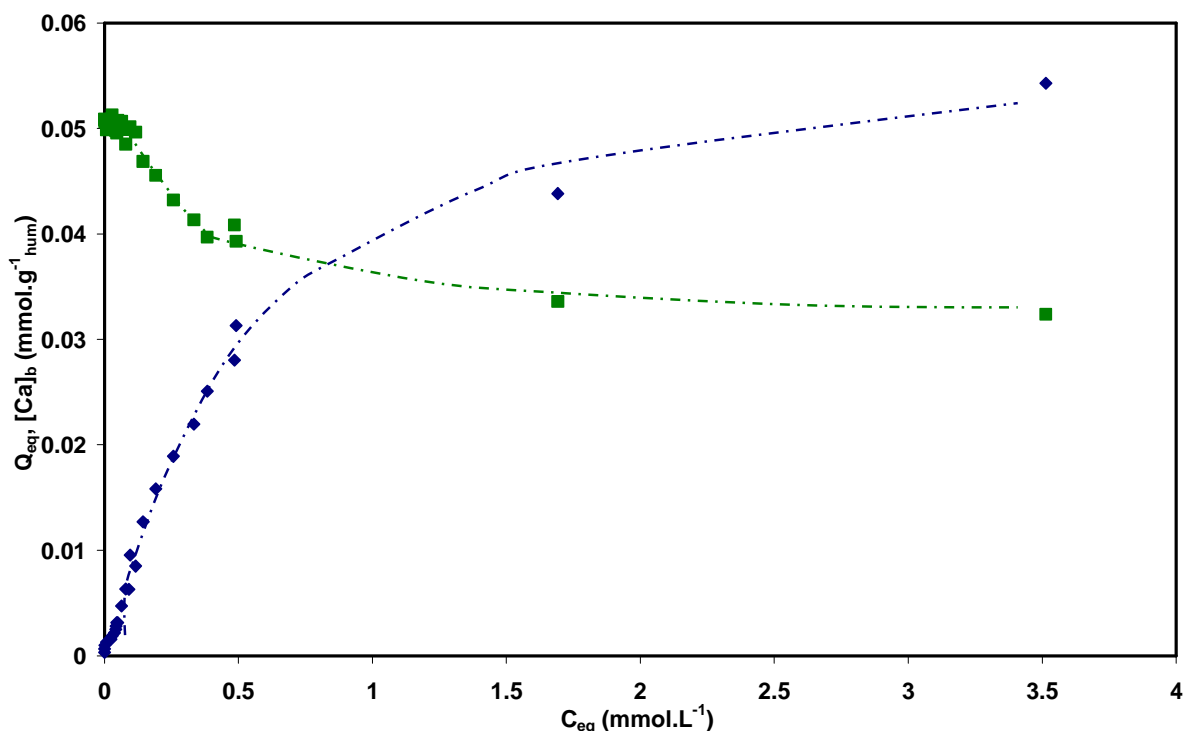


Figure IV.6 : ♦ : isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB ; ■ : évolution de la quantité de calcium contenu dans les billes CaMB ($[Ca]_b$) ; les lignes en pointillés sont des guides pour œil.

Conditions expérimentales : billes CaMB3 ; $m_b = 6,073 \text{ g}_{\text{hum}}$; $pH = 6,8$.

Dans le cas du méthyl orange, la quantité de calcium contenu dans les billes ne varie pas de façon significative, elle reste égale à la quantité de calcium présent dans des billes placées dans de l'eau distillée pendant 48 h ($[Ca]_{b0} - [Ca]_i = 0,065 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$, tableau III.5, chapitre III). Ceci est en accord avec une adsorption par le charbon actif encapsulé au sein des billes qui ne fait pas intervenir d'échanges ioniques.

L'adsorption du bleu de méthylène s'accompagne quant à elle d'une diminution de la quantité de calcium dans les billes qui confirme l'adsorption du bleu de méthylène sur les sites chargés des billes.

Toutefois, un agrandissement de l'isotherme présentée sur la figure IV.6 (figure IV.7) montre que l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène présente deux parties. On observe un premier palier pour $C_{eq} < 0,03 \text{ mmol.L}^{-1}$ correspondant à $Q_{eq} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$ ($0,99 \text{ mmol.g}_{AC}^{-1}$) une valeur proche de la capacité d'adsorption maximale du charbon. D'autre part, la quantité de calcium dans les billes y reste constante avec $[Ca]_b = 0,052 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$. Cette quantité est très proche de la quantité de calcium restant dans les mêmes billes plongées dans de l'eau distillée pendant 48 h ($[Ca]_{b0} - [Ca]_i = 0,050 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$, tableau III.5, chapitre III).

La quantité de bleu de méthylène adsorbé augmente ensuite tandis que la quantité de calcium dans les billes diminue.

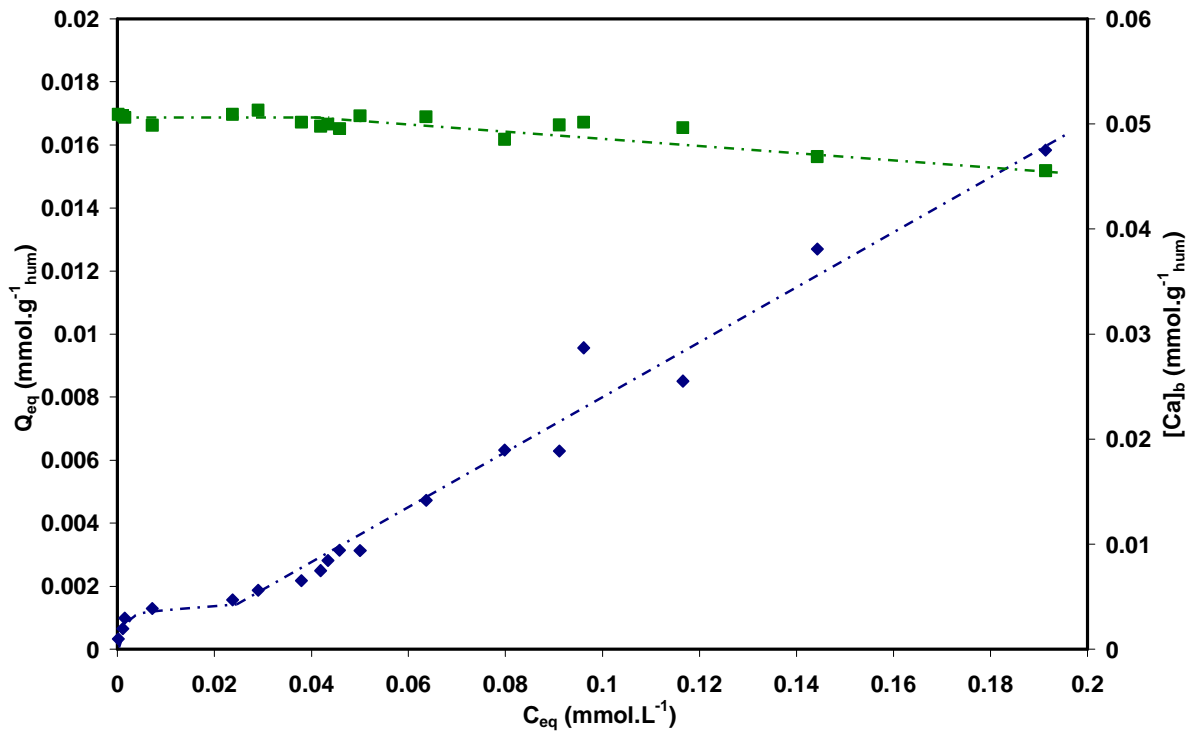


figure IV.7 : agrandissement de la figure IV.6 pour $C_{eq} < 0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$. Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil.

Ces observations permettent d'affiner notre compréhension des mécanismes d'adsorption du bleu de méthylène par les billes. Pour $C_{eq} < 0,03 \text{ mmol.L}^{-1}$, le bleu de méthylène se fixe sur le charbon actif, ce qui ne modifie pas la quantité d'ions calcium dans les billes. Lorsque le charbon actif atteint sa capacité maximum d'adsorption, l'adsorption du bleu de méthylène se poursuit en impliquant les sites carboxylate des billes, ce qui se traduit par la diminution des cations calcium présents dans les billes.

Pour quantifier l'échange ionique entre le bleu de méthylène et les ions calcium, nous avons calculé le rapport R qui représente la quantité de calcium libéré par l'adsorption du bleu de méthylène rapportée à la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur les sites carboxylate (équation IV.2)

$$R = \frac{[Ca]_{b0} - [Ca]_l - [Ca]_b}{Q_{eq} - Q_{eq,AC}} \quad \text{équation IV.2}$$

où Q_{eq} est la quantité de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre, $Q_{eq,AC}$ la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur le charbon actif, $[Ca]_b$ la quantité de cations calcium présents dans les

billes et $[Ca]_{b0} - [Ca]_l$ la quantité de cations calcium restant dans les billes après 48 h dans l'eau distillée. La figure IV.8 représente l'évolution de R en fonction de C_{eq} .

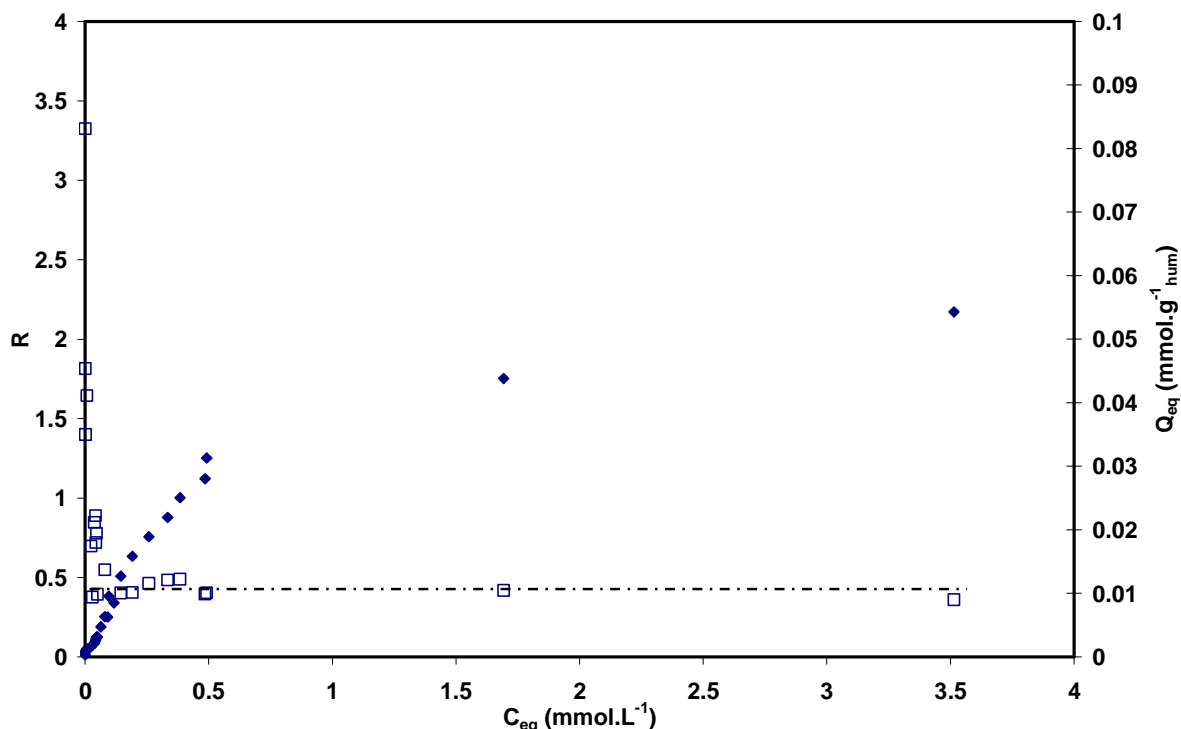


figure IV.8 : isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB (◆) ; évolution du rapport R (□). La ligne en pointillés est un guide pour l'œil.
Conditions expérimentales : billes CaMB3 ; $m_b = 6,073$ g_{hum} ; pH = 6,8.

Pour $C_{eq} > 0,06$ mmol.L⁻¹, la valeur de R se stabilise à une valeur proche de 0,5, compatible avec un échange ionique 1:2 entre les ions calcium et le bleu de méthylène.

Un tel échange ionique a été observé lors de l'étude de l'adsorption du propanolol, une molécule cationique monovalente, par des billes d'alginate réticulées par des ions calcium par [Lim et al. (1997)]. Le dosage de la quantité de calcium présent dans les billes avant et après contact avec une solution de propanolol et le dosage de la quantité de propanolol adsorbé par les billes montre qu'une partie du calcium est remplacée par la molécule chargée positivement selon un rapport de 2 propanolol pour 1 Ca²⁺. Des tests supplémentaires portant sur la formation de billes d'alginate en utilisant comme réticulant un mélange d'ions calcium et de propanolol ont mis en évidence une compétition entre ces deux espèces pour la fixation sur les sites carboxylate de l'alginate. L'augmentation de la quantité relative de propanolol diminue la quantité d'ions Ca²⁺ liés aux blocs G de l'alginate, ce qui conduit à un réseau d'alginate plus lâche.

Il est à noter que la totalité des ions calcium ne sont pas déplacés par le bleu de méthylène. Si on considère le dernier point de l'isotherme d'adsorption (proche de Q_{max}), il

reste dans les billes $0,032 \text{ mmol.g}^{-1}$ d'ions calcium. Cette quantité est identique au nombre de motifs G ($0,035 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$). D'autre part la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur les sites ($Q_{eq} - Q_{eq,AC} \approx 0,057 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$) est proche du nombre de sites négatifs apportés par les monomères M et les ions citrate fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques ($0,058 \text{ mol.g}^{-1}_{\text{hum}}$). Les ions calcium associés aux motifs G ne sont donc pas échangés, ce qui garantit la conservation de la structure du gel d'alginate. La cohésion des billes d'alginate magnétiques est donc assurée lors de leur utilisation.

Enfin, on calcule pour chaque point de l'isotherme d'adsorption la quantité de charges positives n_+ apportées par le bleu de méthylène adsorbé et le calcium restant dans les billes (équation IV.3).

$$n_+ = 2 \times [Ca]_b + Q_{eq} - Q_{eq,AC} \quad \text{équation IV.3}$$

Q_{eq} est la quantité de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre, $Q_{eq,AC}$ est la quantité de bleu de méthylène adsorbé par le charbon actif encapsulé.

Cette grandeur est comparée au nombre de sites carboxylate (n_{prec}) initialement présents dans les billes CaMB utilisées (tableau III.5, chapitre III).

La figure IV.9 montre l'évolution de n_+ lors de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes.

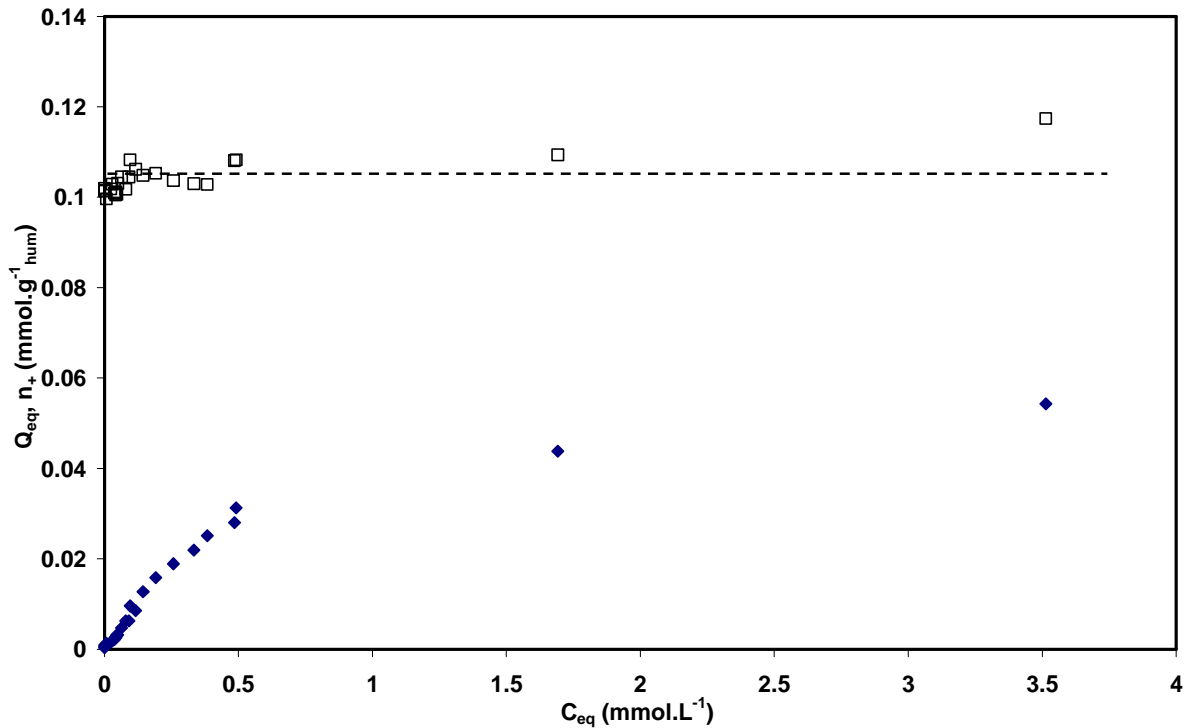


figure IV.9 : isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB (◆) ; évolution du nombre de charges positives n_+ dans les billes (□). La ligne en pointillés est un guide pour l'œil.

Conditions expérimentales : billes CaMB3 ; $m_b = 6,073 \text{ g}_{hum}$; $pH = 6,8$.

Le nombre de charges positives n_+ apportées soit par le bleu de méthylène adsorbé soit par les ions calcium présents dans les billes est relativement constant ; il est de l'ordre de $0,106 \pm 0,006 \text{ mmol.g}^{-1}_{hum}$. Cette valeur est très proche du nombre de sites carboxylate n_{prec} apportés par l'alginate et les nanoparticules magnétiques égal à $9,3.10^{-2} \text{ mmol.g}^{-1}_{hum}$. On retrouve expérimentalement une valeur en accord avec les caractérisations présentées dans le chapitre III, tout en montrant que tous ces sites sont impliqués dans la fixation soit de bleu de méthylène, soit d'ions calcium mis en jeu dans la réticulation de l'alginate.

I.4 Effet des quantités de matériaux encapsulés sur l'adsorption des colorants

Nous avons donc mis en évidence deux mécanismes d'adsorption, une adsorption non sélective par le charbon actif encapsulé et une adsorption par échange ionique avec des ions calcium associés aux sites carboxylate de l'alginate et des nanoparticules magnétiques. On peut alors moduler les propriétés d'adsorption des billes en jouant sur les quantités de matériaux encapsulés.

Variation de la quantité de charbon actif

Nous avons préparé des billes contenant des quantités variables de charbon actif en maintenant quasiment constantes les quantités d'alginate et de nanoparticules magnétiques (tableau IV.2).

référence	CaMB3	CaMB6	CaMB8
m_{AC} (mg.g ⁻¹ _{hum})	1,6 (x 1)	15,9 (x 10)	75,6 (x 47)
m_{alg} (mg.g ⁻¹ _{hum})	16,5	15,8	15,0
m_{mnp} (mg.g ⁻¹ _{hum})	41,7	39,8	38,1
m_b (g _{hum})	6,073	0,632	0,664

tableau IV.2 : composition des échantillons utilisés pour les expériences à charbon actif variable. Les quantités de matériaux sont exprimées en milligramme par gramme, de billes humides. Les valeurs entre parenthèse précisent la quantité de charbon actif encapsulé relativement à la synthèse CaMB3 prise comme référence

La figure IV.10 présente les isothermes d'adsorption du méthyl orange par ces différentes billes. La quantité de méthyl orange adsorbé augmente proportionnellement avec la quantité de charbon actif encapsulé dans les billes. L'isotherme d'adsorption du méthyl orange par les billes CaMB8 est limitée expérimentalement par la solubilité de ce colorant dans l'eau ($1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Les billes CaMB8 se montrant très efficaces, il apparaît que le maximum d'adsorption ne peut pas être atteint avec les conditions expérimentales choisies de façon à assurer une comparaison directe avec les billes CaMB3 et CaMB6.

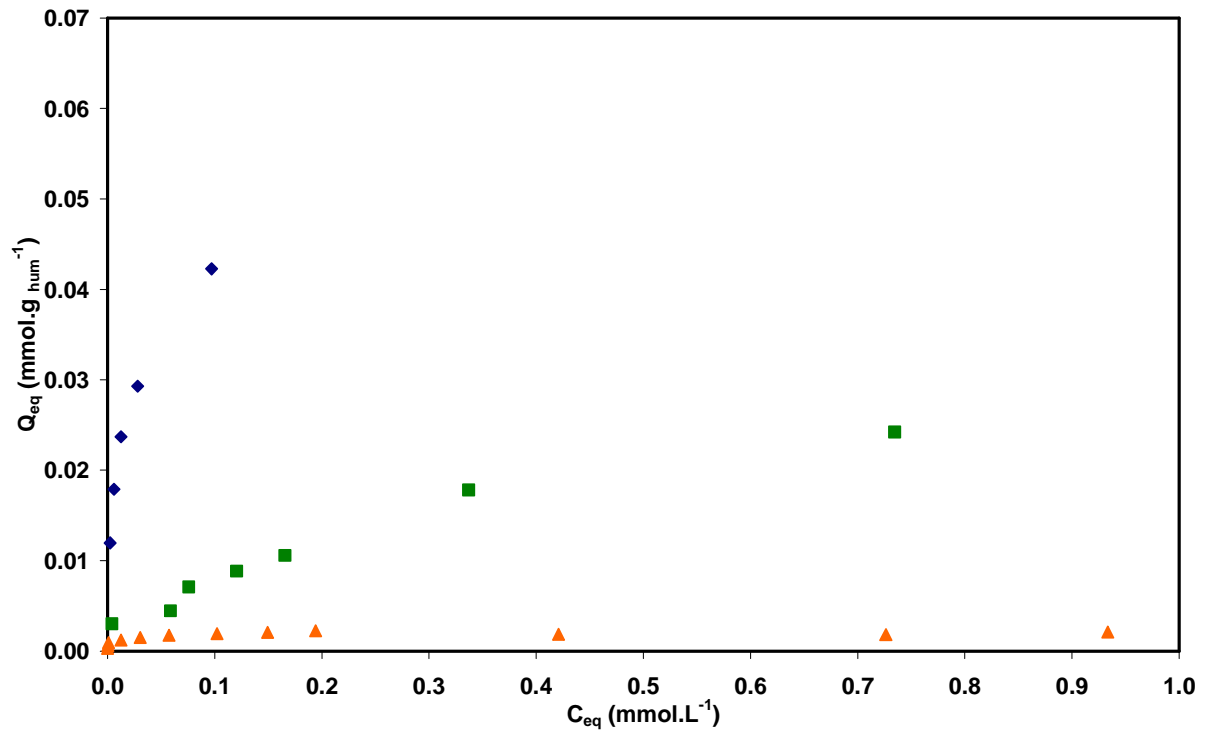


Figure IV.10: isothermes d'adsorption du méthyl orange par des billes CaMB contenant des quantités variables de charbon actif.
 ▲ CaMB3 (x1); ■ CaMB6 (x10) ; ♦ CaMB8 (x47)

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène présentées sur la figure IV.11 montrent également une augmentation de la quantité de colorant adsorbé avec la quantité de charbon actif encapsulé.

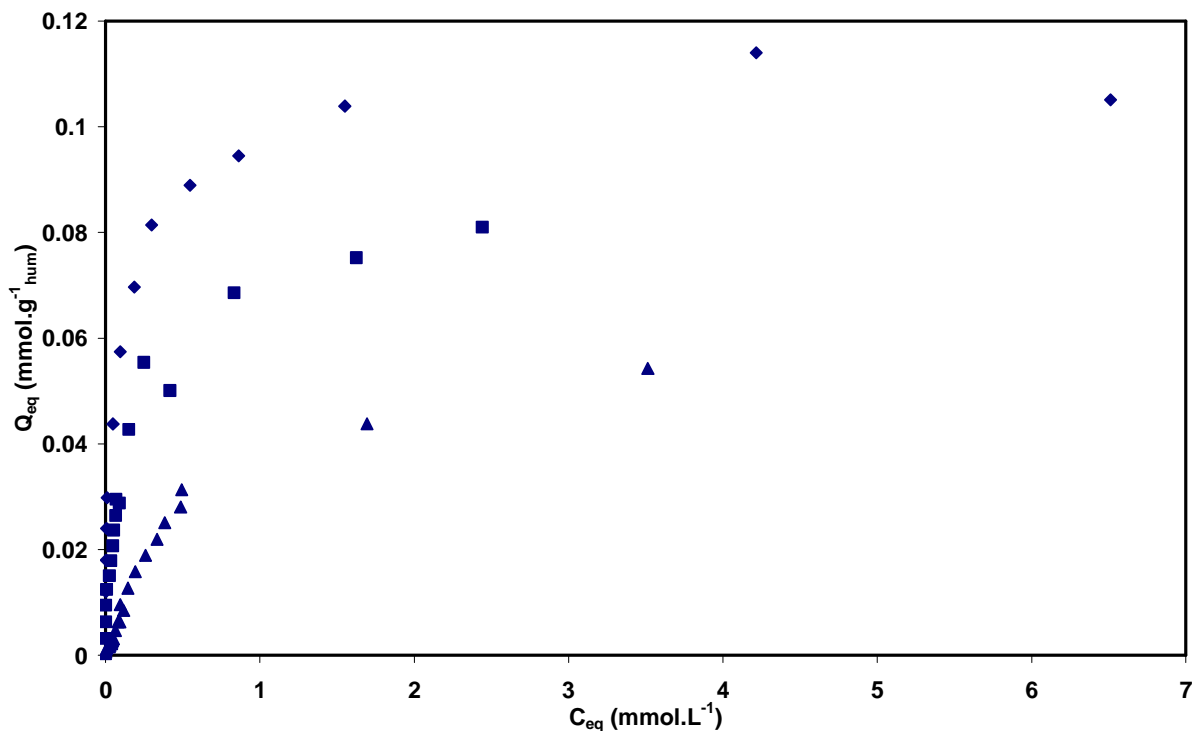


figure IV.11 isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par des billes CaMB contenant des quantités variables de charbon actif.

▲ CaMB3 (x1); ■ CaMB6 (x10); ♦ CaMB8 (x47)

Le tableau IV.3 regroupe les différentes valeurs des capacités maximum d'adsorption (Q_{max}) estimées à partir des isothermes d'adsorption des deux colorants. Lorsque ce maximum d'adsorption n'est pas atteint sur l'isotherme, Q_{max} est calculé à partir de la modélisation de l'isotherme d'adsorption (partie I.6).

référence		CaMB3	CaMB6	CaMB8
m_{AC} (mg.g ⁻¹ _{hum})		1,6 (x 1)	15,9 (x 10)	75,6 (x 47)
Q_{max} (mg.g ⁻¹ _{hum})	bleu de méthylène	$5,7.10^{-2}$	$8,5.10^{-2}$	$10,7.10^{-2}$
	méthyl orange	$1,8.10^{-3}$	$1,8.10^{-2}$	$4,6.10^{-2}$
$\frac{Q_{max}(\text{bleu de méthylène})}{Q_{max}(\text{méthyl orange})}$		31,7	4,7	2,3

tableau IV.3 : capacités d'adsorption maximum des billes CaMB encapsulant des quantités croissantes de charbon actif.

Les capacités d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl orange par les billes CaMB augmentent avec la quantité de charbon actif encapsulé, ce qui traduit l'augmentation de la quantité totale d'adsorbants au sein des billes CaMB. Toutefois, le rapport des capacités d'adsorption des deux colorants diminue lorsque la quantité de charbon actif augmente, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la quantité de colorant fixé sur le charbon actif non sélectif par rapport au nombre constant de sites carboxylate ne fixant que le bleu de méthylène.

Ainsi, en variant le rapport entre le nombre de sites de surface du charbon actif et le nombre de sites carboxylate, il est possible de moduler la sélectivité et la capacité d'adsorption totale des billes CaMB.

La figure IV.12 présente un agrandissement des isothermes correspondant aux plus faibles valeurs de C_{eq} , la quantité de bleu adsorbée a été normalisée par la masse de charbon actif encapsulé.

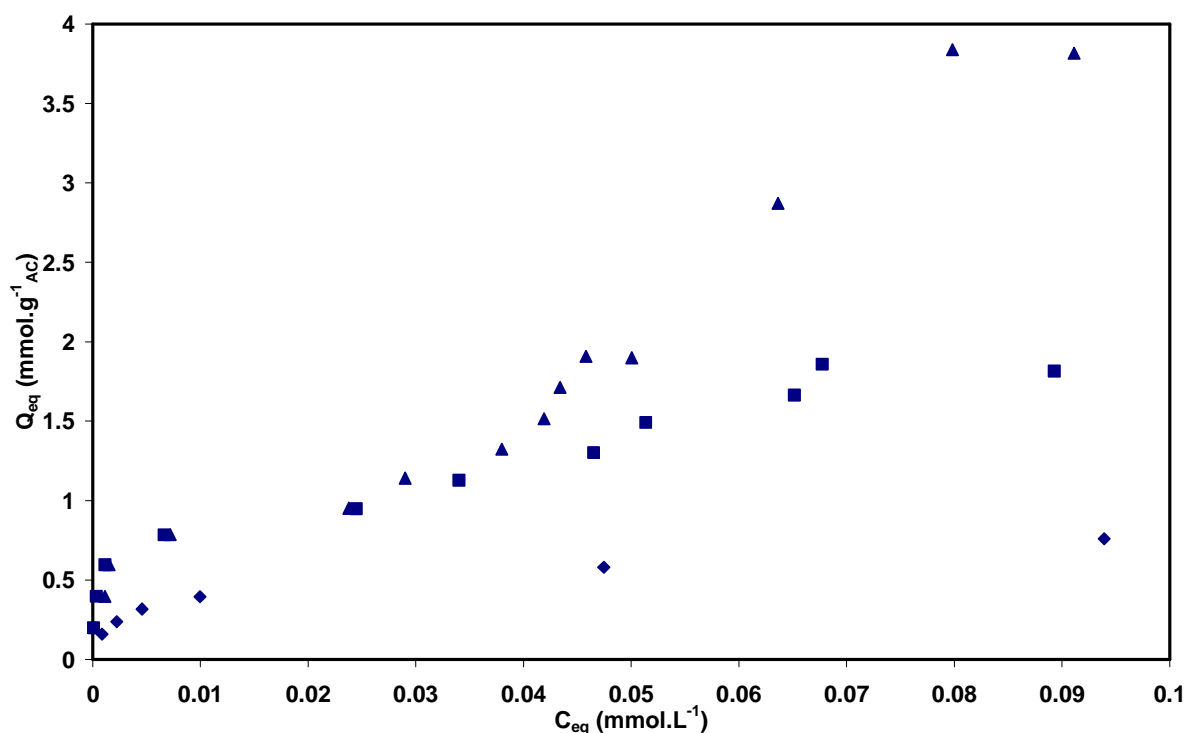


figure IV.12 : agrandissement des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB présentées dans le tableau IV.4. ; Q_{eq} est exprimé en $mmol.g^{-1}_{AC}$.
 ▲ CaMB3 (x1) ; ■ CaMB6 (x10); ♦ CaMB8 (x47)

Comme précédemment, on observe un premier plateau aux faibles valeurs de C_{eq} . Lorsque la quantité de bleu de méthylène adsorbé est normalisée par la masse de charbon actif encapsulé, les isothermes d'adsorption par les billes CaMB3 et CaMB6 se superposent pour $C_{eq} < 0,03 \text{ mmol.L}^{-1}$, en accord avec un mécanisme d'adsorption ne faisant intervenir que le

charbon actif encapsulé. Dans le cas des billes CaMB8, on observe un plateau dans la même région de C_{eq} , mais il se situe à une hauteur plus faible. Il est possible que la quantité de particules de charbon actif soit trop importante pour le volume disponible pour les accueillir : les particules de charbon actif sont alors agrégées dans les billes, ce qui leur fait perdre une partie de leur surface spécifique.

Les quantités de bleu de méthylène adsorbé au 1^{er} plateau (Q_1), et les quantités maximales adsorbées par les billes (Q_{max}) sont indiquées dans le tableau IV.4.

	CaMB3	CaMB6	CaMB8
m_{AC} ($mg \cdot g^{-1}_{hum}$)	1,6 (x 1)	15,9 (x 10)	75,6 (x 47)
Q_1 $mmol \cdot g^{-1}_{hum}$ ($mmol \cdot g^{-1}_{AC}$)	$1,45 \cdot 10^{-3}$ (0,87)	$1,35 \cdot 10^{-2}$ (0,86)	$5,7 \cdot 10^{-2}$ (0,76)
Q_{max} $mmol \cdot g^{-1}_{hum}$ Valeur expérimentale	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$

tableau IV.4 : effet de la quantité de charbon actif encapsulé dans les billes sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Les valeurs au 1^{er} plateau exprimées en $mmol \cdot g^{-1}_{AC}$ sont bien du même ordre de grandeur. D'autre part, la valeur de Q_{max} est voisine de la valeur calculée en utilisant les billes CaMB3 comme référence et en considérant que sa variation est uniquement liée à la quantité de charbon actif encapsulé. La quantité de colorant adsorbé par les sites carboxylate n'est donc pas modifiée.

Pour confirmer nos hypothèses, nous avons construit l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par des billes d'alginate ne contenant pas de charbon actif (billes CaMB11). La figure IV.13 compare les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate magnétiques avec ou sans charbon actif encapsulé. Il apparaît que l'adsorption attribuée aux sites carboxylate contenus dans les billes commence pour les deux types de billes à partir de la même concentration en solution ($0,03 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$) Pour des concentrations à l'équilibre inférieures à cette valeur, seul le charbon actif est susceptible de fixer le colorant en solution : Q_{eq} est nul pour les billes CaMB11 mais pas pour les billes CaMB3.

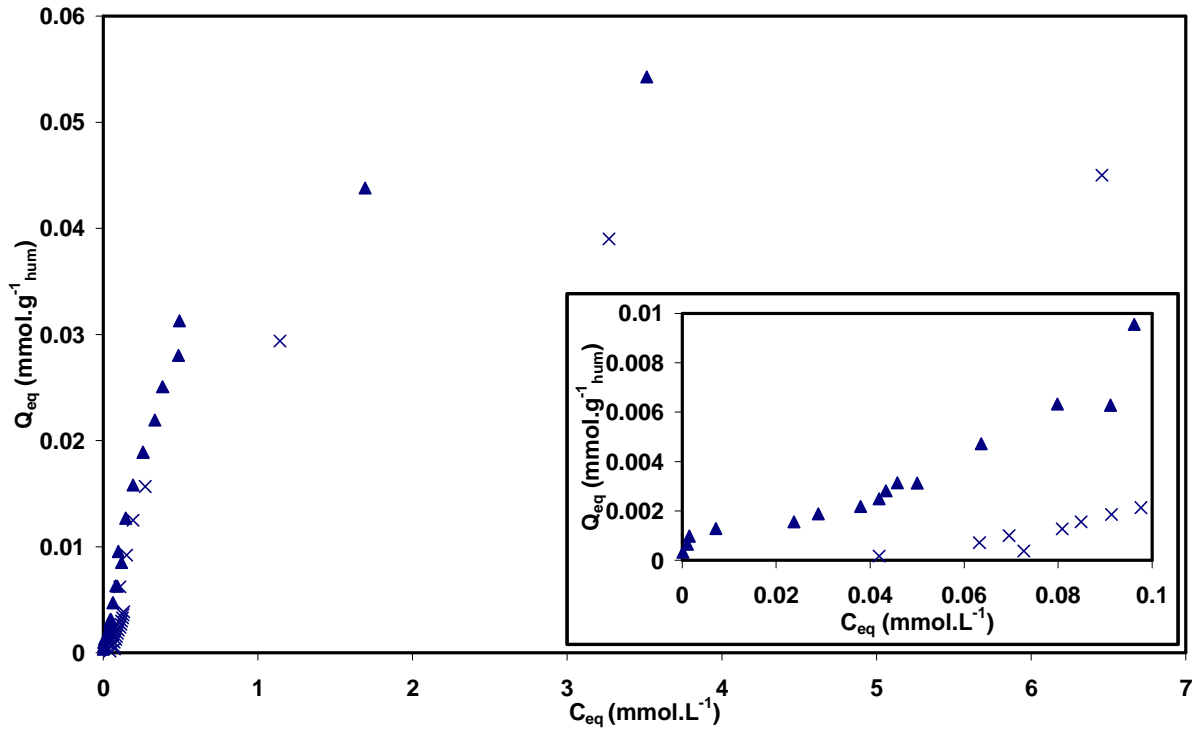


figure IV.13 : isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB : (▲) encapsulant 1,6 mg.g⁻¹_{hum} de charbon actif (CaMB3) ; (×) n'encapsulant pas de charbon actif (CaMB11).

L'insert présente un agrandissement des isothermes pour $C_{eq} < 0,1$ mmol.L⁻¹.

Un phénomène similaire a été observé par Segi *et al.* [Segi *et al.* (1989)] lors de l'étude de l'adsorption du propanolol, molécule organique chargée positivement, par des billes d'alginate réticulées par du calcium. L'isotherme d'absorption du propanolol par les billes d'alginate de calcium ne présente une augmentation de Q_{eq} qu'à partir d'une concentration à l'équilibre C_{eq} non nulle. Ceci est attribué par les auteurs à l'adsorption du propanolol sur les sites carboxylate déprotonés de l'alginate.

Ce résultat montre que des billes d'alginate sans charbon actif ne sont pas efficaces pour adsorber le bleu de méthylène à de très faibles valeurs de C_{eq} .

Variation de la quantité de nanoparticules magnétiques encapsulées

Des isothermes d'adsorption des deux colorants ont été construites en utilisant des billes contenant environ quatre fois moins de nanoparticules magnétiques (en maintenant constantes les quantités de charbon actif et d'alginate). Le tableau IV.5 présente les différentes formulations des billes CaMB utilisées. Les isothermes d'adsorption du méthyl orange et du bleu de méthylène sont reportées sur les figure IV.14 et IV.15, respectivement.

référence	CaMB2	CaMB3
m_{mnp} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{hum}}$)	11,1 (x1/5)	41,7 (x1)
m_{alg} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{hum}}$)	17,5	16,5
m_{AC} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{hum}}$)	1,8	1,7
m_b (g_{hum})	5,723	6,022

tableau IV.5 : formulations des billes CaMB utilisées pour observer l'effet d'une variation de la quantité de nanoparticules magnétiques. Les valeurs entre parenthèse précisent la quantité de nanoparticules magnétiques encapsulées en prenant la synthèse CaMB3 comme référence

Dans le cas du méthyl orange, les deux isothermes sont superposées. La variation de la quantité de nanoparticules magnétiques, donc la variation du nombre de sites carboxylate, n'a pas d'effet sur les quantités adsorbées. Par contre, dans le cas du bleu de méthylène, les courbes ne se superposent que pour les faibles valeurs de C_{eq} , ce qui est cohérent avec le fait que la quantité de charbon actif est identique dans les deux types de billes. L'effet des particules est cependant bien visible sur la seconde partie de la courbe, attribuée à l'adsorption sur les sites carboxylate : les billes CaMB2, qui contiennent moins de nanoparticules magnétiques et donc moins de groupements carboxylate, adsorbent le bleu de méthylène en quantités plus faibles.

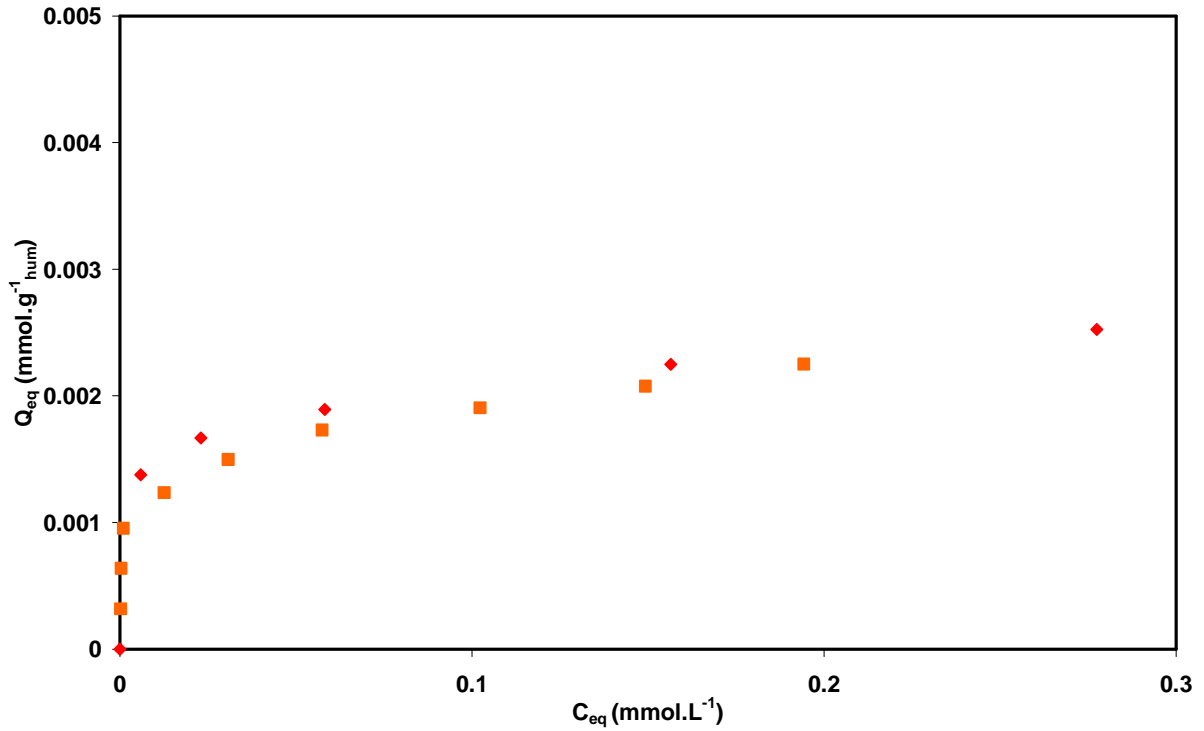


figure IV.14 : isothermes d'adsorption du méthyl orange par des billes contenant des quantités variables de nanoparticules : ♦ CaMB2 ($m_b = 5,723 g_{hum}$) ; ■ CaMB3 ($m_b = 6,017 g_{hum}$).

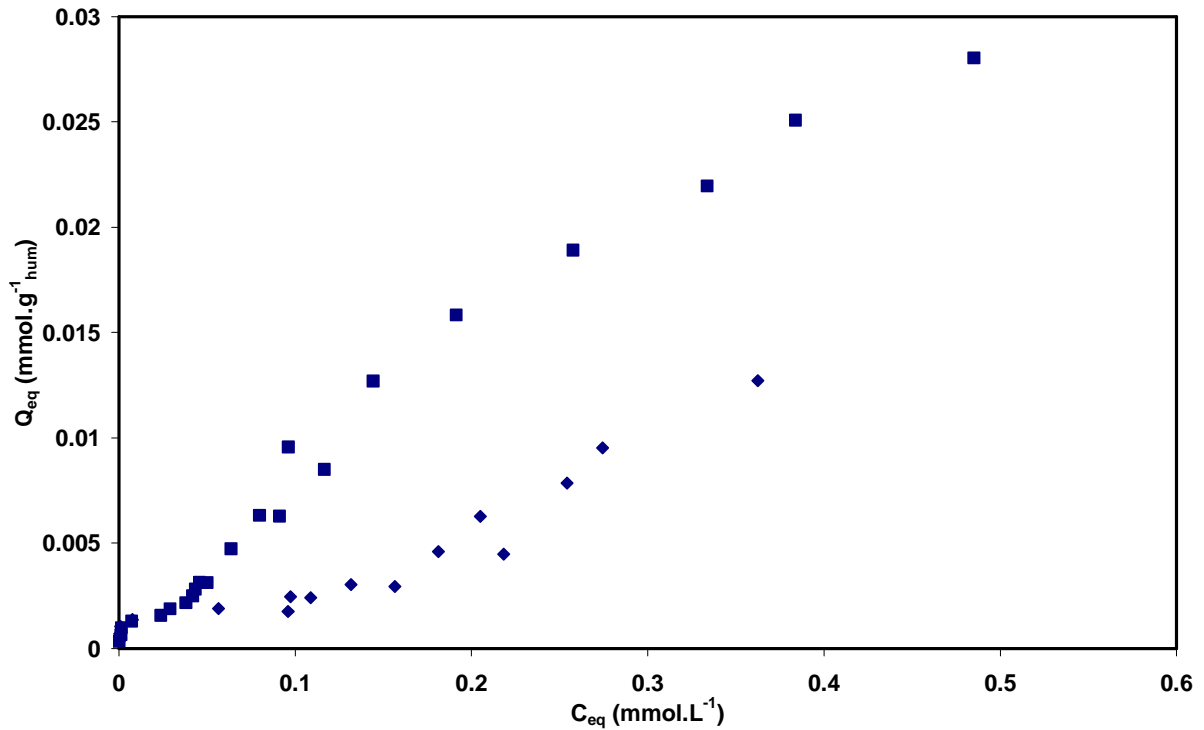


figure IV.15 : isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par des billes contenant des quantités variables de nanoparticules : ♦ CaMB2 ($m_b = 5,723 g_{hum}$) ; ■ CaMB3 ($m_b = 6,017 g_{hum}$).

1.5 Effet du pH

Pour compléter l'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption du méthyl orange et du bleu de méthylène par les billes CaMB, nous avons étudié l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption. Pour ce faire, les concentrations initiales en colorant ont été choisies de façon à explorer les différentes parties de l'isotherme d'adsorption. Pour le méthyl orange, l'adsorption ne s'effectuant que sur le charbon actif, l'effet du pH n'a été étudié que pour une seule concentration initiale C_0 égale à 1 mmol.L^{-1} . Pour le bleu de méthylène, les mécanismes d'adsorption étant plus complexes, l'effet du pH a été étudié pour trois concentrations initiales C_0 égales à 1, 5 et 15 mmol.L^{-1} (ces valeurs sont repérées sur l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène à pH naturel (figure IV.16)). Pour $C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$, seule une adsorption par le charbon actif a été mise en évidence. Par contre, pour les concentrations plus élevées les sites carboxylate sont également impliqués dans l'adsorption.

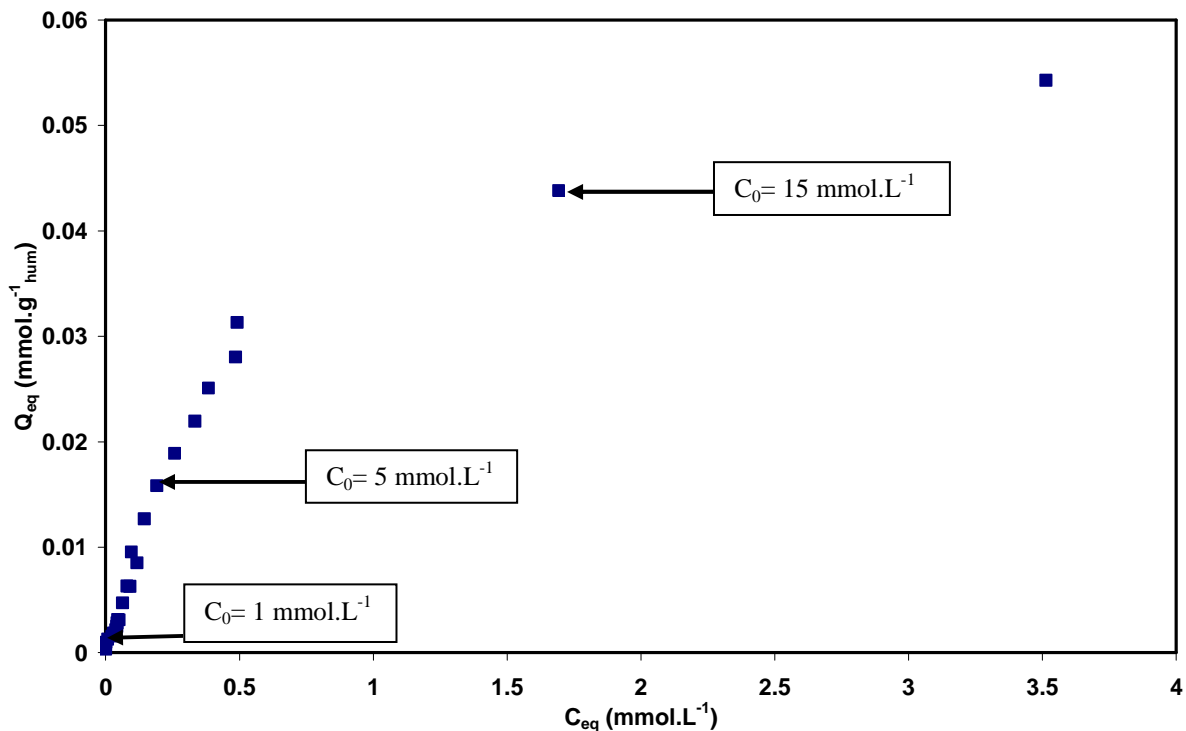


figure IV.16 : choix des concentrations initiales en colorant pour étudier l'influence du pH. Conditions expérimentales : billes CaMB3 ; $m_b = 6,073$; $g_{hum} \text{ pH} = 6,8$.

La figure IV.17 présente les variations des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre en fonction du pH pour les différentes concentrations initiales utilisées.

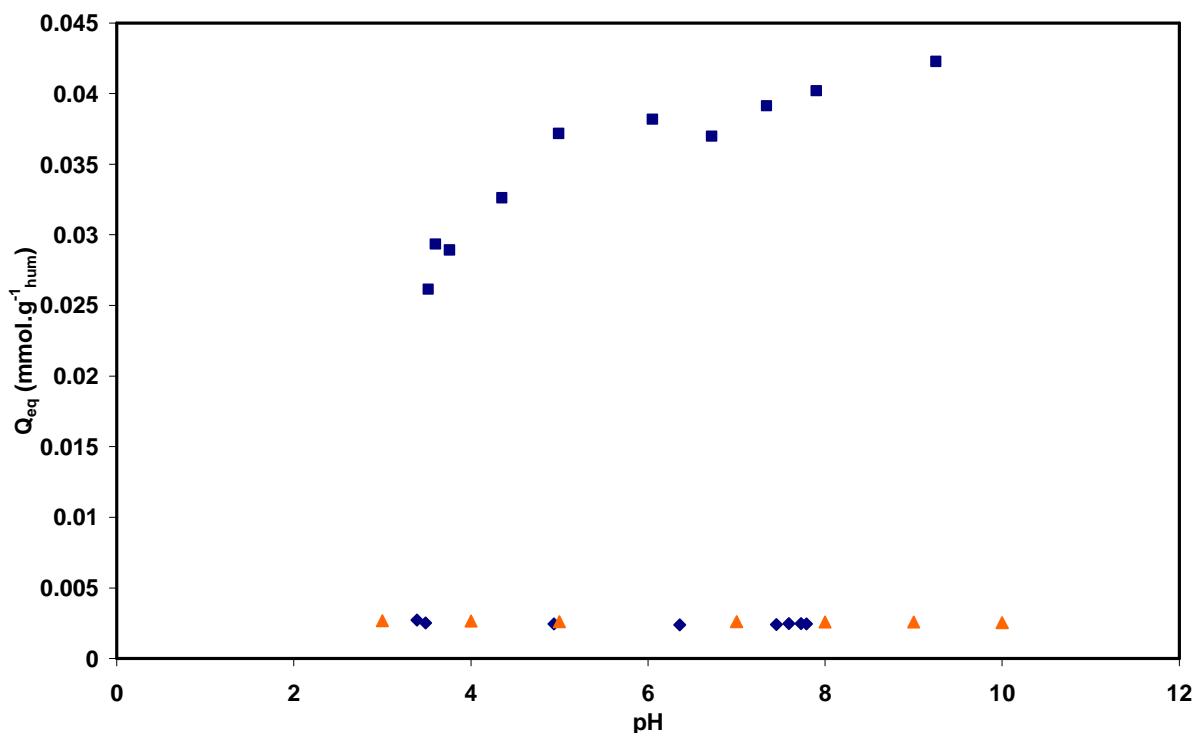


figure IV.17 : variation de la quantité de colorant adsorbé en fonction du pH.

- ▲ méthyl orange, $C_0=1 \text{ mmol.L}^{-1}$, billes (CaMB4);
- bleu de méthylène $C_0=1 \text{ mmol.L}^{-1}$, billes (CaMB1) ;
- ◆ bleu de méthylène $C_0=15 \text{ mmol.L}^{-1}$, billes (CaMB10).

Pour une concentration C_0 égale à 1 mmol.L^{-1} , les quantités de colorant adsorbé ne varient pas avec le pH. Ce résultat est en accord avec une adsorption sur le charbon actif, le mécanisme d'adsorption impliqué n'étant pas sensible au pH, comme le montrent par exemple Villacañas *et al.* [Villacanas *et al.* (2006)]. Ils n'observent pas de variation significative de la capacité d'adsorption de différents composés aromatiques (nitrobenzène, phénol et aniline) par du charbon actif non encapsulé, entre $\text{pH}=2$ et $\text{pH}=12$.

Par ailleurs, pour une concentration initiale égale à 15 mmol.L^{-1} , la quantité de bleu de méthylène adsorbé varie avec le pH, une forte diminution étant observée à partir de $\text{pH} 5$. Dans ce domaine de concentration, nous avons montré que l'adsorption du bleu de méthylène était essentiellement due à un échange ionique avec les ions calcium associés aux sites carboxylate. En diminuant le pH, ces sites se protonent progressivement, devenant moins accessibles aux molécules de bleu de méthylène chargées positivement.

L'effet du pH sur la capacité maximum d'adsorption de composés chargés par un sorbant à base d'alginate est décrit dans la littérature, en particulier pour l'adsorption de cations inorganiques.

Par exemple, Park *et al.* [Park *et al.* (2007)] utilisent des billes d'alginate encapsulant du charbon actif pour coadsorber du p-toluidate, chargé négativement, et des cations de métaux lourds tels que le plomb, le cadmium ou le mercure. Le p-toluidate, chargé négativement s'adsorbe sur le charbon actif tandis que les cations se fixent au niveau des sites carboxylate de l'alginate par échange ionique. Une régénération des billes est effectuée en les plaçant en milieu acide (acide nitrique à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, soit un pH de 1,3) : tous les cations adsorbés sur les fonctions carboxylate sont alors remplacés par des protons.

De même, Lim *et al.* [Lim *et al.* (2007)] observent une forte variation avec le pH de la quantité de cations Cu(II) adsorbés par des billes d'alginate encapsulant des nanoparticules de magnétite. Les cations sont adsorbés en plus grande quantité à pH basique lorsque les sites de l'alginate et la surface des nanoparticules de magnétite sont chargés négativement. Par contre, ce système adsorbe peu d'anions As(V) à pH basique, les charges négatives se repoussant entre elles. Lorsque le pH est inférieur au point de charge nulle des nanoparticules magnétiques, leur surface devient positive et l'adsorption d'ions As(V) augmente.

Il est à noter que pour une concentration initiale en bleu de méthylène égale à 5 mmol.L^{-1} , la quantité de bleu de méthylène adsorbé ne varie pas avec le pH dans la gamme étudiée, alors que des échanges ioniques avec les ions calcium interviennent à cette concentration. Les sites carboxylate proviennent de l'alginate et des ions citrate adsorbés sur les nanoparticules magnétiques ; une adsorption privilégiée sur l'un ou l'autre type de site pourrait expliquer ce résultat, les valeurs du pKa moyen n'étant pas forcément identiques dans les deux cas. D'autres expériences sont nécessaires pour approfondir et vérifier ce résultat, on pourrait notamment étendre les gammes de concentrations ou de pH testées.

1.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les équations de Freundlich et de Langmuir, présentés dans le chapitre II, ont été utilisés pour modéliser des résultats expérimentaux concernant l'adsorption des deux colorants par les billes CaMB et par le charbon actif non encapsulé.

Modèle de Freundlich

Les équations correspondantes à ce modèle sont rappelées dans l'encadré suivant :

Equation générale :

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^n$$

K_F : constante de Freundlich
 n : paramètre de Freundlich

Forme linéarisée :

$$\log_{10}(Q_{eq}) = \log_{10}(K_F) + n \cdot \log_{10}(C_{eq})$$

La linéarisation des isothermes avec le modèle de Freundlich est présentée sur la figure IV.18.

A partir des pentes et ordonnées à l'origine, on détermine les paramètres K_F et n . Ces résultats ainsi que les coefficients de corrélation sont reportés dans le tableau IV.6.

		charbon actif	billes CaMB3
Méthyl orange	K_F	$1,00 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$	$2,86 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.g}^{-1}$ $1,79 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$
	n (s.u.)	0,14	0,18
	R^2	0,973	0,970
Bleu de méthylène	K_F	$0,75 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$	–
	n (s.u.)	0,14	–
	R^2	0,952	–

tableau IV.6 : paramètres de l'équation de Freundlich permettant le meilleur ajustement des isothermes d'adsorption des colorants par le charbon actif non encapsulé et les billes CaMB.

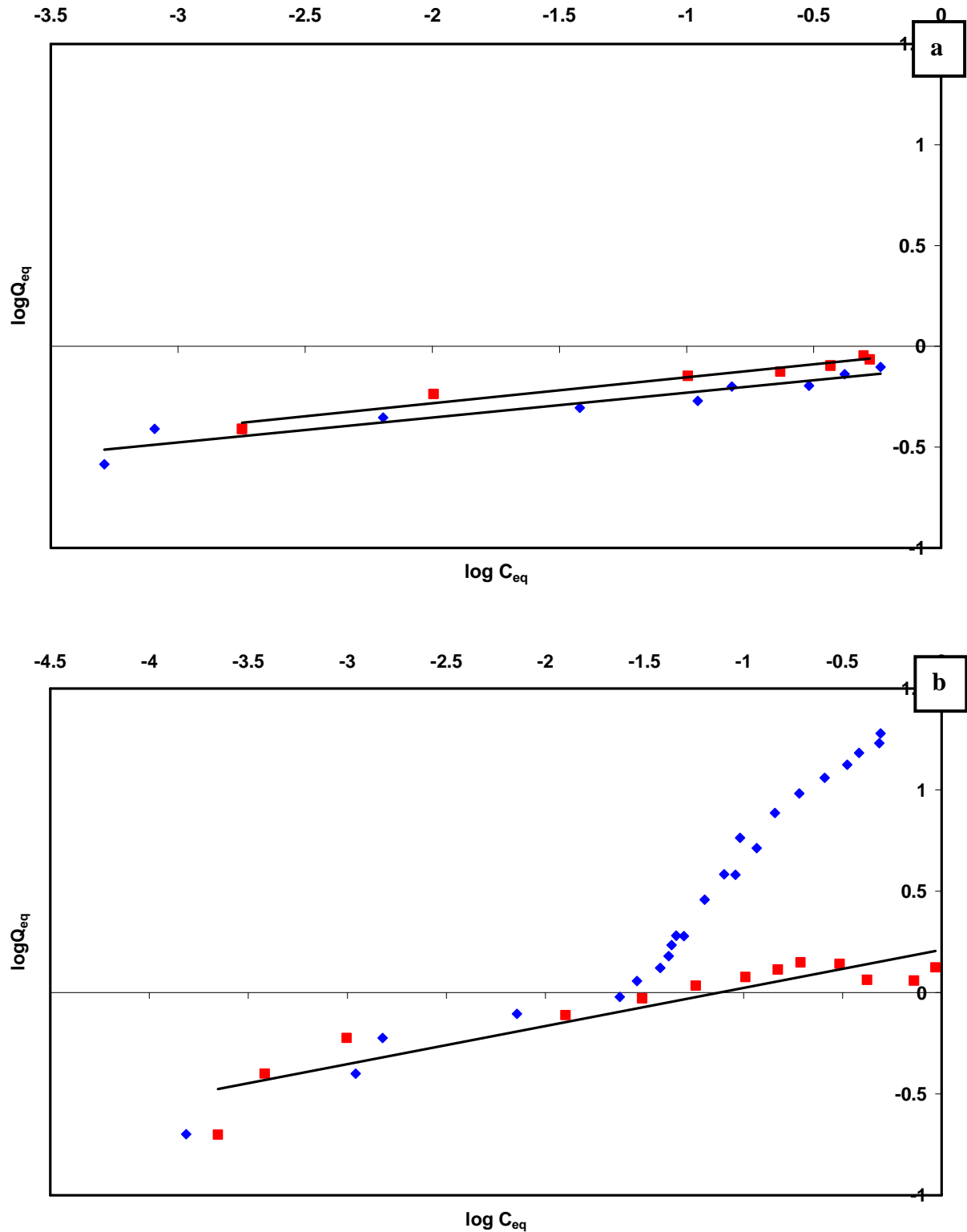


figure IV.18: linéarisation selon le modèle de Freundlich des isothermes d'adsorption du méthyl orange (■) et du bleu de méthylène (◆) par le charbon actif non encapsulé (a) et par les billes CaMB3 ($m_b = 6,073 \text{ g}_{hum}$; $pH = 6,8$) (b). Q_{eq} est exprimé en $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}_{AC}$, C_{eq} en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ces courbes montrent que le modèle de Freundlich décrit raisonnablement les isothermes d'adsorption des colorants, sauf pour le bleu de méthylène adsorbé par les billes CaMB, pour lequel la courbe $\log_{10}(Q_{eq}) = f(\log_{10}(C_{eq}))$ n'est pas une droite.

Le paramètre n représente l'affinité de la surface avec le soluté [Hameed et al. (2007)], $n < 1$ indique une interaction favorable avec la surface. Dans le cas de l'adsorption à la surface du charbon actif, $n = 0,14$ pour les deux colorants. Cette valeur est similaire à celle reportée dans la littérature pour l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl orange par de nombreux types de charbons actifs [Nasr et al. (2006) ; Orfao et al. (2006)] ainsi que pour l'adsorption d'autres molécules : chlorophénol [Chern et al. (2002)], colorants basiques [Choy et al. (1999)] ou atrazine [Guo et al. (2007)].

Dans le cas de l'adsorption du méthyl orange par les billes CaMB la valeur de n est proche de celle obtenue avec le charbon actif, indiquant que le comportement du charbon actif en tant qu'adsorbant n'est pas modifié par son encapsulation au sein de la matrice d'alginate de calcium.

Modèle de Langmuir

Les équations correspondantes à ce modèle sont rappelées dans l'encadré suivant :

Equation générale :

$$Q_{eq} = Q_{max} \frac{K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$$

K_L : constante de Langmuir

Q_{max} : capacité maximum d'adsorption du matériau

Forme linéarisée :

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max}} C_{eq} + \frac{1}{K_L \cdot Q_{max}}$$

La figure IV.19 montre les linéarisations des données expérimentales obtenues lors de l'adsorption des deux colorants par les deux types d'adsorbant, charbon actif non encapsulé et billes CaMB, pour le bleu de méthylène et le méthyl orange.

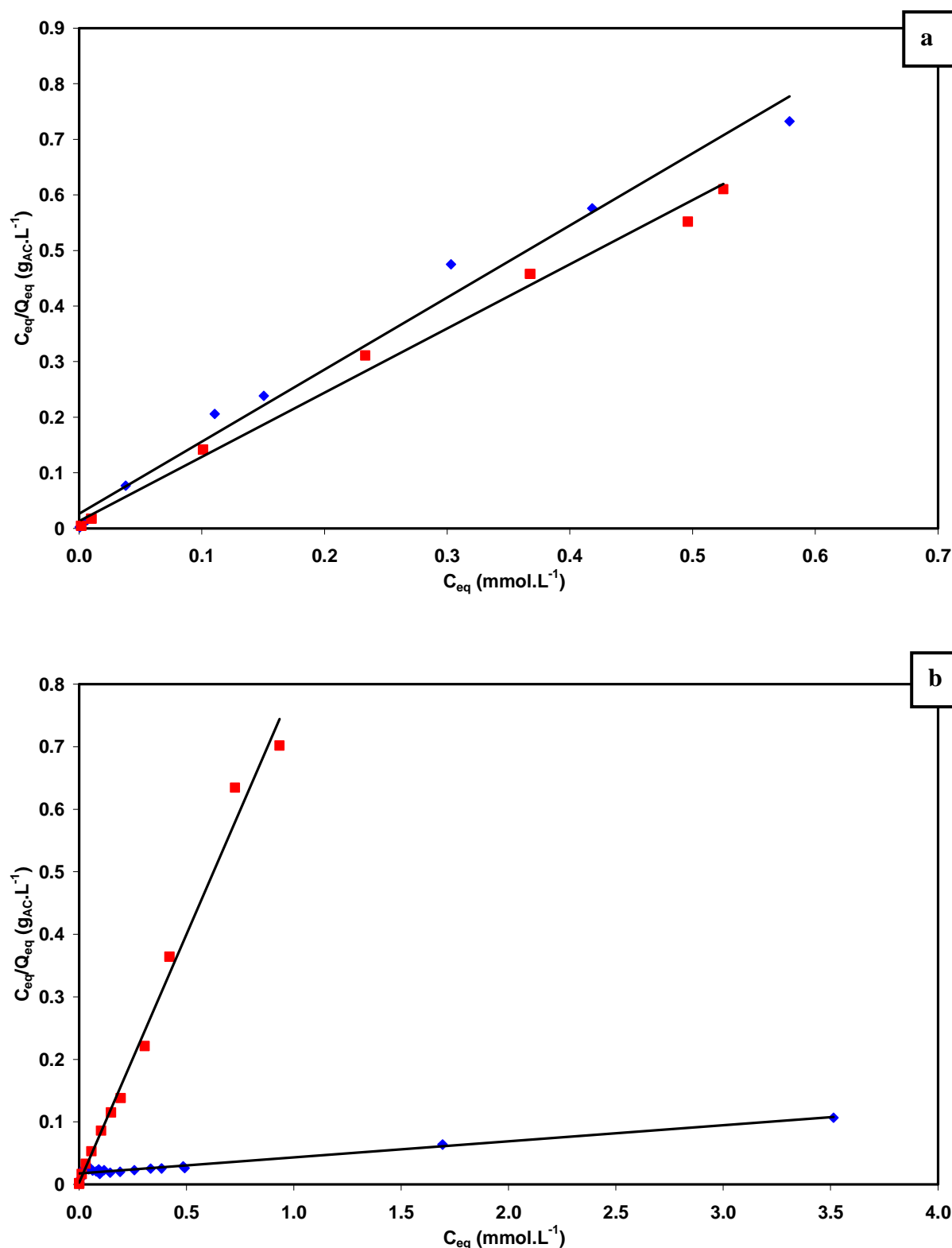


figure IV.19 : linéarisations selon le modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption du méthyl orange (■) et du bleu de méthylène (◆) par le charbon actif non encapsulé (a) et par les billes CaMB3 ($m_b = 6,073$ g_{hum} ; pH = 6,8) (b).

Le tableau IV.7 regroupe les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir pour l'adsorption par le charbon actif et par les CaMB, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des droites observées sur les graphiques de la figure IV.19.

		charbon actif	billes CaMB3
Méthyl orange	K_L (L.mmol ⁻¹)	88	46
	$Q_{max,L}$ (mmol.g ⁻¹ _{hum}) (mmol.g ⁻¹ _{AC})	0,86	2.10^{-3} 1,3
	$Q_{max,exp}$ (mmol.g ⁻¹ _{AC})	1,0	1,2
	R^2	0,996	0,990
Bleu de méthylène	K_L (L.mmol ⁻¹)	842	2
	$Q_{max,L}$ (mmol.g ⁻¹ _{hum}) (mmol.g ⁻¹ _{AC})	0,62	$5,9.10^{-2}$ 38,9
	$Q_{max,exp}$ (mmol.g ⁻¹ _{AC})	0,7	34,6
	R^2	0,990	0,872

tableau IV.7 : paramètres de l'équation de Langmuir permettant le meilleur ajustement des isothermes d'adsorption observées avec le charbon actif non encapsulé et les billes CaMB.

Excepté dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB, les valeurs des coefficients de corrélation montrent que le modèle de Langmuir décrit très bien nos données. En particulier, les valeurs calculées pour les capacités d'adsorption maximum ($Q_{max,L}$) sont très proches de celles déterminées expérimentalement ($Q_{max,exp}$). Les isothermes d'adsorption calculées à partir des paramètres du tableau IV.7 se superposent de façon satisfaisante avec les courbes expérimentales (figures IV.20 et IV.21).

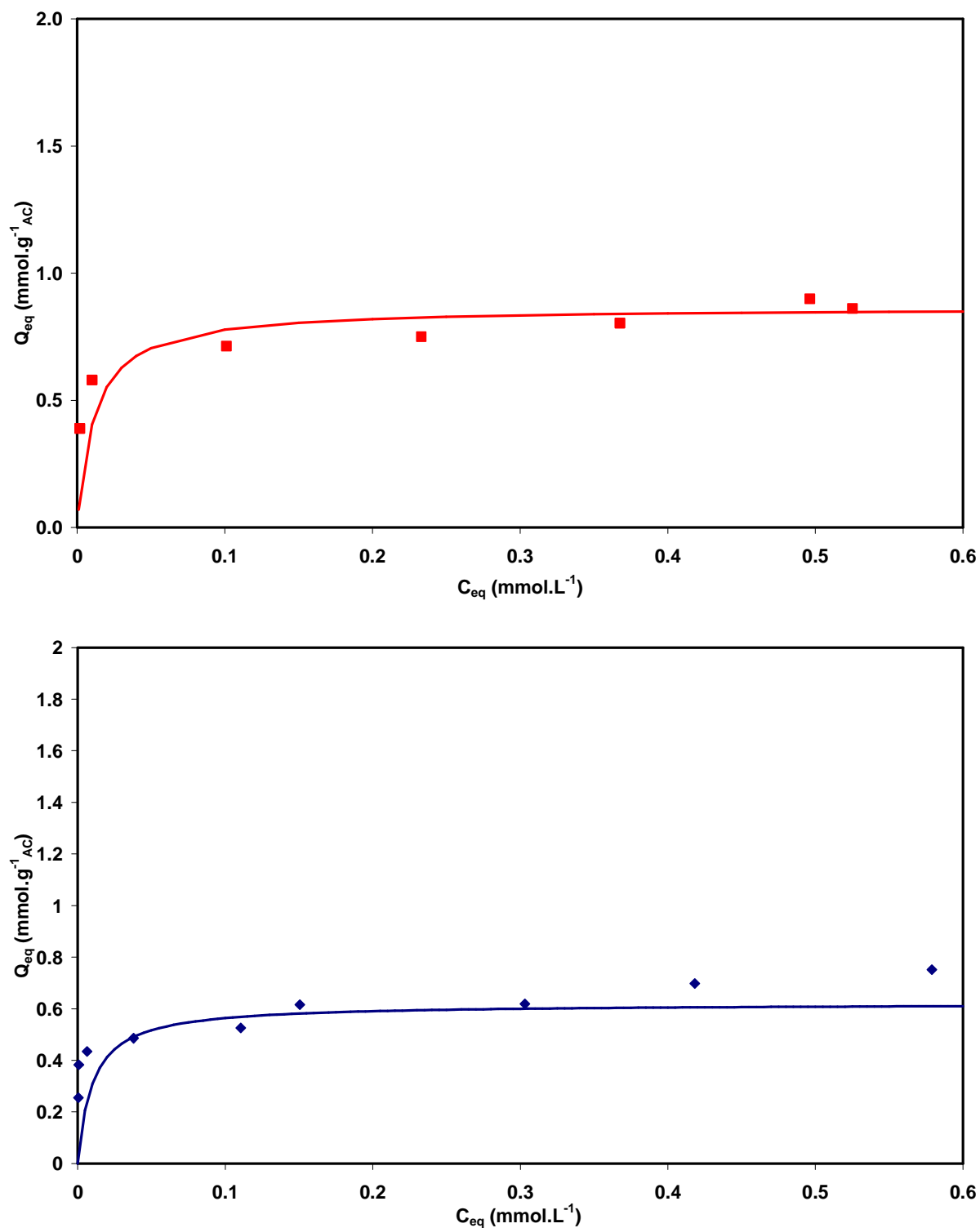


figure IV.20 : Isothermes d'adsorption du méthyl orange (■) et du bleu de méthylène (♦) par le charbon actif non encapsulé. Trait plein : modélisation par l'équation de Langmuir

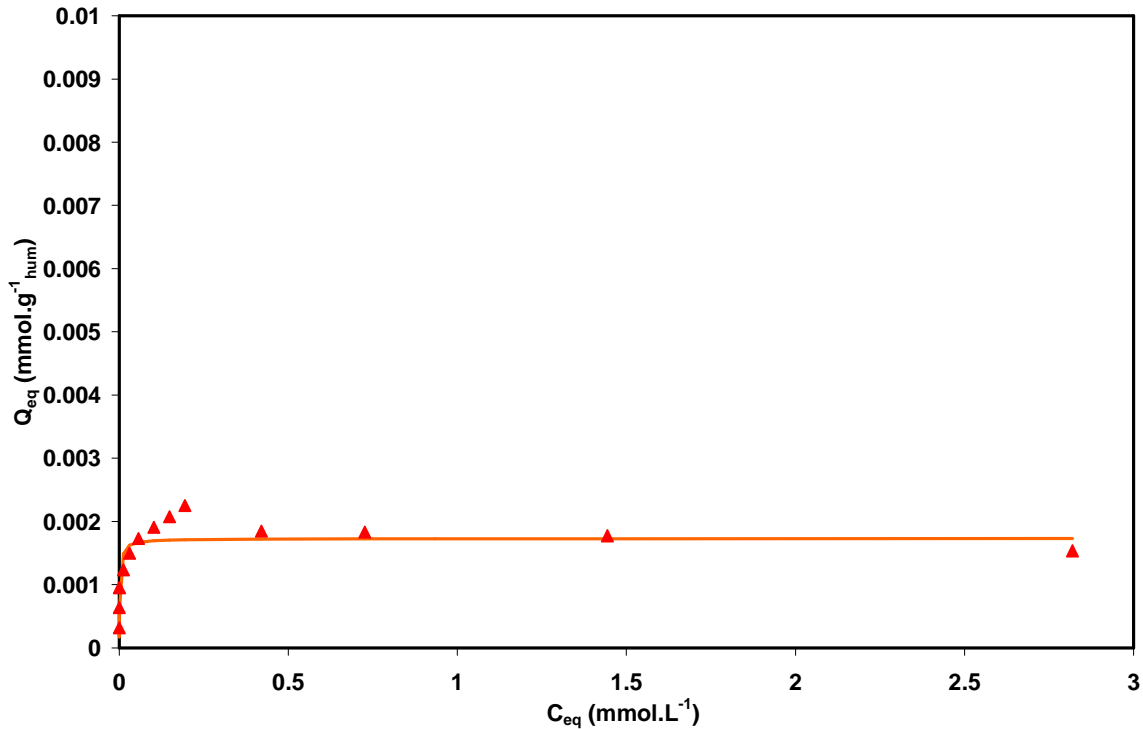


figure IV.21 : Isotherme d'adsorption du méthyl orange par les billes CaMB. Le trait plein représente la modélisation par l'équation de Langmuir.
Conditions expérimentales : billes CaMB5, $m_b = 6,271 \text{ g}_{hum}$; $pH = 6,9$.

Dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes, le coefficient de corrélation est faible. Une équation de Langmuir simple ne permet pas de décrire l'isotherme d'adsorption expérimentale. En effet, celle-ci présente deux parties dues à la présence de deux mécanismes d'adsorption différents : adsorption sur le charbon actif et adsorption par échange ionique sur les sites chargés. Ce phénomène n'est pas pris en compte par l'équation de Langmuir qui nécessite que les sites d'adsorption soient équivalents. Pour en tenir compte, nous avons appliqué l'équation de Langmuir sur chaque partie de la courbe :

- pour $C_{eq} < 0,03 \text{ mmol.L}^{-1}$, l'adsorption a lieu sur le charbon actif ; l'isotherme de Langmuir modélisant cette partie a pour paramètres K_{L1} et $Q_{max,L1}$.
- pour $C_{eq} > 0,08 \text{ mmol.L}^{-1}$, l'adsorption a lieu sur les sites carboxylate et le charbon actif ; nous utiliserons la somme de deux équations de Langmuir, chacune décrivant l'adsorption sur un groupe de sites équivalents. L'adsorption sur le charbon actif est identique à celle se déroulant dans la première partie de la courbe ($C_{eq} > 0,08 \text{ mmol.L}^{-1}$) ; l'adsorption sur les sites carboxylate est modélisée par une autre isotherme de Langmuir ayant pour paramètres K_{L2} et $Q_{max,L2}$.

L'équation IV.4 décrit ce modèle.

$$Q_{eq} = Q_{eq1} + Q_{eq2} \quad \text{équation IV.4}$$

$$\text{avec } Q_{eq1} = Q_{\max L1} \frac{K_{L1} \cdot C_{eq}}{1 + K_{L1} \cdot C_{eq}} \quad \text{et } Q_{eq2} = \begin{cases} 0 & \text{si } C_{eq} < 0,03 \text{ mmol.L}^{-1} \\ Q_{\max L2} \frac{K_{L2} \cdot C_{eq}}{1 + K_{L2} \cdot C_{eq}} & \text{si } C_{eq} > 0,08 \text{ mmol.L}^{-1} \end{cases}$$

Ce modèle est similaire à celui mis en place par Jodra *et al.* (2003) pour un adsorbant possédant des sites multiples répondant indépendamment les uns des autres aux hypothèses de Langmuir.

Les paramètres de Langmuir calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine sont regroupés dans le tableau IV.8. Les coefficients de corrélations obtenus sont satisfaisants et les paramètres K_{L1} et $Q_{\max 1}$ sont proches de ceux obtenus avec le charbon actif non encapsulé, ce qui confirme notre hypothèse. La somme des capacités d'adsorption maximum des sites $Q_{\max,L1} + Q_{\max,L2}$ vaut $5,96 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$ (soit $36,3 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$), ce qui est proche de la capacité totale des billes déterminée expérimentalement.

		billes CaMB3
$C_{eq} < 0,03 \text{ mmol.L}^{-1}$	K_{L1}	805 L.mmol^{-1}
	$Q_{\max,L1}$	$1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$ $0,99 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$
	R^2	0,999
$C_{eq} > 0,08 \text{ mmol.L}^{-1}$	K_{L2}	2 L.mmol^{-1}
	$Q_{\max,L2}$	$5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{hum}}$ $35,3 \text{ mmol.g}^{-1}_{AC}$
	R^2	0,992

tableau IV.8 : paramètres de Langmuir pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB3.

La figure IV.22 présente la superposition de l'isotherme d'adsorption expérimentale avec l'isotherme d'adsorption théorique obtenue en considérant une adsorption par deux types de sites distincts et indépendants. On constate un très bon accord entre les deux courbes sur toute la gamme de concentration, ce qui valide les mécanismes proposés pour l'adsorption du bleu de méthylène par les billes.

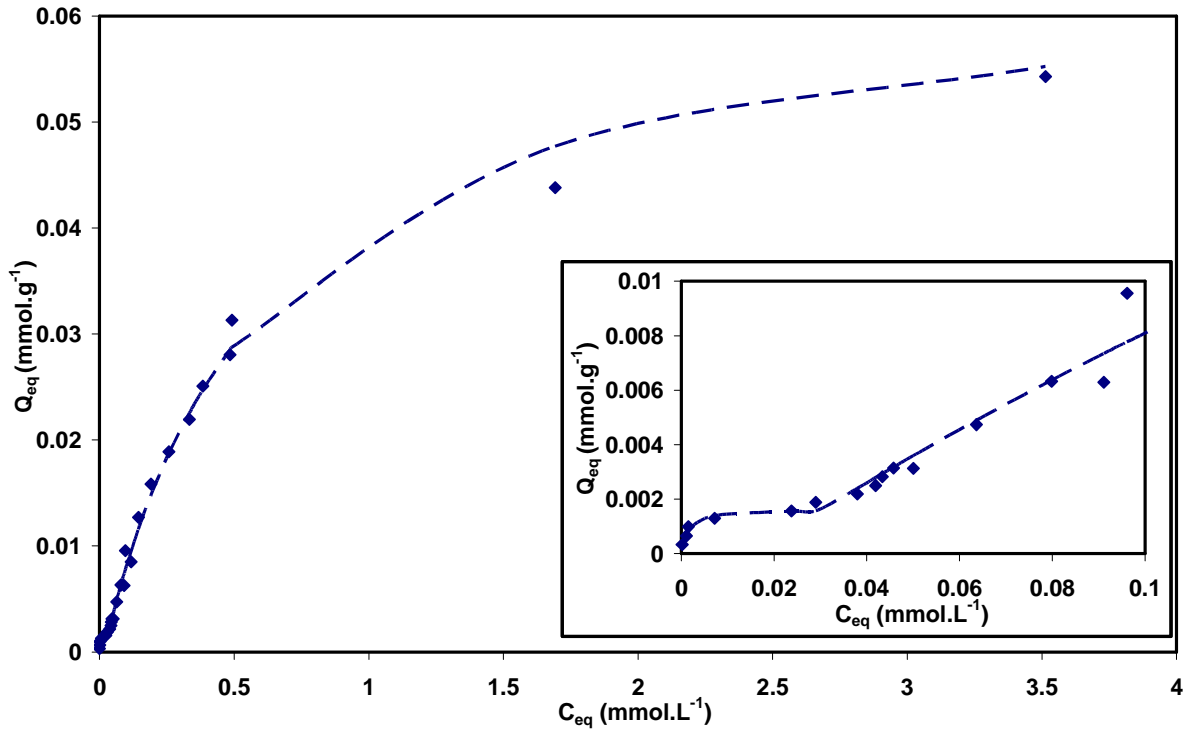


figure IV.22 : modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB par une somme de deux isothermes de Langmuir. ♦ isotherme expérimentale ; pointillés : modélisation. L'insert représente un agrandissement aux faibles valeurs de C_{eq} . Conditions expérimentales : billes CaMB3 ; $m_b = 6,073 \text{ g}_{hum}$; $pH = 6,8$

Ce type de modélisation permet de rendre compte de l'implication séquentielle des différents types de sites. Ce phénomène peut être en effet directement relié aux valeurs très différentes des constantes de Langmuir K_L calculées pour chaque type de sites. Le modèle de Langmuir reliant K_L à la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, le bleu de méthylène apparaît comme plus affiné pour la surface du charbon actif (K_L de l'ordre de 800) que pour les sites chargés négativement (K_L de l'ordre de 2), il réagira donc dans un premier temps avec le charbon actif, puis lorsque celui-ci est saturé, avec les sites carboxylate disponibles.

La faible affinité du bleu de méthylène pour les sites carboxylate est peut-être dû au fait qu'il s'agit d'un cation de grande taille, donc mou. Or, les travaux de W. Kunz *et al.* [Lund *et al.* (2008) ; Jagoda-Cwiklik *et al.* (2007) ; Klein *et al.* (2008)] montrent que des cations mous s'associent difficilement avec des anions durs tels que les sites carboxylate. Ainsi, le bleu de méthylène se retrouve défavorisé face aux cations calcium présents dans les billes, et il est nécessaire d'augmenter la concentration en solution du bleu de méthylène pour faire basculer l'équilibre en faveur de la fixation du colorant. Le fait que des cations plus durs que le bleu de méthylène, par exemple les cations Ni^{2+} et Co^{2+} , sont adsorbés plus facilement par

des billes d'alginate magnétiques (Ngomsik *et al.* (2006)] va dans le sens de cette hypothèse. Il peut être envisagé de tester d'autres cations organiques de taille plus petite pour vérifier cet effet et construire l'ébauche d'un classement similaire à une série de Hofmeister.

Pour valider la modélisation de l'adsorption du méthyl orange et du bleu de méthylène par les billes CaMB, les isothermes d'adsorptions tracées pour différentes quantités de charbon actif et de nanoparticules magnétiques encapsulées sont analysées de la même façon que les isothermes d'adsorption par les billes CaMB3. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.9

		CaMB2	CaMB3	CaMB6	CaMB8	CaMB11	
Composition	m_{alg} mg.g ⁻¹ _{hum}	17,5	16,5	15,9	15,1	16,4	
	m_{AC} mg.g ⁻¹ _{hum}	1,8	1,6	15,9	75,6	0	
	m_{mnp} mg.g ⁻¹ _{hum}	11,1	41,7	39,8	38,1	42,0	
Méthyl orange	K_L L.mmol ⁻¹	655	46	22	92	–	
	$Q_{max,L}$ mmol.g ⁻¹ _{hum} (mmol.g ⁻¹ _{AC})	0,02 (1,5)	2.10^{-3} 1,3	0,02 (1,2)	0,046 (0,61)	–	
	R^2	0,996	0,990	0,982	0,992	–	
Bleu de méthylène	$C_{eq} < 0,03$ mmol.L ⁻¹	K_{L1} L.mmol ⁻¹	1286	805	1496	517	–
		$Q_{max,L1}$ mmol.g ⁻¹ _{hum} (mmol.g ⁻¹ _{AC})	$2,0.10^{-3}$ (1,0)	$1,6.10^{-3}$ (0,99)	$1,5.10^{-2}$ (0,96)	$3,5.10^{-2}$ (0,47)	0 –
		R^2	0,999	0,999	0,998	0,998	–
	$C_{eq} > 0,08$ mmol.L ⁻¹	K_{L2} L.mmol ⁻¹	2	2	4	6	2
		$Q_{max,L2}$ mmol.g ⁻¹ _{hum} (mmol.g ⁻¹ _{AC})	$3,4.10^{-2}$ (19,7)	$5,8.10^{-2}$ (35,3)	$8,5.10^{-2}$ (4,4)	$7,1.10^{-2}$ (0,94)	$4,9.10^{-2}$ –
		R^2	0,992	0,992	0,996	0,999	0,999

tableau IV.9 : analyse des isothermes d'adsorption du méthyl orange et du bleu de méthylène par les billes CaMB CaMB2, CaMB3 (résultats précédents), CaMB6, CaMB8 et CaMB11.

Les très bons coefficients de corrélation obtenus pour toutes les formulations montrent que les modélisations mises au point avec les billes CaMB3 sont généralisables à toutes les formulations de billes d'alginate magnétiques.

Pour toutes les formulations, l'adsorption de méthyl orange et de bleu de méthylène sur le charbon actif encapsulé est caractérisé par des constantes de Langmuir assez élevée, de 500 à 1500 L.mmol⁻¹. Ces valeurs se démarquent nettement des constantes de Langmuir calculées pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sites carboxylate qui restent voisine de 4 ± 2 , soit une différence de 2 à 3 ordres de grandeur.

II Cinétique d'adsorption des colorants par les billes

Les isothermes d'adsorption décrites jusqu'à présent permettent d'étudier le comportement à l'équilibre des billes d'alginate magnétiques et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption. Toutefois, il s'avère nécessaire d'étudier également les cinétiques des réactions afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. C'est, en effet, un paramètre indispensable dès lors que l'on veut utiliser le système à plus grande échelle, notamment dans un cadre industriel.

II.1 Protocole expérimental

L'étude des cinétiques d'adsorption des deux colorants par les billes est menée en déterminant la quantité de colorant non adsorbé par les billes pour des temps de contact variables. Plusieurs concentrations initiales en colorant C_0 ont été utilisées de façon à observer l'influence de ce paramètre sur les cinétiques d'adsorption des colorants par les billes ; celles-ci sont choisies de façon à ce que les différents mécanismes d'adsorption mis en évidence au cours de l'étude des propriétés d'adsorption à l'équilibre soient impliqués. Nous avons montré que ces mécanismes dépendent de la nature de la charge du colorant. Le bleu de méthylène est adsorbé sur le charbon actif et sur les sites carboxylate. Le méthyl orange, chargé négativement, ne s'adsorbe que sur le charbon actif. En utilisant les domaines d'adsorption identifiés sur les isothermes d'adsorption construites précédemment, on choisit pour les deux colorants une concentration initiale de 1 mmol.L^{-1} pour étudier uniquement la cinétique d'adsorption sur le charbon actif encapsulé. Pour le bleu de méthylène, le choix d'une deuxième concentration initiale égale à 5 mmol.L^{-1} permettra d'étudier également la cinétique d'adsorption impliquant les sites carboxylate. Les points de l'isotherme d'adsorption correspondant à ces différentes concentrations initiales sont indiqués sur la figure IV.23.

Le tableau IV.10 résume les différents cas étudiés en cinétique et la composition des billes CaMB utilisées.

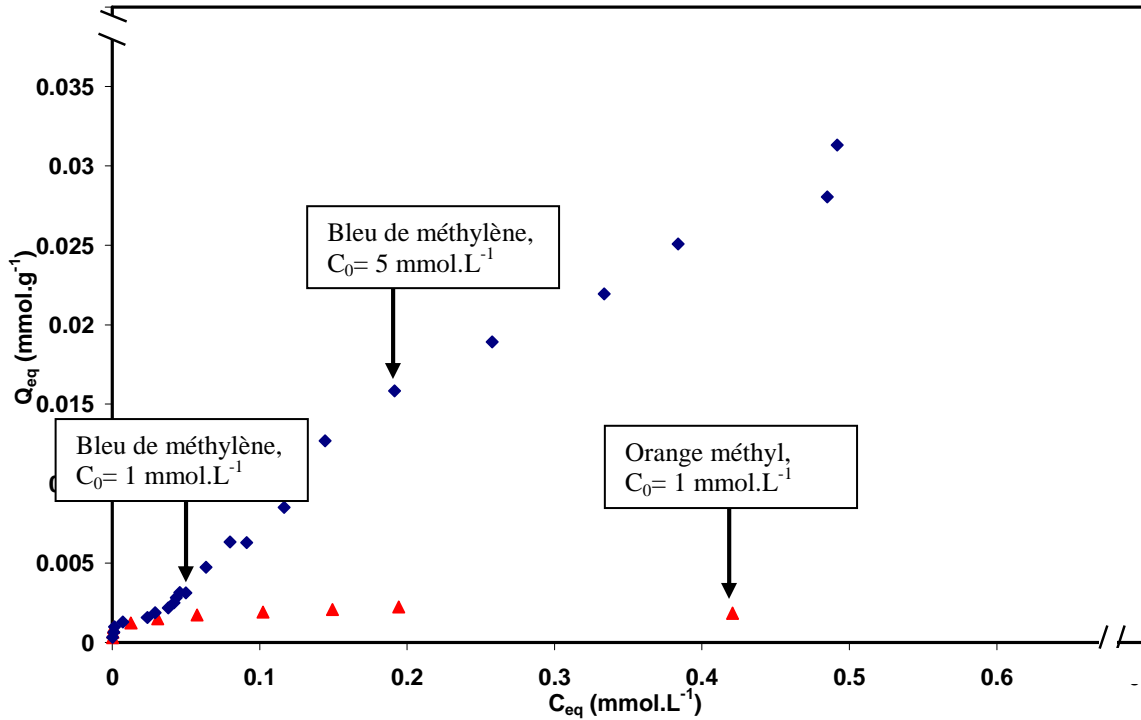


figure IV.23 : isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB3 et du méthyl orange par les billes CaMB5. Choix des concentrations initiales pour l'étude des cinétiques d'adsorption

Référence des billes CaMB utilisées	Composition		Colorant	C ₀ (mol.L ⁻¹)
CaMB1	m_{AC} (mg.g ⁻¹ _{hum})	1,6	méthyl orange bleu de méthylène	1.10 ⁻³
	m_{alg} (mg.g ⁻¹ _{hum})	15,5		
	m_{mnp} (mg.g ⁻¹ _{hum})	39		
	m_b (g _{hum})	6,456		
CaMB4	m_{AC} (mg.g ⁻¹ _{hum})	1,6	bleu de méthylène	5.10 ⁻³
	m_{alg} (mg.g ⁻¹ _{hum})	16,1		
	m_{mnp} (mg.g ⁻¹ _{hum})	40,7		
	m_b (g _{hum})	6,210		

tableau IV.10 : formulations des billes CaMB et concentrations initiales C₀ utilisées pour étudier les cinétiques d'adsorption des colorants par les billes CaMB.

II.2 Résultats et discussion

La figure IV.24 présente l'évolution des quantités de colorant adsorbé par les billes (Q_t) en fonction du temps de contact (t) pour les deux colorants à différentes concentrations initiales C_0 .

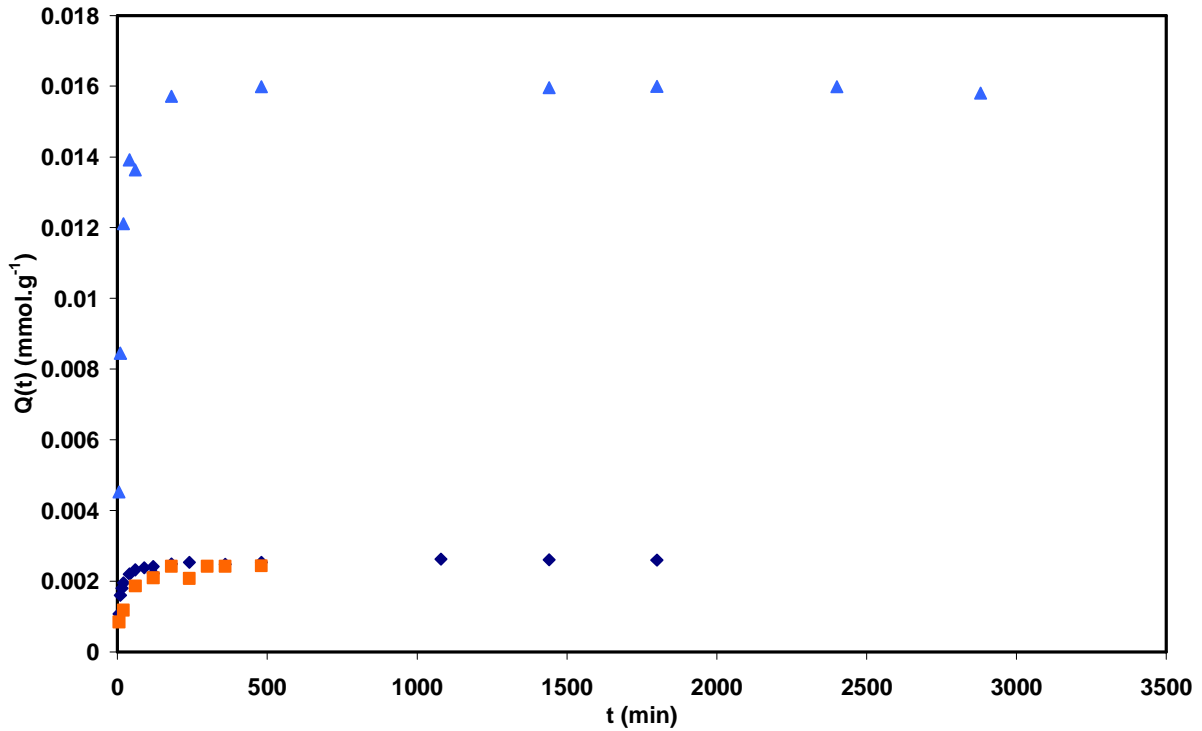


figure IV.24 : cinétiques d'adsorption des colorants par les billes CaMB
 Bleu de méthylène, \diamond : $C_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; \blacktriangle : $C_0 = 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
 Méthyl orange, \blacksquare : $C_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le tableau IV.11 reporte les valeurs correspondant aux temps nécessaires pour atteindre 50% (t_{50}) et 95% (t_{95}) de la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre.

colorant	C_0 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	t_{50} (min)	t_{95} (min)
bleu de méthylène	1	10	180
	5	10	180
méthyl orange	1	17	180

tableau IV.11 : temps d'adsorption caractéristiques pour les billes CaMB testées.

L'allure des courbes met en évidence deux zones :

- La première partie des courbes révèle une adsorption rapide avec des taux d'adsorption de 50% atteints en 17 min pour le méthyl orange et 10 min pour le bleu de méthylène indépendamment de la concentration initiale. L'adsorption du méthyl orange est plus lente que celle du bleu de méthylène.
- Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

Dans tous les cas étudiés, on atteint un taux d'adsorption de 95% en l'espace de 3 heures (tableau IV.11).

Une fois l'équilibre atteint, les quantités de colorant adsorbé sont très proches de celles enregistrées précédemment lors de la construction des isothermes d'adsorption. Les études de cinétique effectuées ici sont donc en bon accord avec les résultats déjà établis.

Dans tous les cas étudiés, l'allure des courbes est similaire : la nature des mécanismes d'adsorption, donc le type de site mis en jeu dans la fixation des molécules, ne semble donc pas avoir un impact significatif sur la cinétique d'adsorption. En particulier, que le bleu de méthylène soit adsorbé sur le charbon actif ou sur les sites carboxylate n'influe pas sur la vitesse.

Les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre lors de l'adsorption des colorants par les billes CaMB sont proches de ceux reportés dans la littérature pour des systèmes similaires. Par exemple, l'adsorption de bleu de méthylène et de jaune astrazon par différents charbons actifs conduisent à des temps d'équilibre de l'ordre d'une à plusieurs heures [Hameed *et al.* (2007) ; Demirbas *et al.* (2008)]. D'après les mesures d'adsorption de phénol effectuée par Nevskaja *et al.* [Nevskaia *et al.* (1999)] sur des charbons actifs commerciaux bien caractérisés, le temps d'équilibre varie principalement selon la porosité du charbon actif utilisé, mais pas en fonction des traitements de surface, donc de l'état de la surface du charbon.

Dans le cas de charbon actif encapsulé dans une matrice d'alginate, Park *et al.* [Park *et al.* (2007)] rapportent des temps d'équilibre de l'ordre d'une heure lors de l'adsorption de p-toluate.

Il en est de même pour l'adsorption de phénol, rapportée par Jodra *et al.* [Jodra *et al.* (2003)]. Ces derniers montrent également que la cinétique adsorption ne dépend pas de la quantité de charbon actif encapsulé dans les billes d'alginate. Elle est cependant plus lente que la cinétique d'adsorption du phénol par le charbon actif non-encapsulé, pour laquelle un temps d'équilibre de 20 minutes est reporté.

Pour Lin et al. [Lin et al. (2005)], l'adsorption de bleu de méthylène, de p-chlorophénol et d'acide gallique par du charbon actif non encapsulé et encapsulé dans des billes d'alginate non magnétiques est caractérisée par des temps d'équilibre de l'ordre de 20 minutes à une heure, selon la taille de la molécule adsorbée.

II.3 Modélisation

Les cinétiques d'adsorption sont liées d'une part aux réactions d'adsorption et d'autre part à la diffusion externe des espèces dans la solution ou à la diffusion interne. Les expériences ayant lieu sous agitation, nous pouvons négliger le phénomène de diffusion externe.

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption, les plus couramment utilisés sont le modèle pseudo-ordre 1 et le modèle pseudo-ordre 2 [Ho et al. (1998)] dépendant des réactions d'adsorption et le modèle de diffusion intraparticulaire. Ces trois modèles sont détaillés dans le chapitre II, les équations et leurs formes linéarisées sont présentées dans l'encadré suivant.

pseudo-ordre 1

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_{eq,1} - Q_t) ; \text{linéarisation} : \ln(Q_{eq} - Q_t) = -k_1 t + \ln Q_{eq}$$

pseudo-ordre 2

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_{eq,2} - Q_t)^2 ; \text{linéarisation} : \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_{eq}} t + \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2}$$

diffusion intraparticulaire

$$Q_t = k_d t^{0,5}$$

Q_t est la quantité de colorant adsorbé à l'instant t , $Q_{eq,i}$ est la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre ; k_i est la constante cinétique ($i=1$: modèle pseudo-ordre 1 ; $i=2$: modèle pseudo-ordre 2). k_d est la constante de diffusion des espèces à l'intérieur de la bille d'alginate magnétique.

Les figures IV.25, IV.26 et IV.27 présentent respectivement les courbes $\ln(Q_{eq} - Q_t) = f(t)$, $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ et $Q_t = f(t^{0,5})$ pour les deux colorants.

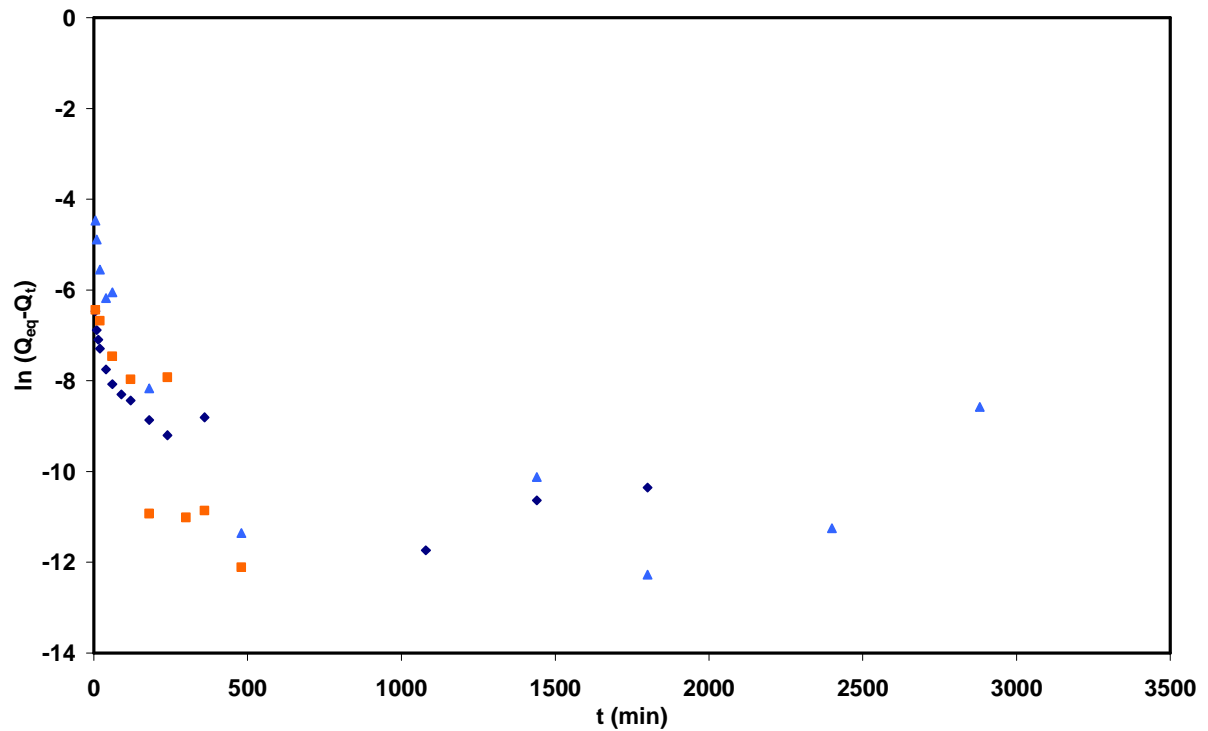


figure IV.25 : cinétiques d'adsorption des colorants par les billes CaMB : modèle pseudo-ordre 1

Bleu de méthylène, \blacklozenge : $C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$; \blacktriangle : $C_0 = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$

Méthyl orange, \blacksquare : $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

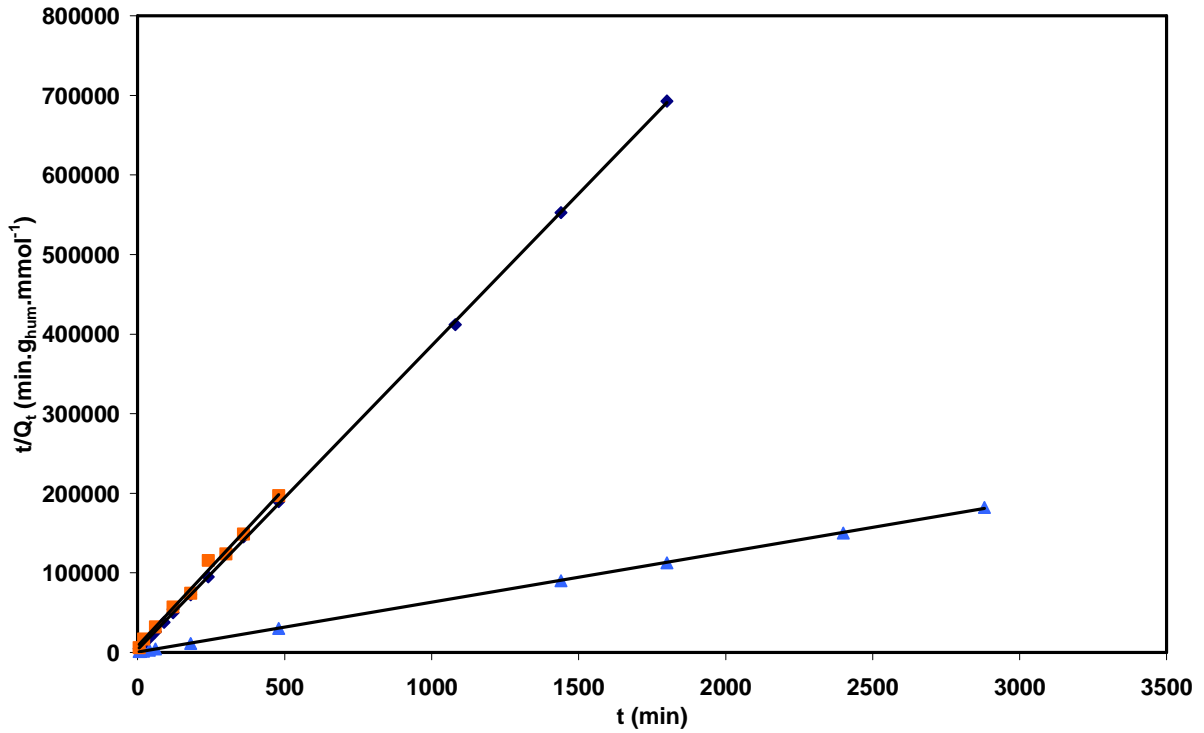


figure IV.26 : cinétiques d'adsorption des colorants par les billes CaMB : modèle pseudo-ordre 2.
 Bleu de méthylène, ♦: $C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$; ▲: $C_0 = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$; méthyl orange ■: $C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$.

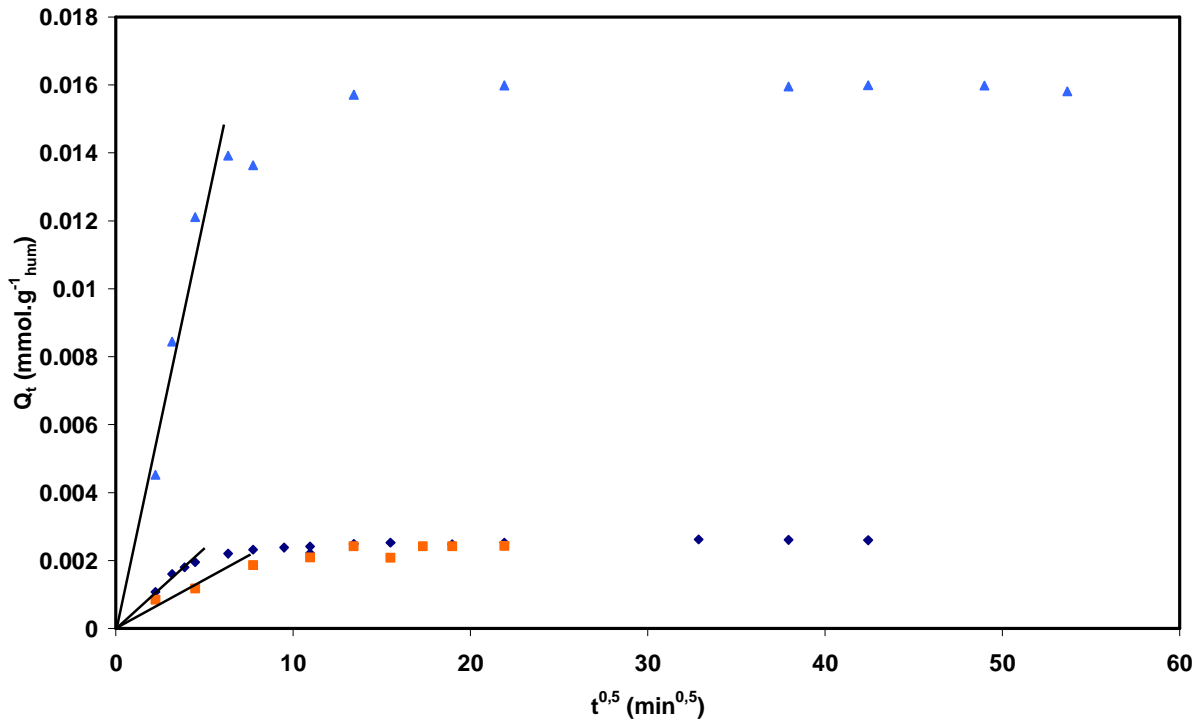


figure IV.27 : cinétiques d'adsorption des colorants par les billes CaMB : modèle de diffusion intraparticulaire.
 Bleu de méthylène, ♦: $C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$; ▲: $C_0 = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$; méthyl orange ■: $C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$.

D'après ces linéarisations, le modèle de type pseudo-ordre 2 se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux, les coefficients de corrélation des droites $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ étant supérieurs à 0,997. Les paramètres k_2 et $Q_{eq,2}$ calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine sont regroupés dans le tableau IV.12.

Colorant	C_0 (mmol.L ⁻¹)	k_2 (g _{hum} .mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	$Q_{eq,2}$ (mmol.g ⁻¹ _{hum})	$Q_{eq,exp}$ (mmol.g ⁻¹ _{hum})	R^2
bleu de méthylène	1	38,5	$2,52.10^{-3}$	$2,82.10^{-3}$	0,999
	5	11,7	$1,59.10^{-2}$	$1,58.10^{-2}$	0,999
méthyl orange	1	19,8	$2,6.10^{-3}$	$2,3.10^{-3}$	0,997

tableau IV.12 : paramètres du modèle pseudo-ordre 2

Les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre, calculées à l'aide du modèle pseudo-ordre 2, sont très proches des valeurs observées expérimentalement.

Le modèle de diffusion ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe, seuls des domaines situés au début des courbes de cinétique montrent une variation linéaire avec $t^{0,5}$ (tableau IV.13).

Colorant	C_0 (mmol.L ⁻¹)	Domaine de linéarité (min)	R^2	k_d (mmol.g ⁻¹ _{hum} .min ^{-0,5})
méthyl orange	1	[0 ; 60]	0,992	$0,15.10^{-3}$
bleu de méthylène	1	[0 ; 20]	0,910	$0,39.10^{-3}$
bleu de méthylène	5	[0 ; 40]	0,957	$2,20.10^{-3}$

tableau IV.13 : modèle de diffusion intraparticulaire, domaines d'application et paramètres décrivant la variation linéaire de Q_t en fonction de $t^{0,5}$ pour les différents colorants et concentrations initiales utilisées

Des trois modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 2 permet la meilleure description de la totalité de nos résultats expérimentaux. La vitesse globale d'adsorption des colorants par les billes est donc limitée par l'adsorption des molécules de colorant sur les sites actifs. Ceci est couramment observé pour des biosorbants [Ho et al. (1998)]. Ainsi, Vilar et al.

[Vilar *et al.* (2007)] observent que la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par des algues *Gelidium*, directement en solution ou encapsulées dans des billes de polyacrylonitrile, est décrite par une loi de type pseudo-ordre 2. Les sites actifs des algues sont des fonctions carboxylate et hydroxylate.

La diffusion des colorants vers les sites actifs à l'intérieur des billes, n'apparaît comme un facteur limitant qu'aux temps courts. Durant cette période, les molécules diffusent dans les billes jusqu'aux sites actifs et se fixent sur les sites les plus réactifs. Cette réaction de fixation est très rapide, la cinétique globale est donc limitée par la vitesse de diffusion des colorants au sein des billes d'alginate magnétiques. Une fois la bille imprégnée de colorant, la cinétique devient limitée par la vitesse d'adsorption sur les sites actifs les moins réactifs

La diffusion des colorants au sein des billes CaMB humides est liée à leur porosité. L'étude par Garrido-Herrera *et al.* du relargage de molécules organiques à partir de billes d'alginate séchées, beaucoup moins poreuses d'après les études présentées au sein du chapitre III, met en avant des cinétiques lentes, les temps de demi-réaction (t_{50}) étant de l'ordre de la dizaine d'heures [Garrido-Herrera *et al.* (2006)]. Dans ce cas, la modélisation des cinétiques montre un très bon accord avec le modèle reposant sur la diffusion des molécules au sein des billes, faisant du transfert de masse au travers de la matrice d'alginate le mécanisme limitant la vitesse globale de relargage. La constante de diffusion k_d leur permet de calculer la perméabilité des billes, qui s'avère faible, en accord avec la faible porosité observée par les caractérisations de leur système.

Pour compléter ce travail, une étude précise des cinétiques d'adsorption aux temps courts s'avèrera nécessaire pour une analyse plus fine de ce phénomène.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement des billes CaMB vis-à-vis de l'adsorption de molécules organiques représentées par deux colorants chargés, le bleu de méthylène et le méthyl orange.

La construction des isothermes d'adsorption de ces colorants par les billes CaMB a permis de déterminer leur capacité d'adsorption maximum en relation avec leur formulation. Le tableau IV.14 récapitule les différents résultats.

Composition (mg.g ⁻¹ _{hum})			Q _{max} mmol.g ⁻¹ _{hum} mmol.g ⁻¹ _{AC}		sélectivité
m _{alg}	m _{AC}	m _{mnp}	bleu de méthylène	méthyl orange	$\frac{Q_{\max}(\text{bleu de méthylène})}{Q_{\max}(\text{méthyl orange})}$
16,5	0	41,5	4,9.10 ⁻² –	0 –	n/a
16,5	1,6	41,7	5,7.10 ⁻² 34,6	1,8.10 ⁻³ 1,1	31,7
15,8	15,9	39,8	8,5.10 ⁻² 5,4	1,8.10 ⁻² 1,1	4,7
15,0	75,6	38,1	10,7.10 ⁻² 1,4	4,6.10 ⁻² 0,6	2,3
17,5	1,8	11,1	3,6.10 ⁻² 20,6	2,1.10 ⁻³ 1,2	17,1
charbon actif			– 0,7	– 1,0	0,7

tableau IV.14 : capacités maximum d'adsorption (Q_{max}) des billes CaMB humides en fonction de leur formulation

Les capacités d'adsorption maximum enregistrées pour les différentes formulations de billes CaMB humides sont inférieures d'un à deux ordres de grandeur à la capacité d'adsorption du charbon actif. Ceci est relié à la présence d'une très grande masse d'eau dans les billes CaMB, les alourdissant sans contribuer à l'adsorption.

L'adsorption des colorants par les billes CaMB humides est directement reliée à l'adsorption sur ces composants. Le charbon actif encapsulé a une efficacité similaire à celle du charbon actif non encapsulé et est non sélectif. D'autre part, les composés chargés positivement tels que le bleu de méthylène interagissent avec les fonctions carboxylate apportées par l'alginate et les ions citrate fonctionnalisant la surface des nanoparticules

magnétiques. Cette interaction, apparaissant pour des concentrations en polluant supérieures à un seuil donné, implique un échange ionique avec les ions calcium présents dans les billes. L'adsorption du bleu de méthylène sur les sites carboxylate de l'alginate concerne en premier lieu les motifs mannuronate, laissant intouchés les ions calcium liés aux motifs guluronate : ceux-ci assurant la cohérence du gel d'alginate, les billes gardent leur intégrité lors de leur utilisation.

Les deux mécanismes d'adsorption dans les billes CaMB leur donnent une sélectivité en faveur des molécules chargées positivement. L'amplitude de cette sélectivité dépend de la différence entre le nombre de sites apportés par la masse de charbon actif encapsulé et la quantité de sites carboxylate. En jouant sur ces quantités lors de la synthèse des billes CaMB, par l'intermédiaire des masses de précurseurs employées initialement, il est possible d'ajuster cette propriété.

L'influence du pH sur les mécanismes d'adsorption a été étudiée. Lorsque le pH de la solution est inférieur à une valeur de 3,5 à 4, l'adsorption de molécules chargées positivement est concurrencée par la fixation de protons sur les fonctions carboxylate, et la capacité d'adsorption de ce type de site diminue. Dans le même temps, l'adsorption sur le charbon actif n'est pas modifiée par ce paramètre. L'effet du pH sur les deux types de sites d'adsorption possibles au sein des billes CaMB permet d'ajuster leur sélectivité pour une formulation de billes fixée.

L'adsorption sur chaque constituant des billes CaMB peut être modélisée en utilisant l'équation de Langmuir. Lorsqu'un seul de ces constituants est impliqué dans l'adsorption des polluants comme dans le cas du méthyl orange chargé négativement, l'adsorption globale des billes CaMB peut elle aussi être modélisée en utilisant l'équation de Langmuir et les paramètres déterminés en utilisant du charbon actif non encapsulé. Lors de l'adsorption du bleu de méthylène chargé positivement, l'isotherme d'adsorption peut être modélisée par la somme de deux courbes suivant l'équation de Langmuir, chacune correspondant à un type de site. Dans ce cas, la courbe permettant de représenter l'adsorption sur les sites carboxylate est légèrement décalée en abscisse, de façon à décrire le fait que seul le charbon actif est mis en jeu aux faibles concentrations à l'équilibre.

L'étude des cinétiques d'adsorption des deux colorants modèles, le bleu de méthylène et le méthyl orange, montre que la charge du polluant n'a qu'une faible influence sur les temps d'adsorption caractéristiques, et le temps mis pour atteindre l'équilibre, de l'ordre de 3 h. Dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène chargé positivement, la nature chimique des sites

mis en jeu dans l'adsorption ne modifie pas la vitesse d'adsorption, les mêmes quantités relatives de molécules étant adsorbées dans les mêmes temps.

Les variations de quantités de molécules adsorbées en fonction du temps sont en très bon accord avec le modèle cinétique pseudo-ordre 2. La partie initiale de la courbe cinétique peut aussi être approchée à l'aide d'un modèle caractéristique de la diffusion.

Références bibliographiques

- R. Aravindhan, N. N. Fathima, J. R. Rao et B. U. Nair (2007). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **299**(1-3): 232-238.
- J.-M. Chern et Y.-W. Chien (2002). *Water Research* **36**(3): 647-655.
- K. K. H. Choy, G. McKay et J. F. Porter (1999). *Resources, Conservation and Recycling* **27**(1-2): 57-71.
- E. Demirbas, M. Kobya et M. T. Sulak (2008). *Bioresour Technol* **99**(13): 5368-73.
- R. P. Dhakal, K. N. Ghimire, K. Inoue, M. Yano et K. Makino (2005). *Separation and Purification Technology* **42**(3): 219-225.
- F. J. Garrido-Herrera, E. Gonzalez-Pradas et M. Fernandez-Perez (2006). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **54**(26): 10053-10060.
- Y. Guo, A. Yadav et T. Karanfil (2007). *Environ. Sci. Technol.* **41**(22): 7888-7894.
- B. H. Hameed, A. L. Ahmad et K. N. A. Latiff (2007). *Dyes and Pigments* **75**(1): 143-149.
- C. Hinz (2001). *Geoderma* **99**(3-4): 225-243.
- Y. S. Ho et G. McKay (1998). *Chemical Engineering Journal* **70**(2): 115-124.
- B. Jagoda-Cwiklik, R. Vacha, M. Lund, M. Srebro et P. Jungwirth (2007). *J. Phys. Chem. B* **111**(51): 14077-14079.
- Y. Jodra et F. Mijangos (2003). *Separation Science and Technology* **38**(8): 1851-1867.
- R. Klein, D. Touraud et W. Kunz (2008). *Green Chemistry* **10**(4): 433-435.
- L. Y. Lim et L. S. C. Wan (1997). *Drug Development and Industrial Pharmacy* **23**(10): 973-980.
- S. F. Lim, Y. M. Zheng, S. W. Zou et J. P. Chen (2008). *Environmental Science & Technology* **42**(7): 2551-2556.
- Y.-B. Lin, B. Fugetsu, N. Terui et S. Tanaka (2005). *Journal of Hazardous Materials* **120**(1-3): 237-241.
- M. Lund, R. Vacha et P. Jungwirth (2008). *Langmuir* **24**(7): 3387-3391.
- M. F. Nasr, S. M. A. El-Ola, A. Ramadan et A. Hashem (2006). *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **45**(3): 335-340.
- D. M. Nevskaja, A. Santianes, V. Munoz et A. Guerrero-Ruiz (1999). *Carbon* **37**(7): 1065-1074.

A.-F. Ngomsik, A. Bee, J.-M. Siaugue, V. Cabuil et G. Cote (2006). *Water Research* **40**(9): 1848-1856.

J. J. M. Orfao, A. I. M. Silva, J. C. V. Pereira, S. A. Barata, I. M. Fonseca, P. C. C. Faria et M. F. R. Pereira (2006). *Journal of Colloid and Interface Science* **296**(2): 480-489.

H. G. Park, T. W. Kim, M. Y. Chae et I.-K. Yoo (2007). *Process Biochemistry* **42**(10): 1371-1377.

N. Segi, T. Yotsuyanagi et K. Ikeda (1989). *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **37**(11): 3092-3095.

V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho et R. A. R. Boaventura (2007). *Journal of Hazardous Materials* **147**(1-2): 120-132.

F. Villacanas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao et J. L. Figueiredo (2006). *Journal of Colloid and Interface Science* **293**(1): 128-136.

Chapitre V :

Adsorption de colorants par des billes d'alginate
magnétiques réticulées chimiquement

Introduction	183
I Etude de la cinétique d'adsorption.....	184
I.1 Echantillons.....	184
I.2 Comparaison des cinétiques d'adsorption des billes CaMB et EpiMB.....	186
I.3 Cinétique d'adsorption des billes EpiMB.....	189
II Etude à l'équilibre de l'adsorption des colorants par les billes EpiMB.....	194
II.1 Echantillons	194
II.2 Isothermes d'adsorption	195
II.6 Variation de la quantité de charbon actif encapsulé	210
II.7 Effet du pH	213
Conclusion.....	216
Références bibliographiques	217

Introduction

Ce chapitre présente les résultats de l'étude des propriétés d'adsorption des billes d'alginate magnétiques séchées, de façon à éliminer l'eau et ainsi améliorer la capacité d'adsorption. Les caractérisations effectuées sur des billes CaMB séchées ont montré une perte notable de porosité, laissant craindre une perte de capacité d'adsorption et un ralentissement de la cinétique d'adsorption. Pour conserver un matériau utilisable pour adsorber des polluants organiques, nous avons choisi de modifier la réticulation de la matrice d'alginate en utilisant de l'épichlorohydrine. Cette modification rend le gel d'alginate élastique, ce qui permet à des billes séchées de regonfler en partie une fois placées dans une solution. Les billes d'alginate magnétiques ainsi modifiées sont dénommées EpiMB.

Les mesures de porosité effectuées lors de leur caractérisation permettent d'envisager le maintien d'un comportement en adsorption intéressant. Les propriétés d'adsorption des billes EpiMB séchées sont analysées en utilisant les mêmes colorants, bleu de méthylène et méthyl orange, que les billes CaMB humides. Pour pouvoir discerner les effets du séchage de celui du changement de mode de réticulation, des billes EpiMB humides sont préparées et étudiées en parallèle.

Dans un premier temps, nous étudierons l'effet du séchage des billes et du mode de réticulation sur la cinétique d'adsorption. Puis les propriétés d'adsorption à l'équilibre seront étudiées via la construction d'isothermes d'adsorption pour différentes formulations des billes de façon à déterminer les capacités d'adsorption des billes et à dégager des informations sur les mécanismes d'adsorption mis en jeu.

La modélisation des données expérimentales sera effectuée à l'aide des modèles utilisés dans le chapitre précédent.

I Etude de la cinétique d'adsorption

Dans un premier temps, nous comparerons la cinétique d'adsorption des colorants par les billes EpiMB préalablement séchées à l'étuve à 70°C pendant 3 jours avec celle des billes CaMB humides ou séchées. Ceci permettra de montrer l'effet du séchage et du mode de réticulation sur la vitesse d'adsorption des colorants. Dans un deuxième temps, nous analyserons la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB séchées. En particulier les échanges ioniques entre le colorant et les cations présents dans les billes seront étudiés. Nous avons choisi de concentrer notre étude sur l'adsorption de bleu de méthylène qui présente un mécanisme d'adsorption plus complexe mais quelques résultats concernant le méthyl orange seront également présentés.

I.1 Echantillons

Les cinétiques d'adsorption des colorants par les billes sont étudiées en faisant varier le temps de contact entre les billes et des solutions de colorant de volume et de concentration fixés. Le protocole expérimental détaillé est donné dans le chapitre II. Nous avons choisi dans un premier temps de fixer la concentration initiale C_0 en bleu de méthylène à 1 mmol.L^{-1} afin de comparer la cinétique d'adsorption par les billes EpiMB séchées avec celles des billes CaMB humides et séchées. Puis la cinétique d'adsorption par les billes EpiMB séchées sera détaillée en utilisant deux concentrations initiales en colorant (1 mmol.L^{-1} et 15 mmol.L^{-1}).

Le tableau V.1 reporte la formulation des billes utilisées lors des expériences de cinétique d'adsorption.

référence des billes état	EpiMB3 séchées	EpiMB7 séchées	CaMB3 séchées	CaMB1 humides
C_0 (mmol L ⁻¹)	1	15	1	1
m_b g _{sec} g _{hum}	0,361 –	0,355 –	0,364 –	0,387 6,456
m_{alg} mg.g ⁻¹ _{sec} mg.g ⁻¹ _{hum}	277 –	280 –	275 –	258 15,5
m_{AC} mg.g ⁻¹ _{sec} mg.g ⁻¹ _{hum}	28,7 –	28,0 –	27,5 –	25,8 1,6
m_{mnp} mg.g ⁻¹ _{sec} mg.g ⁻¹ _{hum}	709,8 –	715,8 –	696,2 –	650,0 39

tableau V.1 : composition des billes utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène. Afin de comparer les résultats obtenus pour les différents types de billes, les masses de billes sont données en gramme de billes séchées et la composition des billes en milligramme de matériaux par gramme de billes séchées (mmol.g⁻¹_{sec}). Pour comparer avec le chapitre précédent la composition en milligramme de matériau par gramme de billes humides (mg.g⁻¹_{hum}) est également précisée dans le cas des billes CaMB.

1.2 Comparaison des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB et EpiMB

Les courbes d'évolution au cours du temps des quantités de bleu de méthylène adsorbé par les différentes billes sont présentées sur la figure V.1.

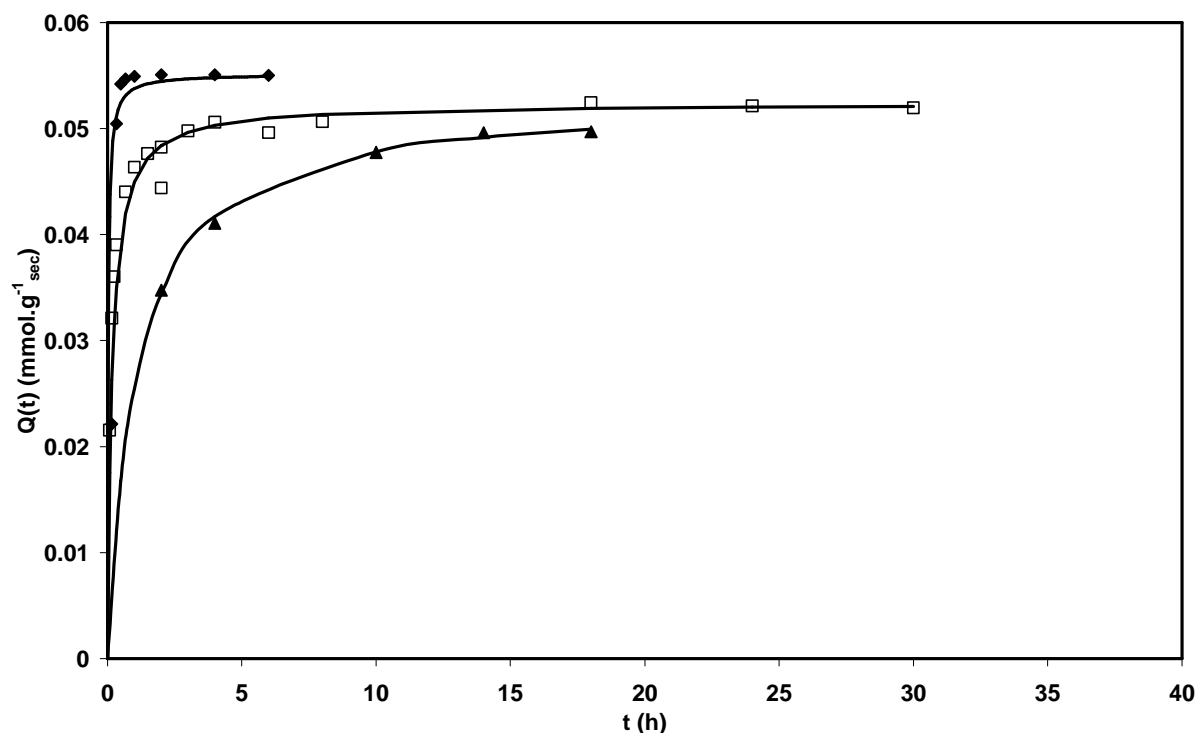


figure V.1 : comparaison des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène ($C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$) par les trois types de billes : \blacktriangle CaMB séchées (CaMB3), \square CaMB humides (CaMB1) et \blacklozenge EpiMB séchées (EpiMB3). Les traits pleins représentent la modélisation par une cinétique de type pseudo-ordre 2.

Lors de l'étude précédente concernant les billes CaMB, nous avons montré que les résultats expérimentaux étaient bien modélisés par une équation cinétique de pseudo-ordre 2. Ce modèle a donc été repris et les différents paramètres obtenus ainsi que les coefficients de corrélation et les temps mis pour atteindre 50% et 95% des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre, notés respectivement t_{50} et t_{95} sont reportés dans le tableau V.2.

référence des billes état	EpiMB3 séchées	CaMB1 humides	CaMB3 séchées
R^2	0,999	0,999	0,999
$Q_{eq,exp}$ (mmol.g ⁻¹ .sec)	$5,5.10^{-2}$	0,052	0,05
$Q_{eq,th}$ (mmol.g ⁻¹ .sec)	$5,5.10^{-2}$	0,052	$5,3.10^{-2}$
k_2 (g _{sec} .mmol ⁻¹ .h ⁻¹)	700	115	18
t_{50} (min)	10	10	60
t_{95} (min)	30	180	1200 (20h)

tableau V.2 : temps d'adsorption caractéristiques et quantités de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre pour les billes CaMB et EpiMB testées.

L'utilisation d'une équation cinétique de pseudo-ordre 2 pour modéliser les données expérimentales conduit à des coefficients de corrélation très élevés et décrit donc parfaitement l'adsorption du bleu de méthylène par les différents types de billes. La comparaison des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre obtenues expérimentalement ($Q_{eq,exp}$) ou à partir du modèle ($Q_{eq,th}$) sont très proches et différent peu selon le type de billes utilisées. Par contre le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre varie fortement. Le bleu de méthylène est adsorbé plus rapidement selon l'ordre : *CaMB séchées* << *CaMB humides* < *EpiMB séchées*.

La différence observée entre les billes CaMB séchées et humides est due au séchage des billes. Séchées, les billes CaMB ne présentent plus une porosité suffisante pour permettre au colorant d'atteindre les sites actifs. Ceci corrobore les résultats obtenus lors des mesures de porosité où nous avons montré que l'azote ne pouvait pas s'adsorber sur les billes CaMB séchées. Il est à noter que si les billes CaMB séchées adsorbent, même lentement, du bleu de méthylène, elles n'adsorbent pas le méthyl orange (les expériences ont été réalisées sur 10 h). Contrairement au méthyl orange qui doit atteindre le charbon actif en diffusant au travers des pores, le bleu de méthylène chargé positivement peut se déplacer de site carboxylate en site carboxylate au sein de la matrice d'alginate. Un mécanisme similaire a été mis en évidence avec des argiles [Marry et al. (2005)].

Malgré leur séchage, les billes EpiMB séchées atteignent l'équilibre d'adsorption plus rapidement que les billes CaMB humides. Ceci peut être expliqué par le gonflement en solution de la matrice flexible des billes EpiMB, ce qui la rend plus lâche et légèrement plus poreuse que la matrice des billes CaMB humides.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le phénomène qui limite la cinétique aux temps courts est la diffusion des molécules de colorant au sein des billes. Celle-

ci est liée à la porosité interne des billes. Nous avons donc appliqué le modèle de diffusion intraparticulaire défini précédemment aux résultats expérimentaux obtenus avec les billes EpiMB séchées et les billes CaMB humides. Les courbes reportant l'évolution de la quantité de colorant adsorbé en fonction de la racine carrée du temps, ce qui correspond à la forme linéarisée du modèle de diffusion, sont rassemblées sur la figure V.2.

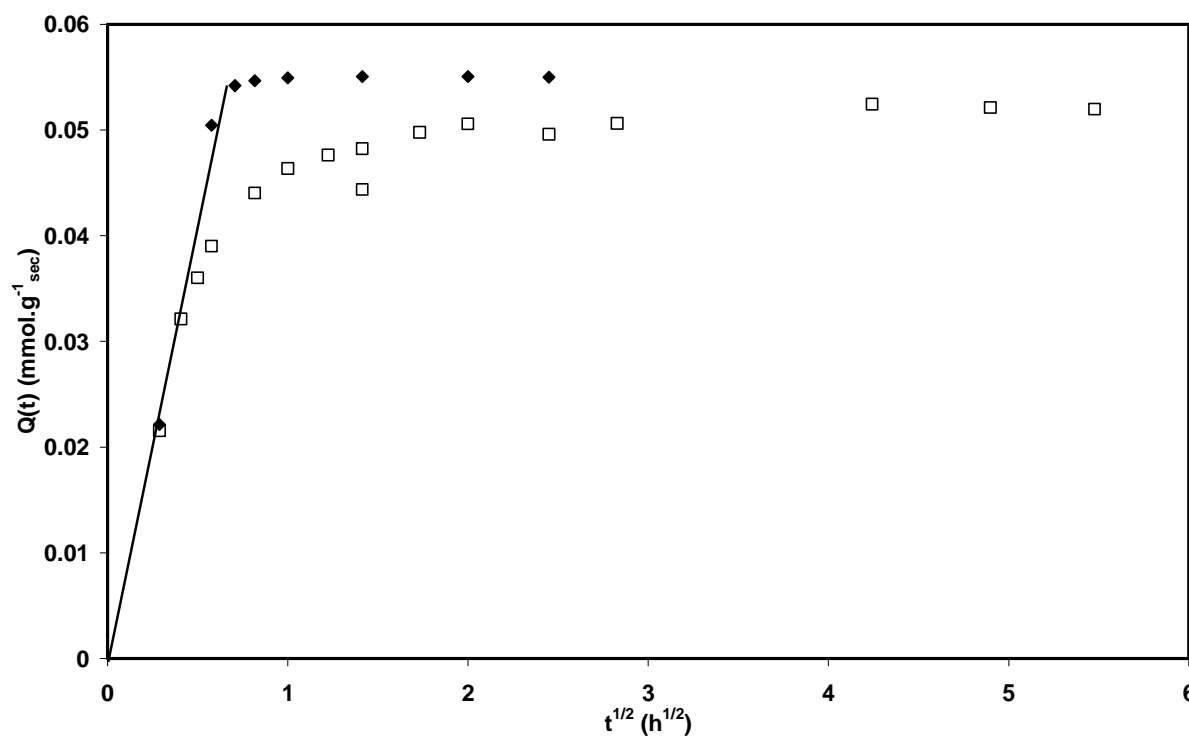


figure V.2 : Application du modèle de diffusion intraparticulaire à la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène ($C_0= 1 \text{ mmol.L}^{-1}$) par les billes ◆ EpiMB3 séchées; □ CaMB1 humides.

La partie linéaire de la courbe est similaire pour les deux types de billes, les billes EpiMB regonflées se comportant donc de la même façon que les billes CaMB humides à cette échelle de temps, ce qui est cohérent avec les valeurs de t_{50} , identiques dans les deux cas. Par contre, le temps mis pour atteindre 95% de l'adsorption à l'équilibre est plus court pour les billes EpiMB séchées et globalement, la cinétique modélisée par l'équation pseudo-ordre 2, est plus rapide pour les billes EpiMB. Ceci est probablement dû au fait que l'approche des molécules de colorant vers les sites les moins réactifs du système est davantage facilitée dans le réseau d'alginate élastique des billes EpiMB par rapport au réseau rigide de l'alginate réticulé par les ions calcium.

La réticulation par l'épichlorohydrine permet donc d'agir sur deux mécanismes limitant la vitesse d'adsorption. Tout d'abord, la capacité des billes EpiMB à regonfler en solution

permet de rouvrir les pores des billes, facilitant la diffusion des colorants au sein des billes. Dans le même temps, l'élasticité de la matrice d'alginate elle-même facilite sa pénétration par les colorants vers les sites les moins réactifs par rapport à la matrice rigide des billes CaMB.

1.3 Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB

Pour approfondir notre étude, la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB séchées a été étudiée pour deux concentrations initiales en colorant : $C_0 = 1$ et 15 mmol.L^{-1} . La figure V.3 présente les données expérimentales et les courbes théoriques obtenues par une modélisation avec une équation de pseudo-ordre 2. Les différents paramètres sont regroupés dans le tableau V.3. Les coefficients de corrélation obtenus montrent que le modèle pseudo-ordre 2 s'applique aux deux concentrations testées.

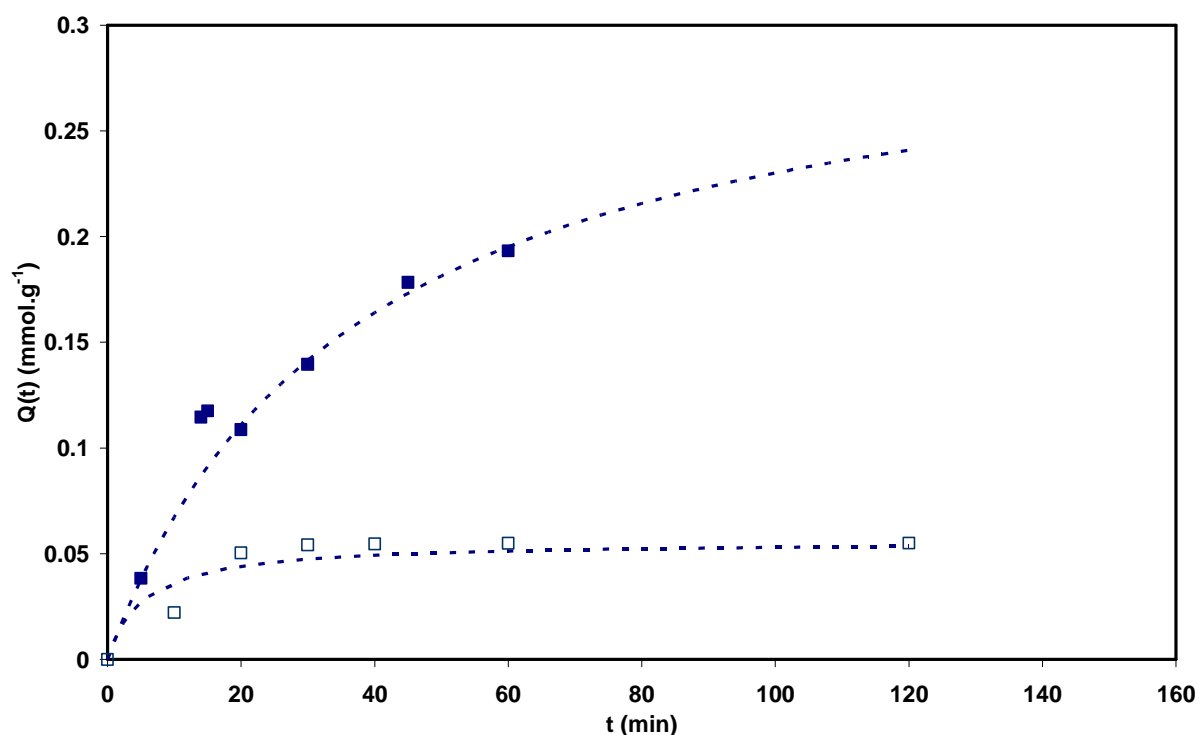


figure V.3 : évolution des quantités de bleu de méthylène adsorbé par des billes EpiMB séchées en fonction du temps. □ EpiMB3, $C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$; ■ EpiMB7, $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$. Les courbes issues de la modélisation par l'équation pseudo-ordre 2 sont représentées en pointillés.

C_0 (mmol L ⁻¹)	1	15
référence des billes état	EpiMB3 séchées	EpiMB7 séchées
R^2	0,999	0,998
$Q_{eq,exp}$ (mmol.g ⁻¹ .sec)	$5,5.10^{-2}$	n/a
$Q_{eq,th}$ (mmol.g ⁻¹ .sec)	$5,5.10^{-2}$	0,31
k_2 (g _{sec} .mmol ⁻¹ .h ⁻¹)	700	5,2
t_{50} (min)	10	30
t_{95} (min)	30	540 (9h)

tableau V.3 : paramètres obtenus lors de la modélisation des données expérimentales par une cinétique de type pseudo-ordre2 pour l'adsorption par les billes EpiMB séchées du bleu de méthylène à deux concentrations initiales.

Le modèle de diffusion intra-particulaire a également été appliqué (Figure V.4).

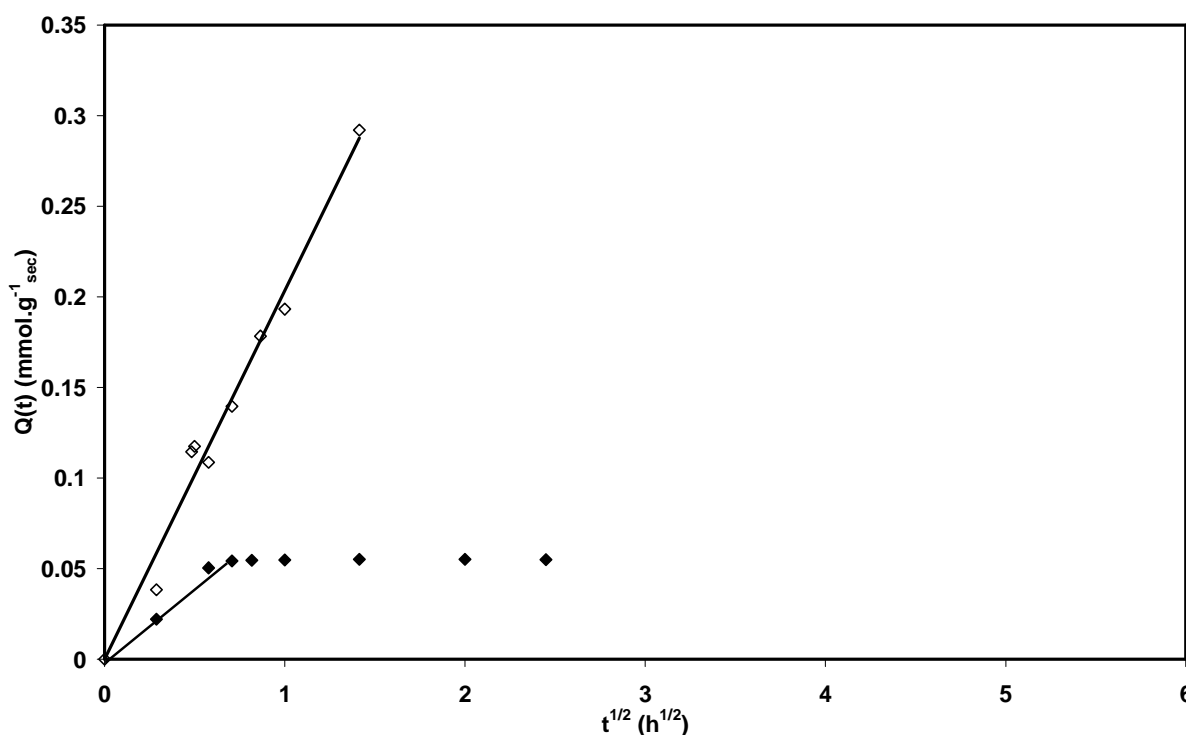


figure V.4 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB séchées
 ♦ billes EpiMB3, $C_0= 1 \text{ mmol.L}^{-1}$; ◇ billes EpiMB7, $C_0= 15 \text{ mmol.L}^{-1}$

Le modèle de diffusion s'applique sur une plage de temps beaucoup plus importante pour la concentration initiale en bleu de méthylène la plus élevée.

L'ensemble des deux modèles montre que lorsque l'on augmente la concentration initiale de colorant à adsorber, de 1 à 15 mmol.L⁻¹, on observe une cinétique globale ralentie,

entièrement dominée par la diffusion du bleu de méthylène. La plus grande quantité de molécules de colorant à transférer vers les sites actifs par diffusion augmente la durée de ce processus. Ce résultat est à approfondir en effectuant une étude systématique de l'adsorption du bleu de méthylène à différentes concentrations initiales.

Nous avons également suivi l'évolution des quantités de cations calcium et sodium présents dans les billes, respectivement $[Ca]_b(t)$ et $[Na]_b(t)$, lors de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB séchées pour les deux concentrations initiales testées. La figure V.5 présente les résultats obtenus.

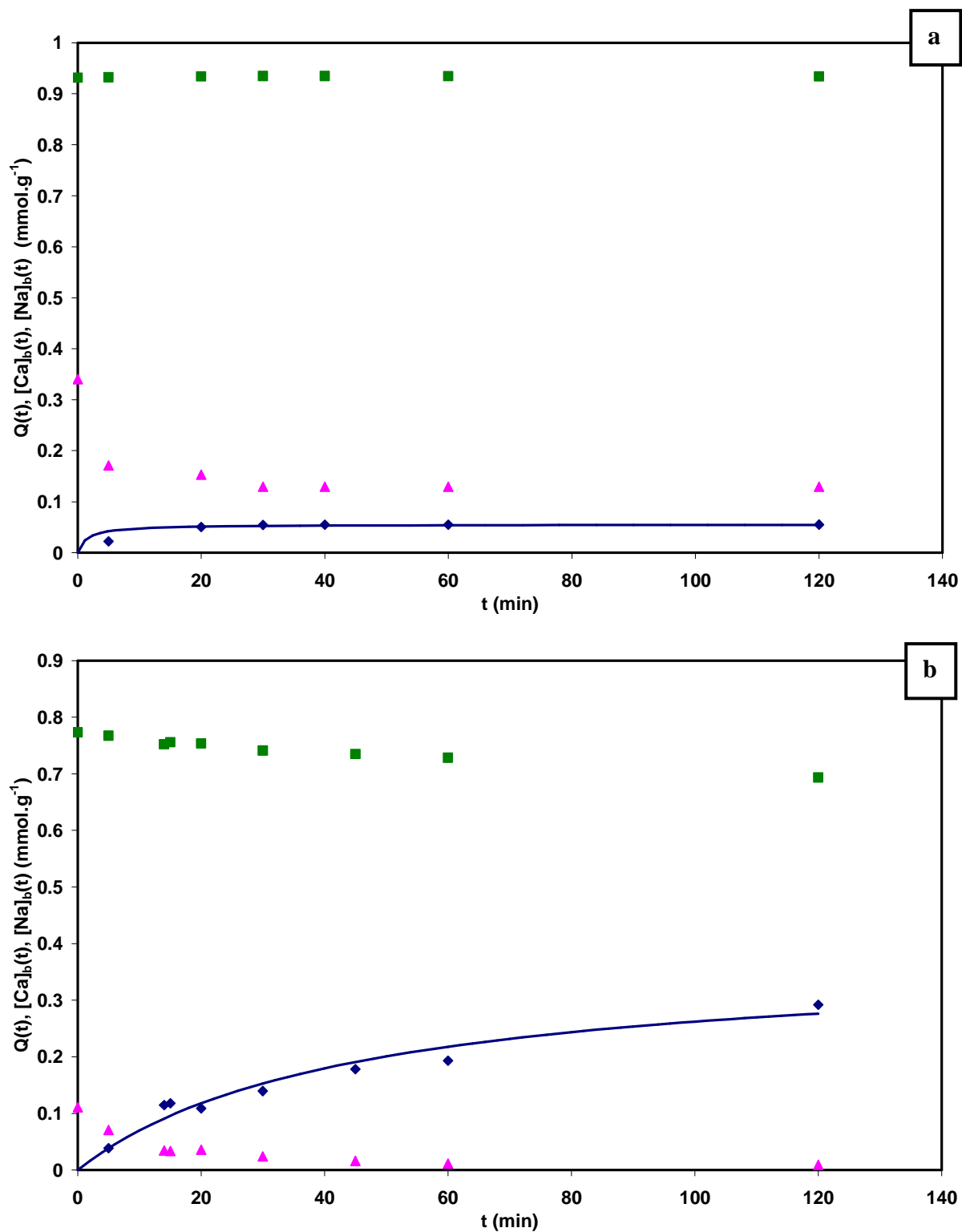


figure V.5 : cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène (\diamond) par les billes EpiMB et évolution avec le temps des concentrations en ions calcium $[Ca]_b$ (\blacksquare) et sodium $[Na]_b$ (\blacktriangle) dans les billes.

Les traits pleins correspondent aux modélisations par l'équation pseudo-ordre 2.
a : billes EpiMB3, $C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$; **b :** billes EpiMB7, $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Pour une concentration initiale en bleu de méthylène égale à 1 mmol.L^{-1} , les quantités de cations restant au sein des billes sont identiques à celles obtenues lorsque les billes sont plongées dans de l'eau distillée pendant 48h. Ce résultat signifie que, comme pour les billes CaMB, l'adsorption du bleu à cette concentration ne s'effectue pas par échange ionique avec les cations contre-ions des fonctions carboxylate mais sur le charbon actif encapsulé dans les billes. Les ions calcium restent sur les sites chargés alors que les ions sodium libres se déplacent rapidement vers la solution (environ 10 minutes).

Lorsque la concentration initiale en colorant est de 15 mmol.L^{-1} , l'adsorption du bleu de méthylène s'accompagne du départ de la totalité des ions sodium et d'une partie du calcium présent initialement dans les billes, ce qui confirme l'implication d'un mécanisme d'adsorption par échange ionique lors de l'adsorption du bleu de méthylène.

II Etude à l'équilibre de l'adsorption des colorants par les billes EpiMB

Dans cette partie, nous étudierons les propriétés d'adsorption à l'équilibre des colorants par les billes EpiMB séchées. De la même façon que pour les billes CaMB, cette étude est réalisée via la construction d'isothermes d'adsorption. De façon à observer l'effet d'une variation de la formulation, des billes EpiMB encapsulant des quantités différentes de charbon actif ont été utilisées. Afin de comprendre l'impact du mode de réticulation de la matrice des billes sur l'adsorption, des comparaisons seront établies avec les billes CaMB. Et enfin l'effet du pH de la solution sera également étudié. Pour analyser les mécanismes mis en œuvre, les résultats expérimentaux seront modélisés à l'aide de l'équation de Langmuir.

II.1 Echantillons

Comme dans le cas des billes CaMB, les isothermes d'adsorption sont construites à partir d'échantillons préparés en introduisant une masse fixée de billes dans une solution de colorant de concentration variable. Le protocole expérimental suivi est détaillé dans le chapitre 2. Les isothermes sont établies à température ambiante et au pH naturel imposé par les billes EpiMB, la valeur du pH sera précisée dans la légende des figures. La composition des échantillons utilisés pour cette partie est donnée dans le tableau V.4.

référence des billes état	EpiMB5 séchées	EpiMB1 humides	CaMB3 humides
m_b g_{sec} g_{hum}	0,361 –	0,342 6,843	0,364 6,073
m_{alg} $mg \cdot g^{-1}_{sec}$ $mg \cdot g^{-1}_{hum}$	264 –	292 14,6	413 16,5
m_{AC} $mg \cdot g^{-1}_{sec}$ $mg \cdot g^{-1}_{hum}$	26,4 –	29,2 1,50	41,3 1,65
m_{mnp} $mg \cdot g^{-1}_{sec}$ $mg \cdot g^{-1}_{hum}$	665 –	740 37,0	820 41,7

tableau V.4 : Composition des échantillons de billes utilisés pour la construction des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl orange.

II.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du méthyl orange et du bleu de méthylène par les billes EpiMB séchées sont regroupées sur la figure V.5. Elles présentent le même aspect que celles obtenues dans le cas des billes CaMB. La quantité maximale de bleu de méthylène adsorbé est largement supérieure à celle du méthyl orange. On retrouve ainsi la sélectivité en faveur du colorant chargé positivement, celle-ci n'est donc pas modifiée par le changement de mode de réticulation.

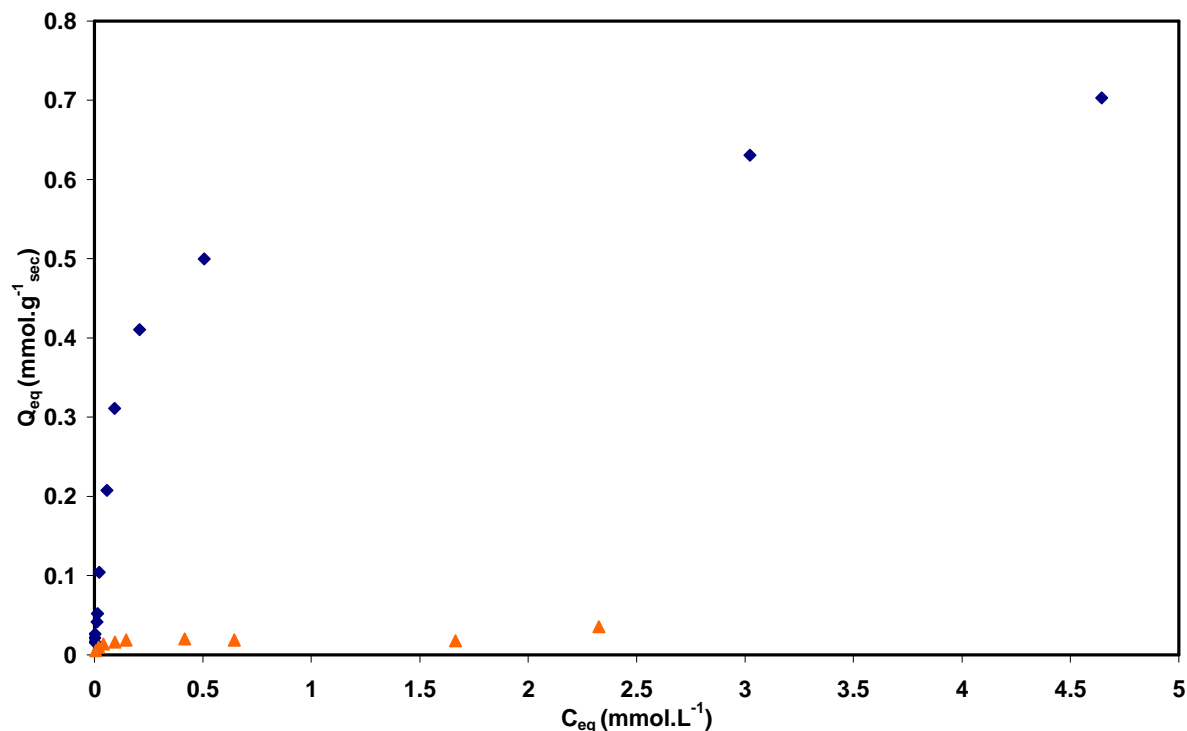


figure V.5 : isothermes d'adsorption du méthyl orange (▲) et du bleu de méthylène (◆) par les billes EpiMB.

Conditions expérimentales : billes EpiMB5 ; $m_b = 0,380 \text{ g}_{sec}$; méthyl orange : $pH = 8,2$; bleu de méthylène $pH = 7,5$

Le modèle de Langmuir s'étant avéré le plus adapté pour décrire l'adsorption par les billes CaMB, nous l'avons également appliqué pour modéliser les différentes isothermes enregistrées pour les billes EpiMB. La figure V.6 présente les linéarisations des isothermes d'adsorption de la figure V.5 obtenues à partir de l'équation de Langmuir. Les coefficients de corrélation, précisés sur la figure, montrent que ce modèle décrit correctement la totalité des isothermes d'adsorption du méthyl orange et du bleu de méthylène.

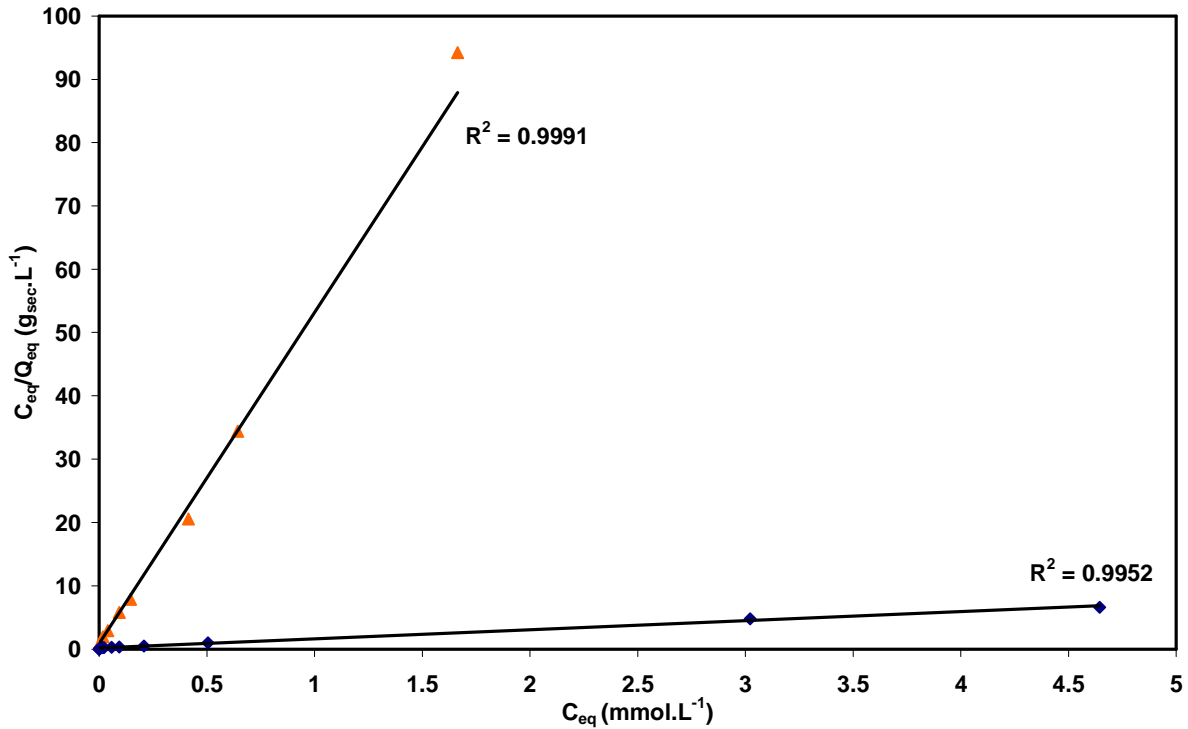


figure V.6 linéarisations selon le modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption de la figure V.5. Méthyl orange (▲) ; bleu de méthylène (◆)

Les figures V.7 et V.8 présentent la superposition des isothermes d'adsorption théoriques et expérimentales pour les deux colorants. On observe un bon accord pour les isothermes d'adsorption du méthyl orange ; par contre, pour l'adsorption du bleu de méthylène, l'insert de la figure V.8 montre que la modélisation par une seule équation de Langmuir ne décrit pas correctement les données expérimentales aux faibles valeurs de C_{eq} . Tout comme lors de l'adsorption par les billes CaMB, ce colorant a un comportement complexe faisant intervenir différents mécanismes d'adsorption. Toutefois le palier correspondant à la première adsorption est réduit par rapport aux billes CaMB, ceci explique que le coefficient de corrélation global est malgré tout satisfaisant, le poids mathématique des données expérimentales à faible concentration est faible.

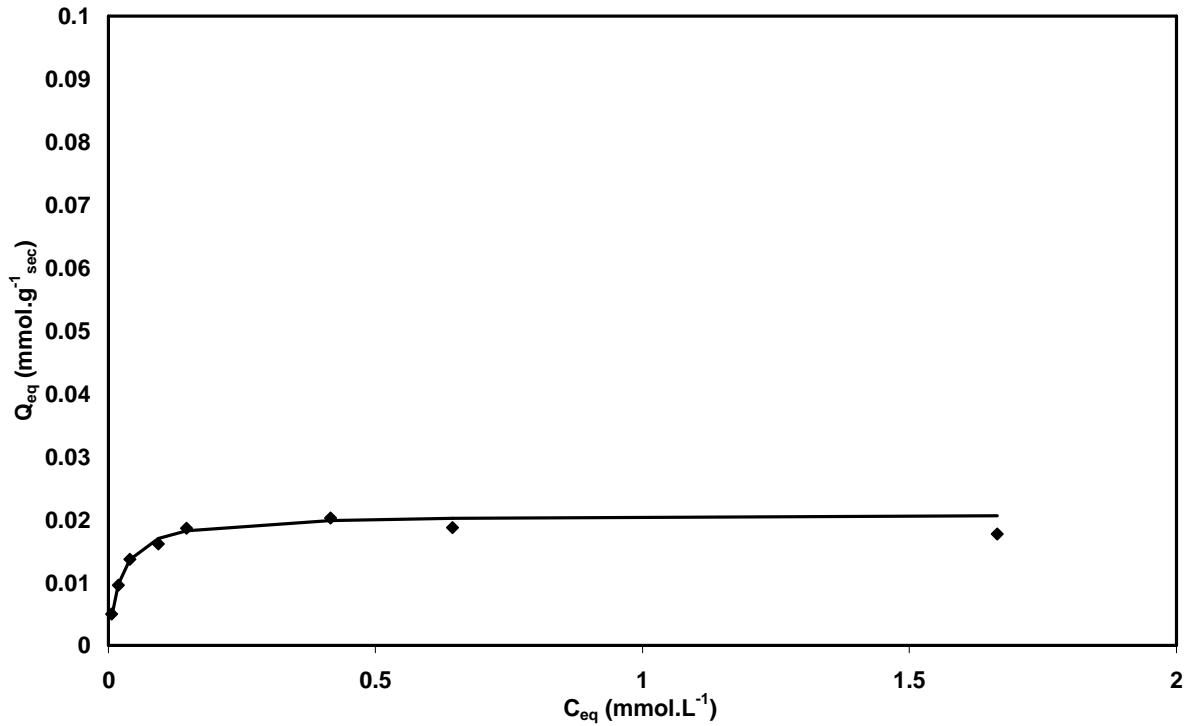


figure V.7 modélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du méthyl orange par les billes EpiMB5. \blacklozenge : données expérimentales ; - : modélisation.

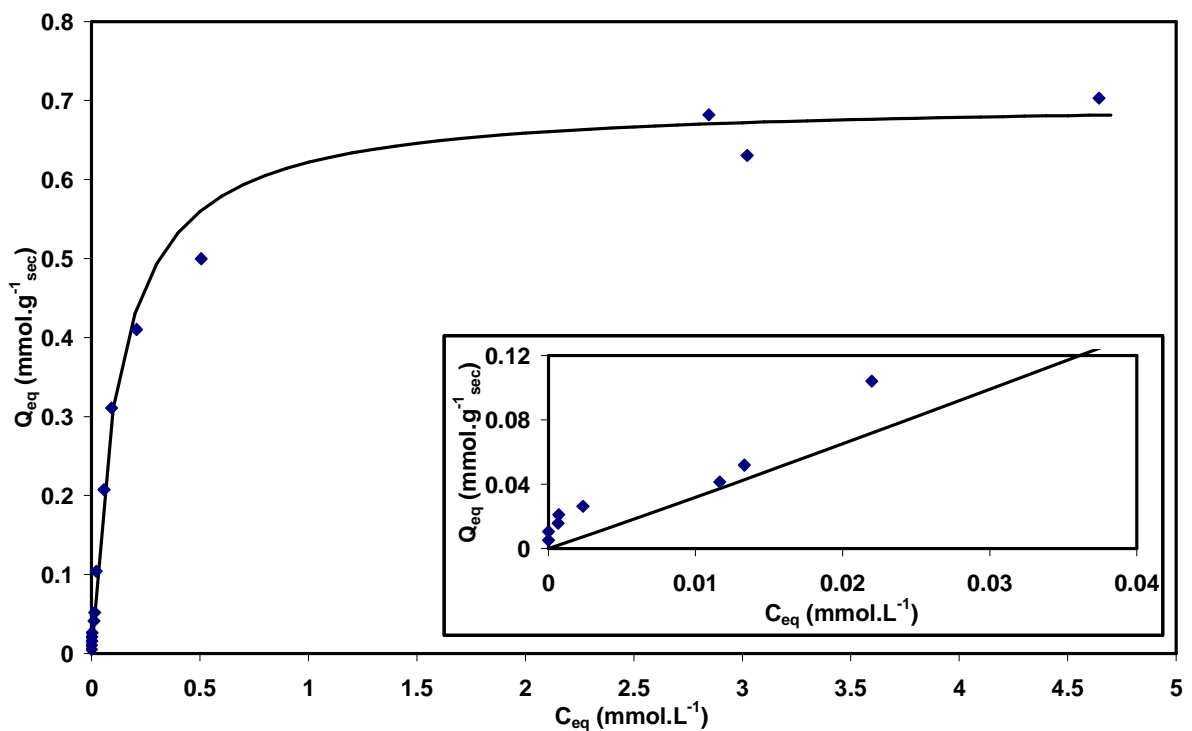


figure V.8 modélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB5. \blacklozenge : données expérimentales ; - : modélisation. L'insert est un agrandissement aux faibles valeurs de C_{eq} .

En appliquant à l'adsorption du bleu de méthylène le modèle utilisant la somme de deux équations de Langmuir discuté dans le chapitre IV, on obtient deux droites avec des bons coefficients de corrélation (Figure V.9).

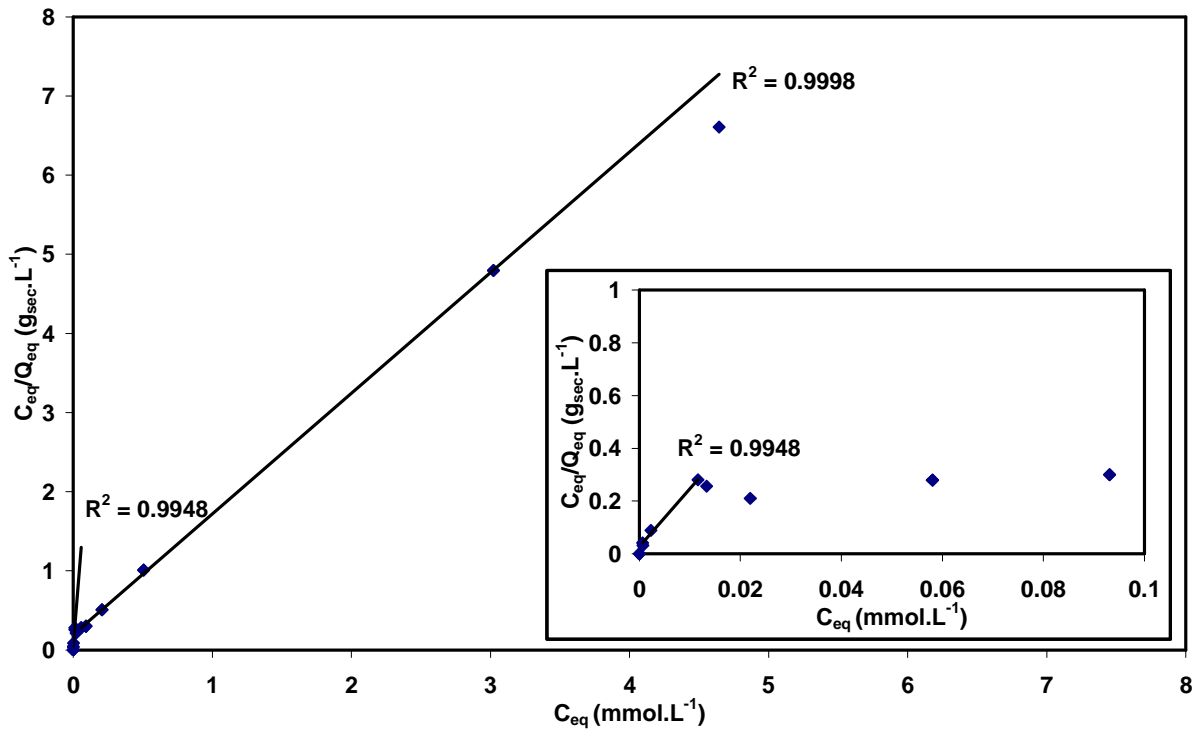


figure V.9 : linéarisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB5 en utilisant la somme de deux équations de Langmuir. L'insert représente un agrandissement dans le domaine $C_{eq} < 0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$

Comme le montre la figure V.10, l'accord entre les données expérimentales et la courbe calculée à l'aide de ce modèle est très satisfaisant sur tout le domaine de concentrations.

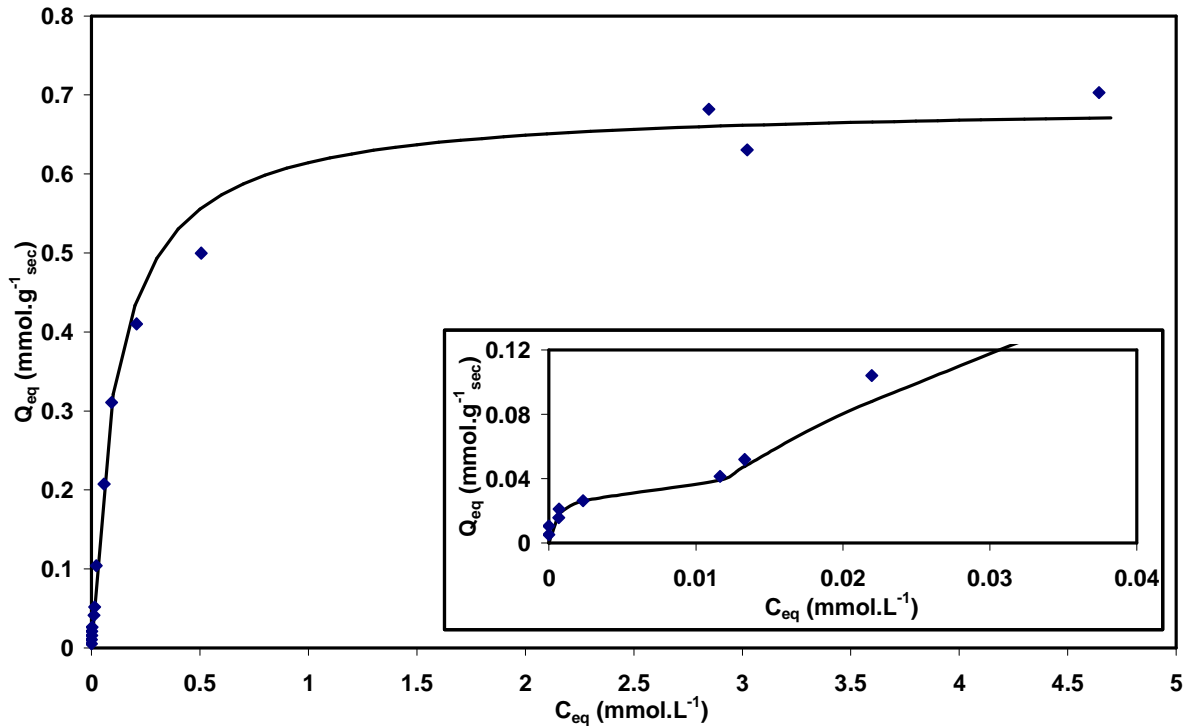


figure V.10 : modélisation par un modèle utilisant la somme de deux équations de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB séchées (♦). L'insert est un agrandissement aux faibles valeurs de C_{eq} .

Ces résultats semblent indiquer que les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption des colorants sont similaires pour les deux types de billes :

- Le méthyl orange, colorant chargé négativement, est adsorbé uniquement sur le charbon actif encapsulé au sein des billes.
- Le bleu de méthylène, colorant chargé positivement, s'adsorbe à faible concentration sur le charbon actif encapsulé ($C_{eq} < 0,01$ mmol.L⁻¹). Puis, lorsque la surface du charbon actif est saturée, le bleu de méthylène est adsorbé sur les sites chargés représentés par les fonctions carboxylate de l'alginate et des ions citrate fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques.

Pour renforcer cette analyse, nous avons superposé les isothermes d'adsorption du méthyl orange (figure V.11) et du bleu de méthylène (figure V.12) par les billes EpiMB séchées, les billes CaMB humides et le charbon actif non encapsulé. Les quantités adsorbées sont exprimées en millimole de colorant par gramme de charbon actif afin de pouvoir établir des comparaisons. Les paramètres issus de la modélisation par l'équation de Langmuir sont reportés dans le tableau V.5 pour les deux colorants et les différents substrats. Dans le cas du bleu de méthylène adsorbé par les billes, la modélisation a été effectuée en appliquant le modèle utilisant la somme de deux équations de Langmuir.

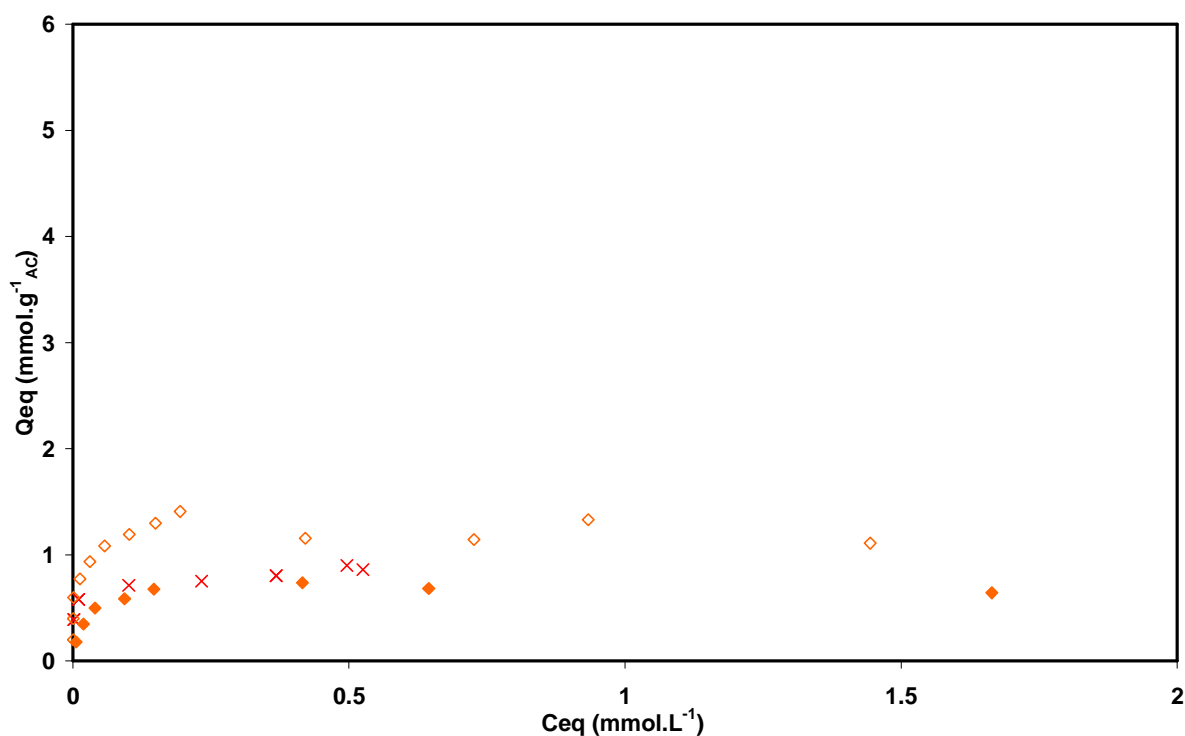


figure V.11 : comparaison des isothermes d'adsorption du méthyl orange par les billes EpiMB5 séchées ($pH = 8,2$) (♦) ; le charbon actif non encapsulé (x) et les billes CaMB3 humides ($pH 6,8$) (◇).

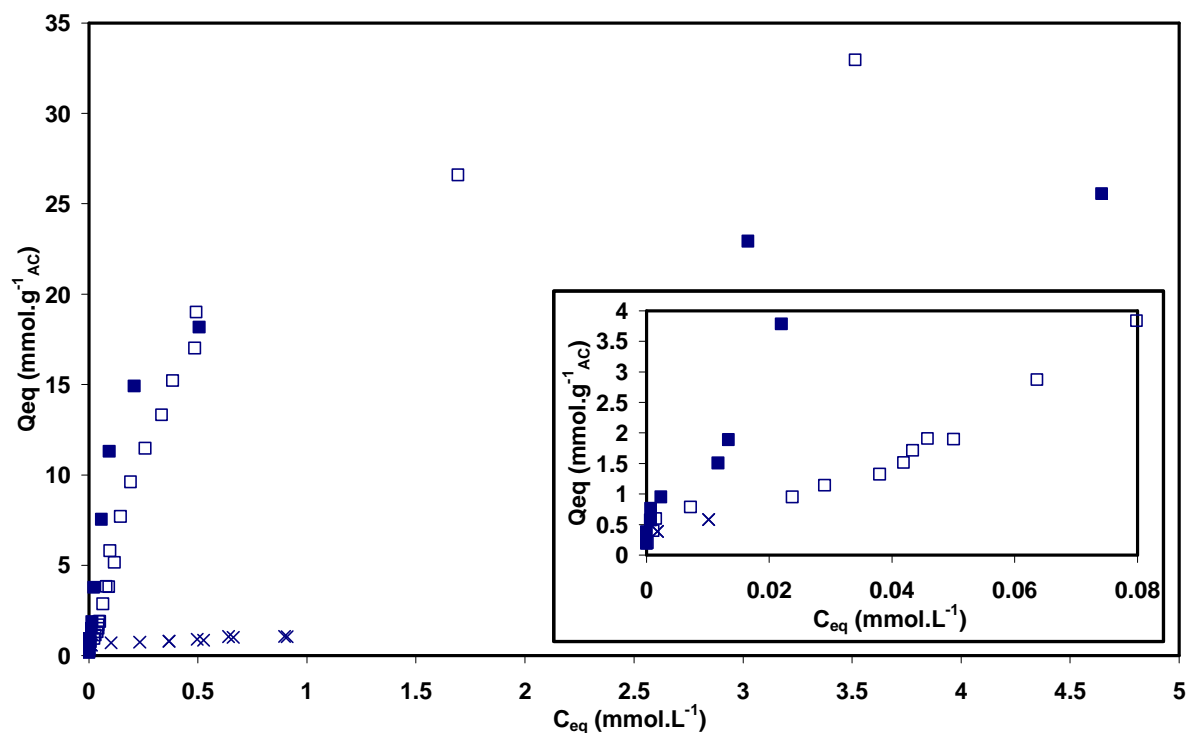


figure V.12 : comparaison des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB5 séchées (pH= 7,5) (■) ; le charbon actif non encapsulé (x) et les billes CaMB3 humides (pH= 6,8) (□). Un agrandissement des isothermes aux faibles valeurs de C_{eq} est présenté en insert.

Méthyl orange

référence des billes état	EpiMB5 séchées	CaMB3 humides	Charbon actif
R^2	0,999	0,990	0,996
K_L L.mmol ⁻¹	47	46	88
$Q_{max,th}$ $mmol.g^{-1}_{AC}$	0,76	1,1	0,86
$mmol.g^{-1}_{sec}$	0,02	0,03	–
$mmol.g^{-1}_{hum}$	–	$1,8.10^{-3}$	–

Bleu de méthylène

référence des billes état	EpiMB5 séchées		CaMB3 humides		Charbon actif
	$C_{eq} < 0,01$	$C_{eq} > 0,06$	$C_{eq} < 0,03$	$C_{eq} > 0,08$	
Domaine de concentration mmol.L ⁻¹	$C_{eq} < 0,01$	$C_{eq} > 0,06$	$C_{eq} < 0,03$	$C_{eq} > 0,08$	$C_{eq} < 1$
R^2	0,995	0,999	0,999	0,992	0,990
K_L L mmol ⁻¹	804	8	805	10	842
$Q_{max,th}$ $mmol.g^{-1}_{AC}$	1,1	24,0	0,99	35,3	0,62
$mmol.g^{-1}_{sec}$	3.10^{-2}	0,66	$2,7.10^{-2}$	0,97	–
$mmol.g^{-1}_{hum}$	–	–	$1,6.10^{-3}$	$5,8.10^{-2}$	–
$Q_{max,th,total}$ $mmol.g^{-1}_{AC}$	25,1		36,3		0,62
$mmol.g^{-1}_{sec}$	0,69		1,0		–
$mmol.g^{-1}_{hum}$	–		$5,9.10^{-2}$		–
$\frac{Q_{max,th,total} (bleu\ de\ méthylène)}{Q_{max,th,total} (orange\ méthyl)}$	33		33		0,7

tableau V.5 : paramètres issus de la modélisation par l'équation de Langmuir de l'adsorption des colorants par les différents substrats.

Le comportement du méthyl orange est similaire pour les trois substrats en accord avec une adsorption par le charbon actif uniquement, ce matériau conserve bien ses propriétés lors de l'encapsulation.

Dans le cas du bleu de méthylène, la quantité de colorant adsorbé par les billes EpiMB séchées sur la première partie de l'isotherme et la constante de Langmuir K_L sont proches de celles obtenues avec les billes CaMB humides et le charbon actif non encapsulé, indiquant que seul le charbon actif est impliqué dans l'adsorption. Pour la deuxième partie de l'isotherme, on retrouve une constante de Langmuir K_L du même ordre de grandeur pour les deux types de billes indiquant une similarité dans les mécanismes mis en jeu. L'adsorption s'effectue alors par échange ionique avec les cations sodium ou calcium, contre ions des fonctions carboxylate. Par contre, la quantité maximale de colorant adsorbé, et par conséquent le nombre de sites actifs accessibles au colorant, est plus faible pour les billes EpiMB que pour les billes CaMB. Cette variation est liée soit au mode de réticulation de l'alginate, soit au séchage.

Toutefois, les valeurs des rapports des capacités d'adsorption maximum des deux colorants sont similaires pour les deux types de billes et restent bien supérieures à celle du charbon actif non encapsulé ; on conserve une sélectivité importante pour les billes vis-à-vis de l'adsorption des deux colorants par rapport au charbon actif non encapsulé.

Pour vérifier si le séchage des billes est à l'origine du changement de comportement observé entre les deux types de billes en termes de capacité d'adsorption, nous avons comparé sur la figure V.13 les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par des billes EpiMB obtenues après la synthèse (*humides*) ou après séchage pendant 48h dans une étuve à 70°C (*séchées*), l'isotherme obtenue avec les billes CaMB humides est rappelée.

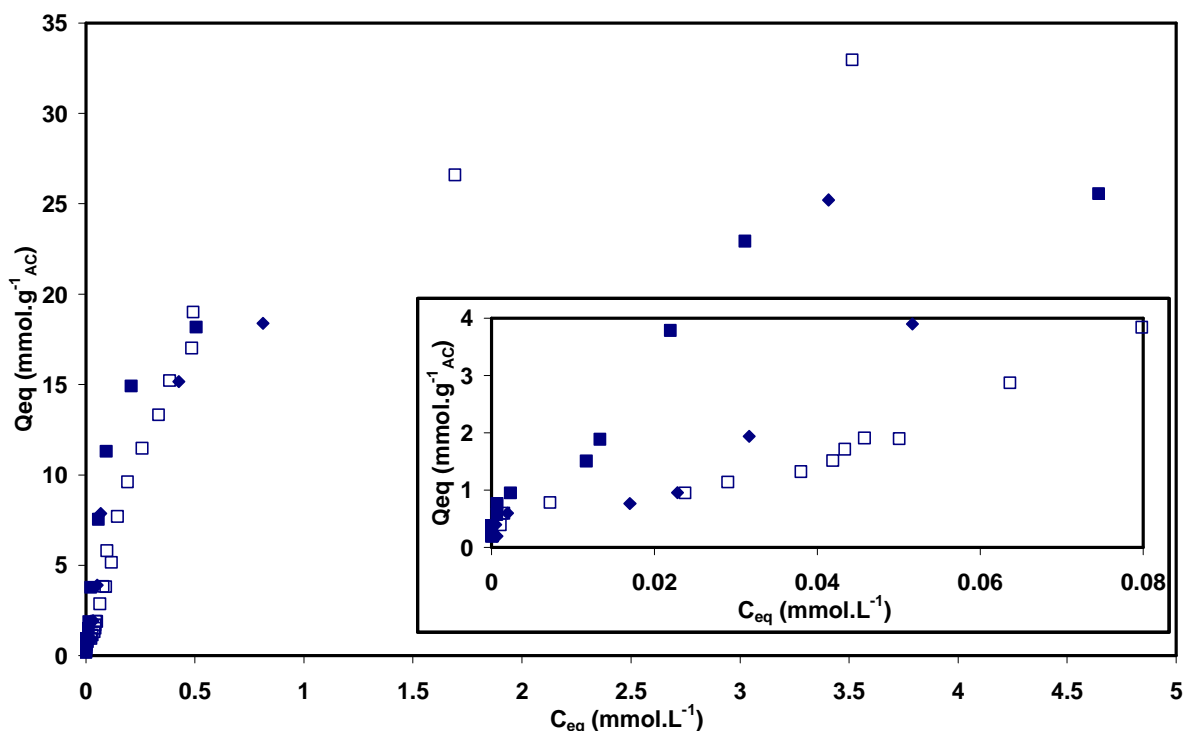


figure V.13 : comparaison des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène :

(□) billes CaMB3 humides ($m_b = 6,017 \text{ g}_{hum}$; $pH = 6,8$).

(■) billes EpiMB5 séchées ($m_b = 0,380 \text{ g}_{sec}$; $pH = 7,5$).

(◆) billes EpiMB1 humides ($m_b = 6,843 \text{ g}_{hum}$)

L'insert présente un agrandissement des courbes aux faibles valeurs de C_{eq} .

La comparaison des différentes isothermes montre que les billes EpiMB humides et séchées ont des capacités maximum d'adsorption quasiment identiques. Les billes séchées retrouvent donc leur capacité d'adsorption au contact de la solution de colorant. Ceci est dû à leurs propriétés de gonflement dans la solution liées à la réticulation par l'épichlorohydrine, qui permettent aux billes EpiMB de retrouver les caractéristiques d'avant séchage. Par contre, l'agrandissement aux faibles valeurs de C_{eq} montre que la longueur du palier dans la première partie de la courbe est identique pour les deux types de billes humides mais diminue lors du séchage. Segi *et al.* [Segi *et al.* (1989)] ont étudié l'adsorption de propanolol dans des billes d'alginate et observé un décalage similaire dans les concentrations à l'équilibre concernées par l'adsorption. Ils ont avancé que ce décalage est lié au volume libre à l'intérieur des billes, tel que nous l'observons sur les clichés de microscopie à balayage électronique : un plus grand volume libre crée un décalage en C_{eq} plus important.

Dans le cas de nos billes d'alginate magnétiques, les billes EpiMB séchées ont des alvéoles beaucoup plus petites que les billes humides du fait du retrait de l'eau lors de l'étape de séchage, le décalage en termes de C_{eq} est donc beaucoup plus faible.

Si le séchage des billes n'a pas d'effet notable sur leur capacité d'adsorption, les différences proviennent alors du mode de réticulation. La réticulation de l'alginate par l'épichlorohydrine peut agir sur les sites carboxylate, les rendant ainsi moins accessibles au bleu de méthylène.

II.3 Etude des échanges ioniques

Nous avons dosé les ions calcium et sodium présents dans la solution lors de l'adsorption des colorants. Connaissant les quantités de cations dans les billes après la synthèse, on en déduit les quantités de cations restant dans les billes. Les figures V.14 et V.15 présentent l'évolution des quantités d'ions calcium et sodium présents dans les billes EpiMB lors de l'adsorption du méthyl orange et du bleu de méthylène, respectivement.

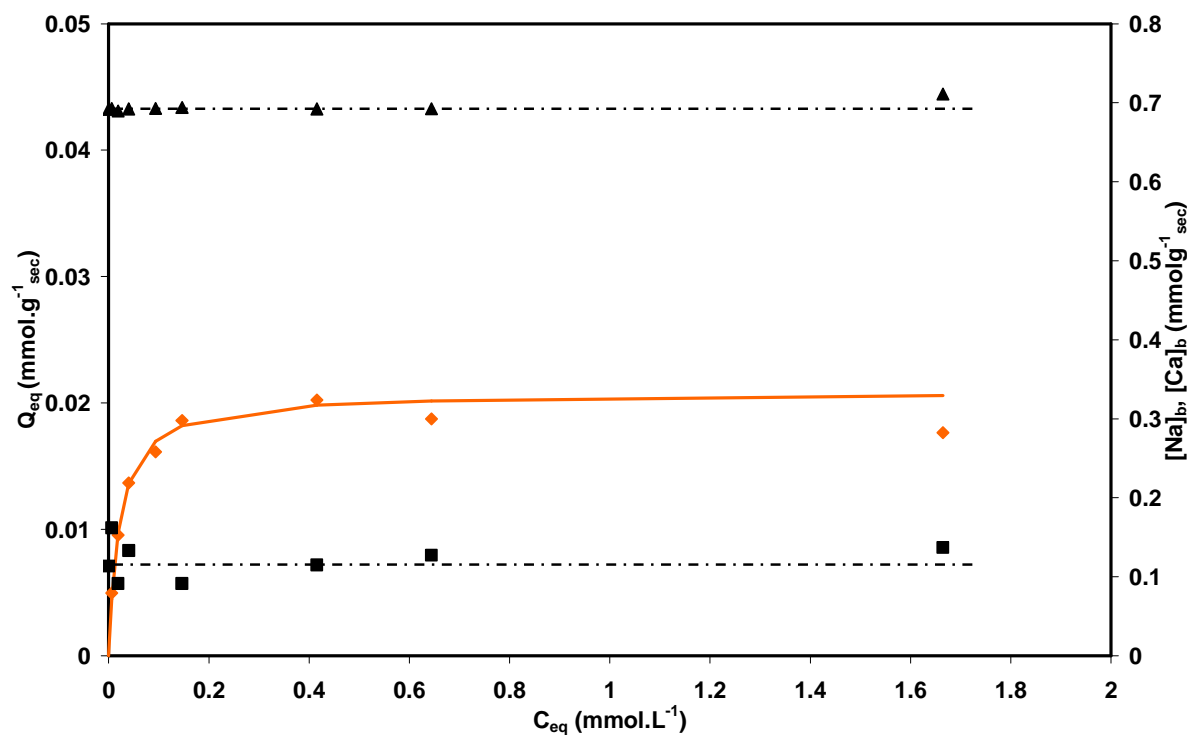


figure V.14 : isotherme d'adsorption du méthyl orange (♦) et évolution de la quantité d'ions sodium (■) et calcium (▲) au sein des billes EpiMB5 ($m_b = 0,380 \text{ g}_{sec}$; $pH = 8,2$). Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil.

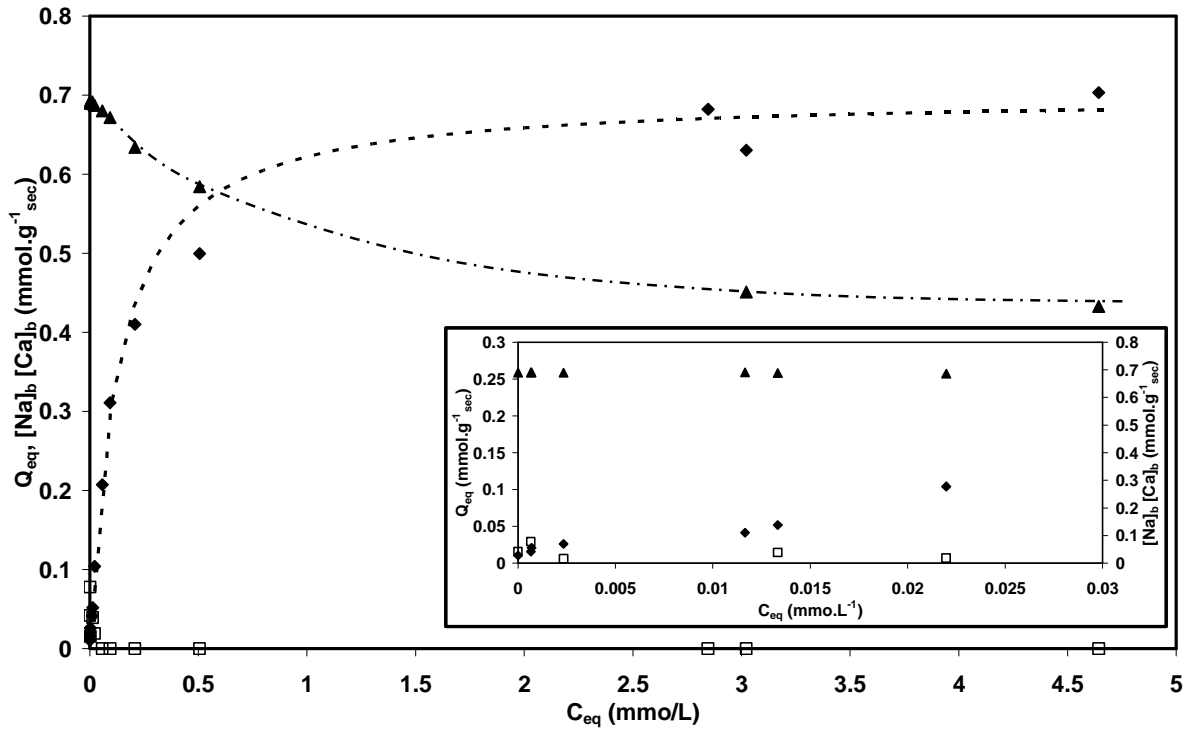


figure V.15 : isotherme d'adsorption du bleu de méthylène (◆) et évolution de la quantité d'ions sodium (□) et calcium (▲) au sein des billes EpiMB5 ($m_b = 0,380 \text{ g}_{sec}$, $pH = 7,5$). L'insert représente un agrandissement de l'isotherme pour $C_{eq} < 0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$. Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil.

Lors de l'adsorption du méthyl orange, les quantités de cations calcium et sodium présents dans les billes EpiMB restent stables confirmant l'adsorption de ce colorant sur le charbon actif sans échange ionique. Les valeurs sont identiques à celles obtenues pour l'échantillon témoin correspondant à des billes laissées 48 h dans l'eau distillée, à savoir $[Na]_{b0} - [Na]_i = 0,12 \text{ mmol.g}^{-1}_{sec}$ et $[Ca]_{b0} - [Ca]_i = 0,71 \text{ mmol.g}^{-1}_{sec}$.

L'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB s'accompagne quand à elle du départ de la totalité des ions sodium restant dans les billes et d'une quantité importante d'ions calcium. Comme dans le chapitre précédent, le rapport R donne des informations sur les échanges ioniques ; R est le rapport entre la quantité de bleu de méthylène non adsorbé par le charbon actif et la quantité de cations sodium et calcium rejetés dans la solution par le bleu de méthylène (équation V.1).

$$R = \frac{Q_{eq} - Q_{eq,AC}}{2.([Ca]_b - [Ca]_i - [Ca]_b) + ([Na]_b - [Na]_i - [Na]_b)} \quad \text{équation V.1}$$

Q_{eq} est la quantité de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre ; $Q_{eq,AC}$ est la quantité de bleu de méthylène adsorbé par le charbon actif encapsulé ; $[Na]_b$ et $[Ca]_b$ sont les quantités d'ions calcium et sodium dosés dans les billes EpiMB après adsorption des colorants. $[Ca]_{b0} - [Ca]_i$ et

$[Na]_{b0}$ - $[Na]_l$ sont les quantités de cations présents dans les billes EpiMB laissées 48 heures dans de l'eau distillée. Pour convertir les quantités de calcium en termes de charge électrique, on introduit un facteur 2 dans l'équation pour le calcium.

La figure V.16 présente l'évolution du rapport R avec la quantité de bleu de méthylène adsorbé par les billes EpiMB.

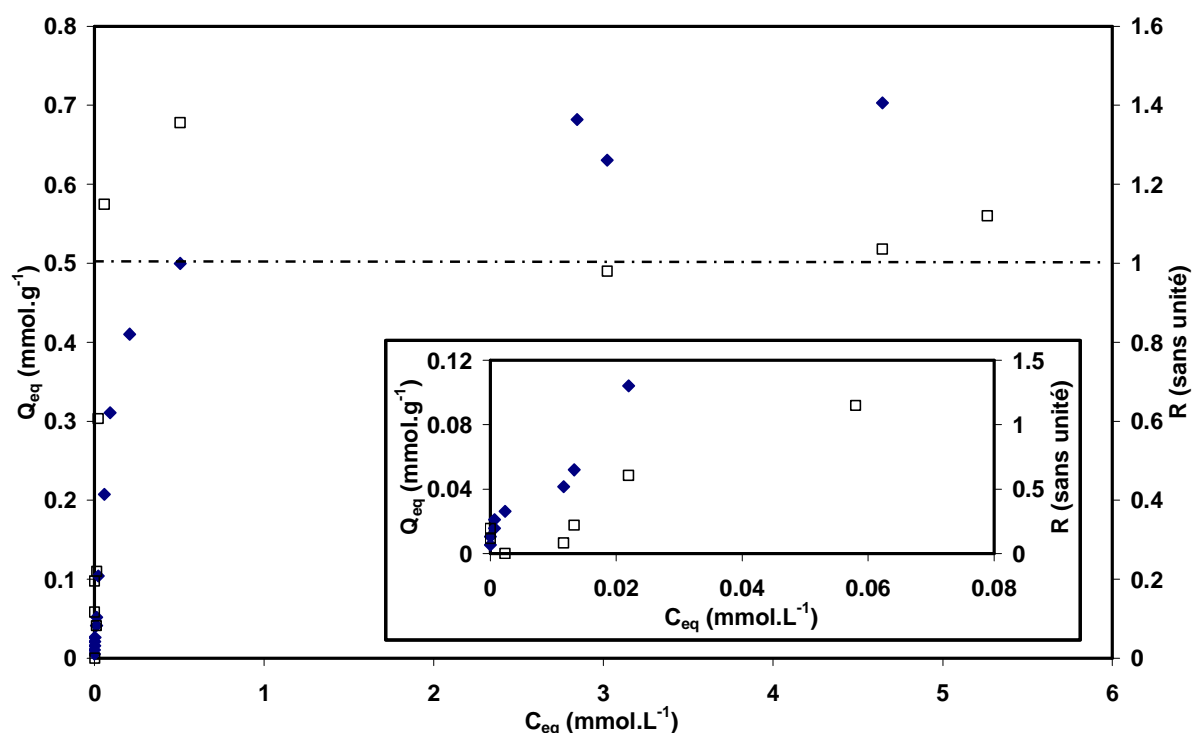


figure V.16 : Evolution du rapport R lors de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB5 : ◆ Q_{eq} ; □ R ; la ligne en pointillé est un guide pour l'œil à $R=1$. L'insert représente un agrandissement pour $C_{eq} < 0,08$ mmol.L⁻¹

L'insert de la figure V.16 montre que R est nul sur la première partie de la courbe correspondant à l'adsorption du colorant par le charbon actif puis augmente peu à peu pour se stabiliser autour de 1 en accord avec un échange ionique 1:1, le bleu de méthylène se substituant aux contre-ions calcium et sodium. D'après les résultats présentés sur la figure V.16, à faible concentration en colorant, l'échange avec les ions sodium est favorisé par rapport à l'échange avec les ions calcium.

Comme précédemment avec les billes CaMB, la totalité des ions calcium n'est pas déplacée par le colorant. Nous avons calculé pour chaque point la quantité n_+ correspondant à la quantité de cations présents au sein des billes (bleu de méthylène, calcium et sodium) à l'aide de l'équation V.2.

$$n_+ = 2 \times [Ca]_b + [Na]_b + Q_{eq} - Q_{eq,AC} \quad \text{équation V.2}$$

Q_{eq} est la quantité de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre ; $Q_{eq,AC}$ est la quantité de bleu de méthylène adsorbé par le charbon actif encapsulé ; $[Na]_b$ et $[Ca]_b$ sont les quantités d'ions calcium et sodium dosés dans les billes EpiMB après adsorption du colorant.

La figure V.17 présente l'évolution de la grandeur n_+ avec la quantité de bleu de méthylène adsorbé.

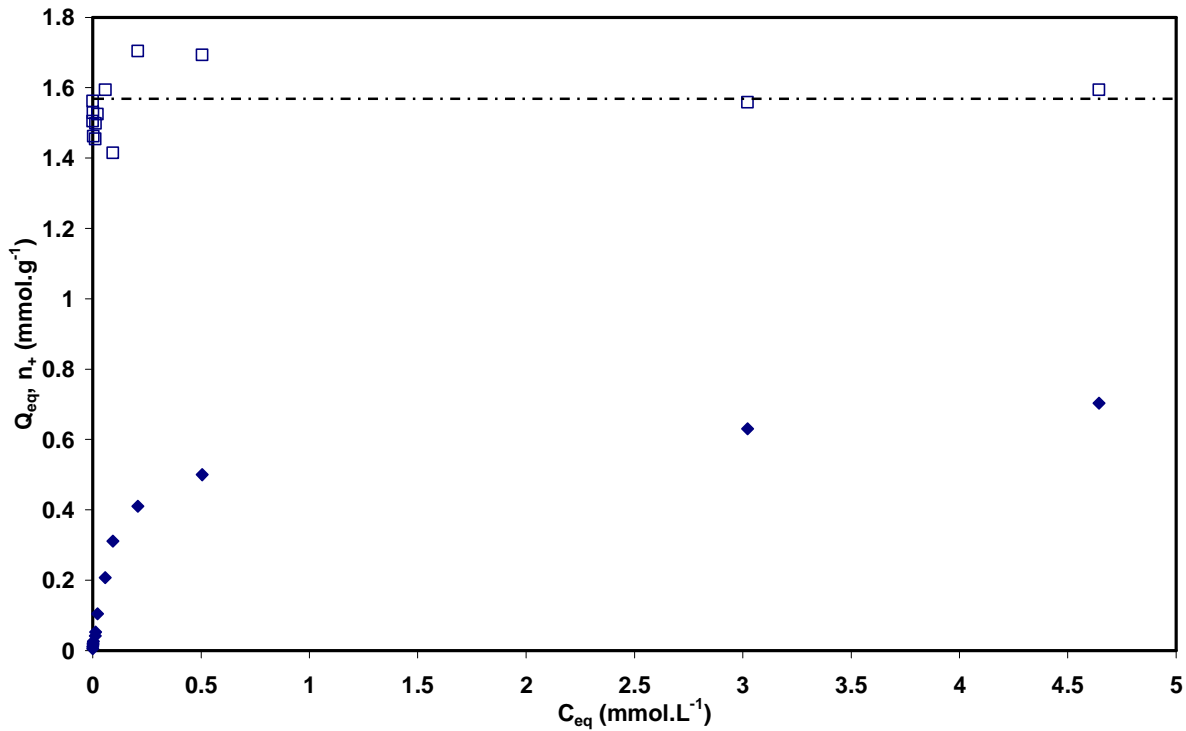


figure V.17 : évolution du nombre de charges positives n_+ au sein des billes EpiMB5 en relation avec l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène : \blacklozenge Q_{eq} ; \square n_+ . La ligne en pointillé est un guide pour l'œil à $n_+ = 1,6$.

n_+ reste constant autour d'une valeur égale à $1,6 \pm 0,1 \text{ mmol.g}^{-1}_{sec}$, et est quasiment identique au nombre de fonctions carboxylate apportées par l'alginate et les ions citrate fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques ($1,5 \text{ mmol.g}^{-1}_{sec}$) déterminé à partir des quantités de matériaux utilisés lors de la synthèse des billes (tableau III.6, chapitre III). La quantité de sites carboxylate est donc bien conservée lors de la réticulation, comme nous l'avons déjà remarqué lors du chapitre 3 lors de la caractérisation des billes EpiMB. Toutefois, la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbé sur les sites carboxylate ($Q_{max,th} = 0,66 \text{ mmol.g}^{-1}_{sec}$) ne représente que 41% de la totalité des sites contre 63 % dans le cas des billes CaMB alors que tous les sites, soit $1,5 \text{ mmol.g}^{-1}_{sec}$, sont théoriquement disponibles. Lors de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes CaMB, nous avons

supposé que seuls les sites carboxylate appartenant aux motifs G n'étaient pas touchés par l'adsorption du colorant assurant ainsi la cohérence du gel d'alginate. Mais dans le cas des billes réticulées par l'épichlorohydrine, il y a davantage de sites non accessibles au colorant. La fixation d'une chaîne d'épichlorohydrine peut engendrer une gêne stérique et empêcher l'approche du bleu de méthylène vers les sites carboxylate. Ainsi, si la réticulation par l'épichlorohydrine facilite le déplacement des molécules entre les chaînes d'alginate, une approche à courte distance entre une molécule de bleu de méthylène et un site carboxylate est gênée. Par contre, l'épichlorohydrine ne bloque pas l'accès aux sites pour les cations calcium et sodium car le nombre de sites carboxylate calculé à partir des quantités de cations présents dans les billes est identique au nombre de fonctions carboxylate estimé à partir des quantités de matériaux introduits lors de la synthèse des billes. La diminution de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène des billes EpiMB par rapport aux billes CaMB est donc uniquement due à une gêne stérique apportée par l'épichlorohydrine. Ceci permet d'envisager l'utilisation de ces billes pour l'adsorption de cations de métaux lourds plus petits que les molécules de colorant.

II.4 Variation de la quantité de charbon actif encapsulé

Pour observer l'influence de la quantité de charbon actif encapsulé au sein des EpiMB, nous avons préparé des billes EpiMB séchées contenant davantage de charbon actif. Le tableau V.6 résume les compositions des billes utilisées.

référence	EpiMB5	EpiMB6
m_{AC} (mg.g ⁻¹ _{sec})	26,5 (x 1)	227,4 (x 9)
m_{alg} (mg.g ⁻¹ _{sec})	264,7	227,4
m_{mnp} (mg.g ⁻¹ _{sec})	673,1	582,3
m_b (g _{sec})	0,361	0,440

tableau V.6 : composition des échantillons utilisés pour les expériences à charbon actif variable. Les valeurs entre parenthèse précisent la quantité de charbon actif encapsulé relativement à la synthèse EpiMB5 prise comme référence

Les figures V.18 et V.19 présentent les isothermes d'adsorption du méthyl orange et du bleu de méthylène respectivement par les billes EpiMB5 et EpiMB6. Chaque isotherme a été modélisée à l'aide de l'équation de Langmuir.

Le tableau V.7 regroupe les paramètres issus de la modélisation des isothermes par l'équation de Langmuir et le rapport des capacités maximum d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl orange.

référence des billes		EpiMB5	EpiMB6
m_{AC} ($mg \cdot g^{-1}$)		26,5 (x 1)	227,4 (x 9)
$Q_{max,th}$ ($mg \cdot g^{-1} \cdot sec$)	bleu de méthylène , $C_{eq} < 0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$	0,03	0,21
	$C_{eq} > 0,06 \text{ mmol.L}^{-1}$	0,66	0,60
	$Q_{max \text{ total}}$	0,69	0,81
	méthyl orange	0,02	0,15
K_L ($mg \cdot g^{-1} \cdot sec$)	bleu de méthylène , $C_{eq} < 0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$	804	155
	$C_{eq} > 0,06 \text{ mmol.L}^{-1}$	8	3
	méthyl orange	47	34
R^2	bleu de méthylène , $C_{eq} < 0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$	0,999	0,998
	$C_{eq} > 0,06 \text{ mmol.L}^{-1}$	0,994	0,965
	méthyl orange	0,999	0,946
$\frac{Q_{max}(\text{bleu de méthylène})}{Q_{max}(\text{orange méthyl})}$		33	5,4

tableau V.7 : capacités d'adsorption maximum des billes EpiMB encapsulant des quantités croissantes de charbon actif.

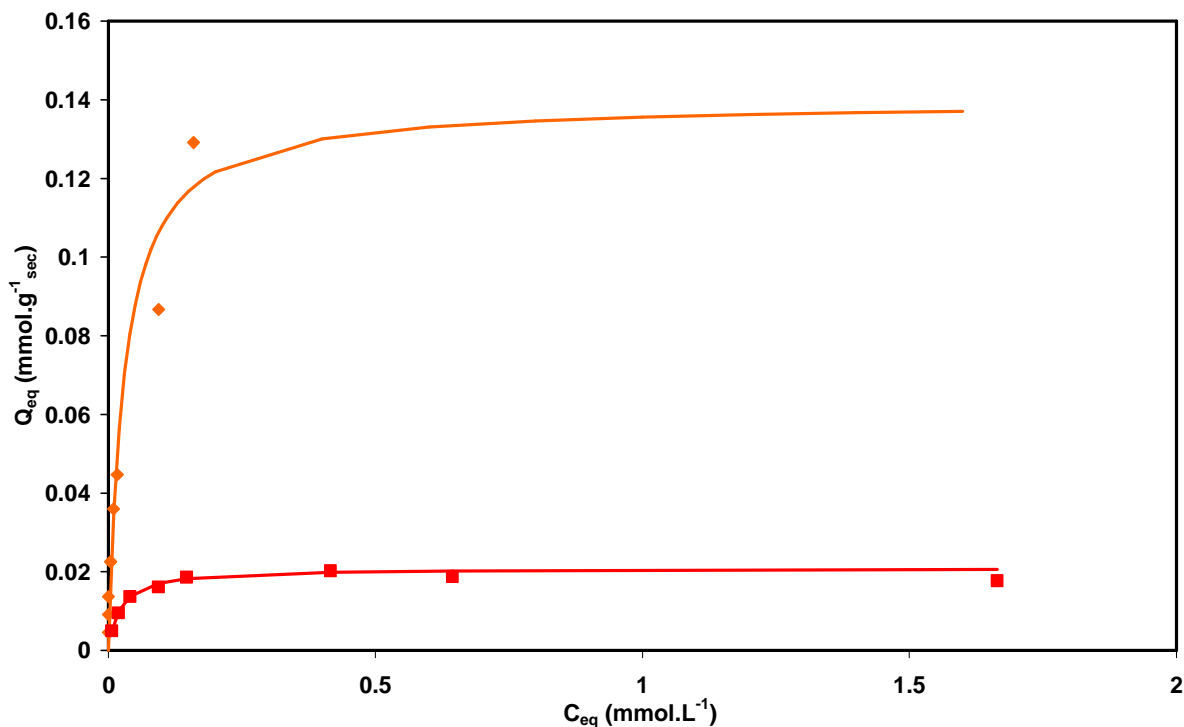


figure V.18 : Comparaison des isothermes d'adsorption du méthyl orange par les billes ■ EpiMB5, $m_{AC}= 26,5 \text{ mg.g}^{-1}_{sec}$ et ◆ EpiMB6, $m_{AC}= 227,4 \text{ mg.g}^{-1}_{sec}$. Les courbes issues de la modélisation selon l'équation de Langmuir sont en traits continus.

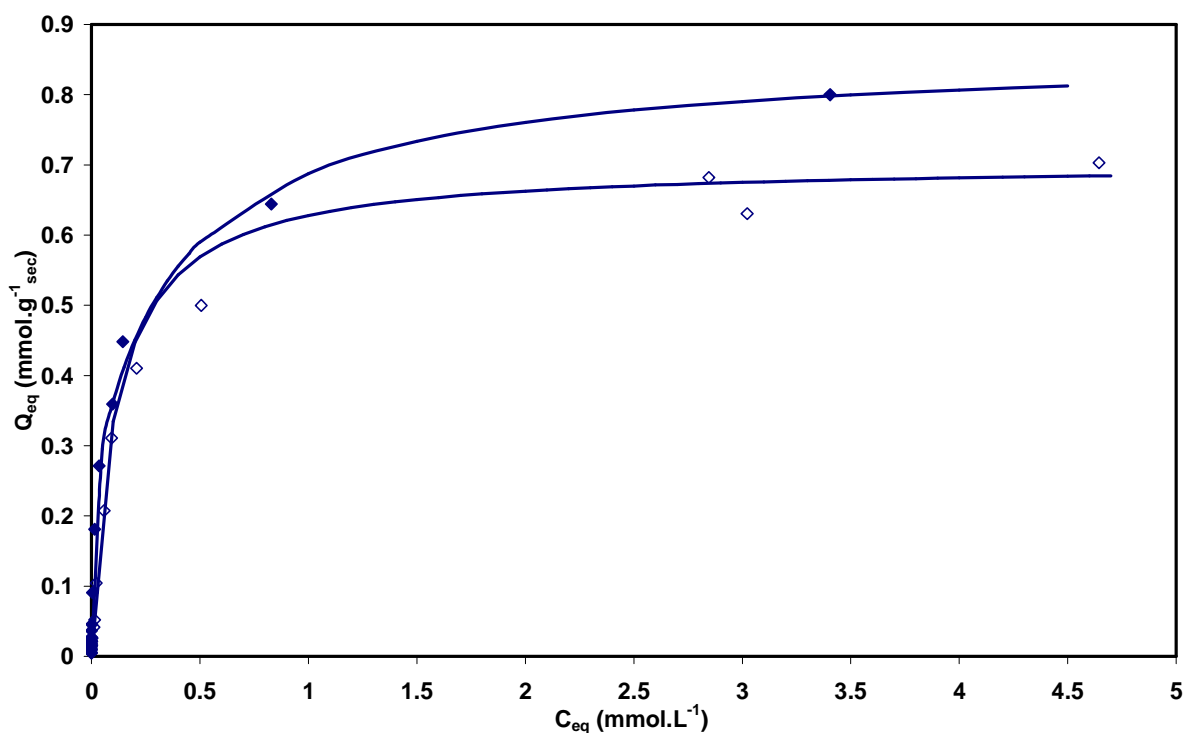


figure V.19 : Comparaison des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les billes : ◇ EpiMB5, $m_{AC}= 26,5 \text{ mg.g}^{-1}_{sec}$ et ◆ EpiMB6, $m_{AC}= 227,4 \text{ mg.g}^{-1}_{sec}$. Les courbes issues de la modélisation selon l'équation de Langmuir sont en traits continus.

L'augmentation de la quantité de charbon actif encapsulé dans les billes EpiMB séchées s'accompagne d'une augmentation de leur capacité d'adsorption maximale. Cette augmentation est de $0,12 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{sec}}$ environ pour les deux colorants. Elle se répercute directement sur la capacité d'adsorption totale du méthyl orange. Dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes EpiMB, l'augmentation de l'adsorption est observée au cours de la première partie de l'isotherme d'adsorption, confirmant son lien avec l'adsorption sur le charbon actif encapsulé. La deuxième partie de l'isotherme ne montre pas de variation forte, ce qui est compatible avec le fait que les quantités d'alginate et de nanoparticules magnétiques ont été maintenues constantes.

Au total, l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé sur le seul charbon actif non sélectif diminue la sélectivité propre des billes EpiMB, comme le montre l'évolution du rapport des capacités d'adsorption maximum du bleu de méthylène et du méthyl orange.

II.5 Effet du pH

Pour observer l'effet du pH sur l'adsorption des colorants par les billes EpiMB, nous avons construit des isothermes d'adsorption à pH variable en maintenant la concentration initiale en colorant constante. Celle-ci a été choisie de façon à observer l'effet du pH sur les différents mécanismes d'adsorption. Pour le méthyl orange, où seule l'adsorption sur le charbon actif entre en jeu, nous avons testé une seule concentration initiale ($C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$). Dans le cas du bleu de méthylène, les valeurs de C_0 sont (i) 1 mmol.L^{-1} , pour observer l'effet du pH sur l'adsorption par le charbon actif, (ii) 15 mmol.L^{-1} , pour observer l'effet du pH sur les échanges ioniques au niveau des sites carboxylate. Le tableau V.8 reporte la composition des échantillons de billes utilisées. Le protocole expérimental détaillé pour tracer les isothermes est donné dans le chapitre 2.

Les trois isothermes d'adsorption des colorants par les billes à pH variable sont présentées sur la figure V.20.

référence des état	EpiMB4 séchées	EpiMB7 séchées
Colorant C_0 (mmol L ⁻¹)	méthyl orange et bleu de méthylène 1	bleu de méthylène 15
m_b g _{sec}	0,378	0,358
m_{alg} mg.g ⁻¹ _{sec}	264	279
m_{AC} mg.g ⁻¹ _{sec}	26,4	27,9
m_{mnp} mg.g ⁻¹ _{sec}	669	786

tableau V.8 : formulation des billes utilisées pour l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption des colorants par les billes EpiMB

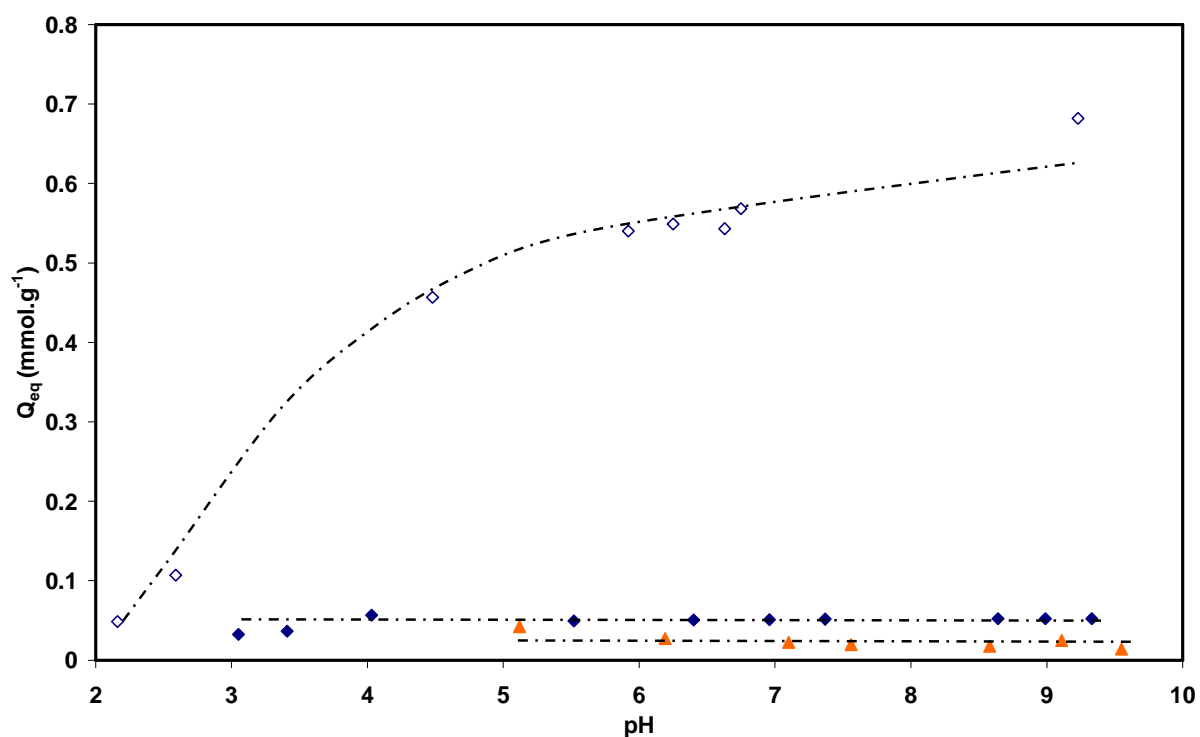


figure V.20 : isothermes d'adsorption à pH variable du méthyl orange et du bleu de méthylène par les billes EpiMB. Les traits en pointillés sont des guides pour l'œil.
 ◇ bleu de méthylène, $C_0= 15 \text{ mmol.L}^{-1}$, billes EpiMB7 ;
 ◆ bleu de méthylène, $C_0= 1 \text{ mmol.L}^{-1}$, billes EpiMB4 ;
 ▲ méthyl orange, $C_0= 1 \text{ mmol.L}^{-1}$, billes EpiMB4.

Sur la figure V.21, nous avons représenté l'évolution en fonction du pH des quantités d'ions calcium et sodium présents dans les billes dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène ($C_0= 15 \text{ mmol.L}^{-1}$).

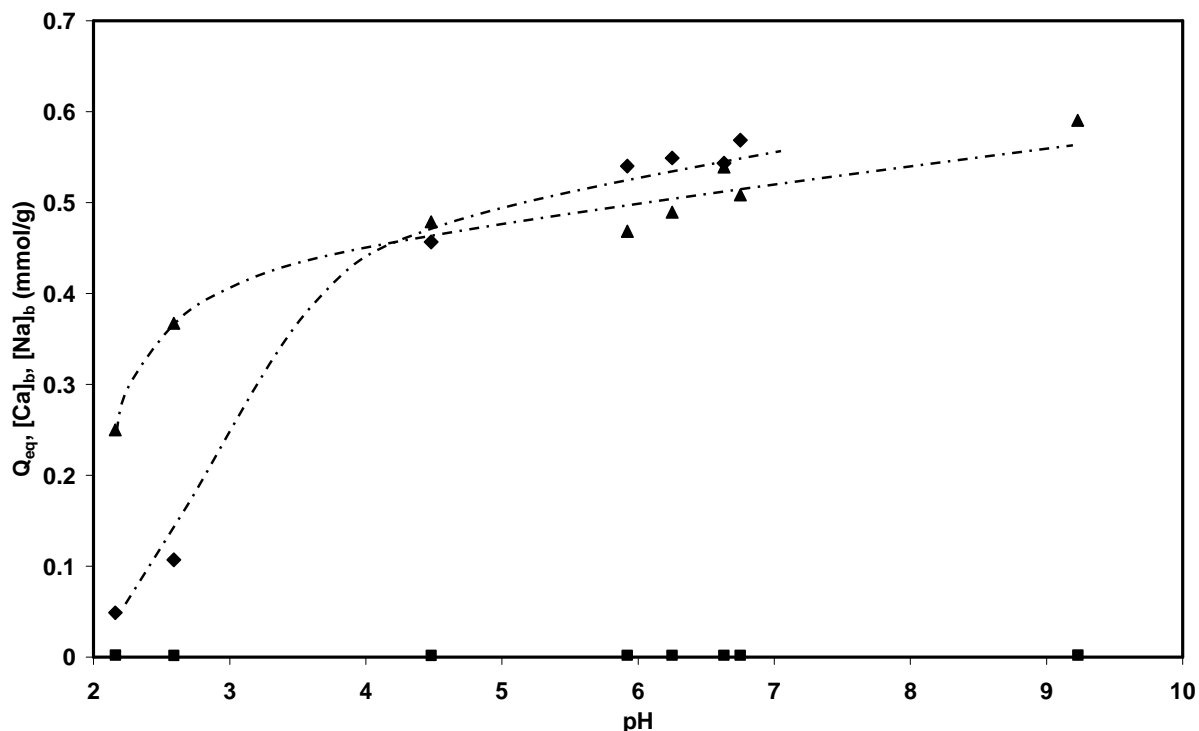


figure V.21 : isothermes d'adsorption à pH variable du bleu de méthylène ($C_0= 15 \text{ mmol.L}^{-1}$) par les billes EpiMB7 et évolution avec le pH des quantités de cations calcium et sodium présents dans les billes. ◆ bleu de méthylène ▲ $[Ca]_b$; ■ $[Na]_b$. Les traits en pointillés sont des guides pour l'œil.

On obtient des résultats conformes à ceux obtenus avec les billes CaMB. Pour une concentration initiale en colorant $C_0= 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ne faisant intervenir que l'adsorption par le charbon actif encapsulé dans les billes, les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre ne dépendent pas du pH de la solution. Par contre, dans le cas du bleu de méthylène à $C_0= 15 \text{ mmol.L}^{-1}$, la quantité de colorant adsorbé chute de façon très importante pour des valeurs de pH inférieures à 5. Les sites carboxylate se reprotonent en milieu acide et ne sont plus accessibles au colorant, on observe donc une diminution de la concentration en cations sodium et calcium dans les billes. A pH= 2, la quantité de bleu de méthylène adsorbé a une valeur très proche de la capacité d'adsorption maximum du charbon actif encapsulé ($0,02 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{sec}}$).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption par les billes EpiMB séchées de deux colorants chargés : le bleu de méthylène et le méthyl orange.

Contrairement aux billes CaMB séchées, les billes EpiMB se montrent capables de regonfler en solution et de regagner une porosité suffisante pour assurer l'adsorption rapide des deux colorants. Les cinétiques d'adsorption des billes EpiMB séchées sont proches de celles des billes CaMB humides et permettent d'atteindre l'équilibre dans des temps de l'ordre de l'heure. Les courbes expérimentales enregistrées sont en très bon accord avec le modèle pseudo-ordre 2. Lorsque des concentrations initiales très importantes sont utilisées, la vitesse d'adsorption apparaît comme limitée par la diffusion intraparticulaire des molécules vers les sites actifs.

La construction des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl orange par les billes EpiMB séchées a permis de déterminer leur capacité d'adsorption maximum en relation avec leur formulation (tableau V.9).

billes EpiMB séchées			Q_{\max} (mmol.g ⁻¹ sec)		sélectivité
m_{alg} (mmol.g ⁻¹ sec)	m_{AC} (mmol.g ⁻¹ sec)	m_{mnp} (mmol.g ⁻¹ sec)	bleu de méthylène	méthyl orange	$\frac{Q_{\max}(\text{bleu de méthylène})}{Q_{\max}(\text{méthyl orange})}$
264,7	26,5	673,1	0,69	0,02	33
227,4	227,4	582,3	0,81	0,15	5,4

tableau V.9 : capacité d'adsorption des billes EpiMB séchées

Les capacités d'adsorption sont du même ordre de grandeur que celles observées avec le charbon actif et les biomatériaux utilisés de façon courante dans l'industrie, en particulier pour l'adsorption du bleu de méthylène. Les billes EpiMB séchées sont donc compétitives en tant qu'adsorbant. Comme pour les billes CaMB, il est possible de moduler les capacités d'adsorption des colorants en fonction de la quantité de charbon actif encapsulé et d'agir sur la sélectivité en faveur des composés chargés positivement.

L'analyse des isothermes d'adsorption montrent que les mécanismes mis en jeu sont similaires à ceux observés lors de l'utilisation de billes CaMB. Le charbon actif encapsulé adsorbe tout type de polluant sans perte d'efficacité et les molécules chargées positivement

telles que le bleu de méthylène peuvent être aussi adsorbées sur les sites carboxylate de l'alginate et des ions citrates fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques. Ce dernier type d'adsorption implique un échange ionique avec les ions sodium et calcium présents dans les billes après leur synthèse. toutefois, un moins grand nombre de sites carboxylate sont impliqués dans l'adsorption par les billes EpiMB par rapport à l'adsorption par les billes CaMB.

La modélisation des isothermes d'adsorption par les modèles utilisés avec les billes CaMB montre un très bon accord entre résultats expérimentaux et courbes théoriques. L'adsorption du méthyl orange par les billes EpiMB sèches est ainsi décrite à l'aide de l'équation de Langmuir ; la modélisation de l'adsorption du bleu de méthylène nécessite d'utiliser la somme de deux équations de Langmuir, une pour chaque type de site entrant en jeu.

Enfin, l'influence du pH sur les mécanismes d'adsorption a été étudiée. Lorsque le pH de la solution est inférieur à une valeur de 4 à 5, l'adsorption de molécules chargées positivement est concurrencée par la fixation de protons sur les fonctions carboxylate, et la capacité d'adsorption de ce type de site diminue. Dans le même temps, l'adsorption sur le charbon actif n'est pas modifiée par ce paramètre.

Références bibliographiques

- V. Marry, N. Malikova, P. Turq et E. Giffaut (2005). *Actualite Chimique*: 82-87.
- N. Segi, T. Yotsuyanagi et K. Ikeda (1989). *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **37**(11): 3092-3095.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était la réalisation d'un matériau magnétique innovant et original permettant l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Dans la continuité du travail de thèse d'Audrey Ngomsik [Ngomsik (2006)] concernant la préparation de billes magnétiques pour l'élimination de métaux lourds, nous avons mis au point le protocole de synthèse d'un matériau composite constitué par des billes de polymère encapsulant simultanément des nanoparticules magnétiques et des particules de charbon actif.

Pour se conformer aux exigences de la chimie pour le développement durable, la matrice des billes est constituée d'un polymère d'origine naturelle, l'alginate. L'alginate est un polysaccharide extrait d'algues brunes. L'utilisation de ressources naturelles renouvelables, de faible coût, et disponibles en grandes quantités permet de développer un produit ayant un impact réduit sur l'environnement. L'alginate est un copolymère binaire linéaire dont les monomères mannuronate et guluronate sont organisés en blocs. Les fonctions carboxylate portées par ces monomères confèrent à l'alginate la capacité de former un gel en présence de cations divalents tels que les ions calcium.

Les nanoparticules magnétiques, préparées au laboratoire LI2C par coprécipitation d'ions fer (II) et fer (III) en milieu basique, suivie d'une oxydation en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sont fonctionnalisées par du citrate de sodium afin de les rendre compatible avec la matrice alginate des billes. Elles confèrent leurs propriétés magnétiques aux billes d'alginate permettant ainsi une manipulation aisée des billes au cours du traitement de dépollution et surtout une récupération des billes en fin de traitement à l'aide d'un gradient de champ magnétique.

Le charbon actif est un composé très utilisé pour l'adsorption de polluants organiques du fait de sa porosité et de sa grande surface spécifique. Son encapsulation dans les billes d'alginate augmente donc leur capacité d'adsorption vis-à-vis de ces polluants. D'autre part, l'encapsulation du charbon actif permet de pallier un inconvénient majeur lié à l'utilisation de ce dernier. En effet, la récupération du charbon actif chargé en polluant s'avère difficile du fait de sa dispersion dans les effluents lors du traitement. L'extraction des billes des milieux à dépolluer par séparation magnétique permet de récupérer la totalité des matériaux et évite la formation de déchets secondaires.

Pour préparer les billes d'alginate magnétiques, nous avons utilisé une méthode de synthèse par extrusion en adaptant les protocoles décrits dans la littérature et en automatisant le dispositif expérimental. Cette méthode simple et rapide facilitera le passage à une plus

grande échelle pour la production des billes. La formulation des billes est maintenant tout à fait contrôlée. Nous avons fait varier leur composition pour comprendre le rôle de chacun des constituants : nous avons notamment préparé deux types de billes en jouant sur le mode de réticulation de l'alginate. Le polymère est réticulé soit par des ions calcium, les billes obtenues étant appelées CaMB, soit par l'épichlorohydrine, un réticulant chimique et on obtient les billes appelées EpiMB. Les billes d'alginate magnétiques ont été utilisées directement après la synthèse sous forme humide ou séchées dans une étuve à 70°C.

Les billes d'alginate magnétiques ont été soigneusement caractérisées. On a pu ainsi vérifier que l'encapsulation des nanoparticules d'oxyde de fer et du charbon actif est totale. Le rendement de l'encapsulation est donc quasiment de 100% et il ne reste pas de déchets liés à la présence des particules dans l'environnement. Les billes humides sont sphériques avec une faible polydispersité en taille, leur diamètre est de l'ordre de 3 µm. Sous l'effet du séchage, elles peuvent prendre une forme plus allongée lorsqu'on utilise un aimant pour les disperser lors de la synthèse. L'observation par microscopie électronique à balayage des billes CaMB humides montre une structure interne poreuse. On obtient par des mesures d'adsorption d'azote à 77K effectuées sur des billes EpiMB séchées une surface spécifique d'environ $65 \pm 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sec}}$ distribuée dans des pores d'une largeur comprise entre 1 et 15 nm. Le dosage par spectrométrie d'adsorption atomique des cations sodium et calcium présents dans les billes a permis d'estimer le nombre de sites carboxylate disponibles pour les échanges ioniques avec les polluants chargés positivement. Enfin, les propriétés magnétiques des billes CaMB humides ont été étudiées à température ambiante à l'aide d'un magnétomètre vibrant et par magnétométrie SQUID. Ces mesures ont montré que les propriétés magnétiques des nanoparticules ne sont pas modifiées par leur encapsulation. Elles confèrent leur caractère superparamagnétique aux billes d'alginate et conservent l'état de dispersion existant dans le ferrofluide initial, les nanoparticules magnétiques n'étant pas agrégées au sein des billes. D'autre part, il a été vérifié que la répartition des nanoparticules dans les billes était reproductible d'une synthèse à l'autre.

Les propriétés d'adsorption à l'équilibre des billes ont été analysées en construisant les isothermes d'adsorption de deux colorants de charge différente choisis comme modèles de polluants organiques : le bleu de méthylène et le méthyle orange. La comparaison de ces isothermes avec celles obtenues avec du charbon actif non encapsulé a permis de proposer des mécanismes d'adsorption. Le méthyle orange chargé négativement s'adsorbe uniquement sur

le charbon actif avec une efficacité similaire à celle du charbon actif non encapsulé. Le bleu de méthylène est adsorbé plus fortement par les billes puisqu'il s'adsorbe non seulement sur le charbon actif mais aussi par échange ionique avec les contre-ions des sites carboxylate des billes qui proviennent de l'alginate et du citrate fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques. Notre mécanisme d'adsorption a été conforté en dosant les ions calcium et sodium dans billes et en étudiant l'effet du pH sur l'adsorption. En effet, à pH acide, l'adsorption par échange ionique n'est plus majoritaire en raison de la protonation des sites carboxylate, alors que l'adsorption sur le charbon actif n'est pas sensible au pH. Nous avons comparé les deux types de billes et montré qu'une réticulation par l'épichlorohydrine permettait d'utiliser des billes sèches sans perte importante de leur efficacité. Ceci est intéressant pour leur utilisation à plus grande échelle car le séchage des billes facilite leur stockage. Nous avons montré que le modèle de Langmuir était parfaitement adapté pour décrire nos résultats expérimentaux. Dans le cas du bleu de méthylène, l'adsorption s'effectuant sur deux types de sites, nous avons utilisé la somme de deux équations de Langmuir, chacune décrivant l'adsorption sur un seul type de site. Les paramètres de Langmuir sont en accord avec ceux concernant l'adsorption du charbon actif non encapsulé et permettent de retrouver les capacités d'adsorption expérimentales.

Les cinétiques d'adsorption des deux colorants par les deux types de billes ont été étudiées pour différentes concentrations initiales en colorant. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend de l'état des billes et de la nature du réticulant de l'alginate. Ainsi, les billes CaMB séchées ne peuvent plus adsorber de méthyl orange et adsorbent le bleu de méthylène avec un temps d'équilibre très long de l'ordre de 20h alors que sous forme humide le temps d'équilibre est de 3 heures pour les deux colorants avec un temps pour atteindre la moitié de la quantité adsorbée à l'équilibre (t_{50}) de 17 min pour le méthyl orange et de 10 min pour le bleu de méthylène. La différence sur la cinétique est la conséquence de la fermeture non réversible des pores de la matrice d'alginate suite au départ de l'eau qu'ils contenaient. Par contre une réticulation de l'alginate par l'épichlorohydrine permet d'obtenir pour des billes séchées un temps d'équilibre semblable aux billes CaMB humides. Ce réticulant rend la matrice plus élastique, ce qui permet la réouverture des pores au contact de la solution et les billes regonflent. Dans tous les cas étudiés, les courbes expérimentales sont globalement bien décrites par une équation de pseudo-ordre 2. Nous avons également montré, en utilisant un modèle de diffusion intraparticulaire, que la diffusion des colorants au sein des billes est l'étape déterminant la vitesse aux temps courts.

Dans le tableau suivant les résultats obtenus pour nos billes d'alginate sont comparés avec les données tirées de la littérature dans le cas de l'adsorption de molécules organiques par d'autres adsorbants.

Adsorbant	Molécule adsorbée	Q_{\max} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sorbant}}$)	t_{eq}	référence
Billes CaMB humides	bleu de méthylène	de $4,9 \cdot 10^{-2}$ à $10,7 \cdot 10^{-2}$	3h	ce travail
Billes CaMB humides	méthyl orange	de 0 à $2,1 \cdot 10^{-3}$	3h	ce travail
Billes EpiMB séchées	bleu de méthylène	de 0,69 à 0,81	de 30 min à 9 h	ce travail
Billes EpiMB séchées	méthyl orange	de 0,02 à 0,15	–	ce travail
Charbon actif	<i>reactive red 195</i>	0,18	10 h	<i>Orfao et al. (2006)</i>
Charbon actif	<i>bleu de méthylène</i>	0,8	–	<i>Crini (2006)</i>
Charbon actif	<i>phénol</i>	1,3	–	<i>Villacanas et al. (2006)</i>
Charbon actif	<i>phénol</i>	2,5	20 min	<i>Jodra et al. (2003)</i>
Perlite (argile)	<i>bleu de méthylène</i>	0,49	–	<i>Dogan et al. (2000)</i>
Algue Gelidium	<i>bleu de méthylène</i>	0,10	de 40 min à 80 min	<i>Vilar et al. (2007)</i>
Algue Ulva Lactata	<i>bleu de méthylène</i>	0,60	–	<i>Sikaily et al. (2006)</i>
Fibre de palme	<i>bleu de méthylène</i>	1,97	40 min	<i>Ofomaja (2007)</i>
Chitosane réticulé chimiquement	<i>remacryl red</i>	0,6	5 h	<i>Lazaridis et al. (2007)</i>
Billes de chitosane	<i>bleu de méthylène</i>	0,05	–	<i>Annadurai et al. (1999)</i>
Billes d'alginate encapsulant du charbon actif	<i>phénol</i>	de 0,22 à 0,42	1 h	<i>Jodra et al. (2003)</i>
Billes d'alginate	<i>acid brown</i>	–	de 60 min à 100 min	<i>Aravindhan et al. (2006)</i>
Billes d'alginate	<i>4-nitrophénol</i>	0,69	de 30 min à 60min	<i>Peretz et al. (2008)</i>

Les cinétiques d'adsorption des colorants par les billes d'alginate magnétiques sont plus lentes que celles décrites dans la littérature dans le cas du charbon actif non encapsulé,

mais elles restent du même ordre de grandeur que pour des sorbants encapsulés et les biosorbants. La taille du polluant adsorbé apparaît comme un paramètre important, les polluants les plus grands (reactive red 195, remacryl red, acid brown...) étant adsorbés plus lentement que ceux de petites taille (phénol, nitrophénol...).

Les capacités d'adsorption (Q_{\max}) reportées dans le tableau sont exprimées en millimole par gramme de sorbant. C'est pourquoi nos billes d'alginate humides présentent des valeurs assez faibles par rapport aux autres systèmes. Cependant, une fois les billes séchées, la capacité maximale d'adsorption devient très compétitive par rapport aux systèmes existants, en particulier pour les formulations les plus riches en charbon actif.

L'ensemble des résultats obtenus concernant l'adsorption de polluants organiques par nos billes d'alginate magnétiques sont encourageants. En effet, nous avons conçu un matériau original qui possède d'une part des propriétés adsorbantes permettant l'extraction de polluants et d'autre part des propriétés magnétiques. Un des points forts de ce travail est de mettre à profit le caractère magnétique du matériau dépolluant pour le récupérer en fin d'opération diminuant ainsi les coûts d'extraction et la formation de déchets secondaires. Le développement d'un procédé basé sur la séparation magnétique est particulièrement adapté à des milieux comportant des particules solides en suspension. En effet la mise en œuvre de procédés classiques tels que les traitements en extraction liquide/liquide ou sur colonne échangeuse d'ions s'avère délicate dans ces milieux hétérogènes. Enfin l'emploi de biopolymères issus de ressources renouvelables devrait permettre de diminuer considérablement les coûts de fabrication des matériaux, contribuant ainsi à renforcer l'attractivité du procédé.

Certains problèmes environnementaux pourraient donc être résolus par l'utilisation dans un procédé de dépollution de billes magnétiques qui présentent les caractéristiques suivantes :

- Pas de solvants organiques contrairement à l'extraction liquide-liquide.
- Pas de réactifs toxiques ou dangereux contrairement aux méthodes de précipitation ou d'oxydation.
- Peu de déchets secondaires, ceux-ci se limitent aux polluants eux-mêmes qui sont concentrés dans les matériaux magnétiques. Ils sont donc facilement transportables et récupérables par désorption.
- Grande sécurité de manipulation du matériau dépolluant lui-même puisque les espèces actives (nanomatériaux, molécules) sont encapsulées dans une matrice non toxique issue de la biomasse permettant ainsi de valoriser des ressources naturelles.

Il reste toutefois un certain nombre de problèmes à régler avant de préparer les billes d'alginate magnétiques à une échelle industrielle pour les utiliser dans un procédé de dépollution.

Lors de ce travail, nous avons tenté de caractériser au mieux nos matériaux et de comprendre les mécanismes d'adsorption. Certains points restent cependant à approfondir, notamment les cinétiques d'adsorption doivent être davantage étudiées afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués. Il faudra également une étude plus détaillée de la structure interne des billes.

D'autre part, jusqu'à présent, l'efficacité des billes a été testée en solution aqueuse. Il faut maintenant envisager d'étudier le comportement des billes dans des milieux plus complexes proches des effluents réels. Lors de cette étape, il faudra vérifier la résistance des billes vis-à-vis des microorganismes présents dans les eaux résiduaires qui pourraient dégrader la matrice d'alginate et s'assurer de la stabilité des billes face à des milieux de salinité ou d'acidité élevées. Pour remédier à ce problème, la formulation des billes peut être modifiée en fonction de l'effluent à traiter en jouant sur le choix de la matrice. On pourrait par exemple envisager des composés hybrides faisant intervenir de la silice qui renforcerait notre matériau. La résistance de la matrice est en effet cruciale pour éviter la dispersion des nanoparticules magnétiques et des particules de charbon actif dans le milieu à dépolluer. Cependant, il est important de s'assurer que les modifications apportées à la formulation des billes restent compatibles avec la démarche d'écoconception suivie lors de la mise au point du matériau. Ainsi, si la réticulation de la matrice d'alginate par l'épichlorohydrine a permis d'utiliser les billes sous formes séchées facilitant leur stockage, les risques chimiques liés à l'utilisation de l'épichlorohydrine, un intercalant de l'ADN, limite l'avenir de cette solution. Pour pouvoir continuer à utiliser des billes d'alginate sous forme séchées, d'autres voies sont à étudier. Par exemple, on pourra chercher un réticulant avec une image plus "verte". Des essais récents ont montré que le séchage de billes CaMB dans l'éthanol suivi d'une évaporation de ce solvant à l'étuve permet de conserver la porosité des billes.

Enfin, dans un système de dépollution il est important de pouvoir régénérer les matériaux utilisés. Un procédé de régénération efficace et non destructif doit être mis au point pour désorber les polluants ou les détruire de façon à pouvoir réutiliser les mêmes billes au cours de cycles successifs. L'étude de l'influence du pH a montré qu'une acidification permet de désorber les polluants liés aux fonctions carboxylate. Toutefois, une partie du polluant reste fixé à la surface du charbon actif, le mécanisme d'adsorption n'étant pas dans

ce cas sensible au pH. Une simple acidification du milieu ne permet donc pas le recyclage complet des billes. La régénération du charbon actif encapsulé est donc à étudier. Des études très récentes [Choi et al. (2008)] montrent que l'utilisation d'ultrasons constitue une piste intéressante. En l'occurrence, l'application d'ultrasons à la fréquence de 125 kHz pendant 30 min à 40°C avec une puissance de 500 W permet de retrouver une capacité d'adsorption des polluants inférieure de seulement 10 % à la capacité d'adsorption originale. Ce travail sera poursuivi au laboratoire avec l'aide d'Emmanuel Naffrechoux et Micheline Draye (Laboratoire Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) - Université de Savoie), spécialistes dans ce domaine [Hamdaoui et al. (2007)]. L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur le taux de régénération du charbon actif et la résistance des billes d'alginate magnétiques à ce traitement permettra d'optimiser ce traitement.

Il faut également vérifier la faisabilité de la séparation magnétique dans des milieux voisins des déchets à traiter (présence de résidus solides). Pour ce faire, il faudra à la fois moduler la quantité et la nature des nanoparticules magnétiques encapsulées dans les billes et jouer sur les forces magnétiques à mettre en œuvre pour obtenir une séparation magnétique optimale au moindre coût.

La finalité de ce projet concernant la dépollution des effluents par séparation magnétique est d'obtenir une gamme de billes magnétiques dont la formulation est adaptée au milieu à traiter et au polluant visé. L'objectif est de suivre une démarche d'écoconception pour la formulation de billes magnétiques performantes sans dommage pour l'environnement. Pour répondre à la contrainte liée à la nature des polluants (charge positive et négative, domaine de précipitation différents pour les métaux...) différentes voies pourront être envisagées. L'utilisation d'un seul type de billes permettant l'extraction simultanée de tous les polluants quelque soient l'acidité et la salinité du milieu sera privilégiée. Toutefois il peut également être envisagé de travailler sur un mélange de billes de formulation différente permettant à chacune d'extraire une classe de polluants, les proportions du mélange étant adaptées au milieu à traiter. Une troisième voie à envisager est une extraction par étape dans des réacteurs contenant des billes de nature différente visant une classe de polluant.

Si les résultats obtenus sont probants, nous prévoyons ensuite de valider notre procédé de dépollution, en développant un semi-pilote industriel multifonctions permettant à la fois la dépollution des effluents et la régénération des billes magnétiques en s'appuyant sur des partenaires compétents.

Références bibliographiques

- G. Annadurai, R. Y. Sheeja, S. M. Balan, T. Murugesan et V. R. Srinivasamoorthy (1999). *Bioprocess Engineering* **20**(1): 37-43.
- R. Aravindhan, N. N. Fathima, J. R. Rao et B. U. Nair (2006). *Journal of the American Leather Chemists Association* **101**(6): 223-230.
- J. W. Choi, S. G. Chung, D. J. Kim et C. E. Lee (2008). *Current Applied Physics* **8**(5): 559-562.
- G. Crini (2006). *Bioresource Technology* **97**(9): 1061-1085.
- M. Dogan, M. Alkan et Y. Onganer (2000). *Water Air and Soil Pollution* **120**(3-4): 229-248.
- O. Hamdaoui et E. Naffrechoux (2007). *AIChE Journal* **53**(2): 363-373.
- Y. Jodra et F. Mijangos (2003). *Separation Science and Technology* **38**(8): 1851-1867.
- N. K. Lazaridis, G. Z. Kyzas, A. A. Vassiliou et D. N. Bikiaris (2007). *Langmuir*.
- A.-F. Ngomsik (2006). Nouveau concept de séparation à base de nanoparticules magnétiques. *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*
- A. E. Ofomaja (2007). *Process Biochemistry* **42**(1): 16-24.
- J. J. M. Orfao, A. I. M. Silva, J. C. V. Pereira, S. A. Barata, I. M. Fonseca, P. C. C. Faria et M. F. R. Pereira (2006). *Journal of Colloid and Interface Science* **296**(2): 480-489.
- S. Peretz et O. Cinteza (2008). *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **319**(1-3): 165-172.
- A. E. Sikaily, A. Khaled, A. E. Nemr et O. Abdelwahab (2006). *Chemistry and Ecology* **22**(2): 149 - 157.
- V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho et R. A. R. Boaventura (2007). *Journal of Hazardous Materials* **147**(1-2): 120-132.
- F. Villacanas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao et J. L. Figueiredo (2006). *Journal of Colloid and Interface Science* **293**(1): 128-136.

Annexes

Annexe 1 : glossaire

Types de billes

CaMB : billes d'alginate magnétiques réticulées par des ions calcium.

EpiMB : billes d'alginate magnétiques réticulées par l'épichlorohydrine.

Grandeurs magnétiques

H : champ magnétique ($A.m^{-1}$).

μ : moment magnétique ($A.m^2$).

m_S : aimantation spécifique du matériau ($A.m^{-1}$).

M : aimantation de l'échantillon ($A.m^{-1}$).

M_S : aimantation à saturation ($A.m^{-1}$).

Φ : fraction volumique en particules magnétiques.

Caractérisation du ferrofluide citaté

$[Fe]_{FF}$: concentration en fer du ferrofluide précurseur ($mol.L^{-1}$).

$[Na]_T$: concentration totale des contre-ions sodium dans le ferrofluide ($mol.L^{-1}$).

$[Na]_S$: concentration des contre-ions sodium dans la solution du ferrofluide ($mol.L^{-1}$).

$[Na]_P$: concentration des contre-ions sodium associés aux fonctions carboxylate des ions citrate fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques ($mol.L^{-1}$).

$[Cit]_{ferro}$: quantité d'ions citrate dans le ferrofluide mesurée par conductimétrie ($mol.L^{-1}$).

$[Cit]_S$: quantité d'ions citrate présent dans le surnageant du ferrofluide ($mol.L^{-1}$).

I : force ionique du ferrofluide ($mol.L^{-1}$).

d_0 : taille moyenne des nanoparticules magnétiques (nm)

σ : polydispersité en taille des nanoparticules magnétiques

σ_S : densité surfacique de charge des nanoparticules magnétiques ($\mu C.cm^{-2}$).

Caractérisation des billes d'alginate magnétiques

$[\text{Fe}]_{i0}$: quantité de fer apporté par le ferrofluide précurseur (mmol.g^{-1}).

$[\text{Fe}]_b$: quantité de fer dosé dans les billes (mmol.g^{-1}).

$[\text{Ca}]_{b0}$: quantité d'ions calcium présents dans les billes après leur synthèse (mmol.g^{-1}).

$[\text{Ca}]_l$: quantité d'ions calcium libres dans les billes (mmol.g^{-1}).

$[\text{Na}]_{b0}$: quantité d'ions sodium présents dans les billes après leur synthèse (mmol.g^{-1}).

$[\text{Na}]_l$: quantité d'ions sodium libres dans les billes (mmol.g^{-1}).

n_{prec} : quantité de sites carboxylate dans les billes apportés par les précurseurs (mmol.g^{-1}).

n_{exp} : quantité de sites carboxylate calculée à partir du dosage des contre-ions calcium et sodium (mmol.g^{-1}).

Grandeurs observées lors de l'adsorption de colorants par les billes d'alginate magnétiques

Q_{eq} : quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (mmol.g^{-1}).

C_0 : concentration initiale de la solution de colorant (mmol.L^{-1}).

C_{eq} : concentration de la solution de colorant à l'équilibre (mmol.L^{-1}).

$Q(t)$: quantité de colorant adsorbé au temps t (mmol.g^{-1}).

$[\text{Ca}]_b$: quantité d'ions calcium dans les billes à l'équilibre (mmol.g^{-1}).

$[\text{Na}]_b$: quantité d'ions sodium dans les billes à l'équilibre (mmol.g^{-1}).

n_+ : quantité de charges positives apportés par les contre-ions calcium et sodium et les colorants chargés positivement (mmol.g^{-1}).

R : rapport de la quantité de contre-ions sodium et calcium sortis des billes et de la quantité de colorant chargé positivement adsorbé sur les sites carboxylate.

Modélisation

K_F : constante de Freundlich (mmol.g^{-1}).

n : paramètre de Freundlich

K_L : constante de Langmuir (L.mmol^{-1})

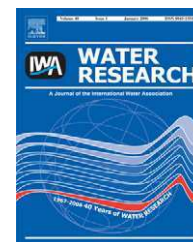
Q_{max} : capacité d'adsorption maximale (mmol.g^{-1})

k_1 : constante cinétique de premier ordre

k_2 : constante cinétique du second ordre

k_d : constante de diffusion

Annexe 2 : articles.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Removal of organic dyes by magnetic alginate beads

Vincent Rocher, Jean-Michel Siaugue, Valérie Cabuil, Agnès Bee*

Université Pierre et Marie Curie—Paris 6, CNRS UMR 7612, Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces chargées (LI2C) case 51, 4 place Jussieu 75252 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 July 2007

Received in revised form

20 September 2007

Accepted 25 September 2007

Available online 29 September 2007

Keywords:

Alginate bead

Magnetic

Ferrofluid

Dye

Activated carbon

ABSTRACT

This study deals with the development of a clean and safe process for water pollution remediation. We have synthesized a magnetic adsorbent in order to develop a solid-phase extraction process assisted by a magnetic field. To follow an 'ecoconception' approach, magnetic beads containing magnetic nanoparticles and activated carbon are prepared with a biopolymer extracted from algae, sodium alginate. The use of renewable bioresources of low cost and those disposable in large amount allows the development of a product with a low impact on the environment. The adsorption properties of activated carbon and magnetic properties of iron oxide nanoparticles are combined to produce an interesting magnetic composite. Synthesis and characterization of the magnetic beads have been reported. Their adsorption capacity was investigated by measuring the removal of two dyes (methylene blue and methyl orange) of different charges from aqueous solutions. The efficiency of the beads has been compared with that of non-encapsulated activated carbon. The effects of initial dye concentration, pH and calcium content of the beads have been studied. Adsorption kinetics experiments have been carried out and the data have been well fitted by a pseudo-second-order equation.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The treatment of industrial effluents is a challenging topic in environmental science, as control of water pollution has become of increasing importance in recent years. One of the most used and successful method for the removal of organic pollutants is their adsorption on activated carbon (AC) (Choy et al., 1999; Belmouden et al., 2000), arranged in different arrays such as filters (Sabio et al., 2006), dispersed powder (Nouri and Haghseresht, 2004) or fluidized beds. AC is characterized by a high porosity and a very large surface area which enables it to efficiently adsorb many kinds of pollutants. In spite of its high adsorption capacity, the use of AC on a large scale is limited by process engineering difficulties such as the dispersion of the AC powder and the cost of its regeneration. Even if AC can be used in granular form, a lack of selectivity in adsorption is observed with AC. One solution

proposed by several authors is to encapsulate AC powder into biopolymer beads such as alginate (Lin et al., 2005; Jodra and Mijangos, 2003) or chitosan (Lazaridis et al., 2007). The use of alginate as a carrier material for AC has enlightened the possibility of having a selective adsorption of organic molecules, depending on their electrical charge, due to interaction with the negative carboxylate groups on alginate. Some work has been done to adapt this promising material to industrial fluidized bed processes (Annadurai et al., 2002). Alginate is one of the most extensively investigated biopolymers for removal of pollutants from aqueous solution as it is inexpensive, non-toxic and efficient. It is a natural polysaccharide extracted from brown seaweeds. This linear polymer is composed of β -D-mannuronate (M) and α -L-guluronate (G) units linked by β -1,4 and α -1,4 glycosidic bonds. M and G units are organized in MM, GG and MG blocks, the proportion of these blocks varying with the source of the polymer.

*Corresponding author. Tel.: +33 1 44 27 30 98; fax: +33 1 44 27 32 28.

E-mail address: bee@ccr.jussieu.fr (A. Bee).

0043-1354/\$ - see front matter © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.watres.2007.09.024

Nomenclature			
Q_{eq}	amount of dye adsorbed at equilibrium, mmol g^{-1}	Q_{max}	maximum sorption capacity of the sorbent, mmol g^{-1}
Q_t	amount of dye adsorbed at any time, mmol g^{-1}	M_n	number average molar weight of alginate, g mol^{-1}
$[Ca]_b$	amount of calcium ions in the beads at equilibrium, mmol g^{-1}	I_p	polydispersity index of alginate
DP	degree of polymerization in weight of alginate	σ	polydispersity factor of the bead size distribution
d_0	diameter of the beads, mm	M/G	ratio of number of mannuronate units over number of guluronate units
C_{eq}	equilibrium concentration of dye in solution, mmol L^{-1}	k	second-order rate constant, $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$
$[Ca]_{b,0}$	initial amount of calcium ions in the beads, mmol g^{-1}	t	time, min
C_0	initial dye concentration, mmol L^{-1}	t_{eq}	time to reach equilibrium, min
$[Fe]$	iron concentration of the ferrofluid, mol L^{-1}	t_{50}	time to adsorb 50% of initial dye content, min
K_L	Langmuir constant, L mmol^{-1}	Φ	volume fraction of magnetic material
		V	volume of solution, L
		M_w	weight average molar weight of alginate, g mol^{-1}
		m	weight of wet beads in the sample, g

Carboxylate groups on the polymer give it the ability to undergo a sol–gel transition in the presence of multivalent cations and more specifically with calcium ions. GG blocks are directly responsible for the gelation process: regions composed of polyguluronate in one alginate macromolecule are linked to a similar region in another alginate macromolecule around calcium ions in the form of a so-called ‘egg-box structure’. Alginate beads are a common and well-known support material in bioscience application for immobilization of enzymes (Ribeiro et al., 2004) and living cells (Smidsrod and Skjak-Brk, 1990). In the environmental field, alginate beads have been used for the removal of some heavy metal ions. Indeed carboxylate functions of this polysaccharide are negatively charged in neutral and alkaline media and hence have greater affinity to cations. For example, Pandey et al. (2003) have used calcium alginate beads with and without humic acid for the removal of various metals; Jang et al. (1999) used Na-alginate to recover copper; by a treatment of Ca-alginate gel beads with Fe(III), Min and Hering (1998) removed arsenic, chromium and selenium from wastewater. Besides, various alginate gel-based adsorbents were investigated by Hyun Gyu Park (2004) for the removal of Pb(II): alginate beads and alginate gel-coated adsorbent prepared by forming a thin alginate film on an inert matrix (paper or cotton). Alginic acid has also been shown to be effective at removing many cationic metals from solutions including Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II) (Dhakal et al., 2005; Jang, 1999; Jeon et al., 2002). The use of alginate beads for removal of organic pollutants has been also reported: Aravindhan et al. (2007) have studied the removal of dyes from commercial tannery effluents by calcium alginate beads; Nasr et al. (2006) have compared the adsorption behavior of AC fiber and modified alginate toward basic dyes.

An innovative technology that has gained attention is the use of magnetic materials. Magnetic separation is now widely used in the fields of medicine, diagnostics, molecular biology (Pankhurst et al., 2003), bioinorganic chemistry and catalysis (Martin and Mitchell, 1998). Magnetic separation can be one of the promising ways for a novel environmental purification technique because of producing no contaminants such as flocculants and having capability of treating large amount of

wastewater within a short time. Moreover, this approach is particularly adapted when the problem of separation is complex, i.e., when polluted water contains solid residues which exclude their treatment in column with regards to the risks of filling. In environmental applications, magnetic systems used are often commercial carriers made of magnetite particles dispersed in a crosslinked polymer matrix (Nunez et al., 1995). Typical polymers used are polyacrylamide, polymethylmethacrylate, polyvinylalcohol, polyethyleneglycol. Magnetic alginate beads are especially used for biotechnology applications for immobilization of cells or enzymes (Brady et al., 1996). The size of the beads depends on the method used for their preparation. For example, magnetic alginate beads (25–60 μm), prepared using the microemulsion system, have been used by Safarikova et al. (2003) for purification of α -amylase.

To our knowledge, no study with magnetic alginate beads containing AC used for the removal of organic compounds has been reported. However, it has to be noted that the use of magnetic AC has already been proposed to remove contaminants from effluents with a pedagogical approach in Journal of Chemical Education (Lynam et al., 1995). In a previous work, a study of magnetic alginate beads containing Cyanex 272 for the removal of cobalt and nickel ions from effluents was reported (Ngomsik et al., 2006).

In this work, we present the preparation of alginate beads containing commercially available AC and magnetic iron oxide nanoparticles. These beads were carefully characterized before investigating their adsorption properties for the removal of organic compounds through adsorption isotherms. Their adsorption capacity was compared with that of non-encapsulated AC. The kinetics of the adsorption was also studied. Finally, the impact of external factors such as pH solution and calcium ions concentration was considered. The adsorption behavior of magnetic beads was studied toward basic dyes. Positively charged methylene blue (MB) and negatively charged methyl orange (MO) were used as models of organic pollutants. From ecological and economical point of view, the removal of dyes of textile effluents is of significant importance. The release of dyes into the environment constitutes only a small proportion of water pollution,

but dyes are visible in small quantities due to their brightness. On the other hand, their presence in industrial effluents also affects the photosynthesis process. There is thus a need to find a low-cost system that is effective in removing dyes from large volumes of effluents.

2. Experimental

2.1. Materials

Sodium alginate powder was purchased from Fluka and used as received. The weight average molar weight (M_w) and the number average molar weight (M_n) are respectively equal to 1.73×10^5 and $9.65 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, leading to a polydispersity indice (I_p) equal to 1.79. The ratio M/G , obtained from NMR measurements, is equal to 0.90. The sodium content of the alginate polymer obtained by atomic absorption spectrophotometry is equal to $(4.44 \pm 0.23) \text{ mmol g}^{-1}$. The sodium content of the polymer is directly related to the number of carboxylate functions of alginate, so we can calculate a repeating unit molar mass equal to $(227 \pm 26) \text{ g mol}^{-1}$ and the deduced degree of polymerization (DP) in weight is equal to 762.

Calcium solutions were prepared by dissolving a known quantity of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba Reagenti) in distilled water.

The magnetic material used was a ferrofluid composed of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles coated by citrate ions and

dispersed in an aqueous solution. Particles were synthesized by coprecipitation of a stoichiometric mixture of ferrous and ferric chlorides in an ammonium hydroxide solution. The magnetite (Fe_3O_4) precipitate obtained was acidified by nitric acid and oxidized into maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) at 90°C with iron (III) nitrate. To obtain a stable magnetic dispersion compatible with an alginate gel (neutral medium), particles were coated by citrate anions. After precipitation with acetone, coated particles were dispersed in water to obtain a stable ferrofluid with a pH value equal to 7.25. A more detailed description of the preparation process can be found in one of our previous papers (Fauconnier et al., 1999; Massart, 1981).

The typical volume fraction in magnetic material of the ferrofluid (ϕ) determined from iron concentration obtained by atomic absorption spectrophotometry is equal to 1.9% ($[\text{Fe}] = 1.04 \text{ mol L}^{-1}$ i.e. about 10^{17} particles per cm^3). Micrographs, obtained by transmission electron microscopy (JEOL 100 CX2) show a polydisperse system of rock-like particles which can be approximated as spheres. Study of the ferrofluid in a vibrating magnetometer shows a superparamagnetic behavior. The experimental magnetic behavior of the ferrofluid was fitted with a Langevin law taking into consideration the polydispersity of the particles. The typical mean diameter of the particles and standard deviation are respectively equal to 7.5 nm and 0.36.

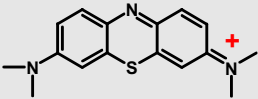
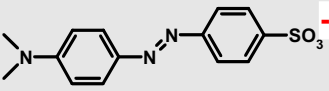
AC was purchased from Sigma-Aldrich and used as received. The physico-chemical properties of the carbon were summarized in Table 1. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and the total pore volume were determined using computer-controlled nitrogen gas adsorption analyzer (ASAP 2010) at 77 K.

The dyes (MB and MO) were purchased from Sigma-Aldrich. Their chemical structure and properties are presented in Table 2. Stock solutions of dyes were obtained by dissolving the powder in distilled water. Their concentrations were measured by using a UV-visible Hitachi U2000 spectrophotometer at

Table 1 – Properties of the commercially activated carbon used for this study

BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	1149 ± 20
Pore volume (mL g^{-1})	0.64
Size	Smaller than 149 μm (100 mesh).

Table 2 – Properties of dyes

Methylene blue (MB) 	Formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+ \text{Cl}^-$	
	Charge	Positive	
	Molecular weight	373.90	
	Extinction coefficients (L mol^{-1})	680 nm	47,446
660 nm		81,368	
640 nm		55,371	
Methyl orange (MO) 	Formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^- \text{Na}^+$	
	Charge	Negative ^a ($\text{p}K_a = 3.5$)	
	Molecular weight	327.34	
	Extinction coefficients (L mol^{-1})	500 nm	14,171
460 nm		21,092	
420 nm		15,861	

^a In our experimental conditions.

three different wavelengths. The corresponding extinction coefficients are presented in Table 2. Dye solutions of different initial concentrations were then prepared by diluting the stock solution in accurate proportions.

2.2. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent

About 300 mL of a precursor solution was prepared by mixing 3 g of sodium alginate powder (1% w/v solution), 79.25 mL of a ferrofluid with a volume fraction $\phi = 1.9\%$ (corresponding to 7.6 g of maghemite) and 0.3 g of AC powder in distilled water. The mixture was vigorously stirred with a mechanical stirrer for 1 h. The resulting suspension was then added dropwise in a calcium bath (400 mL, 0.5 mol L^{-1}) at a constant speed (4.3 mL min^{-1}) by means of a syringe with a 1.1-mm-diameter needle equipped with a syringe pump. The speed has been chosen to avoid the sedimentation of AC particles in the syringe during the time of the beads preparation. An optimal drop height of 6 cm was used to obtain spherical beads (Fundueanu et al., 1999; Blandino et al., 1999). A magnet set under the calcium bath drew the beads out of the dropping zone without having to stir the bath. The beads were cured in the calcium bath overnight, so that the gelation reaction had enough time to be carried out in the whole volume of the bead. The calcium bath remains colourless; the instantaneous crosslinking of the interfacial alginate chains by calcium ions leads to a protective membrane which prevents AC and magnetic nanoparticles from going out of the beads. After the curing period, the beads were washed several times with distilled water and kept in a distilled water bath to remove the maximum amount of unbound calcium. Unless specifically noted, no drying was done and the beads were used wet to avoid the collapse of the internal structure (Rassis et al., 2002). The weight of wet beads for a typical preparation is $198 \pm 13 \text{ g}$.

The composition of the beads (calcium, sodium and iron) was determined by atomic absorption spectrophotometry. Before analysis, beads were treated according to the following procedure: a known weight of beads was introduced in 3 mL of hydrochloric acid (35%) and diluted with a known amount of deionized water. Standard solutions of each cation were used to obtain calibration curves.

Diameter of the beads was recorded by using shape-recognition software over 200 beads. The surface structure of wet beads was observed by scanning electron microscopy (SEM) using a Hitachi S3600N microscope.

2.3. Adsorption experiments

The efficiency of the organic dyes removal from aqueous solutions using non-encapsulated AC or AC entrapped in magnetic alginate beads (AC-MAB) was experimentally studied by recording adsorption isotherms. Batch adsorption studies were carried out using the following experimental procedure: a known weight of AC-MAB ($\sim 6.6 \text{ g}$) containing 10 mg of AC, 100 mg of alginate and 253 mg of maghemite were added to 20 mL of dye solutions at concentrations ranging from 0.4 to 20 mmol L^{-1} . The equilibrium pH solution is equal to 6.7 ± 0.2 without pH adjustment. It has to be noted that in all samples no release of AC or magnetic nanoparticles

was observed. After 48 h, the beads were removed from the solution by magnetic separation using a magnet (0.1 T). The concentration of organic dyes in the solutions was determined by measuring their absorbance by UV-visible spectrophotometry. The removed quantity of dye by the beads expressed in mmol per g of wet beads (Q_{eq} in mmol g^{-1} wet beads) was then calculated using the formula:

$$Q_{\text{eq}} = \frac{C_0 - C_{\text{eq}}}{m} V,$$

where C_0 (mmol L^{-1}) represents the initial dye concentration, C_{eq} (mmol L^{-1}) the equilibrium concentration of dye remaining in the solution, V (L) the volume of the aqueous solution and m (g) the weight of wet beads.

To compare with non-encapsulated AC, a series of samples with 20 mL of dye at an initial concentration equal to about 1 mmol L^{-1} was prepared and brought into contact with different amounts of AC ranging from 5 to 60 mg. After 48 h, the adsorbent was removed from the solution by centrifugation.

Kinetic experiments were performed by preparing different flasks containing around 6.6 g of AC-MAB (10 mg AC, 100 mg alginate, 253 mg maghemite) into 20 mL of dye solution (1 and 5 mmol L^{-1}). At suitable time intervals, the beads were removed from the solution by magnetic separation. The remaining amount of dye was then determined by UV-visible spectrophotometry.

Effect of pH on dye removal by AC-MAB was also studied. The experiments were carried out with pH values ranging from 3 to 10. As the pH of the solution becomes higher than 11, calcium ions react with hydroxyl ions of the solution to form a calcium hydroxide. The decrease of crosslinking calcium leads first to a decrease of the density of the alginate network inducing a swelling of the beads and then to their complete destruction, liberating AC and magnetic nanoparticles in the solution. On the other hand, for a pH solution less than 2, dissolution of the magnetic particles occurs and the beads lose their magnetic properties. Samples were prepared by adding AC-MAB ($\sim 6.6 \text{ g}$) to 20 mL of a dye solution (1 and 5 mmol L^{-1}). pH was adjusted by using concentrated solutions of tetramethylammonium hydroxide or nitric acid and the pH was regularly measured. After 48 h, the beads were removed with a magnet to analyze the solutions.

Effect of the calcium content of the beads on dye removal was also investigated. Beads with different calcium contents were prepared and added to dye solutions at varying concentrations.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the beads

The beads are found to be spherical and dark brown due to the presence of maghemite nanoparticles and AC. Fig. 1 shows that beads can be easily removed from the aqueous solution with a magnet. An example of a size distribution curve fitted with a Gaussian distribution is given in Fig. 2. The mean diameter of the beads and the polydispersity factor are



Fig. 1 – Photograph of magnetic alginate beads attracted by a magnet.

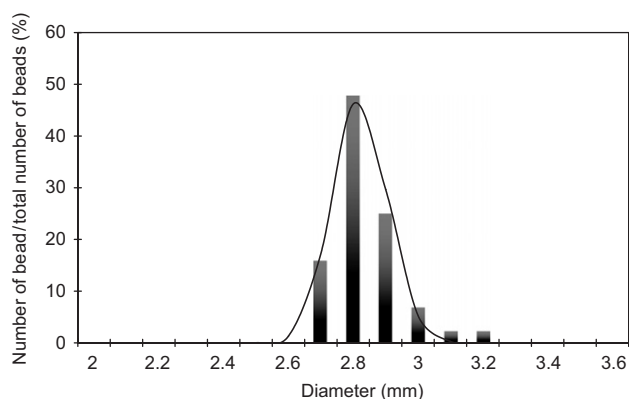


Fig. 2 – Example of size distribution of wet beads; the full line represents a Gaussian distribution ($d_0 = 2.8$ mm and $\sigma = 0.07$).

respectively 2.8 mm and 0.07. The results obtained for different syntheses show good reproducibility.

Surface morphology of wet beads was visualized by SEM. We observe a creased exterior surface different from the smooth and regular surface of pure alginate beads such as those presented by Fundueanu et al. (1999). This aspect is associated with the presence of inorganic fillers as it was also observed by Annadurai et al. (2002).

The iron content of the beads (0.51 mmol g^{-1} wet beads) is close to the amount of magnetic nanoparticles initially added to the alginate solution (0.52 mmol g^{-1} wet beads). It agrees with our previous observations concerning the absence of particles release. This iron content corresponds to a volume fraction of particles in the beads equal to about 1%, i.e., a number of particles per bead close to 5×10^{14} .

The sodium content of the beads is weak compared to calcium (about 3.8%) due to the ion exchange between sodium and calcium ions at the time of the gelation process.

The quantity of calcium in the beads (about $6 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ wet beads) is higher than expected by evaluating the number of binding sites of beads in the

following way: calcium could be bound (i) to the carboxylate groups of the citrate ions adsorbed on magnetic nanoparticles, the amount of exchangeable sodium ions, counterions of the magnetic nanoparticles, is equal to $2.6 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ wet beads; (ii) to carboxylate groups on the urinate residues of the alginate molecules during the gelation process, the amount of exchangeable sodium counterions of alginate is equal to $7.0 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ wet beads. By considering that one Ca ion replaces two Na ions, the expected calcium concentration should be equal to about $4.8 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ wet beads. The difference is attributed to the presence of free calcium in the beads; these ions may be removed in a large part by putting the beads into a distilled water bath.

By comparison of the weights of wet and dried beads, the moisture content of the beads is found to be equal to $94\% \pm 0.5\%$.

3.2. Kinetics of the sorption process

The effect of contact time on the removal of dyes by AC-MAB is presented in Fig. 3 for two MB initial concentrations (1 and

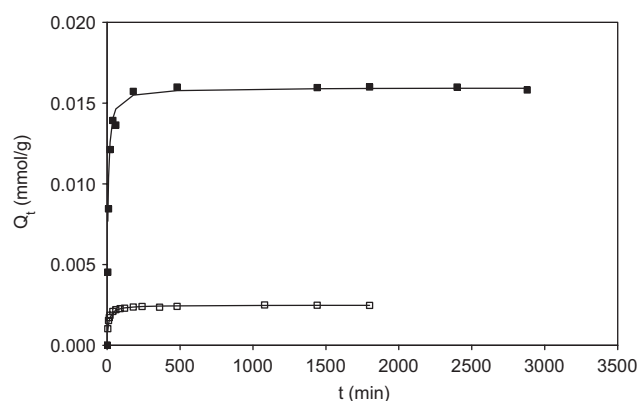


Fig. 3 – Adsorbed amount of MB by AC-MAB (Q_t in mmol g^{-1} wet beads) as a function of time: (\square) $C_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$; (\blacksquare) $C_0 = 5 \text{ mmol L}^{-1}$. The full lines represent the fits of experimental data with a pseudo-second-order kinetics equation.

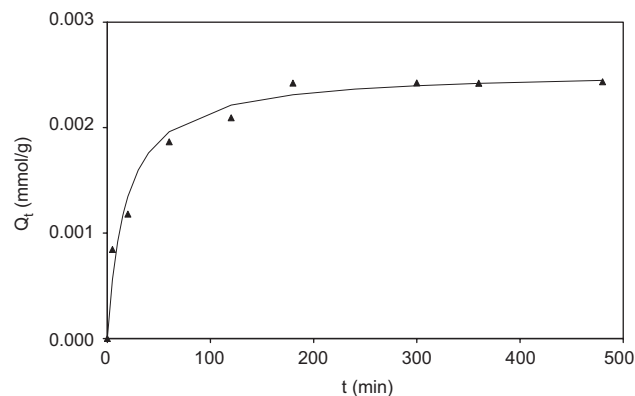


Fig. 4 – Adsorbed amount of MO by AC-MAB (Q_t in mmol g^{-1} wet beads) as a function of time ($C_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$). The full line represents the fit of experimental data with a pseudo-second-order kinetics equation.

5 mmol L⁻¹) and in Fig. 4 for an initial MO concentration equal to 1 mmol L⁻¹. A rather fast uptake of the dyes occurs within the first minutes of the adsorption process; about 50% of dye are adsorbed after 10 min for MB and 17 min for MO. This fast step is followed by a slower stage as the adsorbed amount of dye reaches its equilibrium value.

From an economical point of view, the contact time required to reach equilibrium is an important parameter in the wastewater treatment. If a small difference is observed for the initial adsorption rate between OM and MB, the equilibrium time is 180 min for the two dyes, indicating that the charge of the dyes plays no significant role in the kinetics of adsorption. Several kinetic models are available to study the mechanisms of the sorption process and to fit the experimental data. Among them the pseudo-second-order equation is often successfully used to describe the kinetics of the fixation reaction of pollutants on the adsorbent:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_{eq} - Q_t)^2, \quad (1)$$

where k (g mmol⁻¹ min⁻¹) is the second-order rate constant, Q_{eq} (mmol g⁻¹ wet beads) the amount of dye adsorbed at equilibrium and Q_t (mmol g⁻¹ wet beads) the amount of dye adsorbed at any time t (min). Integrating this equation for the boundary conditions $t = 0$ ($Q_t = 0$) to t_{eq} ($Q_t = Q_{eq}$) and then linearizing leads to

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}}t. \quad (2)$$

The second-order rate constant k and Q_{eq} were determined from the slope and intercepts of the plot obtained by plotting t/Q_t versus t . A linear relationship with high correlation coefficients is observed between t/Q_t and t indicating the applicability of the pseudo-second-order model to describe the sorption process. The correlation coefficients R^2 , the second-order constants k and calculated and experimental equilibrium sorption capacities Q_{eq} are shown in Table 3. The values of equilibrium sorption capacity show a good agreement with the experimental values and a good fit of the experimental curve is observed (Figs. 3 and 4).

For subsequent batch experiments, equilibrium time was 48 h, which was more than sufficient to establish equilibrium.

3.3. Adsorption isotherms

The adsorption isotherms of dyes onto non-encapsulated AC and AC-MAB are represented in Figs. 5 and 6, respectively. To compare the sorption capacity of the two adsorbents, the

amount of sorbed dye is expressed in mmol per gram of AC (noted mmol g⁻¹ AC) and reported as a function of the equilibrium concentration of remaining dye in the solution (C_{eq} in mmol L⁻¹). The sorption process of the dyes onto the adsorbents is affected by the properties of both adsorbents and adsorbates. In all cases, the amount of sorbed dye increases with the increasing concentration of dye before reaching the maximum sorption capacity of the sorbent (Q_{max}).

AC can adsorb the two dyes regardless of their charge; the maximum sorption capacity Q_{max} is about 0.7 mmol g⁻¹ AC for

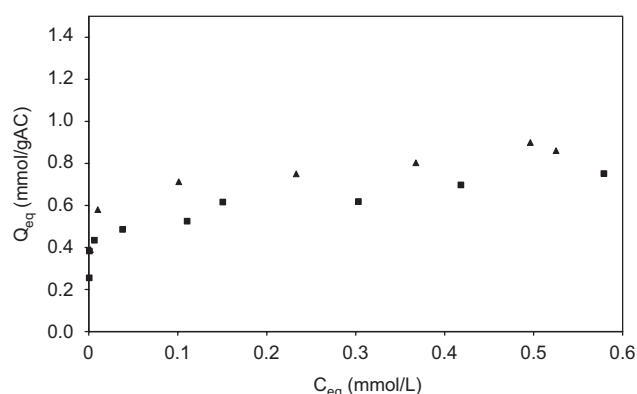


Fig. 5 – Adsorption isotherms of the organic dyes onto non-encapsulated AC: (■) MB; (▲) MO. Q_{eq} (in mmol g⁻¹ AC) is a function of C_{eq} (in mmol L⁻¹).

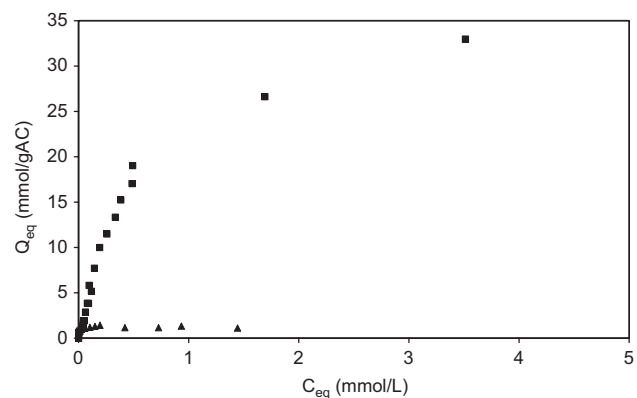


Fig. 6 – Adsorption isotherms of the organic dyes onto AC-MAB (■) MB; (▲) MO. Q_{eq} (in mmol g⁻¹ AC) as a function of C_{eq} (in mmol L⁻¹).

Table 3 – Adsorption kinetic constants, modeled by a pseudo-second-order equation (t_{50} corresponds to 50% of adsorbed dye)

Dye	C_0 (mmol L ⁻¹)	t_{eq} (min)	$Q_{eq,exp}$ (mmol g ⁻¹ beads)	$Q_{eq,calc}$ (mmol g ⁻¹ beads)	k (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	t_{50} (min)	R^2
OM	1	180	2.43×10^{-3}	2.54×10^{-3}	22.3	17	0.9987
MB	1	180	2.43×10^{-3}	2.49×10^{-3}	45.4	10	0.9999
MB	5	180	1.59×10^{-2}	1.60×10^{-2}	11.7	10	0.9999

both dyes, the amount of adsorbed MO being slightly higher than the one of MB. It agrees with the properties of a pure carbon surface: it is considered that for such a non-polar surface, the main attractive force is the π - π interaction between benzene rings and the grapheme structure of AC (Villacanas et al., 2006).

In the case of AC-MAB, the charge of the dye affects significantly the adsorbate behavior. The maximum amount of negatively charged MO sorbed onto AC-MAB remains the same as for AC. On the other hand, AC-MAB strongly adsorbs the positively charged MB ($> 34 \text{ mmol g}^{-1} \text{ AC}$) due to electrostatic interactions with carboxylate functions coming from both alginate and magnetic nanoparticles coated by citrate ions. Meanwhile, these negative charges repel anionic dye such as MO. It agrees with the observations of Lin et al. (2005), who have studied the removal of several organic compounds with different charges by non-encapsulated active carbon and active carbon encapsulated in alginate beads. They observed that: (i) AC adsorbs organic compounds regardless of charge; (ii) alginate beads containing AC adsorb only positively charged and neutral compounds. Jodra and Mijangos (2003) also showed that the amount of negatively charged phenolate adsorbed in alginate-AC composite is smaller than the uptake of phenol onto non-encapsulated AC. It has to be noted that the unit used to express the sorbed amount of dye is important to consider. If the sorbed amounts are expressed in mmol g^{-1} sorbent, the Q_{max} values for MB are 0.7 mmol g^{-1} AC for AC and 0.9 mmol g^{-1} dry beads for AC-MAB. The difference between the two adsorbents is smaller but the amount of MB adsorbed by AC-MAB remains higher than the uptake of MB onto AC.

The evolution of the amounts of calcium remaining in the beads ($[\text{Ca}]_b$) and sorbed MB (expressed in mmol g^{-1} wet beads) reported in Fig. 7a suggests an ionic exchange between calcium ions and MB. The quantity ($Q_{\text{eq}} + 2 [\text{Ca}]_b$) is roughly constant (about 0.10 mmol g^{-1} wet beads) and close to the number of available sites on both alginate and magnetic nanoparticles ($0.096 \text{ mmol g}^{-1}$ wet beads). This result confirms the ionic exchange observed between MB and calcium ions. Among the remaining calcium ions in the beads, the major part is probably the calcium ions used for the cross-linking of alginate chains via their G units (about $3.7 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ wet beads). A magnification of the curves shows a plateau for the smallest concentrations of MB ($C_{\text{eq}} < 0.03 \text{ mmol L}^{-1}$), while the amount of calcium in the beads remains constant (Fig. 7b). It has been attributed to the adsorption of MB onto encapsulated AC which does not act by ionic exchange with calcium. At this stage, the quantity of adsorbed MB corresponds to the one adsorbed on non-encapsulated AC. Two different processes affect the MB adsorption onto AC-MAB beads: at small concentrations, MB is preferentially adsorbed onto encapsulated AC, an increase of the MB concentration then favors an ionic exchange of MB with calcium bound to the carboxylate sites of both alginate and magnetic nanoparticles. As a conclusion, in our experimental conditions, the most effective factor in the adsorption process onto AC-MAB is the presence of carboxylate groups followed by a little assist of AC.

To show the influence of calcium on MB adsorption, three isotherms were built with AC-MAB containing different

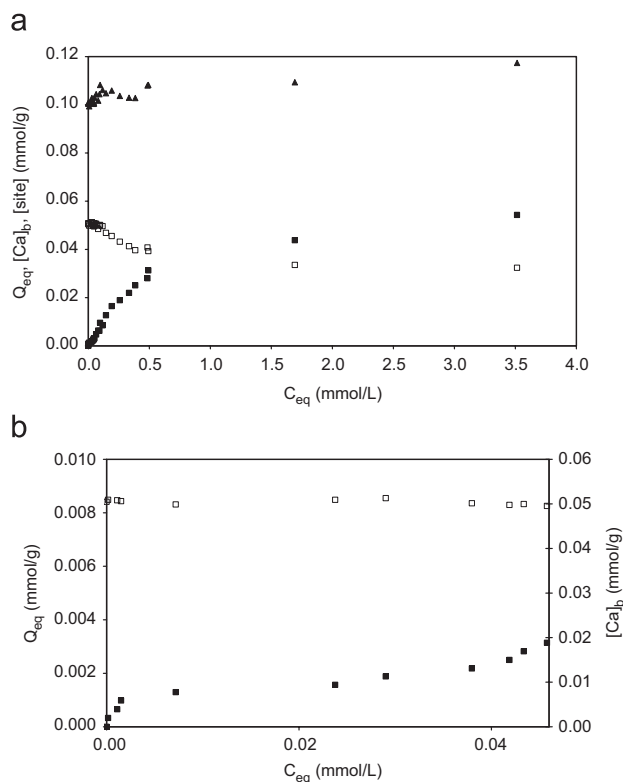


Fig. 7 – Adsorption isotherms of MB onto AC-MAB: (■) amount of adsorbed MB (Q_{eq}); (□) amount of calcium ions remaining in the beads ($[\text{Ca}]_b$); (▲) $Q_{\text{eq}} + 2[\text{Ca}]_b$; values are in mmol g^{-1} beads. (b) is a zoom of (a). Concentrations are expressed in mmol g^{-1} wet beads.

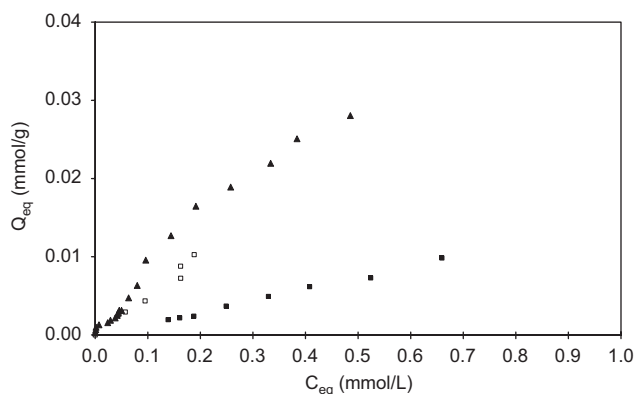


Fig. 8 – Adsorption isotherms of MB onto AC-MAB containing different initial amounts of calcium ions ($[\text{Ca}]_0$ in mmol g^{-1} wet beads): (▲) 0.058; (□) 0.085; (■) 0.112. Q_{eq} is expressed in mmol g^{-1} wet beads.

amounts of calcium (Fig. 8). In all cases, the amount of calcium ions is higher than the number of available sites on both alginate and magnetic nanoparticles. The difference is thus due to different amounts of free calcium in the beads. The quantity of sorbed MB decreases when the amount of free calcium ions increases. This may be linked to either (i) the displacement of the ionic exchange equilibrium between Ca^{2+}

Table 4 – Values obtained by applying the Langmuir equation to the sorption of both dyes onto AC and AC-MAB sorbents

Dye	Sorbent	K (L mmol ⁻¹)	Q _{max} (mmol g ⁻¹ AC)	Q _{max} (mmol g ⁻¹ beads)	R ²
MO	AC	88	0.86		0.996
MB	AC	842	0.62		0.990
MO	AC-MAB	46	1.32	2 × 10 ⁻³	0.990
MB	AC-MAB	2	38.9	5.9 × 10 ⁻²	0.872
MB, C _{eq} < 0.03 mol L ⁻¹	AC-MAB	804	0.99	1.6 × 10 ⁻³	0.997
MB, C _{eq} > 0.03 mol L ⁻¹	AC-MAB	2	34.6	5.7 × 10 ⁻²	0.996

ions and MB, or (ii) the increase of ionic strength within the beads, leading to a decrease of accessibility of active sites.

In order to quantitatively describe the adsorption of MB and OM by the beads, we have used the commonly used Langmuir equation:

$$Q_{eq} = \frac{K_L Q_{max} C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

The parameters K_L (Langmuir constant) and Q_{max} were computed from the linear form of Eq. (3):

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max}} C_{eq} + \frac{1}{Q_{max} K_L} \quad (4)$$

The results are displayed in Table 4: correlation coefficients are satisfactory, except that describing the sorption of MB onto AC-MAB. This result agrees with our previous remarks. Indeed, we had assumed that, for the smallest concentrations ($C_{eq} < 0.03 \text{ mmol L}^{-1}$), MB was preferentially adsorbed onto the AC; on the other hand, for the highest concentrations, ionic exchange with calcium ions, counterions of carboxylate functions, was evidenced ($C_{eq} > 0.03 \text{ mmol L}^{-1}$). We thus applied, at first, the Langmuir equation, to the experimental values corresponding to $C_{eq} < 0.03 \text{ mmol L}^{-1}$. The Langmuir parameters are close to those obtained with the non-encapsulated AC, this confirms our first hypothesis. The Langmuir equation was then used to model the second part of the curve, the values of K and Q_{max} are reported in the Table 4. In both cases, the coefficients of correlation are higher than the one obtained previously and the sum of the Q_{max} values is close to the one obtained experimentally.

Further experiments are underway to refine this description and wrap it into one model usable on the whole range of C_{eq} .

3.4. Influence of pH

The influence of pH on the removal of dyes by AC-MAB was studied to gain further insight into the adsorption process. Fig. 9 reports the results obtained for two MB initial concentrations (1 and 5 mmol L⁻¹) and for MO at an initial concentration equal to 1 mmol L⁻¹. No significant influence of pH on dye removal is observed for the two compounds. For the smaller concentration (1 mmol L⁻¹), this result confirms that the adsorption is mainly due to the encapsulated AC which is not pH-sensitive. On the other hand, a decrease of pH solution leads to a protonation of carboxylate functions. Consequently, in the case of MB at an initial concentration equal to 5 mmol L⁻¹, the exchange between calcium ions and

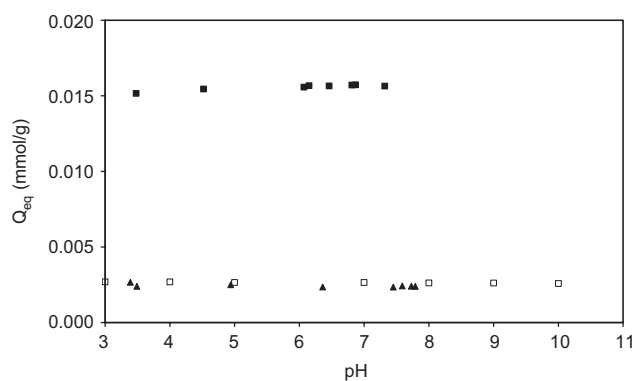


Fig. 9 – Effect of pH on the removal of organic dyes by AC-MAB: (□) MB, C₀ = 1 mmol L⁻¹; (■) MB, C₀ = 5 mmol L⁻¹; (▲) MO, C₀ = 1 mmol L⁻¹. Q_{eq} is expressed in mmol g⁻¹ wet beads.

MB, seen previously, is replaced by a competition with protons for active sites at the lower pH values. Globally, the adsorption seems not to be affected by the pH solution even if the involved mechanisms are different. It agrees with the results of Aravindhana et al. (2007), who have observed no influence of pH on the removal of dyes by calcium alginate beads.

4. Conclusion

In this study, alginate beads containing magnetic nanoparticles and activated carbon (AC-MAB) were prepared in an attempt to selectively remove organic compounds from wastewater. To denote an 'ecoconception' approach, the beads are constituted of biopolymers extracted from algae. The use of renewable bioresources of low cost and disposable in large amount allows the development of a product with a low impact on the environment. Two dyes with different charges: positively charged methylene blue (MB) and negatively charged methyl orange (MO) were chosen as models of pollutant. The efficiency of this system was illustrated by experimental adsorption isotherms. The adsorption kinetics is fast with 180 min needed to reach equilibrium, 50% of MB being adsorbed in 10 min against 17 min for MO. Kinetic data were well fitted by a pseudo-second-order model. Adsorption capacity of beads was found to be higher than non-encapsulated AC for MB and of the same order of magnitude for MO. The AC-MAB system selectively and strongly adsorbs

MB due to the presence of carboxylate functions of both alginate and magnetic nanoparticles through ionic exchange with calcium ions. The pH solution has no significant effect on adsorption of both dyes, but the amount of free calcium contained in the beads affects the MB adsorption. Finally, the magnetic properties of the beads allow their separation from the effluent by a simple magnetic field, and lead to the development of a clean and safe process for water pollution remediation in accordance with the new requirements of 'green chemistry'.

Acknowledgments

The authors wish to thank Delphine Talbot for handling the atomic adsorption spectrophotometry measurements, Jean-Luc Bonardet and Laurent Perigaut for their helpful assistance for BET experiments, as well as Isabelle Genois for the SEM images.

This work was supported by a Ph.D. Grant from DGA.

REFERENCES

- Annadurai, G., Juang, R.-S., et al., 2002. *Adv. Environ. Res* 6 (2), 191–198.
- Aravindhnan, R., Fathima, N.N., et al., 2007. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 299 (1–3), 232–238.
- Belmouden, M., Assabbane, A., et al., 2000. *J. Environ. Monit.* 2 (3), 257–260.
- Blandino, A., Macias, M., et al., 1999. *J. Biosci. Bioeng.* 88 (6), 686–689.
- Brady, D., Nigam, P., et al., 1996. *Biotechnol. Lett.* 18 (10), 1213–1216.
- Choy, K.K.H., McKay, G., et al., 1999. *Resour., Conserv. Recycling* 27 (1–2), 57–71.
- Dhakal, R.P., Ghimire, K.N., et al., 2005. *Separ. Purif. Technol.* 42 (3), 219–225.
- Fauconnier, N., Bee, A., et al., 1999. *J. Molec. Liquids* 83 (1–3), 233–242.
- Fundueanu, G., Nastruzzi, C., et al., 1999. *Biomaterials* 20 (15), 1427–1435.
- Hyun Gyu Park, M.Y.C., 2004. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (10), 1080–1083.
- Jang, L.K., Nguyen, D., et al., 1999. *Water Res.* 33 (12), 2817–2825.
- Jeon, C., Park, J.Y., et al., 2002. *Biochem. Eng. J.* 11 (2–3), 159–166.
- Jodra, Y., Mijangos, F., 2003. *Separ. Sci. Technol.* 38 (8), 1851–1867.
- Lazaridis, N.K., Kyzas, G.Z., et al., 2007. *Langmuir*.
- Lin, Y.-B., Fugetsu, B., et al., 2005. *J. Hazard. Mater.* 120 (1–3), 237–241.
- Lynam, M.M., Kilduff, J.E., et al., 1995. *J. Chem. Educ.* 72 (1), 80–84.
- Martin, C.R., Mitchell, D.T., 1998. *Anal. Chem.* 70 (9), 322A–327A.
- Massart, R., 1981. *IEEE Trans. Magnet.* 17 (2), 1247–1248.
- Min, J.H., Hering, J.G., 1998. *Water Res.* 32 (5), 1544–1552.
- Nasr, M.F., El-Ola, S.M.A., et al., 2006. *Polymer-Plastics Technol. Eng.* 45 (3), 335–340.
- Ngomsik, A.-F., Bee, A., et al., 2006. *Water Res.* 40 (9), 1848–1856.
- Nouri, S., Haghseresht, F., 2004. *Adsorption—J. Int. Adsorp. Soc.* 10 (1), 79–86.
- Nunez, L., Buchholz, B.A., et al., 1995. *Separ. Sci. Technol.* 30 (7–9), 1455–1471.
- Pandey, A.K., Pandey, S.D., et al., 2003. *J. Hazard. Mater.* 98 (1–3), 177–181.
- Pankhurst, Q.A., Connolly, J., et al., 2003. *J. Phys D—Appl. Phys.* 36 (13), R167–R181.
- Rassis, D.K., Saguy, I.S., et al., 2002. *Food Hydrocolloids* 16 (2), 139–151.
- Ribeiro, C.C., Barrias, C.C., et al., 2004. *Biomaterials* 25 (18), 4363–4373.
- Sabio, E., Zamora, F., et al., 2006. *Water Res.* 40 (16), 3053–3060.
- Safarikova, M., Roy, I., et al., 2003. *J. Biotechnol.* 105 (3), 255–260.
- Smidsrod, O., Skjak-Brk, G., 1990. *Trends Biotechnol.* 8, 71–78.
- Villacanas, F., Pereira, M.F.R., et al., 2006. *J. Colloid Interface Sci.* 293 (1), 128–136.

Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin

Vincent Rocher, Agnès Bee, Jean-Michel Siaugue, Valérie Cabuil*

UPMC Univ Paris 06, UMR 7612, Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C), case 51, 4 place Jussieu, F-75005 PARIS, France.

CNRS, UMR 7612, Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C), F-75005 PARIS, France.

ESPCI, UMR 7612, Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C), F-75005 PARIS, France.

Corresponding author :

Agnès Bee

UMR 7612-UPMC-CNRS-ESPCI

Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C),

Case 51, 4 place Jussieu, F-75005 PARIS, France.

Tel : (33) 1 44 27 30 98

Fax : (33) 1 44 27 32 28

agnes.bee@upmc.fr

Innovative magnetic alginate beads are used to remove organic pollutants from aqueous solution under different experimental conditions. These alginate beads (EpiMB) prepared by an extrusion technique are crosslinked with epichlorohydrin. They contain both magnetic nanoparticles and activated carbon (AC). Due to their magnetic properties, alginate beads can be easily recovered or manipulated with an external magnetic field. Their efficiency to adsorb pollutants is due to encapsulated AC and to active sites coming from both magnetic nanoparticles and alginate. Alginate beads are used as biosorbents for dyes removal using methyl orange (MO) and methylene blue (MB) as models. The dyes uptake is found to be dependent on initial concentration and charge of the pollutant. The adsorption data are well fitted by the Langmuir equation with maximum adsorption capacities of 0.02 mmol/g for MO and 0.7 mmol/g for MB. Kinetics experiments are performed to evaluate the equilibrium time; the pseudo-second order kinetic model adequately describes the experimental data. The influence of the pH solution on adsorption is also investigated and a comparison with alginate beads crosslinked by calcium ions is made.

Adsorption, magnetic separation, alginate, magnetic beads, ferrofluid, methylene blue, orange methyl, activated carbon

1. Introduction

Various techniques have been used to remove pollutants from industrial waste. Among them, sorption process is one of the most promising technologies for water purification. It has the advantages of ease in operation, good efficiency and relatively low cost. The adsorbents most currently used include clay minerals [1, 2], activated carbon [3], polymers [4, 5]. There is a growing interest in using biomaterials such as polymers obtained from renewable resources due to their availability and ease of implementation [6, 7, 8]. These last years, the development of composite adsorbents has been widely investigated because these adsorbents combine the advantages of each of their components and overcome the individual disadvantages through combination, as presented, for example, in the recent review of J. Qu [9]. The modification of adsorbents with magnetic materials represents an improvement of the cleanup process because adsorbents loaded in pollutants can be easily recovered by magnetic separation [10, 11, 12]. In this aim, we formulated in a previous work alginate beads encapsulating magnetic nanoparticles and activated carbon (AC) which demonstrated an high efficiency in the removal of methylene blue from aqueous solution [13]. AC is a widely used sorbent in water purification, due to its high adsorption capacity coming from its large surface area and porous structure. However, several disadvantages mitigate its efficiency, such as a lack of selectivity and the difficulty to separate the used material from the treated water.

The encapsulation of AC into alginate beads is an elegant solution to overcome this problem. Alginate is a natural polysaccharide extracted from brown seaweeds. It has many advantages such as availability, low cost, non-toxicity, biocompatibility and biodegradability. It is also an efficient biosorbent due to the presence of active functional groups; particularly, its carboxylate functions allow a selective adsorption of positively charged organic molecules. Moreover, making these composites magnetic by incorporating magnetic nanoparticles within the alginate beads allow them to be easily recovered with a magnet from the treated effluent after the adsorption step, thus overcoming the separation difficulties encountered with non-magnetic sorbents.

The aim of the present work is to show the influence of the alginate reticulation and of the state (wet or dry) of the beads on their adsorption efficiency. Magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin (EpiMB) are prepared and characterized; their ability to remove organic pollutants is investigated using two organic dyes as models: methylene blue (MB, positively charged) and methyl orange (MO, negatively charged). Dyes are used in a lot of industries (textile, paper, food....) and their presence in the effluents reduces light penetration and photosynthesis. Moreover some dyes are toxic and carcinogenic, so their removal is an important challenge [14, 15, 16].

2. Experimental

2.1 Materials

Alginate is a linear polymer composed of β -D-mannuronate (M) and α -L-guluronate (G) units linked by β -1,4 and α -1,4 glycosidic bonds. M and G units are organized in MM, GG and MG blocks, the proportion of these blocks varying with the source of the polymer. Sodium alginate powder was purchased from Fluka. The weight average molar weight (M_w), the number average molar weight (M_n) and the ratio M/G are respectively equal to 1.73×10^5 g/mol, 9.65×10^4 g/mol and 0.90. The sodium content of the alginate polymer directly related to the number of carboxylate functions of alginate is obtained by atomic absorption spectrophotometry ($[Na]_{alg} = 4.44 \pm 0.23$ mmol/g).

Activated carbon was purchased from Sigma-Aldrich. The surface area (1400 ± 20 m²/g) and the total pore volume (0.64 mL/g) were determined using computer-controlled nitrogen gas adsorption analyzer (ASAP 2010) at 77 K. The particle size is smaller than 149 μ m (100 mesh.).

The magnetic material used was a ferrofluid composed of roughly spherical maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles coated by citrate ions and dispersed in an aqueous solution (ferrofluid). Particles were synthesized according to the Massart's method described in previous papers [17, 18]. The typical mean diameter of the particles and standard deviation are respectively equal to 7.5 nm and 0.36. The amount of sodium counterions of the adsorbed citrate ($[Na]_{mnp}$), obtained by atomic absorption

spectrophotometry, is equal to 0.45 mmol/g maghemite. The maximum surface charge density can be thus estimated, it is equal to 29 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Epichlorohydrin (3-chloro-1, 2-epoxypropane) with a purity of 99 % was purchased from Fluka.

The two dyes, purchased from Sigma Aldrich, are methylene blue ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+\text{Cl}^-$, noted MB) and methyl orange ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^-\text{Na}^+$, noted MO).

2.2 Synthesis of magnetic alginate beads

2.2.1 Ca crosslinking (CaMB):

Magnetic alginate beads were prepared according to the protocol described in our previous work [13]. 3.0 g of sodium alginate were dissolved in 300 mL of a diluted ferrofluid suspension ($[\text{Fe}] = 0.333 \text{ mol/L}$), 0.3 g of AC powder was then added to the mixture. The suspension, mixed for 90 min, was then added dropwise into a CaCl_2 solution (400 mL, 0.5 mol/L). Beads were washed with distilled water and kept in water or dried at 70°C.

2.2.2 Epichlorohydrin crosslinking (EpiMB):

Epichlorohydrin-reticulated magnetic alginate beads were prepared from CaMB. The *modus operandi* was adapted from Fundueanu *et al.* [19] and Delval *et al.* [8]. Firstly, $186 \pm 4 \text{ g}$ CaMB were immersing into three consecutive ethanol/water baths (60% v/v in ethanol, 400 mL) during 2 hours each. The beads were then put into 400 mL of an ethanol/water solution (60% v/v of ethanol) with 6.109 g of epichlorohydrin. A 1 mol/L NaOH solution was slowly added (final pH ≈ 13). After being left 4 hours in the reaction solution, the beads were washed using three consecutive distilled water baths (600mL for 2 h). Concentrated HNO_3 solution (53.7 % w/w) was added to the last bath to neutralize the mixture (pH ≈ 7). The beads were afterwards collected, weighted and dried two days in an oven at 70°C.

The alginate, AC and maghemite amounts added in both EpiMB and CaMB are equal to (in mg/g of dried beads) 265 ± 19 ; 27 ± 1 ; 709 ± 62 , respectively, except for EpiMB-4 which contains ten times more AC than the others magnetic beads.

2.3 Bead characterization

The Fe, Na and Ca contents of the beads are determined by atomic absorption spectrophotometry according to a procedure described previously [13]. The BET method was used for dry surface area measurements; porous volume distribution was obtained using the Horwath-Kawazoe method [20]. The mean diameter and the size distribution of the beads were obtained from digitized photographs of the beads in combination with image analysis software (ImageJ).

2.4 Adsorption experiments

A series of batch adsorption equilibrium experiments was carried out for the determination of dyes adsorption isotherms. A known weight of dried beads (0.37 ± 0.05 g) was added into 20 mL of dye solution with known initial concentrations (C_0). The samples were shaken with an orbital shaker for 48h (according to the kinetic studies), then the beads were removed from the solution with a magnet. The dye content of the solution was determined by UV-visible spectrophotometry using a Varian Cary 50 at 680; 660 and 640 nm for MB and 500, 460 and 420 nm for MO; the corresponding extinction coefficients (ϵ) were previously determined with solutions of known concentration. The amount of adsorbed dye (Q_{eq} in mmol/g dried beads) was obtained from the difference between the dye quantity initially added in the sample and the dye content of the solution after beads removal using the equation :

$$Q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \times V$$
, where C_0 and C_{eq} (mmol/L) represent the initial and equilibrium dye concentrations in the solution, respectively; V (L) the volume of the solution and m (g) the mass of dry beads. The Fe, Na and Ca concentrations in the solution ($[M]_s$) were measured by atomic absorption spectrophotometry. The cations content of the beads ($[M]_b$) was calculated from the difference between ($[M]_s$) and the initial concentration within the beads ($[M]_i$).

Adsorption kinetic experiments were conducted to determine the contact time required to reach adsorption equilibrium. Different samples were prepared by adding a known weight of beads (0.36 ± 0.1 for dried beads and 6.5 ± 0.5 g for wet beads) into a 20mL solution of dye with a fixed initial concentration ($C_0 = 1$ mmol/L). The samples were shaken with an orbital shaker and taken at appropriate time intervals.

3. Results and Discussion

3.1 Bead characterization

The magnetic properties of the beads were quickly assessed by placing a magnet near the flask, immediately attracting them on the wall; this demonstrates that magnetic separation of the beads from the solution can be easily achieved. The beads are roughly spherical; the size histograms of dry EpiMB were fitted with a Gaussian distribution. The mean diameter and the standard deviation are found equal to 1.3 and 0.16, respectively.

The study of the porosity of dry CaMB through adsorption of N₂ at 77K shows that almost no gas molecule is able to enter into the beads because of structure compaction. This observation is consistent with porosity measurements of dry calcium-crosslinked alginate beads reported in other works [19, 21]. Meanwhile, dry EpiMB beads are capable of adsorbing N₂ molecules, allowing for an assessment of specific surface and porosity. We measure a specific surface of 68 m²/g which is equivalent to around 2500 m²/g_{AC} when normalized by the amount of encapsulated AC. This value is higher than that of AC alone (1400 m²/g_{AC}), the difference being linked to the surface found in the pores of the alginate matrix as well as the surface of iron oxide nanoparticles. Analysis of the adsorption isotherm with the Horwath-Kawazoe model gives an average pore width of 5.9nm, the largest pore diameter being around 10nm: these diameters are smaller than the average diameter of the magnetic nanoparticles embedded within the matrix, which explains the lack of nanoparticles release evidenced by iron titration.

The Fe, Ca and Na content of the beads after synthesis ([M]_i) are given in Table 1 for several bead formulations. Beads samples were stirred 48h in distilled water to remove excess of Ca²⁺ and Na⁺ cations. The amount of cations remaining in the beads ([M]_f) was obtained from the difference ([M]_i - [M]_{s0}), where [M]_{s0} represents the amount of cations released in solution after beads were put 48h in water. The following remarks can be made from the values reported in Table 1: 1) the measured iron concentration ([Fe]_i) is close to the introduced concentration ([Fe]_a), *i.e.* no magnetic nanoparticles release occurs during beads preparation. Furthermore, [Fe]_i ≈ [Fe]_f, *i.e.* no magnetic nanoparticles release occurs after beads were introduced in distilled water; 2) for CaMB, all the sodium ions are

exchanged by calcium ions during the reticulation process; 3) for EpiMB, due to the use of sodium hydroxide during the reticulation step, Na^+ ions are present in a non-negligible fraction after bead synthesis, but most of them are released in the solution when beads are dispersed into water. On the other hand, few Ca^{2+} ions are released in solution for the EpiMB, contrary to CaMB; 4) sodium and calcium cations present in the beads after synthesis are shared into free cations and cations associated to the carboxylate functions coming from both alginate and citrate-coated magnetic nanoparticles. By introducing the beads in distilled water, excess cations were removed from the beads and the sum ($2[\text{Ca}^{2+}]_f + [\text{Na}^+]_f$) is close to the amount of negative charges present in the beads roughly estimated from sodium content of both alginate and magnetic nanoparticles ($[\text{Na}^+]_{\text{alg}} + [\text{Na}^+]_{\text{mnp}}$). This sum represents an estimate amount of potential exchangeable cations for adsorbed dyes.

3.2 Kinetic studies

Adsorption kinetics of MB ($C_0 = 1 \text{ mmol/L}$) onto beads were performed with wet CaMB, dry CaMB and dry EpiMB-1. Experimental curves are shown in Figure 1. Characteristic times corresponding to 50% (t_{50}), 95% (t_{95}) and 99% (t_{99}) of the maximum adsorption are reported in Table 2.

The adsorption of MB by both dry EpiMB and wet CaMB was found to be reaching equilibrium (99% adsorption) in 60 and 180 min, respectively. These results are in agreement with comparable studies on adsorption by encapsulated materials [22, 23, 24]. This fast kinetics has a significant practical importance, as it decreases the cost of the process. Experiments performed with dry CaMB show slower adsorption rate, equilibrium being reached in 60 hours. Two opposite phenomena explain these results. First, the drying of the beads decreases its porosity; the structural barrier thus created limits the diffusion of pollutants to the binding sites for adsorption. Second, a crosslinking with epichlorohydrin, contrary to the calcium, increases the distance between the alginate chains, resulting in a faster adsorption of the pollutants. These results are in agreement with the higher porosity obtained for dry EpiMB compared to dry CaMB.

The time evolution of the amounts of Na^+ and Ca^{2+} ions within the beads is reported on Figure 2 for EpiMB. It has to be noticed that the Na^+ and Ca^{2+} contents in the beads at equilibrium are close to the

values obtained after beads were introduced in distilled water without MB (Table 1). At this stage, it means either that no ionic exchange occurs between cations and adsorbed MB or that this ionic exchange is masked by release of unbound cations in solution due to the relatively small quantity of MB initially added.

To analyze the sorption rate of MB onto EpiMB, the experimental data were analyzed in terms of a pseudo-second order mechanism [25], which is often successfully used to describe the adsorption kinetics of pollutants onto an adsorbent. The pseudo-second order equation is given by

$\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_{eq} - Q_t)^2$ where k ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$) is the second-order rate constant, Q_{eq} (mmol.g^{-1}) the amount of dye adsorbed at equilibrium and Q_t (mmol.g^{-1}) the amount of dye adsorbed at any time t (min). Integrating the above equation between $t=0$ and $t= t_{eq}$ and applying boundary conditions $Q(t=0)=0$; $Q(t_{eq}) = Q_{eq}$ gives

$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t$. A linear relationship with a correlation coefficient R^2 equal to

0.991 is observed between t/Q_t and t indicating the applicability of the pseudo second-order model to describe the sorption process. The second-order constant k is equal to $1653 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The value of equilibrium sorption capacity ($Q_{eq,calc} = 0.057 \text{ mmol/g}$) shows a good agreement with the experimental value ($Q_{eq,exp} = 0.055 \text{ mmol/g}$) and a good fit of the experimental curve is observed (Figure 2). It has to be noticed that for subsequent batch adsorption experiments, equilibrium time was 48 h, which is more than sufficient to establish equilibrium.

3.3 Adsorption isotherms

The adsorption isotherms of MB and MO performed with dry EpiMB-3 and non-encapsulated AC are plotted on Figures 3 and 4. These isotherms describe equilibrium between adsorbed dye concentration (Q_{eq}) in mmol/g of dry beads and concentration of dye remaining in solution (C_{eq}) in mmol/L at constant pH. It has to be noted that to compare the sorption capacity of the different adsorbents in figure 4, Q_{eq} is expressed, in $\text{mmol per gram of AC}$ (noted mmol/g_{AC}).

The classical Langmuir sorption model was chosen to describe experimental data. This model assumes a monolayer adsorption process on a homogeneous surface. Although the Langmuir model cannot provide any mechanistic understanding of the sorption phenomena, it may be conveniently used to estimate the maximum uptake of dyes from experimental data. According to this model Q_{eq} is related to Q_{max} , the maximum dye adsorption capacity, by the following equation: $Q_{eq} = Q_{max} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$ where K_L (L/mmol) is the Langmuir constant which represents the affinity between the sorbent active sites and the adsorbate. Table 3 reports the model constants along with correlation coefficients for adsorption of the two dyes onto EpiMB and non-encapsulated AC.

Experimental data are well described by the Langmuir model. It means that even if different active sites are available in our system, they act as a homogeneous surface. On the other hand, it is consistent with the formation of a monolayer or less of dye molecules on the binding sites of the beads.

Non-encapsulated AC can adsorb the both dyes regardless of their charge; Q_{max} is close to 0.7 mmol/g_{AC} for both dyes, the amount of adsorbed MO being slightly higher than the one of MB. This is in agreement with the properties of a pure carbon surface; it is considered that for such a non-polar surface, the main attractive force is the π - π interaction between benzene rings, similar in both MO and MB, and the graphene structure of AC [26].

In the case of magnetic beads, the charge of the dye affects significantly the adsorption behavior. The maximum amount of negatively-charged MO sorbed onto EpiMB (0.76 mmol/g AC) is close to the value obtained for non-encapsulated AC. On the other hand, EpiMB strongly adsorbs MB (26.6 mmol/g AC) due to additional electrostatic interactions between the positive charge of the MB molecule and negative charges of the carboxylate functions of both alginate and citrate-coated magnetic nanoparticles. At the same time, these negative charges repel anionic dye such as MO. It agrees with the observations of Lin et al.²³, which have studied the removal of several organic compounds with different charges by non-encapsulated active carbon and active carbon encapsulated in alginate beads. They observed that: **(i)** AC adsorbs organic compounds regardless of their charge; **(ii)** alginate beads containing AC adsorb only

positively charged and neutral compounds. Jodra et al. [24] also showed that the amount of negatively-charged phenolate adsorbed onto an alginate/activated carbon composite is smaller than the one adsorbed onto non-encapsulated activated carbon. Park et al. [27] combined activated carbon and alginate into a single composite and used it to adsorb p-toluidic acid onto the AC, while the carboxylate functions of alginate allowed the fixation of heavy metal cations.

Electrostatic interactions are due to the presence of negative sites onto EpiMB; so an ionic exchange with the Ca^{2+} and Na^+ counterions may occur during the adsorption process. Evolution of Na^+ and Ca^{2+} concentrations within the beads after dye adsorption by EpiMB-3 is reported on Figures 5 and 6 for MB and MO, respectively.

It appears that adsorption of MO is done without any significant change of the concentrations of Ca^{2+} and Na^+ ions within the beads. It agrees with an adsorption on encapsulated AC only as it has been shown before. On the other hand, a decrease of the amounts of Ca^{2+} and Na^+ ions within the beads occurs when the amount of adsorbed MB increases. To quantify the ionic exchanges, the

ratio $R = \frac{[MB]_{t,ads} - [MB]_{AC,ads}}{2[Ca]_r + [Na]_r}$ was calculated from experimental data ($[MB]_{t,ads}$ is the total amount of

MB adsorbed onto the beads, $[MB]_{AC,ads}$ is the amount of adsorbed MB onto encapsulated AC (deduced from the adsorption isotherm of MB onto non-encapsulated AC), $[M]_r$ is the amount of cations (Ca^{2+} or Na^+) released in the solution by MB adsorption. When adsorption sites are saturated, we obtain a R value close to 1 which agrees with a simple ionic exchange of MB with calcium and sodium cations.

It has to be noticed that all the calcium ions are not displaced by MB when the adsorption maximum is reached. Nevertheless, the quantity $[MB]_{t,ads} - [MB]_{AC,ads} + 2[Ca^{2+}]_b + [Na^+]_b$ (1.6 ± 0.1 mmol/g) is close to the number of binding sites of the beads (1.5 mmol/g).

Adsorption experiments were also performed with EpiMB-4 containing ten times more AC than EpiMB-3 (Figures 7 and 8). Table 3 reports the Langmuir parameters.

As it has been observed with EpiMB-3, the adsorption of MO occurs without ionic exchange, the calcium and sodium concentrations within the beads remaining constant during MO adsorption. On the

other hand, by comparing with EpiMB-3, the same increase of Q_{max} is observed for both dyes: 0.13 mmol/g for MO and 0.11 mmol/g for MB. We can thus connect it with the increase of the amount of AC within the beads. Besides, for MB, the ratio R is always close to 1, which confirms the ionic exchange shown with EpiMB-3.

Those different adsorption experiments show that both electrostatic and hydrophobic interactions contribute to the adsorption of MB onto magnetic alginate beads; hydrophobic interactions occurs with encapsulated AC and electrostatic interactions with the negatively-charged sites of the beads. On the other hand, adsorption of the negatively-charged MO only occurs through hydrophobic interactions. This allows for a tailoring of the selectivity of the magnetic alginate beads: the encapsulation of more AC facilitates the adsorption of dyes independently of their charge whereas an increase of the amount of alginate or magnetic nanoparticles facilitates the adsorption of positively-charged dyes.

To deepen our understanding of the adsorption mechanisms of MB onto beads, the influence of pH was investigated for two MB initial concentrations (1 and 15 mmol/L) (Figure 9). At $pH < 2.5$, the solution takes a slight orange color due to the degradation of the magnetic nanoparticles in Fe^{3+} ions. However, the percentage of encapsulated nanoparticles remaining in the beads remains equal to 99 % of the initial quantity. Thus, beads keep their magnetic properties. The amount of calcium and sodium ions within the beads decreases with the pH according to the progressive protonation of the carboxylate functions.

For $C^{\circ} = 1$ mmol/L, a weak decrease of Q_{eq} occurs for $pH < 4$: this is in agreement with adsorption taking place mostly on encapsulated AC: hydrophobic interaction between MB and AC is described as being no-pH dependant [14, 28]. On the other hand, for $C^{\circ} = 15$ mmol/L, the amount of MB added is higher than the adsorption capacity of encapsulated AC, so adsorption also occurs on the carboxylate sites of the beads. In this case, the adsorbed MB quantity increases with pH due to the increasing ionization of the binding sites. This behavior is in agreement with results reported in the literature [14, 29-31].

4. Conclusions

In the present work an efficient magnetic biosorbent was developed by encapsulation of activated carbon and citrate-coated magnetic nanoparticles within alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. They have a mean diameter and a specific surface area equal to 1.3 μm and 69 m^2/g , respectively. Sorption experiments were performed using two dyes as models: negatively-charged methyl orange (MO) and positively-charged methylene blue (MB). Kinetics experiments were conducted to evaluate the equilibrium time; the pseudo-second order kinetic model adequately describes the experimental data. Equilibrium times obtained with dried beads using epichlorohydrin as crosslinker are smaller than those obtained in a previous work with dried beads using calcium ions as crosslinker. The adsorption data are well fitted by the Langmuir equation with maximum adsorption capacities equal to 0.02 mmol/g for MO and 0.7 mmol/g for MB. The influence of the pH solution on adsorption was also investigated. The amount of adsorbed MB may increase with the pH due to the ionization of carboxylate functions of both alginate and citrate-coated magnetic nanoparticles.

Two adsorption mechanisms were evidenced: the first is a hydrophobic adsorption onto encapsulated AC which adsorbs dyes regardless of their charge and pH. The second is an ionic exchange between the positively charged dye and calcium ions and sodium ions, the counterions of the active sites, which also shows a strong dependence with the pH of the solution. Those two different behaviors allow the magnetic beads to selectively adsorb positively-charged dyes when necessary. By changing the amount of non-selective encapsulated AC, one can tune this last property to his needs.

Acknowledgments

The authors would like to express their acknowledgements to Delphine Talbot and Laurent Perrigaut for their technical assistance. This work was done with a DGA research grant.

References

- [1] M. Dogan, M. Alkan, A. Turkyilmaz and Y. Ozdemir, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 141.
- [2] P. Liu and L. Zhang, Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 32.
- [3] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla and M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 833.
- [4] N.K. Lazaridis, G.Z. Kyzas, A.A. Vassiliou and D.N. Bikiaris, Chitosan Derivatives as Biosorbents for Basic Dyes. *Langmuir* (2007)
- [5] S. Mondal, Methods of Dye Removal from Dye House Effluents. An Overview. *Environ. Eng. Sci.* 25 (2008) 383.
- [6] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38.
- [7] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061.
- [8] F. Delval, G. Crini, S. Bertini, C. Filiatre and G. Torri, Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers. *Carbohydr. Polym.* 60 (2005) 67.
- [9] J. Qu, Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences* 20 (2008) 1.
- [10] L.J. Graham, J.E. Atwater and G.N. Jovanovic, Chlorophenol dehalogenation in a magnetically stabilized fluidized bed reactor. *AIChE J.* 52 (2006) 1083.
- [11] N. Yang, S. Zhu, D. Zhang and S. Xu, Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Mater. Lett.* 62 (2008) 645.
- [12] J.E.A.G.N.J. Lisa J. Graham, Chlorophenol dehalogenation in a magnetically stabilized fluidized bed reactor. *AIChE Journal* 52 (2006) 1083.
- [13] V. Rocher, J.-M. Siaugue, V. Cabuil and A. Bee, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Res.* 42 (2008) 1290.
- [14] V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho and R.A.R. Boaventura, Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour. *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 120.
- [15] A. Ayar, O. Gezici and M. Kucukosmanoglu, Adsorptive removal of Methylene blue and Methyl orange from aqueous media by carboxylated diaminoethane sporopollenin: On the usability of an aminocarboxylic acid functionality-bearing solid-stationary phase in column techniques. *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 186.
- [16] S.-Y. Mak and D.-H. Chen, Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. *Dyes Pigm.* 61 (2004) 93.
- [17] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger and J.N. Pons, Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 100 (1996) 212.
- [18] R. Massart, Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *Magnetics, IEEE Transactions on* 17 (1981) 1247.
- [19] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres and M. Rinaudo, Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. *Biomaterials* 20 (1999) 1427.
- [20] G. Horvath and K. Kawazoe, Method for the Calculation of Effective Pore-Size Distribution in Molecular-Sieve Carbon. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (1983) 470.
- [21] R. Valentin, R. Horga, B. Bonelli, E. Garrone, F. Di Renzo and F. Quignard, Acidity of alginate aerogels studied by FTIR spectroscopy of probe molecules. *Macromol. Symp.* 230 (2005) 71.

- [22] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert and C. Robert, Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 97.
- [23] Y.-B. Lin, B. Fugetsu, N. Terui and S. Tanaka, Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 120 (2005) 237.
- [24] Y. Jodra and F. Mijangos, Phenol adsorption in immobilized activated carbon with alginate gels. *Sep. Sci. Technol.* 38 (2003) 1851.
- [25] Y.S. Ho and G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 70 (1998) 115.
- [26] F. Villacanas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao and J.L. Figueiredo, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 293 (2006) 128.
- [27] H.G. Park, T.W. Kim, M.Y. Chae and I.-K. Yoo, Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochemistry* 42 (2007) 1371.
- [28] K. Imamura, E. Ikeda, T. Nagayasu, T. Sakiyama and K. Nakanishi, Adsorption Behavior of Methylene Blue and Its Congeners on a Stainless Steel Surface. *J. Colloid Interface Sci.* 245 (2002) 50.
- [29] Y.-C. Chang and D.-H. Chen, Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Acid Dyes on a Carboxymethylated Chitosan-Conjugated Magnetic Nano-Adsorbent. *Macromol. Biosci.* 5 (2005) 254.
- [30] Yang-Chuang Chang and D.-H. Chen, Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Acid Dyes on a Carboxymethylated Chitosan-Conjugated Magnetic Nano-Adsorbent. *Macromolecular Bioscience* 5 (2005) 254.
- [31] P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue and E.S. Upatham, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environ. Pollut.* 125 (2003) 385.

Figure 1

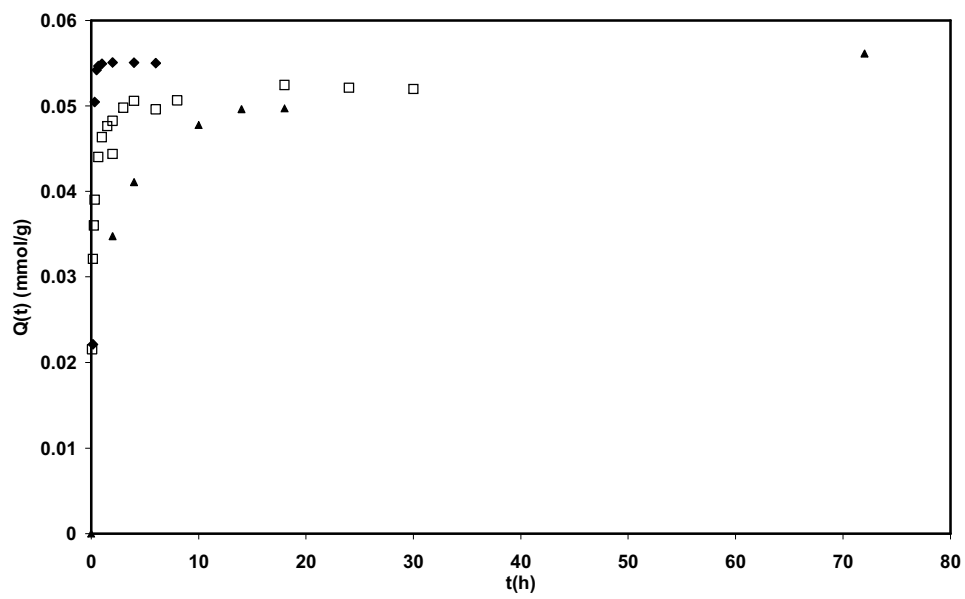


Figure 1. Adsorption kinetics of MB ($C_0= 1$ mmol/L) onto: ▲dry CaMB, □ wet CaMB and ◆ dry EpiMB-1.

Figure 2

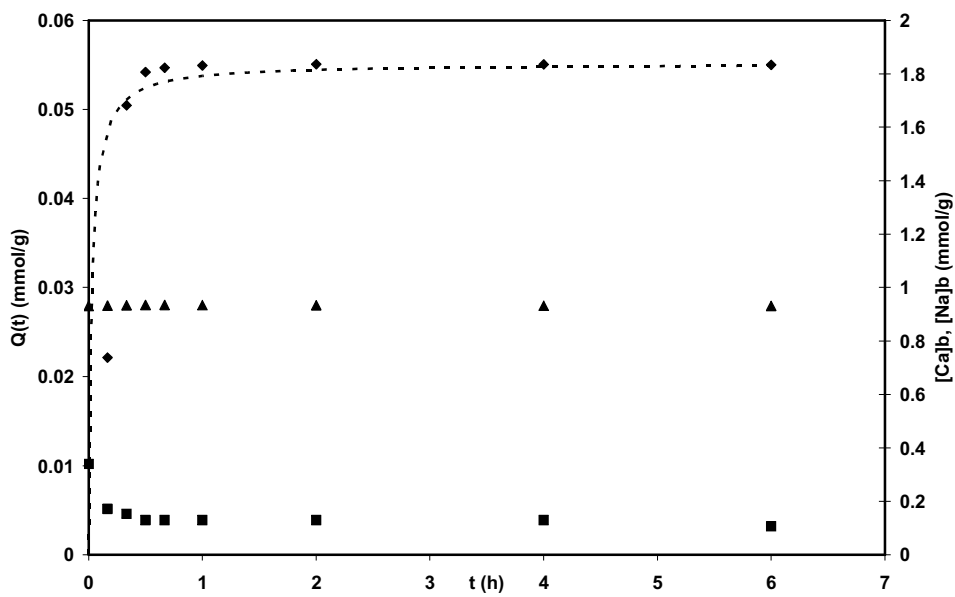


Figure 2. Adsorption kinetics of MB on EpiMB-1 ($C_0= 1$ mmol/L): \blacklozenge $Q(t)$; \blacksquare $[Na^+]_b$; \blacktriangle $[Ca^{2+}]_b$. The dashed line represents the fit with a pseudo-second order rate equation.

Figure 3

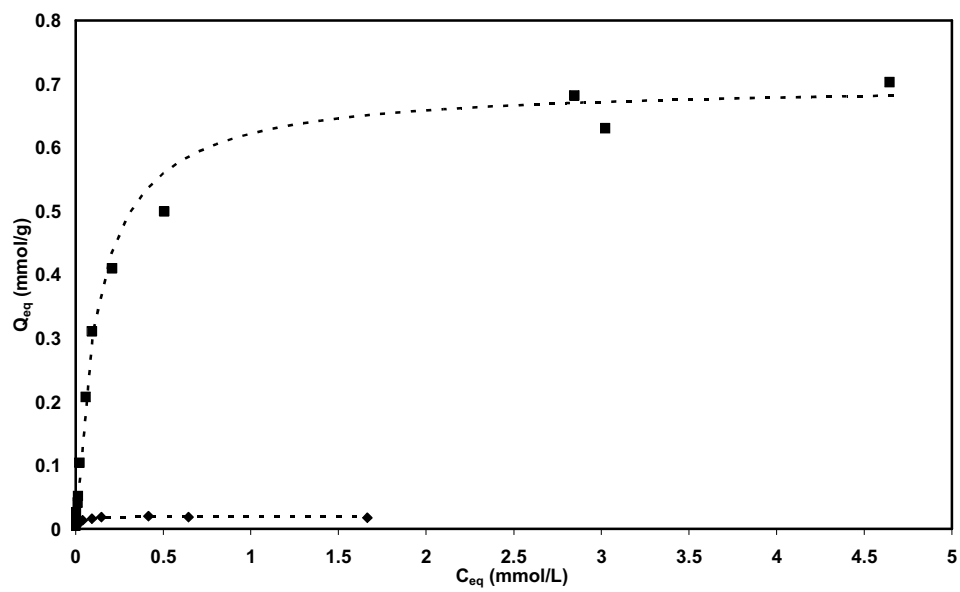


Figure 3. Adsorption isotherms of MB (■) and MO (◆) onto dry EpiMB-3; dashed lines represent the fits with a Langmuir equation, pH = 7.5 ± 0.3 for MB and 8.0 ± 0.2 for MO.

Figure 4

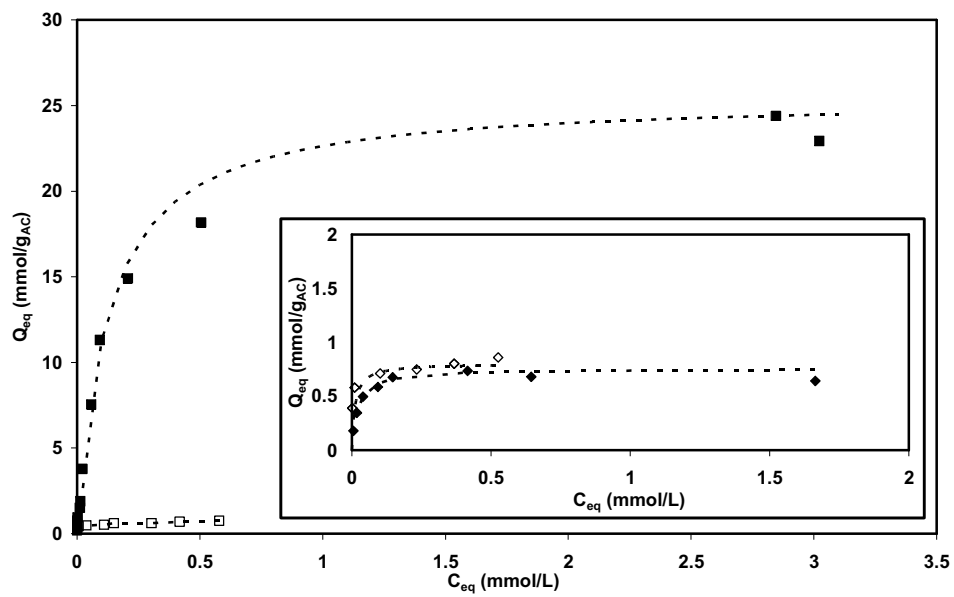


Figure 4. Adsorption isotherms of MB onto dry EpiMB-3 (■) and non-encapsulated AC (□). Inset shows the adsorption isotherms of MO onto dry EpiMB-3 (◆) and non-encapsulated AC (◇). The dotted lines represent the fits with a Langmuir equation.

Figure 5

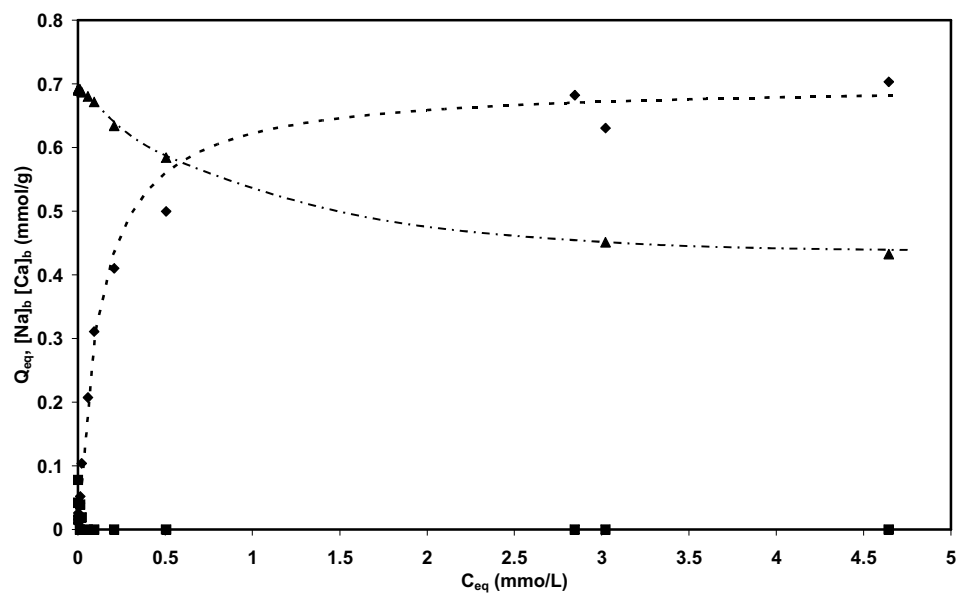


Figure 5. Adsorption isotherm of MB onto dry EpiMB-3 and evolution of calcium and sodium contents within the beads ; \blacklozenge Q_{eq} ; \blacktriangle $[Ca^{2+}]_b$; \blacksquare $[Na^+]_b$; dotted line represents the fit of Q_{eq} with the Langmuir equation; mixed lines are guides for eyes.

Figure 6

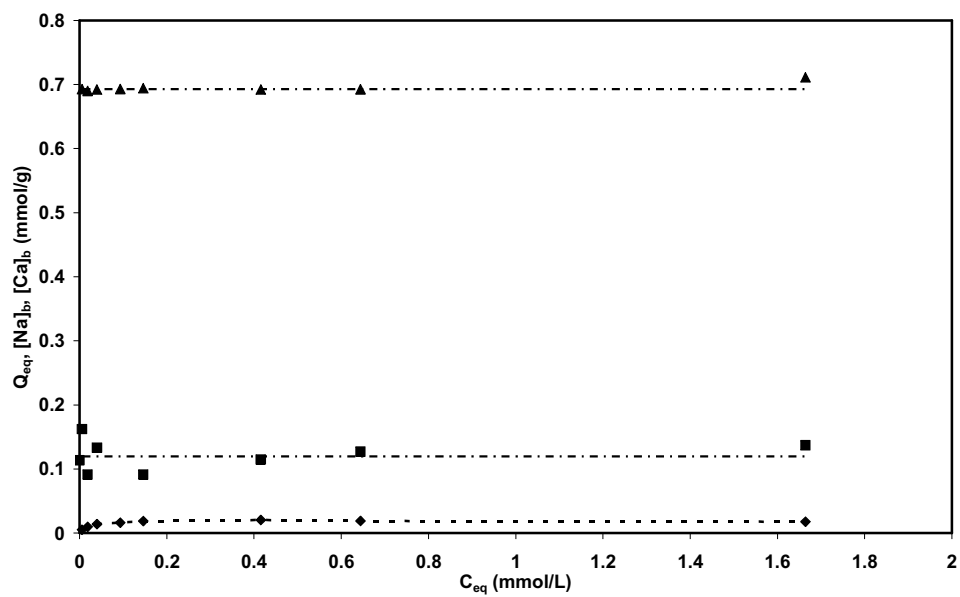


Figure 6. Adsorption isotherm of MO onto dry EpiMB-3 and evolution of calcium and sodium contents within the beads. \blacklozenge Q_{eq} ; \blacktriangle $[Ca^{2+}]_b$; \blacksquare $[Na^+]_b$; dotted line represents the fit of Q_{eq} with the Langmuir equation; mixed lines are guides for eyes.

Figure 7

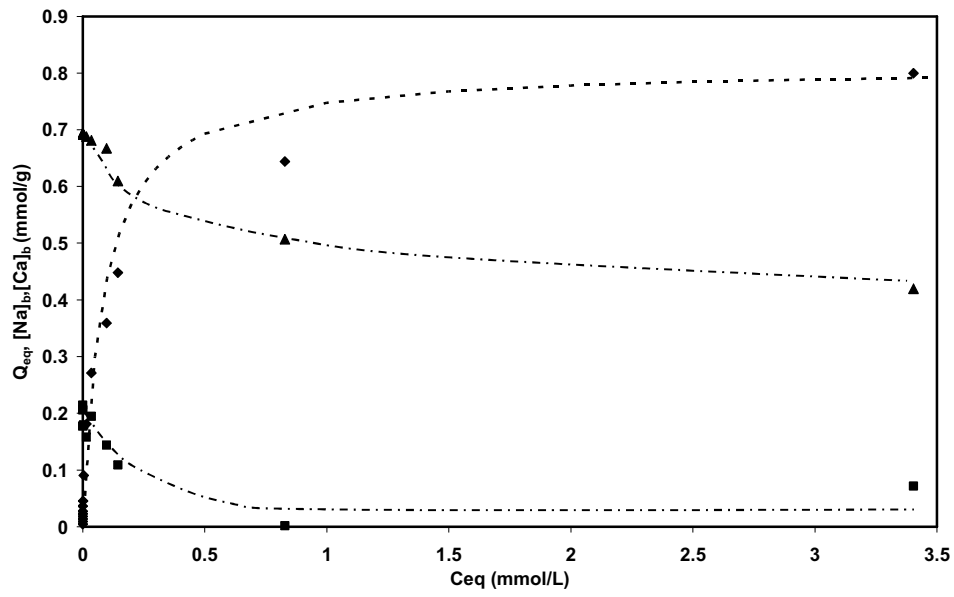


Figure 7. Adsorption isotherm of MB onto EpiMB-4 and evolution of calcium and sodium contents within the beads; ◆ Q_{eq} ; ▲ $[Ca^{2+}]_b$; ■ $[Na^+]_b$; dotted line represents the fit of Q_{eq} with the Langmuir equation; mixed lines are guides for eyes.

Figure 8

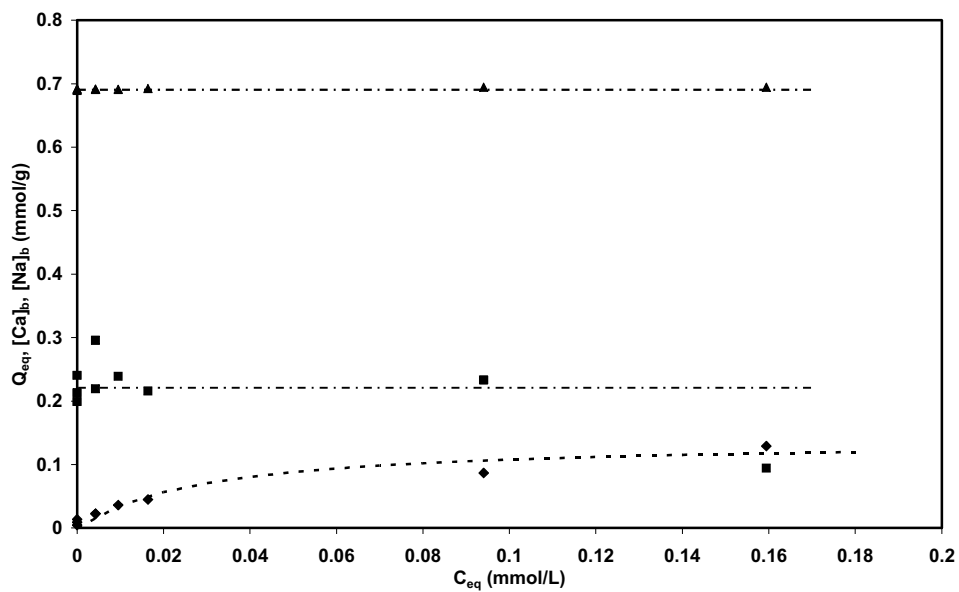


Figure 8. Adsorption isotherm of MO onto EpiMB-4 and evolution of calcium and sodium contents within the beads. \blacklozenge Q_{eq} ; \blacktriangle $[Ca^{2+}]_b$; \blacksquare $[Na^+]_b$; dotted line represents the fit of Q_{eq} with the Langmuir equation; mixed lines are guides for eyes.

Figure 9

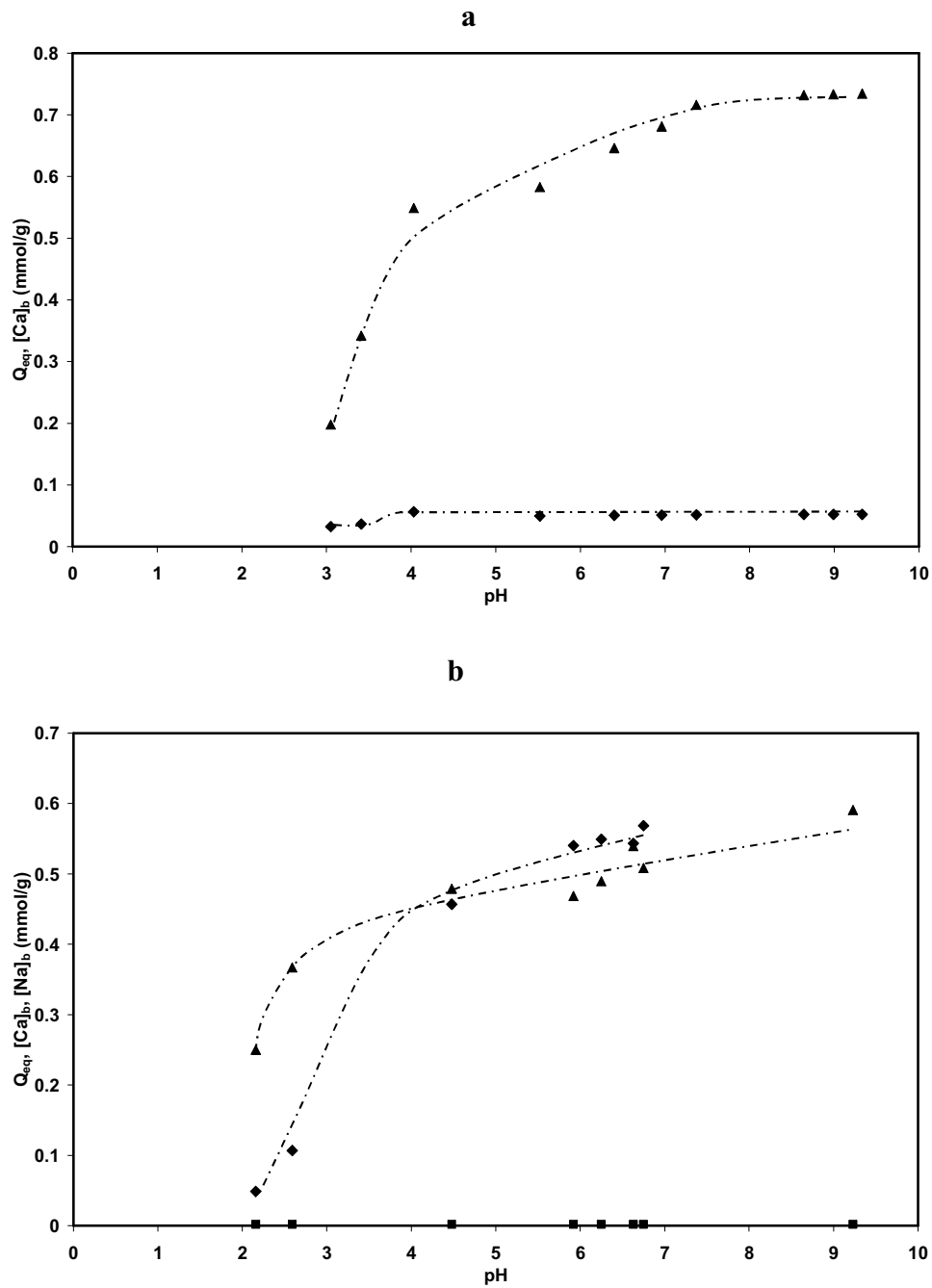


Figure 9. Adsorption of MB onto dry EpiMB-5 and evolution of calcium and sodium contents within the beads. \blacklozenge Q_{eq} ; \blacktriangle $[Ca^{2+}]_b$; \blacksquare $[Na^+]_b$. Initial MB concentration: **a** 10^{-3} mol/L ; **b** 1.5×10^{-2} mol/L. Mixed lines are guides for eyes

Table 1

Reference	CaMB*	EpiMB-1	EpiMB-2	EpiMB-3	EpiMB-4**	EpiMB-5
$[\text{Ca}^{2+}]_i$	1.16	0.94	0.77	0.73	0.71	0.77
$[\text{Ca}^{2+}]_s$	0.15	0.01	0.03	0.02	0.02	0.08
$[\text{Ca}^{2+}]_f$	1.01	0.93	0.74	0.71	0.69	0.69
$[\text{Na}^+]_i$	0	0.34	0.87	0.63	0.69	0.71
$[\text{Na}^+]_s$	0	0.22	0.63	0.51	0.50	0.60
$[\text{Na}^+]_f$	0	0.12	0.24	0.12	0.19	0.11
$[\text{Fe}]_i = [\text{Fe}]_f$	10.0	8.7	8.0	9.2	8.0	8.8
$[\text{Fe}]_a$	10.4	9.2	8.8	8.8	7.6	8.8
$2[\text{Ca}^{2+}]_f + [\text{Na}^+]_f$	2.0	2.0	1.7	1.6	1.6	1.5
$[\text{Na}^+]_{\text{alg}} + [\text{Na}^+]_{\text{mnp}}$	1,9	1.5	1.5	1.5	1.3	1.6

Table 1. Cations present in the beads for different beads preparations (in mmol/g). * The values reported for this synthesis were obtained in a previous work (Rocher et al 2008). ** In this synthesis, ten times more AC were introduced in the beads.

Table 2

beads	t_{50} (min)	t_{95} (min)	t_{99} (min)
wet CaMB*	10	60	180
dry CaMB	60	1200 (20 h.)	3600 (60 h.)
dry EpiMB-1	10	30	60

Table 2. Characteristic times for adsorption of MB ($C_0 = 1$ mmol/L) onto different types of beads. *Previous results⁽¹³⁾.

Table 3

Sorbent	Dye	$\log_{10}(K_L)$	Q_{\max} mmol/g _{AC}	Q_{\max} mmol/g	R^2
AC*	MO	1.9	0.86		0.996
	MB	2.9	0.62		0.990
EpiMB-3	MO	1.7	0,76	0,02	0.999
	MB	1.0	26,6	0,70	0,995
EpiMB-4**	MO	1.7	0,64	0,15	0.996
	MB	1.1	3.57	0.81	0.997

Table 3. Langmuir model parameters for the sorption of both dyes onto non-encapsulated AC and EpiMB. *Previous results⁽¹³⁾ **In this synthesis, ten times more AC were introduced in the beads.