République Tunisienne
Ministère de l'enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique.

République Française
Ministère de l'éducation Nationale, de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

N°d'ordre NNT : 2016LYSE1311

THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Opérée au sein de

Université de Sfax
Faculté de Sciences de SFAX
Ecole Doctorale Sciences Fondamentales

Université Claude Bernard Lyon 1
Ecole Doctorale n° ED206
Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat :

DOCTEUR EN CHIMIE

Soutenue publiquement à huis clos le 16/12/2016, par :

(ZIED MARZOUGUI)

Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption.

Devant le jury composé de :

Mme. Stéphanie Briancon	PU	Université Claude Bernard	Présidente
M. Serge Stoll	MER	Université de Genève	Rapporteur
M. Moncef Msadek	PU	Université de Monastir	Rapporteur
Mme. Emmanuelle Laurenceau	MCH-HDR	Ecole Centrale de Lyon	Examinatrice
M. Lassaâd Ben Mansour	PU	FSS-Université de Sfax	Examinateur
M. Boubaker ELLEUCH	PU	ENIS-Université De Sfax	Directeur De Thèse
M. Abedelhamid ELAISSARI	Docteur	Université Claude Bernard	Co-directeur De Thèse
Mme. Amel Chaabouni	MA-HDR	FSS-Université de Sfax	Invitée

« …Chaque jour de votre vie est une autre leçon. Si vous apprendrez bien la leçon et l'appliquez ; que ce soit positivement ou négativement, vous déterminez ce qui se passera dans votre demain … »

David Kofi Awusi.

À mon père qui est toujours à mes côtés et qui a su enrichir ce qui était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond, à ma mère qui n'a jamais cessé de me soutenir et de m'encourager quand je n'suis pas à la hauteur, elle m'élève plus haut que le ciel. Je ne pourrai oublier Hichem CHOURABI qui savait toujours m'épanouir avec leur petit sourire.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire génie de l'environnement et éco-technologique de l'école national d'ingénieurs université de Sfax, en collaboration avec le laboratoire d'automatique et de génie des procédés de l'université Claude Bernard Lyon 1, sous la direction des messieurs Boubaker Elleuch et Abdelhamid Elaissari. Pendant ces années de recherche, les travaux obtenus n'auraient pas pu aboutir sans la précieuse collaboration de toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide tout au long de cette thèse, je tiens ici à les remercier.

J'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Je suis certain de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche :

Je sais infiniment gré aux ; M. Moncef Msadek, professeur à la faculté des sciences université de Monastir, et M. Serge Stoll, maitre d'enseignement et de recherche de l'université de Genève, de l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de cette recherche en s'engageants à être rapporteur.

Je souhaiterais aussi adresser ma gratitude aux Mme. Emmanuelle Laurenceau ; maitre de conférence à l'institut des Nanotechnologies de Lyon, M. Lassaâd Ben Mansour ; professeur à la faculté des sciences de l'université de Sfax, et Mme. Stéphanie Briancon ; professeur à l'université Claude Bernard Lyon 1, qui ont accepté examiner ce travail de recherche.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé pendant le déroulement de ma thèse et notamment mon directeur de thèse M. Boubaker Elleuch, professeur à l'école national d'ingénieurs université de Sfax, et directeur de laboratoire génie de l'environnement et éco-technologique GEET, d'avoir accepté la charge de cette thèse et pour son intérêt et son soutien, sa grande disponibilité et ses nombreux conseils durant la rédaction de ma thèse.

Au début de mon séjour au laboratoire de LAGEP, les conseils de M. Abdelhamid Elaissari ; directeur de recherches au LAGEP de l'université Claude Bernard Lyon 1, ont été décisifs pour l'orientation de mon travail. Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements pour avoir codirigé cette thèse. Ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments de doute et la confiance qu'il m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Je tiens à remercier vivement Mme Amel Chaabouni, Maître assistant HDR à la faculté des sciences de l'université de Sfax, qui m'a proposé ce sujet de recherche si passionnant et intéressant, et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance pour les conseils dont j'ai pu bénéficier au cours de ce travail.

Il est difficile, dans un si petit espace, de remercier toutes les personnes qui ont eu une influence sur ma vie de tous les jours pendant la durée de ma thèse de doctorat. Ces personnes, qu'elles soient en LAGEP ou en GEET ou encore ailleurs, se reconnaîtront facilement et sauront combien ma tendresse et mon amitié sont grandes pour eux.

La majorité des analyses des métaux lourds présentés dans ce mémoire ont été effectués au laboratoire de recherche des sciences de l'environnement (LARSEN). Je tiens à remercier son directeur M. Monem Kallel pour m'avoir permis de bénéficier du potentiel analytique de ce laboratoire ainsi que tout le personnel de ce laboratoire pour leur accueil et leur service très performant.

Je tiens également à remercie tous mes collègues du laboratoire LAGEP pour la bonne humeur et les bons moments passés ensemble, spécialement reconnaissant envers; Karim Miladi, Badri Waisudin, Mourad Sala, Dimah Ibraheem, Talha Jamshaid, Nadia zafar, Iqbal Miani, Mohamed Eissa, Mohamad tarhini, Tienrat Tangchaikeeree, Claudia Janeth Martinez Riva…, « ma deuxième famille ».

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire GEET et très spécialement Dr. Leila Chaari, Mohamed Damek, Rania Fourati, Asma Allaoui, pour leur collaboration, leurs conseils et leur bonne humeur.

Je souhaite exprimer ma gratitude à la société SOPAL. Je tiens à ce titre à adresser un remerciement particulier à Mme. Sana Ghrab qui à travers elle nous avons pu avoir la possibilité d'accéder à la société, un respect particulier à tout le personnel de SOPAL pour leur accueil et leur disponibilité. et à M. Mohamed FRIKHA (chef de la chaine du traitement des surfaces de la société SOPAL) pour l'intérêt dont il a fait preuve envers ma recherche, les moyens qu'il a mis en œuvre pour me donner accès au terrain.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis redevable à mes parents pour leur soutien moral et matériel et leur confiance indéfectible dans mes choix.

RESUME

L'objectif de cette étude était le développement de particules colloïdales magnétiques possédants un cœur magnétisable et une écorce polymère, capables d'éliminer les métaux lourds, les colorants cationiques et les perturbateurs endocriniens. Ces adsorbants pourraient être séparés magnétiquement permettant ainsi de remplacer les techniques lourdes comme la centrifugation, la sédimentation, et la filtration.

Les résultats des analyses, en termes de taille, de morphologie, de composition chimique, de propriétés magnétiques et de potentiel Zeta, confirme bien l'encapsulation de cœur magnétique par une écorce en polymère, et la fonctionnalisation de la surface de ces particules. Nous avons pris comme exemple l'élimination les métaux lourds (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} et $HCrO_4^-$), le bleu de méthylène ainsi le Bisphenol A, en solutions aqueuse. La fixation de divers polluants considérés se fait via l'adsorption à la surface des particules. Divers paramètres physico-chimiques influent le phénomène d'adsorption; l'effet de la quantité d'adsorbant magnétique élaboré, l'effet pH initial du milieu, l'effet du temps de contact, ainsi l'effet de la concentration initiale des polluants sont considérés. Cette étude a montré que l'adsorption est rapide et l'équilibre est atteint au bout de 30 min. Le processus d'adsorption est fortement dépendant du pH initial du milieu. La capacité d'adsorption de Latex des particules magnétiques élaborées vis-à-vis des éléments étudiés s'avère très satisfaisante comparé aux différents adsorbants magnétiques étudiés dans la littérature. La cinétique d'adsorption pour tous les systèmes étudiés pourrait être considérée comme pseudo-deuxième ordre et le processus d'adsorption de ces éléments par les particules magnétiques suit le modèle monocouche de Langmuir. Nous nous sommes intéressé à décontaminer les effluents industriels chargés en métaux lourds, issus des bains de traitement de l'Entreprise SOPAL. Les résultats obtenus nous ont permis de déduire que les particules magnétiques sont efficaces pour la décontamination. Les latex magnétiques pourraient être recommandés comme des adsorbants rapides, efficaces, et réutilisables pour l'élimination et la récupération des métaux lourds des eaux usées.

MOTS-CLES: Latex magnétiques; Adsorption; Métaux lourds ; Colorants cationiques ; Perturbateurs endocriniens ; Stabilité colloïdale.

ABSTRACT

The aim of this study was to prepare magnetic latex particles being magnetic core-polymer shell, able to remove heavy metals, cationic dyes and endocrine disrupting chemicals, by batch adsorption. These adsorbents were magnetically separated allows replacement of the heavy techniques such as centrifugation, sedimentation, and filtration by applying magnetic field.

The results analysis in terms of colloidal and surface properties, transmission electron microscopy, hydrodynamic particle size, thermogravimetric analysis, and zeta-potential measurements, confirms the encapsulation of the magnetic core and the polymer shell, the surface functionalization of these particles, and the good colloidal stability. Heavy metals (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} and $HCrO_4^-$), methylene blue and Bisphenol A were taken as model of contaminants. Various physicochemical parameters influencing the adsorption phenomenon, which we have studied; the effect of adsorbents amount, the initial pH medium, the contact time, and the effect of the initial concentration of the pollutants. This study showed that the adsorption is fast and equilibrium is achieved within 30 min. The adsorption process is highly dependent on the initial pH. Adsorption capacities of the elaborated magnetic latex particles are very satisfactory when compared with different magnetic adsorbents reported in the literature. The adsorption kinetics for all the studied systems could be considered pseudo-second order model and the adsorption process of these elements by magnetic latex particles follows the Langmuir monolayer model. SOPAL wastewater sample load in heavy metals was analyzed by the prepared magnetic adsorbent. The results have enabled us to deduce that magnetic latex particles are effective for decontamination of real waste water. The prepared magnetic latex particles in this research can be recommended as fast, effective, and reusable for removal and recovery of metal ions from wastewater effluents.

KEY WORDS: magnetic latex particle; Adsorption; Heavy metals; cationic dyes; endocrine disrupting chemicals; colloidal stability.

Table des Matières

Introduction générale 1

Partie 1. Revue Bibliographique.

Chapitre 1 : Méthodes de traitement des eaux usées.

I. Introduction 6

II. La pollution de l'eau : 7

II.1. La pollution domestique et urbaine : 8

II.2. La pollution industrielle : 8

II.3. La pollution naturelle : 8

III. Les principaux types de polluants : 9

III.1. Les matières en suspension (MES) 9

III.2. Les matières colloïdales 9

III.3. Les polluants dissoutes dans l'eau 9

IV. Les métaux lourds : 10

IV.1. Cuivre : 10

IV.2. Zinc 11

IV.3. Plomb 11

IV.4. Chrome : 11

V. Les Colorants 13

V.1. La pollution par les colorants 14

V.2. Classification des colorants synthétiques 16

V.2.1. Classification chimique 16

V.2.2. Classification tinctoriale : 17

V.3. Le bleu de méthylène et sa toxicité : 18

VI. Les perturbateurs endocriniens : 19

Le Bisphénol A (BPA). 20

VI.1.1. Propriétés physiques et chimiques : 20

VI.1.2. Usages : 21

VI.1.3. Sources et voies d'exposition de l'homme : 21

VI.1.4. Données toxicologiques 21

VII. Procèdes de dépollution : 22

VII.1. Procédés de transfert liquide-solide 24

VII.1.1. Oxydoréduction 24

VII.1.2. La précipitation : Mise à pH 24
VII.1.3. Echange d'ions 24
VII.1.4. Adsorption 25
VII.1.5. Electrolyse 25
VII.2. Procédés de transfert membranaire 25
VII.2.1. Osmose inverse 26
VII.2.2. Electrodialyse 26
VII.3. Procédés biologiques 26
VIII. Conclusion 27
Chapitre 2 : Adsorption aux interfaces solides-liquides.
I. Généralité sur le phénomène d'adsorption 29
II. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants 30
III. Classification des isothermes d'adsorption 31
Interprétation des isothermes d'adsorption 33
IV. Modélisation de l'adsorption 34
IV.1. Cinétique d'adsorption en phase liquide 34
IV.1. 1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre: 35
IV.1. 2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre: 35
IV.1.3. Modèle de la diffusion intra-particule: 36
IV.2. Isotherme d'adsorption en phase liquide 36
IV.2.1. Isotherme de type I : modèle de Langmuir. 36
IV.3.2.2. Isotherme de type II : modèle de Freundlich: 38
IV.3.2.3. Autres modèles mathématiques: 38
V. Les facteurs influençant l'adsorption 38
V. 1. La nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, pHPZC 38
V. 2. La nature de l'adsorbat 39
V. 3. pH du milieu 39
V. 4. Polarité 40
V. 5.Température 40
V. 6. Cas des mélanges : Notion de compétition 40
VI. Les adsorbants 40
VI.1. Critères de sélection pour les adsorbants 41
VI.2. Charbons actifs 41
VI.3. Zéolites 42
VI.4. Gels de silice 43
VI.5. Alumines activées 43
VI.6. Adsorbants à base de polymères 43

VI.7. les adsorbants magnétisables....43
VII. Conclusion....45
Chapitre 3 : Techniques d'élaboration des Latex magnétiques.
I. Introduction....47
II. Ferrofluides....47
II.1. Ferrofluides ioniques....47
II.2. Ferrofluides organiques....49
III. Les Latex magnétiques....50
IV. Procédés d'élaboration des latex magnétiques:....51
IV.1. Procédés d'élaboration des latex magnétiques avec synthèse séparée de la matrice polymères et de la charge magnétique....55
IV.2. Procédés d'élaboration des latex magnétiques par polymérisation et en présence d'une charge magnétiques....55
IV.3. Procédés d'élaboration des matériaux magnétiques en présence de particules de polymères....55
IV.4. Procédés d'élaboration des matériaux magnétiques utilisés dans ce projet....55
V. Les Latex magnétiques fonctionnels....56
VI. Conclusion....59
Références bibliographiques....60
Partie 2. Etudes Expérimentales.
Introduction : Stratégie expérimentale....69
Chapitre 1 : Elaboration des particules magnétiques polydivinylbenzène cœur-écorce pour l'élimination des métaux lourds.
I. Introduction....72
II. Matériels et méthodes....72
II.I. Synthèse des particules magnétiques....72
II.1.1. Emulsion magnétique....72
II.1.2. Synthèse des particules magnétiques poly(Divinylbenzène) NPM_DVB....73
II.2. Etude d'adsorption en batch....73
III. Résultats et discussions....75
III.1. Caractérisations des particules magnétiques....75
III.1. 1. Propriétés magnétiques des particules synthétisées....75
III.1.2. Morphologie et taille des particules synthétisées....76
III.1.3. Potentiel Zeta....77
III.1.4. Analyse FTIR des particules NPM_DVB....78
III.1.5. Analyse thermogravimétrique ATG des particules....
III.2. Etude d'adsorption en batch....80
III.2.1. Effet de la dose de l'adsorbant....80

III.2.2. Effet du pH initial du milieu. 81
III.2.3. Compétition entre espèces lors du processus d'adsorption : Effet de la présence de cations monovalent et divalent. 82
III.2.4. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact. 83
III.2.5. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant. 85
III.3. Études de la désorption des métaux lourds et de la régénération des particules NPM-DVB 88
IV. Conclusion 90

Chapitre 2 : Elaboration des particules magnétiques polydivinylbenzène fonctionnalisés par Aminodextran pour l'élimination des métaux lourds.

I. Introduction 92
II. Matériels et méthodes 92
II.1. Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisées par Aminodextran NPM_AD 92
II.1.1. Préparation de l'aminodextran : 93
II.1.2. Synthèse de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par Aminodextran : 93
II.2. Etude d'adsorption en batch 94
III. Résultats et discussions 95
III.1. Caractérisations des particules magnétiques 95
III.1. 1. Propriétés magnétiques des particules synthétisées 95
III.1.2. Morphologie et taille des particules synthétisées 96
III.1.3. Potentiel Zeta 97
III.1.4. Analyse FTIR 98
III.1.5. Analyse thermogravimétrique ATG 99
III.2. Etude d'adsorption en batch 100
III.2.1. Effet de la dose de l'adsorbant. 100
III.2.2. Effet du pH initial du milieu. 101
III.2.3. Compétition entre espèces lors du processus d'adsorption : Effet de la présence de cations monovalent et divalent. 103
III.2.4. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact. 104
III.2.5. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant. 105
III.3. Études de la désorption et de la régénération des particules NPM-AD 107
IV. Conclusion 108

Chapitre 3 : Elaboration des particules magnétiques fonctionnalisées par des groupements carboxyliques pour l'élimination des métaux lourds.

I. Introduction 111
II. Matériels et méthodes 111
II.1. Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisées par des groupements carboxyliques 111

II.1.1. Synthèse des particules magnétiques fonctionnalisées par l'acide itaconique NPM_AI 111
II.1.2. Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisés par poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther) NPM_PAMMVE 112
II.2. Etude d'adsorption en batch 113
III. Résultats et discussions 113
III.1. Caractérisations des particules magnétiques 113
III.1.1. Morphologie et taille des particules synthétisées 114
III.1.2. Potentiel Zeta 116
III.1.3. Analyse FTIR 117
III.1.4. Analyse thermogravimétrique ATG 119
III.2. Etude d'adsorption en batch 121
III.2.1. Effet de la dose de l'adsorbant. 122
III.2.2. Effet du pH initial du milieu. 125
III.2.3. Compétition entre espèces lors du processus d'adsorption : Effet de la présence de cations monovalent et divalent. 125
III.2.4. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact. 125
III.2.5. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant 127
III.3. Études de la désorption et de la régénération des particules magnétique 129
IV. Conclusion 130
Chapitre 4 : Elimination des pollutions organiques (Bisphenol A, Bleu de méthylène) par de particules magnétiques fonctionnalisées.
I. Introduction 133
II. Etude d'adsorption en batch 133
III. Résultats et discussions 134
III.1. Effet de la dose de l'adsorbant. 134
III.2. Effet du pH initial du milieu. 135
III.3. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact. 137
III.4. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant .....
IV. Conclusion 141
Chapitre 5 : Elaboration de particules magnétiques fonctionnalisées par β-Cyclodextrine pour l'élimination du Bisphenol A.
I. Introduction 144
II. Matériels et méthodes 146
Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisés par β-Cyclodextrine 146
III. Résultats et discussions 147
III.1. Caractérisations des particules magnétiques 147
III.1. 1. Propriétés magnétiques des particules synthétisées 147

III.1.2. Morphologie et taille des particules synthétisées 149
III.1.3. Potentiel Zeta 150
III.1.4. Analyse FTIR des particules NPM_CD 151
III.2. Elimination de Bisphenol A (BPA) en solution aqueuse. 152
IV. Conclusion 154
Chapitre 6 : Application des particules magnétiques élaborées pour le traitement des eaux usées industriel
I. Introduction 156
II. Application 156
II.1. Echantillonnage des eaux usées industrielles 156
II.2. Caractérisation physico -chimique de l'effluent industriel 157
II.3. Traitement par floculation 159
II.4. Elimination des métaux lourds par les Latex des particules magnétiques. 160
III. Conclusion 162
Références bibliographiques 163
Conclusion générale 168
Annexe 173

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis des siècles, l'environnement (atmosphérique, terrestre et aquatique) a été soumis à la pression croissante des activités humaines et industrielles dont les effets se font déjà ressentir. Les ressources en eau, menacées par l'évolution climatique, et par les activités humaines, industrielles et agricoles, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance.

L'eau potable est le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous, que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une bravache et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de diminuer au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents.

L'évolution des règlements en substance de dépollution oblige les industries à réduire de plus en plus les teneurs résiduelles en polluants dans leurs rejets. Les phénomènes qui contribuent à la dégradation de la qualité de l'eau de manière générale et par suite à la perturbation de l'écosystème se reproduisent et se condensent. Le rejet des eaux usées chargées en matières polluantes, dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable est un prétexte de préoccupation croissant compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur la santé humaine et sur l'environnement.

Les spécifications de la qualité d'eau exigent le recours à des technologies toujours plus précisément. Parmi les technologies conventionnelles pour le traitement du rejet des eaux usées chargées en matières polluantes (organique ou minérale) on peut citer la précipitation chimique, l'échange d'ion, l'osmose inverse, le traitement électrochimique et l'adsorption [1]. Parmi les différents traitements décrits ci-dessus, la technologie d'adsorption est reconnue par de nombreux auteurs comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux, en termes de coût initial, de flexibilité et de simplicité de conception. Elle présente l'avantage d'être appliquée au traitement de divers effluents et apporte ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement [2].

Les premiers adsorbants sont principalement les charbons actifs, les argiles, le graphite, et les zéolithes… utilisés sous forme de granulés sphériques ou de tiges. Beaucoup d'autre d'adsorbants ont suivie certain sont issu de la biomasse tel que des nanotubes carboniques, le chitosan [3-4], les lignocelluloses [5], d'autres sont des matières inorganiques poreux synthétiques [6], des

minéraux inorganiques naturels et des matières polymères [7]. Certains de ces adsorbants montrent une capacité d'adsorption insatisfaisante et des difficultés de séparation. Leur utilisation génère assez souvent des déchets secondaires, qui engendrent des problèmes de colmatages. Il faut donc les renouveler régulièrement, ou les régénérer ce qui constitue un coût financier important.

Un excellent adsorbant doit généralement posséder une grande surface spécifique et un temps d'équilibre court de façons à ce qu'il élimine facilement une grande quantité de polluant dans un temps très court, et il doit aussi générer peu de matières secondaires [1].

Il est donc important de développer de nouveaux adsorbants avec une haute capacité d'adsorption et une séparation rapide pour des grands volumes de solution. En considérant ces caractéristiques et afin de répondre à ces problématiques, les nanomatériaux ont attiré beaucoup d'attention et divers nano-adsorbants ont été exploité pour capturer les polluants de l'eau usée [7].

D'habitude il est difficile de séparer rapidement les adsorbants à partir d'un grand volume de solution, tandis que les adsorbants magnétiques peuvent contourner ce problème parce qu'ils permettent de remplacer les techniques lourdes de centrifugations, de sédimentation, et de filtrations, par une simple séparation de phase par application de champ magnétique via l'utilisation d'un électroaimant ou d'un aimant permanent. En plus leurs surfaces spécifiques élevées, leurs permettent d'avoir une grande efficacité à enlever les polluants de l'eau, pour améliorer encore leurs efficacité à retenir les différents polluants. C'est pourquoi des adsorbants combinant la nanotechnologie et la technique de séparation par un champ magnétique peuvent éliminer les polluants moléculaires et les métaux lourds de l'eau avec une très grande performance [1-12]. A nos jours, plusieurs nanomatériaux magnétiques ont été explorés pour l'élimination ces polluants de l'eau.

Ces nano-adsorbants magnétiques possèdent une surface modulable par divers types d'encapsulation permettant ainsi leurs utilisations pour une adsorption spécifique. Cette encapsulation peut se faire de diverses façons. Les nanoparticules magnétiques peuvent être élaborées selon diverses voies, une des voies d'élaboration est le latex. Les latex peuvent eux même être élaborés selon divers procédés; dont le procédé de polymérisation en émulsion.

L'objectif de cette étude consiste à l'élaboration de latex de particules magnétiques capables d'adsorber divers polluants moléculaires ainsi les métaux lourds de l'eau et pouvant être récupérées magnétiquement.

Les particules magnétiques que nous allons synthétisées doivent être composées d'une matrice polymère dans laquelle les nanoparticules de maghémite sous forme de ferrofluide sont

encapsulées. Nous allons préparer ainsi en premier lieu un latex de nanoparticules magnétiques poly(divinylbenzène), de structure cœur-écorce, selon une polymérisation en émulsion du divinylbenzène en utilisant une émulsion magnétique huile dans l'eau comme semence.

Afin d'améliorer l'efficacité de ces derniers, trois types de fonctions devraient être intégrés à la surface des particules synthétisées et ceci en procédant selon trois procédés de synthèse:

- Intégration de fonction amine par encapsulation des particules magnétiques poly(divinylbenzène) par d'adsorption électrostatique d'aminodextran.
- Intégration de fonctions acide carboxylique par encapsulation des particules magnétiques poly(divinylbenzène) par une copolymérisation du divinylbenzène et d'acide itaconique en émulsion ensemencée.
- Intégration de fonction acide carboxylique par encapsulation des particules magnétiques poly(divinylbenzène) par immobilisation par couche LBL d'adsorption/greffage d'aminodextran et de poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther).
- Intégration de complexe d'inclusion par encapsulation des particules magnétiques poly(divinylbenzène) par une procédure couche par couche LBL d'adsorption/greffage d'aminodextran et de β-Cyclodextrine poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther).

Les différentes particules synthétisées devraient être testées en tant que supports chelatants pour l'élimination des métaux lourds, des colorants cationiques et des perturbateurs endocriniens. En outre, nous allons comparer les capacités d'adsorption de ces supports chelatants à celle des adsorbants magnétiques analogues relevées dans la littérature.

Ce mémoire est divisé en deux parties principales. La première partie est consacré à une revue bibliographique sur le sujet, composé de trois Chapitre ;

- Dans le premier chapitre les problèmes de la contamination de l'eau sont décrit, tout en donnant les différentes origines de la pollution puis les différentes familles de polluants rencontrés dans les eaux industrielles, leurs propriétés agressives envers l'homme et l'environnement, ainsi que les procédés actuels utilisés dans le traitement des eaux usées, en insistant particulièrement sur les procédés d'adsorption.
- Dans le deuxième chapitre, la technique de décontamination des eaux industrielles par adsorption y est présentée ainsi que les paramètres permettant l'évaluation de l'efficacité des adsorbants. La régénération des adsorbants est aussi abordée ainsi que les différents modèles de la cinétique et des isothermes d'adsorption utilisés au cours de ce travail pour modéliser les données expérimentales. Et finalement, une liste non

exhaustive des principaux matériaux adsorbants conventionnels et non-conventionnels est donnée.

- Le troisième chapitre décrit les différentes techniques d'élaboration des latex tout en se focalisant sur la technique d'élaboration des latex par polymérisation en émulsion et sur les différentes voies d'obtention des latex magnétiques, pour finir par présenter celles que nous avons utilisées.

La deuxième partie de ce mémoire est consacré à une étude expérimentale composée de six chapitres ;

- Le premier chapitre traite l'élaboration des particules magnétiques polydivinylbenzène cœur-écorce pour l'élimination des métaux lourds.
- Le deuxième chapitre traite l'élaboration de latex des particules magnétiques polydivinylbenzène fonctionnalisés par Aminodextran portant des groupements amine à leurs surfaces, groupements susceptibles de chélater les métaux lourds, dont l'objectif est d'améliorer le pouvoir d'adsorption des métaux lourds.
- Le troisième chapitre traite l'élaboration des particules magnétiques fonctionnalisées par des groupements carboxyliques pour l'élimination des métaux lourds.
- Le quatrième chapitre traite l'élimination des pollutions organiques comme le Bisphenol A, et le Bleu de méthylène par de particules magnétiques fonctionnalisées élaborées précédemment.
- Le cinquième chapitre traite l'élaboration de particules magnétiques fonctionnalisées par β-Cyclodextrine pour l'élimination du Bisphenol A.
- Le dernier chapitre présente une application des particules magnétiques élaborées pour le traitement des eaux usées issue de l'industrie SOPAL.

Une conclusion rappellera les résultats de ce travail.

Partie 1
Etudes bibliographiques

Chapitre 1 : Méthodes de traitements des eaux usées.

Chapitre 2 : Adsorption aux interfaces solides-liquides.

Chapitre 3 : Techniques d'élaboration des Latex magnétiques.

Partie 1. Revue Bibliographique.

Chapitre 1 : Méthodes de traitement des eaux usées.

TABLE DES MATIERES

I. Introduction 6
II. La pollution de l'eau : 6
II.1. La pollution domestique et urbaine : 8
II.2. La pollution industrielle : 8
II.3. La pollution naturelle : 8
III. Les principaux types de polluants : 9
III.1. Les matières en suspension (MES) 9
III.2. Les matières colloïdales 9
III.3. Les polluants dissoutes dans l'eau 9
IV. Les métaux lourds : 10
IV.1. Cuivre : 10
IV.2. Zinc 11
IV.3. Plomb 11
IV.4. Chrome : 11
V. Les Colorants 13
V.1. La pollution par les colorants 14
V.2. Classification des colorants synthétiques 15
V.2.1. Classification chimique 16
V.2.2. Classification tinctoriale : 17
V.3. Le bleu de méthylène et sa toxicité : 18
VI. Les perturbateurs endocriniens : 18
Le Bisphénol A (BPA). 20
VI.1.1. Propriétés physiques et chimiques : 20
VI.1.2. Usages : 21
VI.1.3. Sources et voies d'exposition de l'homme : 21
VI.1.4. Données toxicologiques 21
VII. Procèdes de dépollution : 22
VII.1. Procédés de transfert liquide-solide 24
VII.1.1. Oxydoréduction 24
VII.1.2. La précipitation : Mise à pH 24
VII.1.3. Echange d'ions 24
VII.1.4. Adsorption 25
VII.1.5. Electrolyse 25
VII.2. Procédés de transfert membranaire 25
VII.2.1. Osmose inverse 26
VII.2.2. Electrodialyse 26
VII.3. Procédés biologiques 26
VIII. Conclusion 27

Partie 1. Revue Bibliographique.

Chapitre 1 : Méthodes de traitement des eaux usées.

I. Introduction

L'eau ; pour les êtres humains, les plantes et les microorganismes, les animaux, est la matière première la plus importante sur notre planète. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau [13]. Elle se répartit approximativement de la manière suivante: l'eau atmosphérique : 0,001 %, les eaux de surface (lacs, fleuves, rivières) (0,02 %), les eaux souterraines (0,63 %), les glaces polaires (2,15 %) et l'eau salée (97,2 %) [14]. La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé [13].

Les effluents industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels. Ces effluents industriels sont infiniment hétérogènes, leurs compositions chimiques varient en fonction du procédé mis en œuvre et notamment du domaine industriel. Ils couvrent un large spectre de polluants chimiques de nature différente : matières organiques (hydrocarbures, phénol, pesticides,…) et minérales (métaux lourds, radioéléments, fluorures, phosphore…) à divers degré de toxicité [15].

La tache actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs, ce qui donne naissance à de nouveaux problèmes. Les polluants organiques et minérales engendrent autant de cas que le spécialiste doit résoudre de façon technique et économique [14].

Dans notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement à l'élimination des métaux lourds, des colorants et des perturbateurs endocrâniens en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires. Les techniques de dépollution des rejets des effluents industriels les plus répandues seront succinctement abordées dans ce chapitre.

II. La pollution de l'eau :

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles

(rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels. Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante [13-14]. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, ... Cette diminution de l'oxygène dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.
- La présence de produits toxiques (rejetés sous différentes formes) : Ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes, et effet différé ou à long terme ; par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels.
- Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire de phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), de carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie.
- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).
- La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé. L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une

pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement.

Les origines de la pollution des eaux de surface sont variées, Il y a toutes les formes de pollutions consécutives aux activités humaines, qu'il s'agisse des pollutions domestiques et urbaines, industrielles ou agricoles, mais il existe aussi la pollution naturelle.

II.1. La pollution domestique et urbaine :

Elle est constituée des eaux usées domestiques qui contiennent des graisses, des savons et détergents, des matières en suspension et des matières dissoutes organiques ou minérales, mais aussi les eaux usées rejetées par les installations collectives. Ces eaux sont généralement acheminées vers des stations d'épuration et sont traitées avant rejet dans le milieu naturel.

II.2. La pollution industrielle :

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie),
- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetières, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, ...

II.3. La pollution naturelle :

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, ... Des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions.

III. Les principaux types de polluants :

Un polluant est toute substance d'origine naturelle ou anthropique qui s'accumule dans l'eau ou le sol et modifie l'équilibre naturel de ces écosystèmes. Il peut s'agir de substances naturelles (espèces métalliques, pétrole brut, nitrates…) ou artificielles (pesticides organiques, solvant organochlorés, gasoil…).

Toute pollution ne représente pas nécessairement un risque pour l'environnement. Le risque n'existe que si la concentration du polluant dépasse un certain seuil. Pour un certain nombre de polluants, il existe des normes qui précisent les teneurs en dessous desquelles on considère que le polluant ne présente pas de risque pour l'environnement. Ce risque dépendra non seulement de la toxicité du polluant, mais aussi de son aptitude à s'accumuler dans les tissus biologiques.

Dans ce volet, on passera en revue un certain nombre de polluants fréquemment rencontrés dans les eaux. Il est à noter qu'un polluant peut être présent à l'état dissous (le plus fréquent) ou colloïdale ou encore sous forme de suspension.

III.1. Les matières en suspension (MES)

Les MES désignent toutes les matières minérales ou organiques, biodégradables ou non, qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [13]. Elles peuvent rendu les eaux très opaques et provoquer aussi une eutrophisation. Dans le milieu naturel, les MES proviennent des effets de l'érosion et des détritus d'origine organique. Les eaux résiduaires urbaines et industrielles contribuent également à l'élévation des matières en suspension, notamment les rejets en provenance des industries agroalimentaires et de la chimie [14].

III.2. Les matières colloïdales

Les matières colloïdales sont des MES de même origine mais dont la décantation est extrêmement lente : ce sont de très fines particules dont la taille est inferieur à 1 µm qui se trouvent sous forme de suspensions colloïdales très stables pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité. L'ensemble des matières colloïdales est responsable de la turbidité et de la couleur des eaux.

III.3. Les polluants dissous dans l'eau

La pollution est due à la présence de substances organiques et/ou minérales solubles dans l'eau. Ces matières peuvent être organique (pesticides, hydrocarbures, composés phénoliques, colorants…) ou inorganiques (métaux nitrates, nitrites, azote, phosphates, sulfates, chlorures…).

Nous nous intéressons plus particulièrement, par la suite dans cette étude, à la pollution des métaux lourds ; dont les plus présents sont les cations de métaux lourds, des colorants ; dont les plus toxiques étant les colorants cationiques, et des perturbateurs endocrâniens ; tels que le BPA, en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires.

IV. Les métaux lourds :

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis [14]. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état de trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensable à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité [16]. Ce type de pollution pose un problème de préoccupation majeure car ile ne sont pas biodégradable et peuvent ne pas être métabolisé ou décomposé, ils vont de ce fait s'accumuler dans l'environnement et provoquer ainsi une intoxication aux métaux lourds et certaines d'entre eux sont bioaccumulables au long de la chaine alimentaires, et peuvent de ce fait se concentrer dans les organismes vivants, et ainsi atteindre un taux très élèves dans certaines espèces consommées par homme. Les effets nuisibles du métal dépendent de ses caractéristiques spécifiques. Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd que nous avons choisis comme cibles dans ce travail sont : le cuivre, le zinc, le plomb, le chrome,...

IV.1. Cuivre :

Elément chimique de numéro atomique Z = 29. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés et diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, en métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, le cuivre est également utilisé pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. En dehors des pollutions industrielles ou d'utilisations agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [17]. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur [18], On n'a pas

encore déterminé si le cuivre était cancérigène. Plusieurs études scientifiques montrent la présence d'un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre et le déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents [19].

IV.2. Zinc

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui signifie essentiellement que de plus en plus le zinc se retrouve dans l'environnement. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, tel que l'exploitation minière, la combustion du charbon et des déchets et essentiellement par l'industrie de l'acier vu que l'utilisation principale du zinc est la galvanisation des aciers. La quantité du zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes pour l'environnement et pour la santé. Le zinc peut interrompre l'activité du sol car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et des vers de terre. De ce fait, la décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie. Bien que l'homme puisse gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très haute quantité de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose [20].

IV.3. Plomb

C'est l'un des métaux le plus anciennement et le plus largement utilisé par l'homme. C'est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Sa toxicité est connue depuis l'Antiquité et elle est toujours d'actualité. Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat d'une activité humaine [1, 21]. Le plomb est l'un des métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) où par l'air (15%) [22]. Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que: une perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie, une augmentation de la pression artérielle, des problèmes rénaux, des perturbations du système nerveux, déclin de la fertilité masculine et une perturbation du comportement des enfants: agressivité, comportement impulsif, hyperactivité... L'ingestion de plomb doit être évitée, particulièrement par les femmes enceintes et les jeunes enfants, qui sont les plus sensibles**.** Les maladies et les symptômes qu'ils provoquent chez l'être vivant sont regroupés sous le nom de saturnisme.

IV.4. Chrome :

Le chrome, est un élément largement distribué dans la croûte terrestre, le principal minerai étant la chromite. Il existe sous les formes réduites trivalente (III) pour le chrome issu de la

roche-mère, et oxydé hexavalent (VI), dans certains effluents industriels bruts (avant traitement). Le chrome est utilisé sous forme de chromite dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique. Les bichromates sont les plus employés dans les industries chimiques. Les sels hexavalents, sont utilisés en tannerie, les explosifs, la céramique, dans la peinture et la teinture, le traitement du bois et par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadapté et des structures défaillantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles.

Le chrome peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de –2 à +6. Les formes les plus couramment rencontrées avec les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement sont les formes Cr (VI) et Cr (III). La forme Cr (III) est considérée comme la plus stable dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes le chrome (III) se trouve en solution aqueuse sous forme de Cr^{3+}, $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_3$ et $Cr(OH)_4^-$. Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxyanions qui sont très solubles dans l'eau. Mise en solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate CrO_4^{2-} et les différentes formes acides. Les différents équilibres existant entre les espèces du chrome (VI) ont été décrits dans la littérature :

$$HCrO_4^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H^+ \qquad pK_{a_1} = 6,5 \quad (1)$$

$$2HCrO_4^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad pK_{a_2} = -48 \quad (2)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + H \rightarrow HCr_2O_7^- \qquad pK_{a_3} = 0,07 \quad (3)$$

En milieu très acide, en présence d'acide nitrique ou d'acide perchlorique, il peut avoir la formation de H_2CrO_4 :

$$2HCrO_4^- + H^+ \rightarrow H_2Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad pK_{a_4} = -0,08 \quad (4)$$

Le chrome trivalent est un nutriment essentiel pour l'homme et, une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations ou métabolisme et du diabete. L'adsorption excessive

de chrome trivalent peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées.

Le chrome hexavalent est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. Le chrome hexavalent peut inhiber l'activité enzymatique de la benzopyrène-hydroxylase, peut provoque d'une irritation et une ulcération de la muqueuse gastro-intestinale et, occasionnellement, une encéphalite ainsi qu'un grossissement du foie. Le chrome hexavalent n'a pas d'effet en général sur les noyaux cellulaires isolés de l'ADN purifié, mais il peut engendrer tous les types d'effets génétiques dans les cellules intactes chez les mammifères in vivo.

V. Les Colorants

L'industrie des colorants constitue un marché considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques)
- Encre, papier (imprimerie)
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire)
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques)
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...)
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.

Les colorants et adjuvants utilisés par ces industries peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable. Par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes [13, 23]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage [24].

V.1. La pollution par les colorants

Les colorants synthétiques occupent une place importante dans l'industrie. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries de textile, d'encre, de plastique, de cosmétique d'imprimerie, de l'agro-alimentaire et de la tannerie [25]. A l'issue du procédé de coloration, une quantité non négligeable des colorants (10 à 15 %) se retrouvent dans les eaux usées [26]. La coloration de ces eaux usées est de plus en plus perçue comme une nuisance importante en causant des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité.

Le secteur textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. Les effluents issus de ce secteur peuvent être très chargés et très colorés [27]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique. Cette pollution présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transfert à travers la chaîne alimentaire. Nous pouvons ainsi citer les phénomènes les plus récurrents induits par les rejets riches en colorants :

- Les dangers potentiels

Eutrophisation : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques [13]. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [24].

Sous-oxygénation : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène bactérienne.

Couleur, turbidité, odeur : l'accumulation des colorants dans les cours d'eau en dehors de l'aspect inesthétique interfère avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. Le colorant en se décomposant dans l'eau induit une prolifération bactérienne qui produit des gaz nauséabonds (ammoniac, hydrogène sulfuré) et parfois des substances toxiques pour toutes les autres espèces du milieu [28].

- Les dangers à long terme

La persistance : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle [24, 27]**.** Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- les molécules aromatiques sont plus persistantes que les alcanes.
- Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés.
- La persistance des molécules aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

La bioaccumulation : désigne la capacité des organismes à absorber et à concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker [13].

Cancer : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [24].

Les sous produits de chloration (SPC) : l'effet mutagène, tératogène ou cancérigène des colorants apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation par le chlore. Nous pouvons ainsi citer comme sous produit d'oxydation les tri-halo-méthanes dont leur concentration dans les eaux traitées par le chlore peuvent atteindre plusieurs centaines de mg/L. Ces derniers sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [29].

V.2. Classification des colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. D'une manière générale, la molécule colorante est le chromogène c'est un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc…)

Les chromophores sont les groupements qui lui confèrent la couleur et les groupements auxochromes permettent sa fixation à la substance à colorer [30]. Nous donnons les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

Tableau 1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

Groupes Chromophores	Groupes Auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro ($-NO_2$ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	

Les colorants textiles synthétiques peuvent être classés soit selon leur constitution chimique donc en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent ou selon leurs technologies d'application.

V.2.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (figure V-1) [13, 30], nous pouvons ainsi citer :

- Les colorants azoïques : les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N═N-) reliant deux noyaux benzéniques.
- Les colorants anthraquinoniques : leur formule générale dérivée de l'anthracène elle montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou aminés.
- Les colorants indigoïdes : les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

- Les colorants xanthènes : les colorants xanthène dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence.
- Les phtalocyanines : ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre.
- Les colorants nitrés : ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très

modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO_2) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

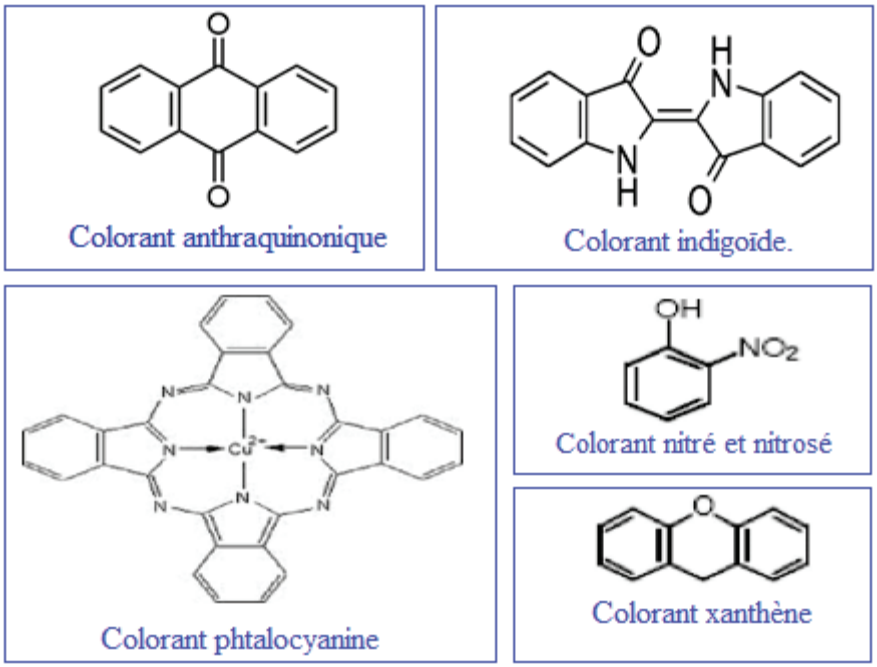


Figure V- 1. Structure moléculaire d'un colorant selon la classification chimique.

V.2.2. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [13]. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Donc différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes [31]. Il faut noter que l'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué [32].Nous pouvons ainsi distinguer [24]:

- Les colorants de cuve : sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale.
- Les colorants directs : sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.
- Les colorants à mordants : sont des colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de

cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

- Les colorants réactifs : ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine.
- Les colorants développés ou azoïques : ils sont insolubles, appelés aussi colorants au naphtol
- Les colorants dispersés : appelés aussi plastosolubles.
- Les colorants acides ou anioniques : très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylate. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amines des fibres textiles.
- Les colorants basiques ou cationiques: c'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.

V.3. Le bleu de méthylène et sa toxicité :

Le bleu de méthylène (BM) est l'exemple type du colorant cationique et c'est le colorant que nous avons pris comme modèle de polluant pour notre étude. C'est un produit qui est très toxique. Il peut provoquer des brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et des palpitations [33], son ingestion par la bouche produit une sensation de brulure, provoque des nausées, des vomissements, de la transpiration et des sueurs froides [27-28, 32]. Nous présentons à la figure V-2 la structure du BM.

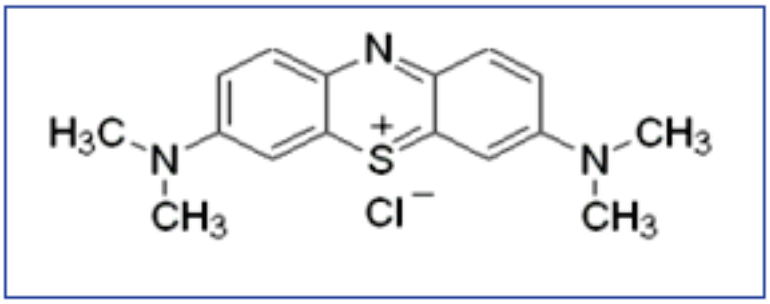


Figure V- 2. Structure moléculaire du bleu de méthylène.

VI. Les perturbateurs endocriniens :

Au cours des dernières décennies, divers études scientifiques ont attiré l'attention sur des effets éventuels sur les organes ou la fonction de reproduction de substances chimiques présentes

dans l'environnement [34]. Des études épidémiologiques observes en particulier une évolution de la fréquence de pathologies diverses touchant notamment les organes de la reproduction ou encore des altérations de la fertilité pour lesquelles les chercheurs interrogent une relation possible avec des effets perturbateurs endocriniens [35]. Les perturbateurs endocriniens agissent donc sur l'équilibre hormonal de nombreuses espèces vivantes sauvages ou domestiquées (animales, ou végétales dans le cas des phytohormones). Elles sont souvent susceptibles d'avoir des effets indésirables sur la santé en altérant des fonctions telles que la croissance, le développement, le comportement et l'humeur, la production, l'utilisation et le stockage de l'énergie, la fonction de repos (le sommeil), l'hémodynamique et la circulation sanguine, la fonction sexuelle et reproductrice. Leurs structures chimiques comme leurs origines sont extrêmement variées (figure IV-1).

Les perturbateurs endocriniens englobent un grand nombre de classes chimiques, incluant les hormones naturelles et synthétiques, des constituants de plantes, des pesticides, des composés utilisés dans l'industrie des plastiques et des produits de consommation, des sous-produits industriels et des polluants. Ils sont souvent largement répandus dans notre environnement. Certains sont persistants, et peuvent être transportés sur de grandes distances jusqu'à des régions peu fréquentées par l'homme. D'autres, fugaces, sont rapidement dégradés dans l'environnement, mais peuvent néanmoins contaminer des êtres vivants à des périodes critiques de leur développement.

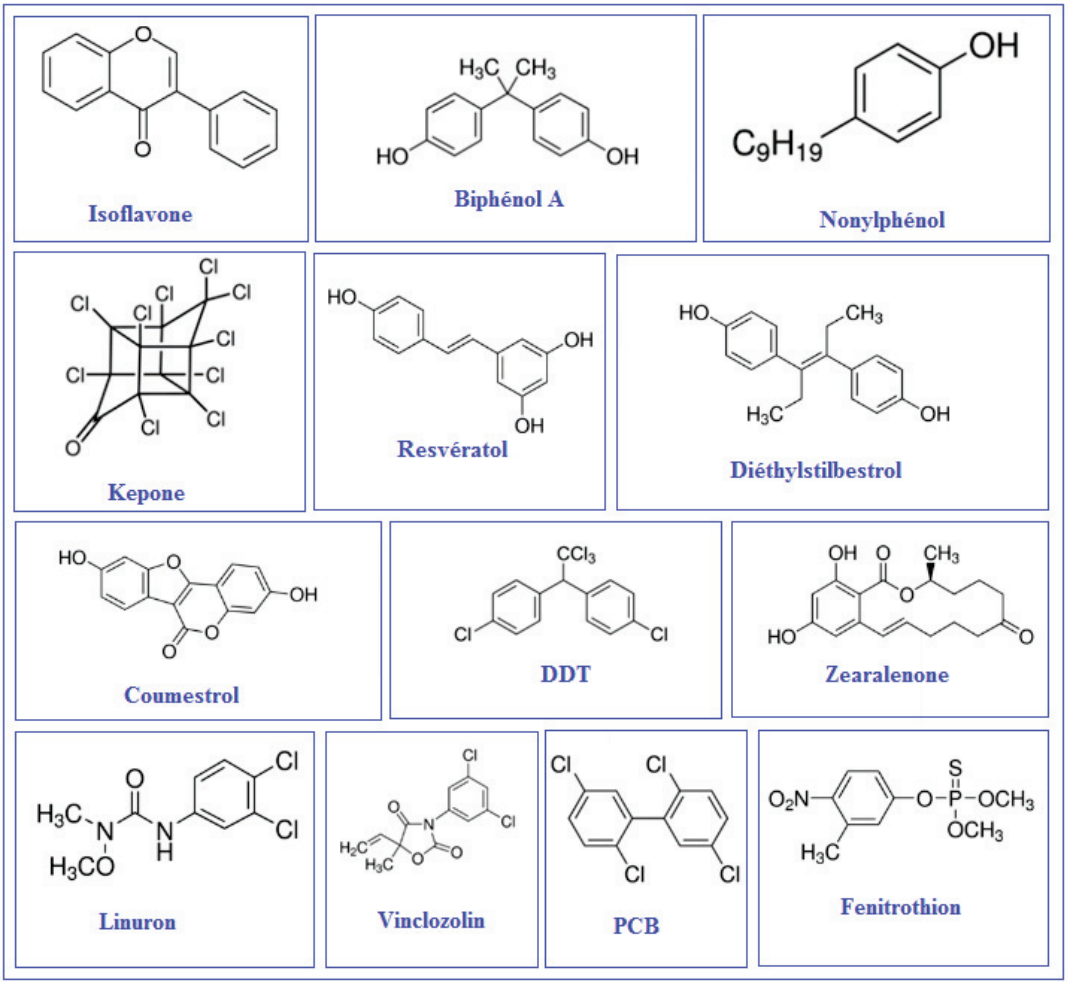


Figure VI- 1. Structures chimiques de différents perturbateurs endocriniens estrogéniques et antiandrogéniques

Le Bisphénol A (BPA).

VI.1.1. Propriétés physiques et chimiques :

Le Bisphénol A est le nom usuel du 2,2-(4,4-dihydroxyphényl)propane. Un solide blanc qui se présente sous forme de poudre, écailles ou cristaux, de faible odeur phénolique, peu soluble dans l'eau de 120 à 300 mg/l, soluble dans l'acide acétique, les solutions aqueuses alcalines et dans certains solvants (acétone, éthanol, méthanol), insoluble dans le n-heptane ou le Dichlorométhane [36]. Son pKa de 9,6 à 10,2.

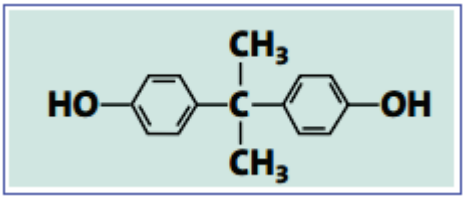


Figure VI- 2. Structure moléculaire du Bisphénol A.

VI.1.2. Usages :

Le Bisphénol A est utilisé principalement pour la fabrication des résines polycarbonates et de résines époxydiques dont les applications sont nombreuses et très variées (bouteilles, emballages alimentaires, industries électrique et électronique, industrie du bâtiment, équipement de la maison, matériel médical, multimédia, industrie automobile, matériaux composites, produits de revêtement de surfaces, peintures, encres d'imprimerie, adhésifs…)

Il est utilisé également pour la fabrication de phénoplastes, polyesters insaturés [37], polyols/polyuréthanes [38-39], revêtements intérieurs de récipients, polyamides modifiés, papiers thermiques et dans les procédés de production et d'utilisation du PVC…

VI.1.3. Sources et voies d'exposition de l'homme :

- Contamination par l'environnement.

Les sources d'entrée de BPA dans l'environnement sont multiples. Au niveau des usines de fabrication et d'élaboration, de faibles quantités de BPA sont autorisées à être directement rejetées dans l'atmosphère et dans les eaux de surface [39-40].

- Contamination par l'alimentation.

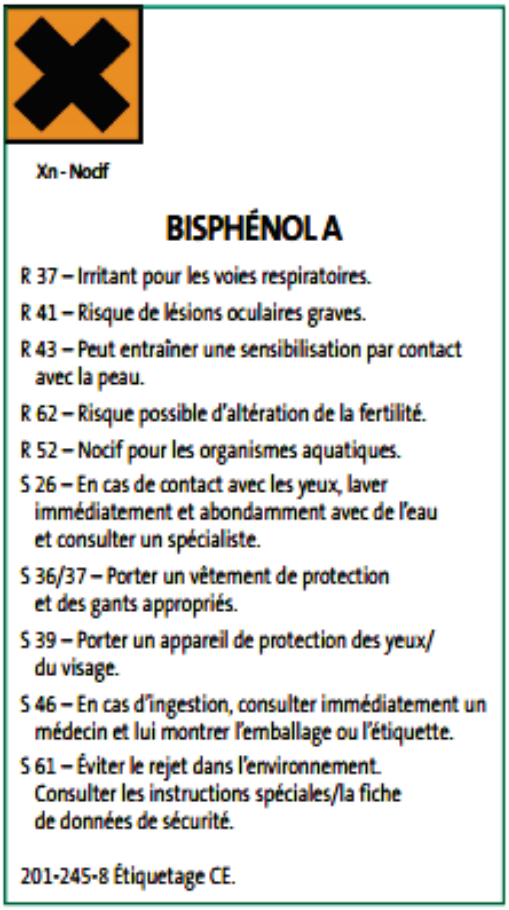
Si les objets contenant du BPA se trouvent partout dans notre environnement immédiat, et si ce dernier contient du BPA monomère (air, eau, sol), notre exposition se fait principalement par voie orale, au travers de la consommation d'aliments ayant été conditionnés dans des emballages fabriqués à partir de BPA polymérisé. Des molécules de BPA monomère, non polymérisé, peuvent en effet migrer vers les matrices alimentaires ou l'eau de boisson depuis les plastiques (bouteilles, conserves, cannettes, biberons…) [35]. Les amalgames dentaires sont une autre source d'exposition au BPA monomère.

VI.1.4. Données toxicologiques.

L'absorption de BPA est rapide est importante après exposition orale. Il est distribué dans les tissus, traverse la barrière placentaire et passe dans le lait maternel. Il est éliminé dans les urines sous forme glucurono-conjuguée et dans les fèces sous forme inchangée.

Nombreux tests récents ont démontré la toxicité du BPA même à de faibles doses. Le BPA est peu toxique pour l'animal en exposition aigue [36]. Il provoque une irritation sévère des yeux et est un irritant sensoriel pour le tractus respiratoire, mais n'est ni irritation ni sensibilisant pour la peau. Le foie et les reins semblent être la cible du BPA en exposition prolongée ou répétée [35]. Il n'est pas cancérogène par voie orale chez le rat, toutefois, il induit une légère augmentation non significative, des cancers du système hématopoïétique. Le bisphénol A perturbe le fuseau mitotique ou méiotique, induit une aneuploïde et engendre des adduits à l'ADN [36]. En effet

environ 3 millions de tonnes de bisphénol A sont produits chaque année dans le monde ! Chez l'homme elle baisse la qualité du sperme par une baisse de spermatozoïdes et augmente les risques de déficience sexuelle [35]. Le bisphénol A favoriserait également l'apparition du diabète, augmenterait les chances d'infertilité, engendrerait des troubles cardio-vasculaires et rendrait moins efficace le traitement par la chimiothérapie lors d'un cancer.

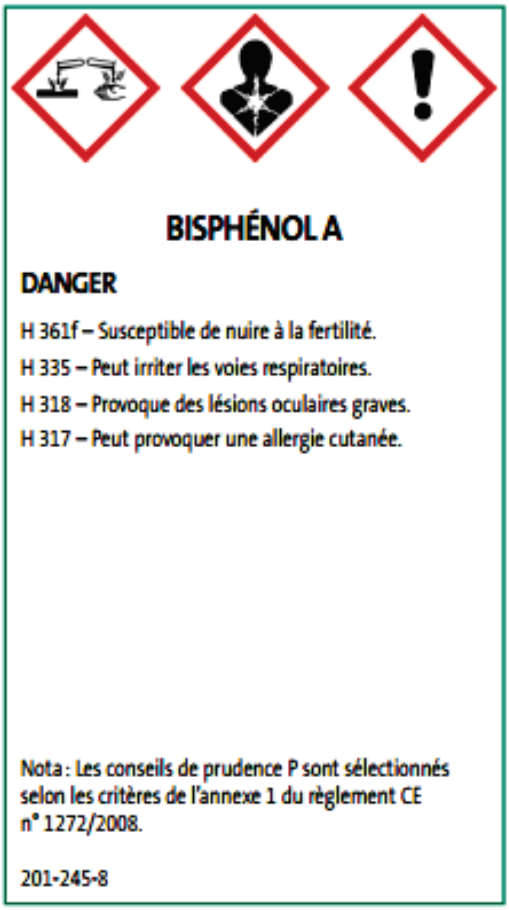

Xn - Nocif

BISPHÉNOL A

R 37 – Irritant pour les voies respiratoires.
R 41 – Risque de lésions oculaires graves.
R 43 – Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
R 62 – Risque possible d'altération de la fertilité.
R 52 – Nocif pour les organismes aquatiques.
S 26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 36/37 – Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
S 39 – Porter un appareil de protection des yeux/ du visage.
S 46 – En cas d'ingestion, consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

201-245-8 Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CE.


BISPHÉNOL A

DANGER

H 361f – Susceptible de nuire à la fertilité.
H 335 – Peut irriter les voies respiratoires.
H 318 – Provoque des lésions oculaires graves.
H 317 – Peut provoquer une allergie cutanée.

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

201-245-8

Selon le règlement CE n° 1272/2008.

VII. Procèdes de dépollution :

La production de déchets non ultimes, issus, pour l'essentiel du secteur industriel, semble pour l'instant inévitable. Les filières de traitement des centres spécialisés visent alors différents objectifs :

- Permettre le recyclage total ou partiel de ces déchets ;
- Faciliter leur valorisation sous forme de matière ou d'énergie ;
- Permettre leur retour « éco-compatible » dans l'environnement après détoxication ou stabilisation-solidification ;

- Enfin, les décomposer, plus ou moins complètement, en espèces chimiques plus «inoffensives».

Ces filières nécessitent la mise en œuvre de techniques très variées qui relèvent de différentes disciplines scientifiques : thermique, mécanique, physique, chimie, physico-chimie ou biologie [41]. Le choix d'un procédé de traitement répond à une démarche rationnelle dont les principales étapes sont décrites figure VII-1. Ce choix passe, au préalable, par la détermination des objectifs applicables au déchet : valorisation ou élimination. Après avoir déterminé les contraintes liées au milieu récepteur et les caractéristiques du déchet étudié, le choix du ou des procédés se fera après une étude technico-économique et cindynique (science très récente qui étudie les catastrophes).

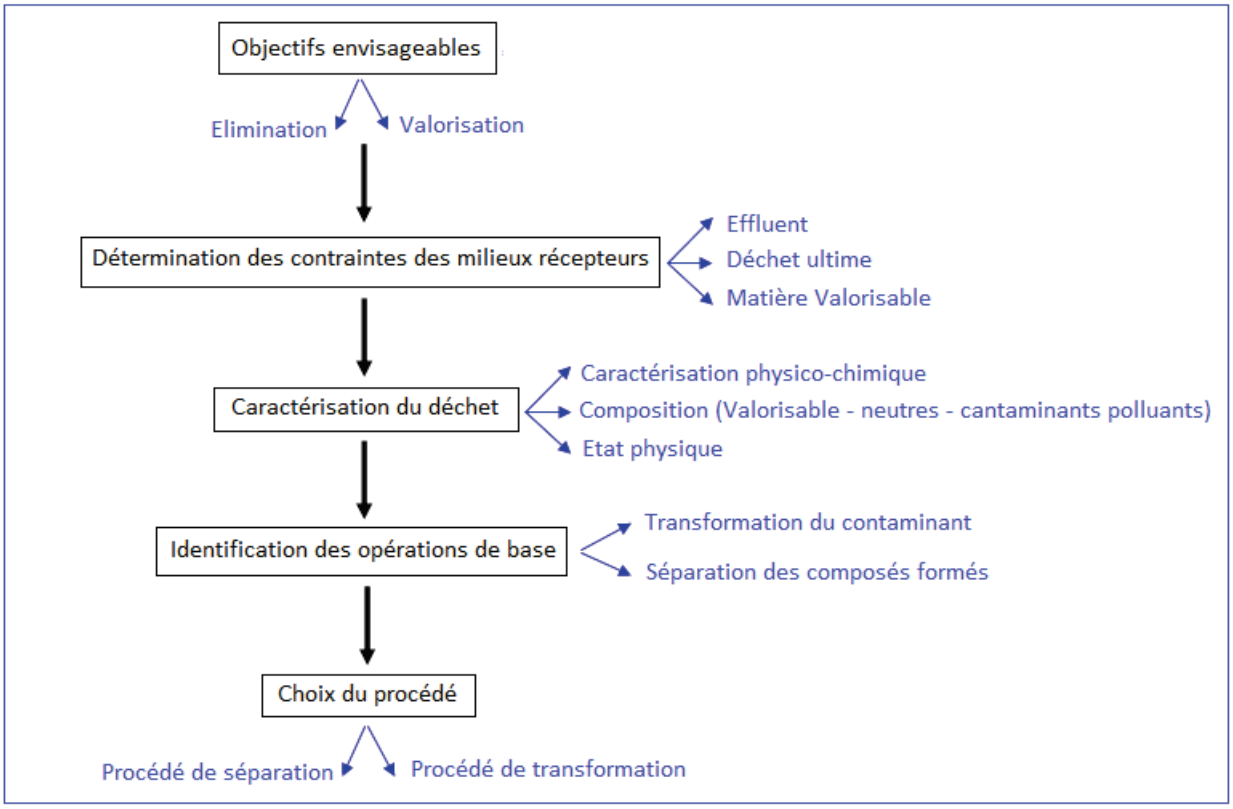


Figure VII- 1. Démarche en vue du choix d'un procédé de traitement d'un déchet.

Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de dépollution visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients. Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques.

VII.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption)

VII.1.1. Oxydoréduction

L'objectif poursuivi lors du traitement des déchets par oxydoréduction est la transformation des polluants [42]:

- Soit en une forme moins nocive pour l'environnement et qui peut être rejetée dans le milieu naturel
- Soit en une forme dont l'extraction et la stabilisation sont facilitées.

VII.1.2. La précipitation : Mise à pH

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée. Elle représente, en effet, 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds dissous**.** La précipitation des eaux résiduaires a deux objectifs :

- Transformer les ions métalliques en solution en composés insolubles, ce qui permet alors leur séparation ultérieure après décantation et filtration ;
- Ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH compatible avec les conditions de rejet dans le milieu récepteur.

Le traitement des eaux usées par précipitation provoque la décantation des ions métalliques sous forme de composés peu solubles (souvent des hydroxydes) [41]. La précipitation des métaux présents dans les effluents acides est effectuée le plus souvent à l'aide de chaux ou de soude.

VII.1.3. Echange d'ions

Les systèmes échangeurs d'ions sont constitués de résines possédant un squelette obtenu par polymérisation, plus un groupement actif capable d'échanger des ions mobiles avec d'autres ions de même signe [24]. L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge continue dans une solution, exemple un métal (cation), sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide [43]. Cependant, ce traitement est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matière organique ainsi que par les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds**.**

VII.1.4. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules à la surface d'un solide par des forces d'interactions faibles de type Van der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. L'adsorption est généralement utilisée pour la rétention des polluants organiques en phase aqueuse ou la capture de polluants minéraux ou organiques dans les gaz [41]. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé**.**

VII.1.5. Electrolyse

L'électrolyse consiste à imposer un courant entre deux électrodes plongées dans un électrolyte. Il se produit alors des phénomènes :

- D'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode.
- De réaction chimique entre les espèces présentes dans l'électrolyte et les espèces formées.
- De transport (migration sous l'effet du champ électrique, diffusion).

L'électrolyse est un procédé ancien et maîtrisé, utilisé de manière industrielle depuis plus d'un siècle pour le revêtement des pièces métalliques. Elle a été mise en œuvre pour la récupération des métaux nobles tels que l'or et l'argent dans certains déchets industriels. Pour ces métaux, le recours à cette technique était parfaitement justifié du point de vue économique [41]. L'application de l'électrolyse à la récupération d'autres métaux est plus récente. Elle se heurte à des difficultés d'ordre économique qui sont liées aux performances des électrolyseurs pour les solutions de faibles concentrations [24]. On observe, en effet, une chute de rendement due principalement à la réduction des transferts d'ions dans la solution et, éventuellement, à la prédominance de réactions parasites (dégagement d'hydrogène dû à la réduction des ions H^+, par exemple).

VII.2. Procédés de transfert membranaire

Une membrane est une barrière mince (de quelques nanomètres à quelques millimètres) dans laquelle permet le passage de certaines entités chimiques sous l'effet d'une force de transfert (gradient de pression, de concentration, de température, de potentiel électrique...) [41].

La séparation par les procédés à membrane présente différents avantages par rapport aux techniques traditionnelles (évaporation, distillation, cristallisation...) : elle peut être employée à température ambiante ou proche de l'ambiante, en général sans changement de phase. Le procédé fonctionne en continu, est facilement automatisable et de maintenance faible. Il ne nécessite pas de réactifs chimiques.

VII.2.1. Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression [42]**.** C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires**.**

VII.2.2. Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse**,** l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [42]**.**

VII.3. Procédés biologiques

Les procédés biologiques sont utilisés pour le traitement secondaire des eaux résiduaires urbaines et industrielles. Dans leur configuration de base, ils sont essentiellement employés pour l'élimination des composés carbonés présents sous forme soluble tels que sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les solutions par voie physico-chimique sont souvent peu efficaces, coûteuses ou difficiles à mettre en œuvre [44]. Ces composés organiques sont nocifs pour l'environnement puisque leur dégradation implique la consommation de l'oxygène dissous dans l'eau et nécessaire à la survie des animaux aquatiques. Le but des traitements biologiques est d'éliminer la pollution organique soluble au moyen de micro-organismes, bactéries principalement [14]. Les micro-organismes hétérotrophes, qui utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie, ont une double action :

- La matière organique est en partie éliminée sous forme gazeuse lors de la minéralisation du carbone avec production de CO_2 dans les procédés aérobies et de biogaz [CO_2 + CH_4] dans les procédés anaérobies.
- Transformée en particules solides constituées de micro-organismes issus de la multiplication bactérienne. Ces particules peuvent être facilement séparées de la phase liquide par des moyens physico-chimiques tels que la décantation par exemple.

Si nécessaire, la transformation des ions ammonium (NH_{4+}) en nitrate (NO_3^-) ou nitrification peut être réalisée simultanément. Ces procédés peuvent aussi permettre d'éliminer l'azote et le phosphore par voie biologique moyennant la mise en œuvre d'étapes supplémentaires dans la filière de traitement : mise en place d'un bassin d'anoxie, d'un bassin d'anaérobie, ….

VIII. Conclusion

Dans cette partie on s'est intéressé à l'énumération les principaux types de polluants et plus précisément à la pollution des métaux lourds ; dont les plus fréquentes sont les cations de métaux lourds, des colorants ; dont les plus toxiques étant les colorants cationiques, et des perturbateurs endocrâniens ; tels que le BPA, en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires.

En deuxième lieu, on s'est intéressé à l'énumération les divers procédés de dépollution ; les procédés de transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire, ainsi que les procédés biologiques. Parmi les procédés cités, nous somme intéressé par le procédé d'adsorption qui est considérée comme une méthode efficace et économique utilisée pour l'élimination effective des polluants des eaux usées. Les principaux travaux antérieurs seront présentés avec de plus amples détails concernant les caractéristiques d'adsorption aux interfaces solides-liquides, dans la partie suivante.

Partie 1. Revue Bibliographique.

Chapitre 2 : Adsorption aux interfaces solides-liquides.

TABLE DES MATIERES

I. Généralité sur le phénomène d'adsorption 29
II. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants 30
III. Classification des isothermes d'adsorption 31
Interprétation des isothermes d'adsorption 33
IV. Modélisation de l'adsorption 34
IV.1. Cinétique d'adsorption en phase liquide 34
IV.1. 1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre: 35
IV.1. 2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre: 35
IV.1.3. Modèle de la diffusion intra-particule: 36
IV.2. Isotherme d'adsorption en phase liquide 36
IV.2.1. Isotherme de type I : modèle de Langmuir. 36
IV.3.2.2. Isotherme de type II : modèle de Freundlich: 38
IV.3.2.3. Autres modèles mathématiques: 38
V. Les facteurs influençant l'adsorption 38
V. 1. La nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, pHPZC 38
V. 2. La nature de l'adsorbat 39
V. 3. pH du milieu 39
V. 4. Polarité 40
V. 5.Température 40
V. 6. Cas des mélanges : Notion de compétition 40
VI. Les adsorbants 40
VI.1. Critères de sélection pour les adsorbants 41
VI.2. Charbons actifs 41
VI.3. Zéolites 42
VI.4. Gels de silice 43
VI.5. Alumines activées 43
VI.6. Adsorbants à base de polymères 43
VI.7. les adsorbants magnétisables 43
VII. Conclusion 45

Partie 1. Revue Bibliographique.

Chapitre 2 : Adsorption aux interfaces solides-liquides.

I. Généralité sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide [45]. Il existe deux types de processus d'adsorption :

- Adsorption physique ou physisorption.
- Adsorption chimique ou chimisorption.

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, les forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Vander-Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques. Elle est réversible et peu spécifique [46]. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ. mol^{-1} et considérée comme faible : « la désorption peut donc être totale ».

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation [46]. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons et en conséquence, la destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique résulte donc d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ. mol^{-1}: la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou en multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit par un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

II. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants

Il existe plusieurs techniques dont les plus utilisées sont le mode discontinu ou batch et le mode continu ou étude en colonne. D'un point de vue expérimental, la manipulation en mode batch est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire. C'est une méthode qui consiste à mettre en contact un volume fixé de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies et pouvant être facilement modifiés. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec l'adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. Le milieu est alors agité pendant un temps donné, puis séparé. La comparaison de la solution initiale et du surnageant par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé. Et donc d'évaluer l'effet des paramètres opératoires sur les performances de l'adsorbant utilisé. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Elle permet aussi de modéliser la cinétique d'adsorption ainsi que de déterminer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption.

L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau, de l'efficacité d'élimination des polluants et du taux de désorption.

La capacité d'adsorption et l'efficacité d'élimination permettent de dimensionne l'adsorbeur, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et le polluant. La capacité d'adsorption notée q_t (mg/g) est la quantité de polluant adsorbée à l'instant t (min) par un matériau. Elle est définie par la formule suivante [2, 9, 47]:

$$q_t = \frac{(C_i - C_e).V}{W} \qquad (mg/g)$$

L'efficacité d'élimination d'un polluant notée R% est calculée à l'aide du bilan matière :

$$R\ (\%) = \frac{(C_i - C_e).100}{C_i}$$

Où C_i est la concentration initiale de la solution (en mg/L).

C_e est la concentration à l'équilibre de la solution (en mg/L).

W est la masse initiale d'adsorbant (en g).

V le volume de solution (en L).

La régénération d'un adsorbat est une propriété importante pour les adsorbants. La régénération à un double objectif ; la restauration de la capacité d'adsorption d'adsorbants épuisés et la récupération des polluants présents dans la solution aqueuses (si nécessaire) [1]. La désorption représente le processus inverse de l'adsorption par lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat. Le taux de désorption noté r% définie par la formule suivante :

$$r\,(\%) = \frac{\text{Quantité de polluant désorbé}}{\text{Quantité de polluant adsorbé}} * 100$$

$$r\,(\%) = \frac{C_{des}}{(C_i - C_e)} * 100$$

Ou C_{des} (en mg/L) est la concentration de polluants résiduels ou désorbées dans le milieu aqueux, C_{ads} est la concentration à l'équilibre de polluant adsorbé sur l'adsorbant, dont C_i est la concentration initiale de la solution (en mg/L); C_e est la concentration à l'équilibre de la solution (en mg/L).

III. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure des isothermes d'adsorption est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales de l'adsorbant. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives. L'analyse peut en être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption en cinq types très distincts, décrite initialement par Brunauer, Deming et Teller [48], nous reproduisons cette classification sur la figure III-1 :

- L'isotherme d'adsorption du **type I** est le type de LANGMUIR caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.
- L'isotherme d'adsorption du **type II** est le type appelé sigmoïde. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.) [48, 58], la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit

progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

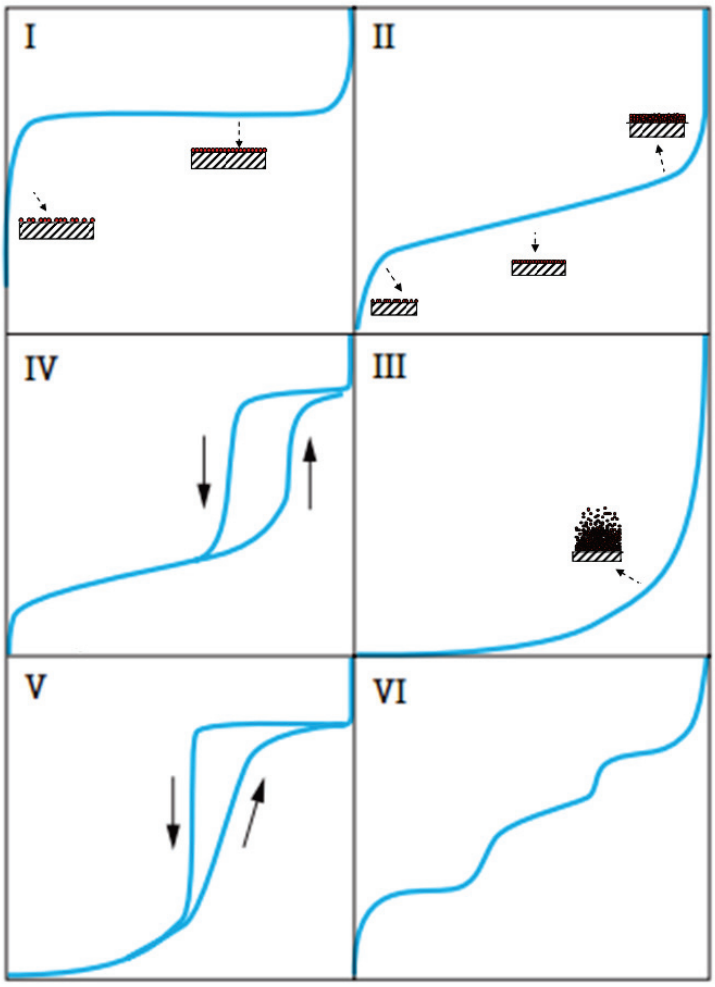


Figure III- 1. Classification des isothermes d'adsorption selon BET. [48].

- L'isotherme d'adsorption du **type III :** La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées. La quantité des adsorbants adsorbée croît sans limite. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.
- L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.
- Les isothermes d'adsorption du **type V** est beaucoup plus rares : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type III au premier lieu. Puis, ils ressemblent à celles du type IV, à des valeurs plus élevées de la saturation relative. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

- L'isotherme d'adsorption à marches, du **type VI**, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification qui vise à distinguer des adsorbants typiques. En réalité, les isothermes d'adsorption obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité des adsorbants étudiés [45]. Par ailleurs il convient aussi d'insister sur le fait qu'il est facile de prévoir l'allure de l'isotherme d'adsorption qui peut être obtenue sur un adsorbant connu mais qu'il n'est jamais facile d'interpréter, avec une certitude absolue, les données expérimentales obtenues sur un adsorbant inconnu. On est encore dans un domaine en pleine évolution où les perfectionnements technologiques et la découverte de nouveaux matériaux peuvent encore apporter des résultats surprenants.

Interprétation des isothermes d'adsorption

D'une façon générale, on peut considérer que l'adsorption s'effectue à des concentration initiales de l'adsorbat relatives d'équilibre d'autant plus faibles que l'attraction de l'adsorbat par l'adsorbant est plus forte. Nous avons schématisé sur la figure III-2 les résultats qu'il est possible d'obtenir dans le cas d'un matériau complexe donnant une isotherme composite (type I + type IV).

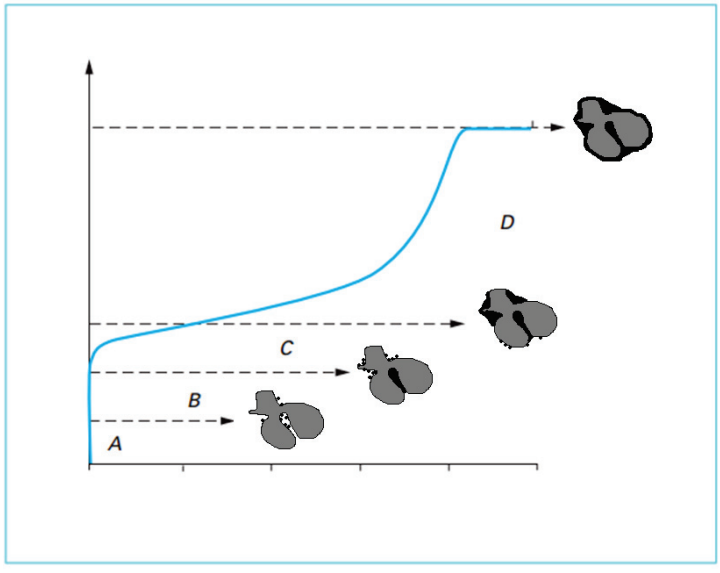


Figure III- 2. Isotherme d'adsorption physique composite (type I + type IV)

- Lorsque l'adsorbat est mis en contact de l'adsorbant, l'adsorption se produit en premier lieu (domaine A et B) sur les « centres les plus actifs » de la surface de l'adsorbant. La nature de ces centres actifs ne peut être précisée que grâce à une connaissance détaillée de la nature physico-chimique de l'adsorbant et de son « histoire », ainsi que par des études

complémentaires. Les molécules adsorbées sur ces centres actifs sont le plus fortement liées, et leur énergie d'adsorption dépend de la nature du couple adsorbant/adsorbable ; on dit alors que les interactions mises en jeu sont « spécifiques ».

- Le domaine C est celui de l'adsorption monomoléculaire : à la fin de ce domaine, on peut considérer que, statistiquement, la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées.
- Le domaine D ; on peut observer une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. La surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement : l'adsorption est multimoléculaire.

IV. Modélisation de l'adsorption

Les phénomènes d'échanges qui se produisent à l'interface adsorbat-adsorbant peuvent être mis en évidence sur la base de deux critères ; la détermination des isothermes d'adsorption qui permettent d'obtenir également la capacité de fixation à l'équilibre et la détermination de la cinétique de fixation. La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques. Un bon accord entre les deux (données expérimentales et modèle théorique) indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet aussi de connaitre les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu.

IV.1. Cinétique d'adsorption en phase liquide

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases. Elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée "q_t" à l'instant "t" et la quantité adsorbée à l'équilibre "q_e" [23, 49]. L'adsorption des polluants initialement présents en solution sur des adsorbants solides en fonction du temps comprend les quatre étapes suivantes :

1. Transport des polluants de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant ;
2. Transport des polluants à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant;
3. Diffusion des polluants à l'intérieur des pores ;
4. Réaction (physique ou chimique) des polluants à la surface interne de l'adsorbant.

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant.

Il existe plusieurs théories de la cinétique d'adsorption pour étudier le mécanisme d'adsorption.

- La vitesse d'adsorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination « Driving force models »; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.
- La vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion.

IV.1. 1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre:

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est établi par Lagregren. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e, et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [50]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\mathrm{Ln}(q_e - q_t) = \mathrm{Ln}\, q_e - k_1 t$$

Où:

k_1: La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

IV.1. 2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre:

Le modèle du pseudo deuxième ordre (Ho et Mackay, 1998) suggère l'existence d'une chimisorption [51], un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [7]. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2.(q_e - q_t)^2$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2.q_e^2} + \frac{1}{q_e}.t$$

Où :

k_2: la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g. mg. min^{-1}).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e: la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

IV.1.3. Modèle de la diffusion intra-particule:

Le modèle de la diffusion intra-particule est proposé par Weber et Morris [52]. Il est représenté par l'équation suivante [53-54]:

$$q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} + C$$

Où k_{int}: la constante de la diffusion intra particule en (mg/g $min^{1/2}$).

C : constante (mg/g)

La courbe de ce modèle présente une multi-linéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes. La première légèrement concave, attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée). La deuxième linéaire, où l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intra-particule (adsorption graduelle). La troisième, un palier qui correspond à l'équilibre. La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle [55].

IV.2. Isotherme d'adsorption en phase liquide

Nombreux auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et sa concentration dans la solution à l'équilibre (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus communes.

IV.2.1. Isotherme de type I : modèle de Langmuir.

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane [1, 7, 9]: il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se mettent en place (Do, 1998). Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [56]:

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former (adsorption monocouche).

- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ; il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

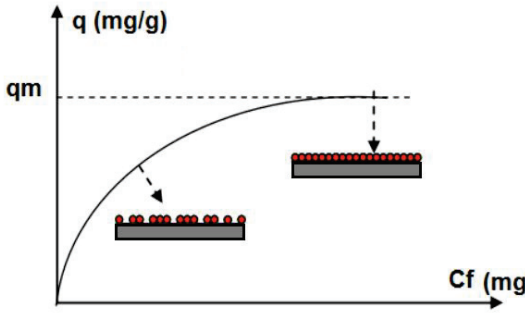


Figure IV- 1. Isotherme d'adsorption de Langmuir.

Donc, le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes spécifiques dans l'adsorbant (figure IV-1). Ce modèle a trouvé une application fructueuse dans beaucoup de processus d'adsorption en monocouche [57].

L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L . C_e}$$

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L . q_m} + \frac{Ce}{q_m}$$

Où ; q_e : représente la quantité d'ions métallique adsorbé sur l'absorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : décrit la concentration à l'équilibre d'ions métallique en solution (mg/L).

q_m : dénote la capacité maximale d'adsorption correspondant pour achever la couverture de monocouche.

K_L : la constante d'adsorption de Langmuir à l'équilibre ($L.mg^{-1}$).

Ainsi, une courbe représentative de (C_e/q_e) en fonction de (C_e) aboutit à une ligne droite de pente ($1/q_m$) et un ordonné de ($1/K_L q_m$). Le type de l'isotherme de Langmuir peut être utilisé pour prévoir si l'adsorption est favorable ou défavorable en termes de paramètre d'équilibre R_L [7], qui est défini par l'équation suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L . C_i}$$

Ici C_i (mg/L) est la concentration initiale d'ions métallique. R_L indique le type d'isotherme pour être irréversible (R_L=0), favorable (0 < R_L < 1), linéaire (R_L =1) ou défavorable (R_L > 1).

IV.3.2.2. Isotherme de type II : modèle de Freundlich:

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich (1926) [57-58]. Le modèle de Freundlich est appliqué à l'adsorption en monocouche comme le modèle de Langmuir, mais pas une isotherme de type de saturation [7]. Le modèle d'adsorption de Freundlich est représenté par la formule empirique comme suit:

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}}$$

La forme linéaire de l'équation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\text{Log}\, q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n}\text{Log}C_e$$

Où K_F est la constante de Freundlich, n est un paramètre empirique lié à l'intensité d'adsorption. La valeur de n varie avec l'hétérogénéité de l'adsorbant. Le graphe décrivant log q_e en fonction de log C_e donne une droite de pente n, dont l'ordonnée à l'origine est log K_F. Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation. Le paramètre n de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple adsorbant/adsorbat : pour $n > 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $n < 1$ elle est plus faible [7].

IV.3.2.3. Autres modèles mathématiques:

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbat. La plupart de ces modèles (isotherme de Gibbs [4], isotherme BET (Brunauer-Emmett-Teller) [3, 4, 59], et isotherme de Temkin [3, 60]…) sont empiriques.

V. Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après. Il faut cependant se souvenir qu'une réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat (chimisorption) se superpose parfois à l'adsorption simple par physisorption [23, 46]. D'autres facteurs influencent l'adsorption des polluants comme ses caractéristiques (solubilité, structure, masse moléculaire, pKa, charge, polarité) et les conditions expérimentales du système analytique utilisé.

V. 1. La nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, pH_{PZC}

«Tout solide est un adsorbant potentiel» [61]. Un bel exemple de ceci est la difficulté de doser des polluants à l'état de traces à cause de l'adsorption dont ils sont l'objet de la part du récipient

qui les contient. La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbat qui est souvent différente de la surface spécifique totale du matériau. L'adsorption n'est donc souvent pas proportionnelle à la surface spécifique du solide. L'adsorption dépend donc de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer. Il existe une adsorption localisée et une adsorption non localisée. Une surface solide peut être représentée comme une fluctuation d'énergie potentielle qui peut être uniforme ou non uniforme. Dans l'adsorption localisée, la fluctuation d'énergie est homogène entre les sites, et si tous les sites ont la même énergie alors la surface est uniforme. Si, au contraire, les fluctuations d'énergie sont irrégulières, et si les sites ont des énergies différentes, alors la surface est non uniforme. Une fois le polluant adsorbé à la surface d'un site, il peut migrer de site en site s'il acquiert suffisamment d'énergie cinétique pour vaincre la barrière énergétique entre sites. Dans ce cas, l'adsorption est mobile. Si l'énergie cinétique est inférieure à la barrière énergétique, l'adsorption est localisée. L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat. Il faut souligner que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption, on peut citer le pH_{pzc} (pH de point de charge nulle), les groupements fonctionnels de surface etc...

V. 2. La nature de l'adsorbat

La Règle de LUNDELIUS [61] indique que: « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par exemple, les acides gras inférieurs (de 1C à 4C) sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leurs solutions aqueuses, et de moins en moins bien à partir de leurs solutions toluéniques quand le nombre de C augmente. Pour adsorber, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, considération d'où découlera la théorie solvophobique [61]. La Règle de TRAUBE [61] indique que: «L'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues (des acides : formique, acétique, propénoïque, butyrique) ». Ceci est dû à la dimension des molécules, et au « poids » du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne. La longueur de chaîne est plus importante que la forme de celle-ci [61].

V. 3. pH du milieu

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions

présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des protons (H^+) favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Ce-pendant dans le cas contraire (OH^- élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle décrit par Dzomback et Morel 1990). En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

- $pH < pH_{pzc}$: la charge de surface nette est positive.
- $pH > pH_{pzc}$: la charge de surface nette est négative

V. 4. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'objet le plus polaire parmi le solvant et l'adsorbant. L'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite un non-polaire [61].

V. 5.Température

L'adsorption physique est généralement exothermique, si bien que les résultats sont meilleurs à froid. La chimisorption par contre est endothermique [61].

V. 6. Cas des mélanges : Notion de compétition

C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [61]. En général, les eaux usées contiennent plus qu'une espèce polluante. L'adsorption dépond non seulement des constituants du milieu (organique et inorganique), mais également de la nature des espèces impliqués, et de leur compétition pour les sites d'adsorption. Habituellement, quand l'adsorption simultanée de plusieurs espèces impliquées est comparée à leur comportement individuel, on constate que l'adsorption est plus faible dans les systèmes concurrentiels. Plus les adsorbats sont fortement adsorbées moins ils sont affectés par la compétition que les adsorbats faiblement adsorbées.

VI. Les adsorbants

«Tout solide est un adsorbant potentiel» [61]. Cependant, les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2/g, atteignant même quelques milliers de m^2/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [46]. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : le

charbon actif, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires).

VI.1. Critères de sélection pour les adsorbants

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères [62] :

- **Sélectivité** : Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation sera facile et plus les procédés seront performants au niveau des rendements ou des énergies à mettre en jeux mais aussi des productivités.
- **Capacité** : Il s'agit des quantités adsorbées des constituants lourds à éliminer dans les conditions de l'alimentation. Plus ces capacités sont grandes, plus les productivités seront importantes et moins les coûts d'investissement seront élevés.
- **Cinétiques** : La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements. De ce fait, un bon adsorbant doit donc posséder non seulement des propriétés thermodynamiques intéressantes mais aussi des propriétés cinétiques satisfaisantes.
- **Résistances mécanique, chimique et thermique** : Les adsorbants doivent être résistants à l'attrition, au changement de conditions opératoires (pression et température), aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.
- **Coûts de fabrication** : Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.
- **Régénérabilité** : Pour les procédés avec régénération, les adsorbants doivent être faciles à régénérer. La régénérabilité d'un adsorbant affecte directement la respiration (différence entre les quantités adsorbées à la fin de la phase d'adsorption et à la fin de la phase de désorption) et détermine la capacité utile d'un adsorbeur. La régénérabilité d'un système d'adsorption est essentiellement caractérisée par la forme des isothermes d'adsorption.

VI.2. Charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix

de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux mésopores (2 à 50 nm) et aux macropores (> 50 nm). Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures. La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface [46]. En conséquence, ils n'ont pas besoin de séchage préalable sévère et adsorbent de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur, etc.

Du fait de leur distribution assez large des tailles de pores, les charbons actifs ont des sélectivités plutôt faibles pour l'adsorption des molécules de tailles différentes. Pour augmenter les sélectivités, il est possible de préparer des charbons actifs avec une distribution de pores très étroite par des processus d'activation spécifiques, en utilisant par exemple un post-traitement des charbons actifs par le craquage ou la polymérisation de certaines espèces comme le benzène ou l'acétylène sur la surface. Les charbons actifs ainsi obtenus sont appelés tamis moléculaires carbonés. C'est ce type de charbons actifs qui est utilisé pour la production de N_2 à partir de l'air avec un procédé de séparation basé sur des sélectivités cinétiques. Les tailles effectives des micropores dans les tamis moléculaires carbonés peuvent varier entre 0,3 et 0,8 nm [46].

VI.3. Zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de taille moléculaire, formés entre des fenêtres, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer. La structure microporeuse est donc déterminée par les réseaux cristallins si bien qu'elle est complètement uniforme sans distribution de taille [46]. De nombreuses structures différentes de zéolites existent selon la manière dont sont arrangées les unités élémentaires (qui sont composées des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4) et selon le rapport Si/Al. Deux des zéolites les plus courantes sont les zéolites A et X.

Les zéolites ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un

cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{2+}), le lithium (Li^+), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolites ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. Le rapport Si/Al dans les zéolites est toujours supérieur ou égal à 1, mais n'a pas de limite supérieure. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe de préférence les hydrocarbures [46]. La silicalite est une zéolite particulière, constituée presque entièrement de silice. Cette zéolite a des comportements similaires à ceux des charbons actifs, mais résiste mieux à l'humidité et est plus stable thermiquement.

VI.4. Gels de silice

Les gels de silice ($SiO_2 \cdot nH_2O$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm [46]. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc.

VI.5. Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [46].

VI.6. Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux [46].

VI.7. les adsorbants magnétisables

Tous les adsorbants décrits précédemment ont l'inconvénient commun inhérent à la difficulté de leurs récupérations après le processus d'adsorption. La technologie de séparation magnétique constitue une manière efficace, rapide et économique pour la séparation des adsorbants magnétisable. Cette technologie s'est avéré être une méthode alternative pour le traitement des eaux usées. Le principe de base de la séparation magnétique en dépollution consiste à ajouter au milieu des particules magnétiques qui adsorbent divers polluants puis de les extraire grâce à

l'application d'un champ magnétique. Le principal avantage de cette technologie est qu'une grande quantité d'eaux usées peut être purifié en une très courte période de temps en utilisant moins d'énergie et ne produisant pas de contaminants. Elle permet aussi de pallier les inconvénients des méthodes de filtration ou de décantation qui conduisent le plus souvent à la formation de boues [47, 63].

Divers adsorbants magnétique ont ainsi vue le jour. Les plus connues sont les nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques, comme la maghémite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4, qui peuvent être facilement préparés par coprécipitation alcaline [64] et qui acquièrent en solution une charge négative, ce qui leurs permet de retenir les polluants cationique tel que les métaux lourd [1, 65].

Les nanoparticules d'oxydes de fer peuvent être utilisées seules nues, c'est-à-dire sans recouvrement. Par exemples, N. Nasser [1] a montré l'efficacité de l'utilisation de nanoparticules de magnétite pour éliminer l'ion de plomb Pb (II). En effet, les particules de magnétite présentent une bonne capacité d'adsorption jusqu'à 36 mg/g.

Les nanoparticules d'oxydes de fer peuvent être associées à d'autres composés ou molécules portant différents ligands pour renforcer leur affinité vis-à-vis de certains polluants spécifique. La fonctionnalisation de la surface des nanoparticules d'oxydes de fer par greffage des molécules organiques a permis d'améliorer leurs aptitude à l'élimination de certains polluants. H. Yong-Meiet et al [7] ont pu greffer par liaison covalente le 1,6-hexadiamine sur des nanoparticules de magnétite Fe_2O_3 et d'augmenter ainsi leur aptitude à capter l'ion de cuivre Cu (II). Nous pouvons aussi citer d'autre auteurs qui ont opté de préparer des particules composites contenant l'oxyde de fer comme composé primordial ; Y Feng et al [2] qui ont préparé un adsorbant composite constitué de nanoparticules d'oxydes de fer et d'hydroxyapatite, l'adsorbant obtenue a montré une grande efficacité à éliminer l'ion de Cadmium Cd (II) et l'ion de Zinc (II) en solution aqueuse.

Les nanoparticules d'oxydes de fer ont été revêtues avec divers composants donnant lieu à une structure cœur-écorce. Cette encapsulation qui peut se faire aussi bien de manière covalente ou par une adsorption physique, fournit aux nanoparticules d'oxydes de fer une protection contre des conditions extérieures qui pourront limiter leur efficacité en tant qu'adsorbant. Cette encapsulation leur fournit en plus une fonctionnalisation adaptée aux polluants ciblés, la matrice encapsulante peut être aussi bien minérale qu'organique. L'encapsulation de nanoparticules d'oxydes de fer peut se faire soit par un polymère naturel tel que le chitosan [47], soit par un polymère synthétisé, tel que l'acide polyacrylique [9, 11].

Il faut noter que l'utilisation des nanoparticules d'oxydes de fer encapsulé en tant qu'adsorbant s'est aussi fortement développée dans le domaine biomédical, en effet ces particules sont aussi utilisées en biologie dans le domaine de diagnostic [66-67], pour immobiliser aussi bien les virus [68], les enzymes et les protéines [69-70], et les acides nucléiques [71].

VII. Conclusion

Dans cette partie on s'est intéressé à l'énumération des principales caractéristiques de l'adsorption et plus précisément à la description des processus d'adsorption.

Durant ces dernières années, les travaux se sont orientés dans la direction de la recherche de supports innovants à faible cout. On a cherché dans la littérature à étudier les différents travaux réalisé pour la rétention de divers polluants sur des supports magnétisables. Les principaux travaux antérieurs seront présentés avec de plus amples détails mécanistiques concernant les techniques de leurs élaborations, dans la partie suivante.

Partie 1. Revue Bibliographique.

Chapitre 3 : Techniques d'élaboration des Latex magnétiques.

TABLE DES MATIERES

I. Introduction 47

II. Ferrofluides 47

II.1. Ferrofluides ioniques 47

II.2. Ferrofluides organiques 49

III. Les Latex magnétiques 50

IV. Procédés d'élaboration des latex magnétiques: 51

IV.1. Procédés d'élaboration des latex magnétiques avec synthèse séparée de la matrice polymères et de la charge magnétique 55

IV.2. Procédés d'élaboration des latex magnétiques par polymérisation et en présence d'une charge magnétiques 55

IV.3. Procédés d'élaboration des matériaux magnétiques en présence de particules de polymères 55

IV.4. Procédés d'élaboration des matériaux magnétiques utilisés dans ce projet 55

V. Les Latex magnétiques fonctionnels 56

VI. Conclusion 59

Partie 1. Revue Bibliographique.

Chapitre 3 : Techniques d'élaboration des Latex magnétiques.

I. Introduction

Dans cette partie nous allons introduire les particules magnétiques en général ainsi que les principaux procédés qui permettent de les élaborer et enfin nous allons aborder de façon brève l'élaboration des latex de particules magnétiques utilisées au cours de ce travail.

Les tendances actuelles dans le domaine de l'environnement, en général, visent à la conception d'outils permettant de réaliser des applications rapides, spécifiques et automatisés. Les colloïdes magnétiques, en particulier, sont largement employés comme adsorbants magnétisable car ils permettent de remplacer les techniques lourdes de centrifugations, de sédimentation, et de filtrations, par une simple séparation de phase soit par application de champ magnétique via l'utilisation d'un électroaimant, soit d'un aimant permanent.

À ce jour, les colloïdes magnétiques les plus utilisés sont des particules de latex magnétiques (de taille comprise entre 1 et 10 µm) composées d'une matrice polymère et de nanoparticules d'oxyde de fer (de taille comprise entre 5 et 12 nm) [64]. L'élaboration de ces latex nécessite la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer ou de dispersion de nanoparticules magnétiques appelée « ferrofluide ».

II. Ferrofluides

Depuis les premières applications industrielles, les ferrofluides sont demeurés un produit de niche, avec un nombre d'applications très limité (haut-parleurs et joints pour pompes turbo-moléculaires), mais on note ces dernières années un fort intérêt industriel pour des applications de plus grande portée économique, comme les amortisseurs actifs et surtout une grande variété d'applications en biologie et environnement [72, 73].

II.1. Ferrofluides ioniques

Le ferrofluide [64] est une dispersion stable de nanoparticules de ferrite dans un liquide porteur. La concentration en nanoparticules est telle que les interactions entre les nanoparticules et le liquide font que la dispersion réagit sous l'action d'un champ magnétique comme un fluide monophasique (c'est-à-dire sans provoquer de séparation de phase).

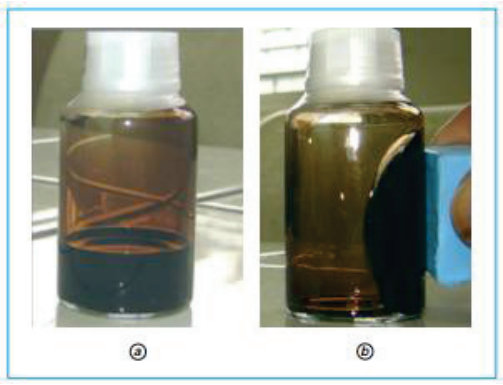


Figure II- 1. Illustration d'un ferrofluide avec ou sans l'action d'un champ magnétique [64].

Ce comportement magnétique du fluide est dû à de fortes interactions entre les nanoparticules magnétiques et le solvant. Ces interactions sont suffisamment fortes pour que le comportement magnétique des nanoparticules se transmette à l'ensemble du fluide comme illustré sur la figure II-1.

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont préparées par une réaction de coprécipitation d'un mélange de sels ferreux ($FeCl_2$) et ferriques ($FeCl_3$), préalablement dissous dans l'eau, à l'aide de l'ammoniaque concentrée (20 %) suivant le schéma réactionnel :

$$2\ FeCl_3 + FeCl_2 + 8\ NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4 + 8\ NH_4Cl + 4\ H_2O$$

Cette voie de synthèse est la plus couramment utilisée et elle est largement décrite dans la littérature [64]. Elle permet d'obtenir des nanoparticules de diamètre compris entre 5 et 12 nm environ. La nature chimique des oxydes de fer et leurs propriétés dépendent des conditions expérimentales de la synthèse, à savoir, le rapport molaire $[FeCl_3]/[FeCl_2]$ utilisé, le pH, la température du milieu, la teneur en oxygène dans le milieu réactionnel, et la durée de la réaction de coprécipitation.

La formation de la magnétite est favorisée en milieu basique. En effet, en présence d'un excès d'ammoniaque, des produits intermédiaires sont formés, les hydroxydes de fer ($Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$), qui, par oxydation à 90 °C, conduisent à la formation de la magnétite.

Afin de favoriser l'obtention de la magnétite (Fe_3O_4), qui est un oxyde mixte de Fe^{2+} et Fe^{3+}, les chlorures ferreux et ferriques sont utilisés dans un rapport molaire $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 2$ [64]. Dans le cas contraire, la formation d'hydroxydes ferriques ou ferreux, l'hématite (α-Fe_2O_3), la martite (Fe_2O_3) et les oxydes hydratées telles que FeO(OH) non magnétiques (ou de faible propriétés magnétiques) peut avoir lieu. La magnétite (Fe_3O_4) est susceptible de s'oxyder facilement à l'air en conduisant à la formation de la maghémite (γ-Fe_2O_3).

Les oxydes de fer portent généralement des charges de surface pour favoriser leur dispersion dans une phase aqueuse. La stabilité colloïde de la dispersion aqueuse formée dépend

principalement du pH et de la force ionique du milieu. La stabilité colloïdale de ces nanoparticules d'oxyde de fer est renforcée par adsorption de tensioactifs ou de polymères hydrophiles.

Ces dispersions en milieu aqueux sont appelées des « ferrofluides ioniques » [64]. L'utilisation de ligands polyfonctionnels (le dextran, l'alcool polyvinylique...) capables de former des complexes à la surface des nanoparticules apporte une stabilité stérique ou électrostérique. L'utilisation de phospholipides permet l'obtention de liposomes magnétiques « magnétoliposomes ».

II.2. Ferrofluides organiques

La méthode de synthèse d'un ferrofluide consiste à concasser un matériau magnétique jusqu'à l'obtention de nanoparticules (de taille comprise entre 5 nm et 1 µm), puis de les redisperser dans un solvant organique (Octane) en utilisant des tensioactifs (Acide Oléique), figure II.2 [64].

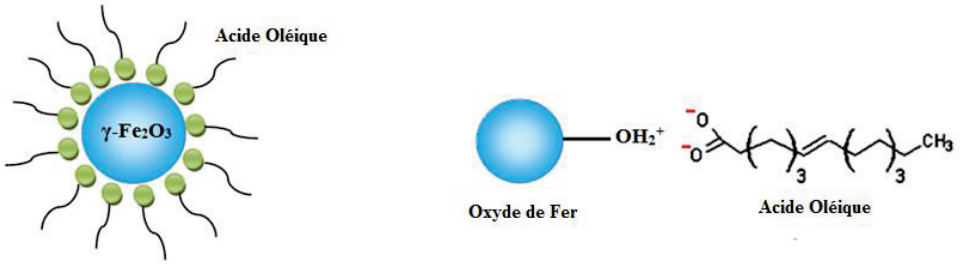
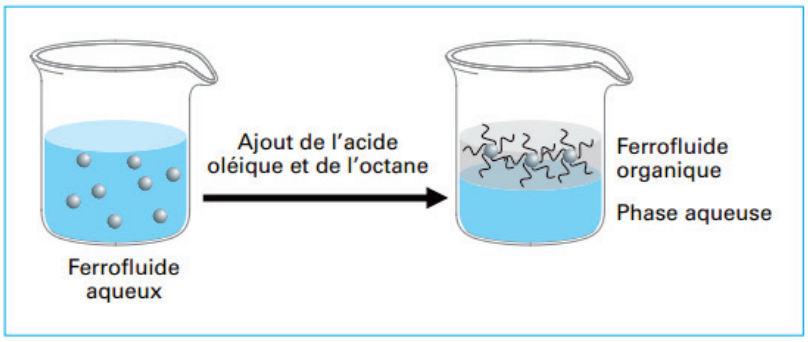


Figure II- 2. Interaction nanoparticule d'oxyde de fer - Acide Oléique.

Cette méthode a évolué par la suite vers des procédés chimiques, depuis la mise au point des formulations de synthèse directe basées sur la précipitation des sels métalliques. Le transfert de ces oxydes hydrophiles d'un milieu aqueux à un milieu organique nécessite impérativement la modification de leurs surfaces. La méthode la plus utilisée consiste à immobiliser des tensioactifs composés d'une tête polaire, présentant une forte affinité vis-à-vis des oxydes, et d'une chaîne grasse très longue, figure II.2.

Le tensioactif le plus utilisé est l'acide oléique [64] grâce à son groupement carboxylique, qui présente une forte affinité vis-à- vis de la surface de l'oxyde, et aussi à sa chaîne grasse qui favorise le transfert des nanoparticules d'une phase aqueuse dans une phase organique. Il est ainsi possible d'obtenir des nanoparticules de ferrites (de taille comprise entre 5 et 12 nm) dispersé dans des alcanes (kérosène, toluène, octane) en utilisant l'acide oléique comme agent de transfert, figure II-3.



II-1. Transfert de phase de nanoparticules d'oxyde de fer dispersées dans une phase aqueuse en phase organique [64].

III. Les Latex magnétiques

Les latex magnétiques sont des dispersions colloïdales, généralement aqueuses, de particules hybrides constituées d'un polymère et d'inclusions inorganiques telles que des ferrites (de formule générale MFe_2O_4, ou M est un ion métallique bivalent tel que Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+} ou Cd^{2+}) [64]. Les ferrites les plus couramment utilisées sont les oxydes de fer comme la magnétite Fe_3O_4 et la maghémite γ-Fe_2O_3. La taille de ces inclusions, leur nature chimique, leurs caractéristiques cristallographiques, leur concentration et leur mode de répartition dans les particules, sont des paramètres importants qui déterminent les propriétés magnétiques qu'elles confèrent aux particules.

Il existe deux grands procédés de synthèse de latex magnétiques:

- L'encapsulation de nanoparticules magnétiques par des couches de polymère. Ceci nécessite le bon contrôle des interactions entre les nanoparticules minérales, le matériau organique et la phase aqueuse. Le procédé de synthèse permet d'avoir des particules de latex fortement magnétiques basé sur l'encapsulation de gouttelettes de ferrofluide par adsorption de nanoparticules de latex filmogènes.
- La polymérisation en milieu dispersé en présence des nanoparticules magnétiques. Le procédé de synthèse consiste à encapsuler les nanoparticules inorganiques dans une matrice polymère composée d'enchevêtrement de chaînes de polymères synthétisés in situ. Pour des raisons de compatibilités entre les deux matériaux, les nanoparticules sont préalablement modifiées en surface par adsorption de tensioactifs ou de polymères. Les différents systèmes de polymérisation en milieu dispersé sont : la suspension, l'émulsion, la mini-émulsion, et la dispersion.

Les particules de latex magnétiques servent de support sur lesquels sont fixées des biomolécules, des polluants ou des entités biologiques (cellules, virus…) [74-75] pour réaliser facilement des opérations de séparation, de concentration ou de lavage. Elles doivent avoir une

excellente stabilité colloïdale et leur séparation sous l'effet d'un champ magnétique, même de faible intensité, doit être rapide [76]. Cette propriété de séparation est très importante et doit être réversible.

IV. Procédés d'élaboration des latex magnétiques:

Les latex sont obtenus par polymérisation en milieu hétérogène qui peut se faire via un amorçage radicalaire. Les polymérisations radicalaires s'apparentent aux processus de polymérisation en chaine dans lesquels un centre actif primaire est transféré sur une unité monomère [77].On distingue quatre étapes de polymérisation radicalaire, de point de vue cinétique ; amorçage, propagation, terminaison et transfert.

Amorçage : les radicaux issus de la décomposition d'un amorceur (généralement par voie thermique) sont très réactifs et réagissent rapidement avec une unité monomère pour donner lieu à un monomère radical [78-79].

Propagation : le monomère radical formé réagit successivement avec les molécules de monomère pour produire une chaine de polymère active [78-79].

Terminaison : deux macro-radicaux libres peuvent se rencontrer pour former soit une chaine polymère (processus de combinaison), soit deux chaines polymères (processus de dismutation) [78-79].

Transfert : c'est un événement très fréquent en polymérisation radicalaire qui affecte les valeurs des masses molaires [78-79].

Il existe divers procédés de polymérisation radicalaire en milieu hétérogène qui sont utilisés industriellement ou qui sont mentionnés dans la littérature pour la synthèse de Latex, parmi eux ;

- Polymérisations par précipitation et en dispersion :

Dans la polymérisation par précipitation, le monomère et l'amorceur sont solubles dans la phase continue mais pas le polymère. Ce dernier précipite dans le milieu réactionnel dès sa formation, la polymérisation se poursuivant à l'interface entre le précipitât et la phase continue.

Dans la polymérisation en dispersion, la phase continue (organique) contient le monomère, l'amorceur hydrophobe (type AIBN) et un stabilisant macromoléculaire (qui vient se positionner aux interfaces). Le polymère formé précipite dans la phase continue sous forme de particules de taille micrométrique stabilisées stériquement. Le procédé s'applique essentiellement à la polymérisation radicalaire et conduit à différents types de latex structurés, réticulés, fonctionnalisés, etc. [77-79].

- Polymérisation en suspension :

La polymérisation démarre dans un système hétérogène non colloïdal. Un monomère hydrophobe contenant un amorceur organosoluble (type AIBN ou peroxyde organique), est dispersé en grosses gouttes dans une phase aqueuse sous l'effet de l'agitation de réacteur [77]. Un tensioactif, présent en faible quantité, ainsi qu'un colloïde protecteur (polymère hydrosoluble, tel que l'alcool polyvinylique) assurent une certaine individualité à ces gouttes qui restent d'une stabilité très faible. Une élévation de température déclenche la génération des radicaux par décomposition de l'amorceur. Les sites de polymérisation étant constitués par la goutte de monomère de fort diamètre, les cinétiques réactionnelles obéissent aux lois des polymérisations en masse. En fin de polymérisation, le polymère se présente sous forme de billes de dimensions comparables à celles des gouttes initiales.

- Polymérisation en émulsion :

Ce procédé s'applique à des monomères faiblement solubles ou même insolubles dans l'eau. La phase monomère est dispersée à l'aide d'un tensioactif de forte HLB (balance hydrophile-lipophile) et de l'amorceur généralement hydrosoluble (le persulfate de potassium). En fin de polymérisation, le polymère se présente sous la forme d'un latex (huile dans l'eau) dont les particules sont de dimension submicronique, alors que la taille des gouttelettes est généralement de nature organique [77-78]; parfois il peut être hydrosoluble. Le produit final est un latex inverse (eau dans huile) constitué de particules de dimension submicronique [80].

Ces particules sont produites par un processus de nucléation-croissance lié au transport, à travers la phase continue, des molécules de monomères dispersées dans le milieu sous forme de gouttelettes [80]. Nous représentons à la figure IV-1 l'évolution de la vitesse de polymérisation et de la conversion en fonction du temps au cours de diverses étapes de la polymérisation en émulsion :

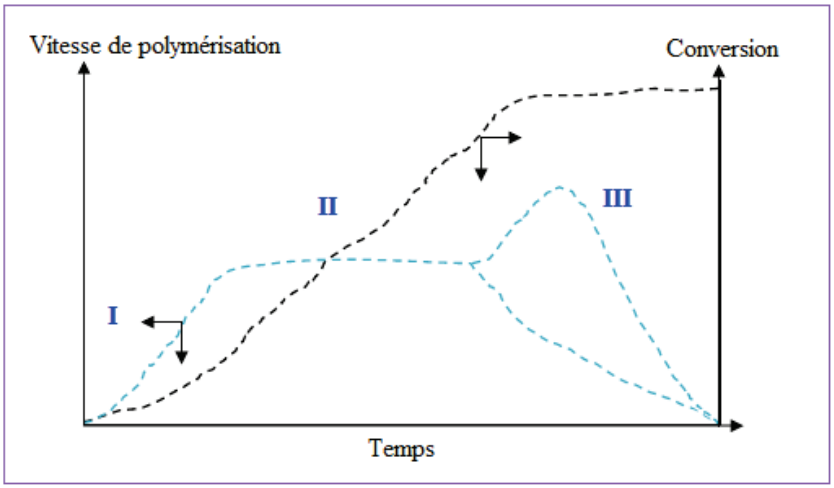


Figure IV- 1. Courbes de conversion et de vitesse de polymérisation en fonction du temps dans une polymérisation en émulsion.

Etape I - Nucléation des particules : Le milieu initiale composé de l'eau, de tensioactif, de monomère (sous forme de gouttelettes, après une étape d'émulsification) et d'amorceur hydrosoluble, figure IV-2. La production de radicaux s'effectue par décomposition de l'amorceur par voie thermique ou photochimique ou suite l'addition d'un activateur (systéme redox). Il se forme des particules dont le nombre et la taille augmentent. La nucléation cesse quand la totalité du tensioactif introduit couvre la surface des particules formées.

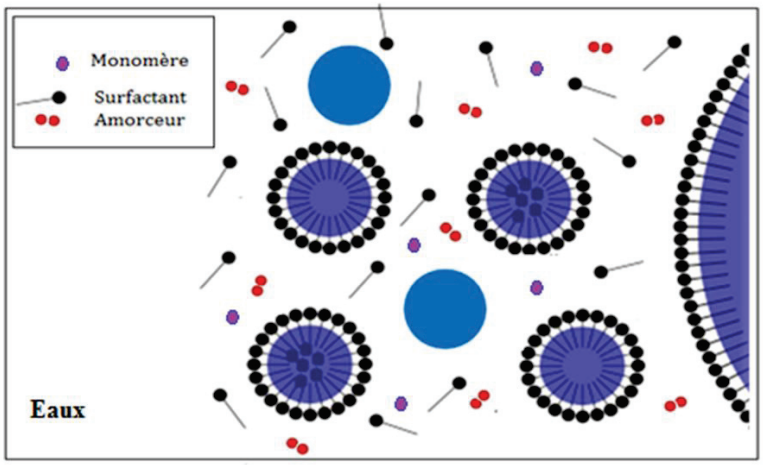


Figure IV- 2. Milieu réactionnel avant polymérisation.

Etape II – Période stationnaire : Pendant cette étape, le monomère diffuse depuis les gouttelettes au travers de la phase aqueuse vers les particules de polymère formées durant l'étape de nucléation. C'est le régime de croissance des particules, la polymérisation se déroulant exclusivement dans les particules gonflées de monomère avec une vitesse constante (rapport monomère / polymère reste approximativement constant). Cette étape s'achève avec la dispersion des gouttelettes et correspond à une conversion s'étalent de 10 à 40%. Le monomère est principalement localisé dans les particules, une faible fraction pouvant subsister en phase aqueuse en fonction de sa polarité et de sa solubilité.

Etape III – Fin de polymérisation : la polymérisation se poursuit dans les particules jusqu'à épuisement de monomère, figure VI-3. Le nombre de particules étant constant et la concentration en monomère diminuant, la vitesse de polymérisation décroit généralement et la polymérisation se poursuit dans les particules jusqu'à épuisement de monomère. Cette étape s'étale généralement de 40 à100% de conversion.

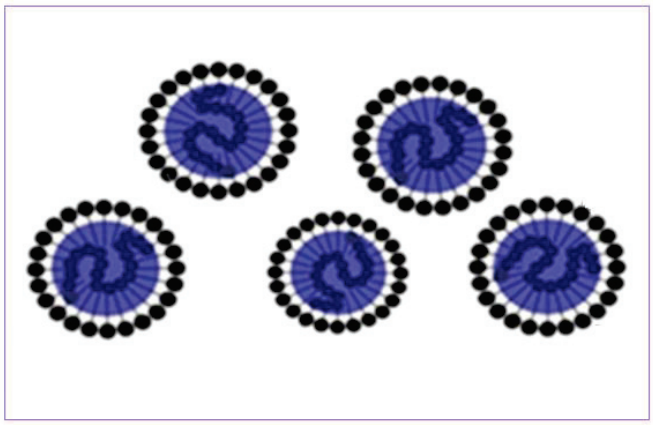


Figure IV- 3. Milieu réactionnel en fin de polymérisation.

Selon le procède utilisé, on trouve des nombreuses variétés de particules de latex magnétiques, qui sont différentes par leurs composition chimique, leur taille mais aussi par leur morphologie qui, d'une manière générale, peut se reconnaitre dans l'un des cas illustrés sur la figure IV-4 suivante [80]:

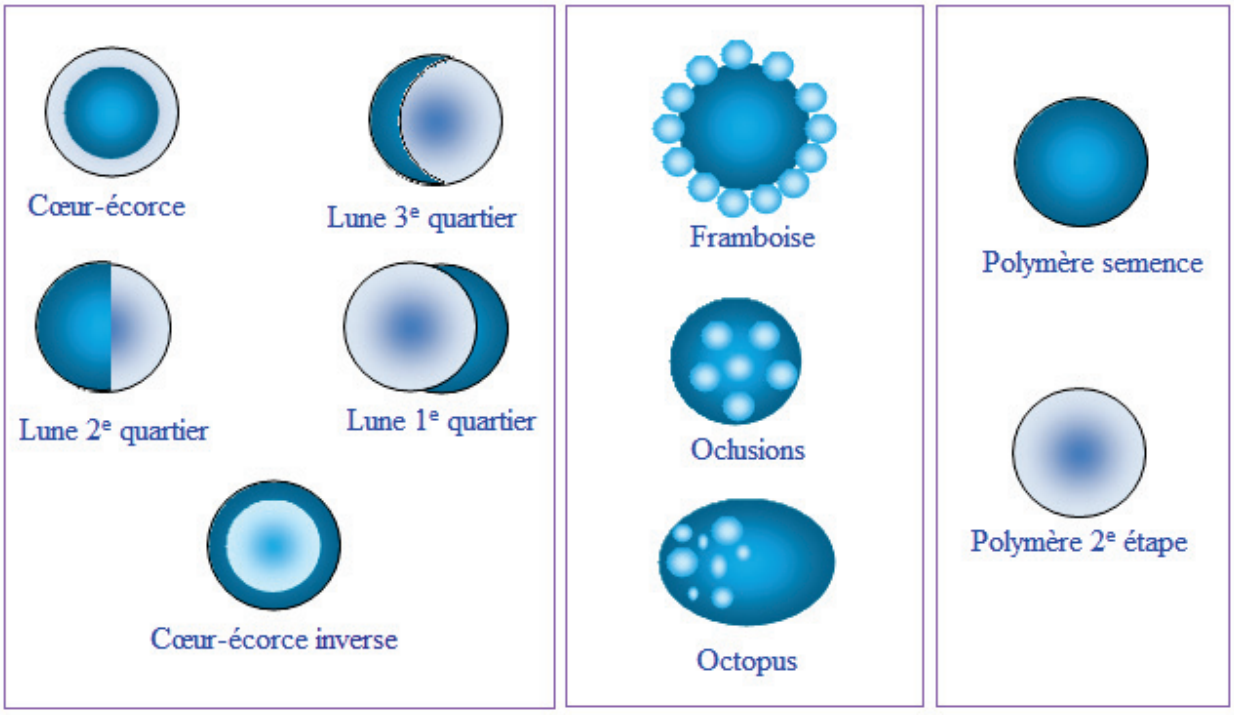


Figure IV- 4. Exemple de morphologies de particules décrites dans la littérature.

Une ou plusieurs de ces différentes structures peuvent être observé sur des produits issus d'une même stratégie de synthèse et cela est vrai pour les trois grandes techniques de préparation qui seront successivement décrites par la suite :

- Synthèse séparée de la matrice polymères et de la charge magnétique.
- Polymérisation en présence d'une charge magnétiques
- Synthèse d'un matériau magnétique en présence de particules de latex.

IV.1. Procédés d'élaboration des latex magnétiques avec synthèse séparée de la matrice polymères et de la charge magnétique

De nombreuses méthodes décrivant l'élaboration de latex composites via la préparation séparée de nanoparticules magnétiques et de la matrice polymère, ont été reportées et discutées dans la littérature. Ces colloïdes composites sont obtenus soit en introduisant les nanoparticules magnétiques dans une matrice polymère dispersée, soit en encapsulant les nanoparticules par le polymère [73]. Cet enrobage peut également résulter d'une simple adsorption, d'un greffage chimique ou de la complexation de chaines polymères à la surface de la charge magnétique.

IV.2. Procédés d'élaboration des latex magnétiques par polymérisation et en présence d'une charge magnétiques

La très grande majorité des polymérisations qui conduisent à des latex magnétiques sont réalisées en présence de ferrofluide comme charge magnétique. La polymérisation en émulsion est le procédé de polymérisation en milieu dispersé le plus utilisé. Le milieu réactionnel est hétérogène: il comprend une phase continue (ou dispersante), généralement aqueuse, contenant l'amorceur et le tensioactif, et une phase discontinue (ou dispersée) formée de gouttelettes du ou des monomères(s). La synthèse de latex de taille uniforme et dont le diamètre peut être facilement ajusté dans une plage allant de 100 nm à 1 µm [73]. Les particules peuvent être fonctionnalisées pendant la polymérisation par l'amorceur et par ajout éventuel d'un co-monomère ou d'un tensioactif polymérisable. Elles peuvent également être modifiées chimiquement a posteriori par modification de surface.

IV.3. Procédés d'élaboration des latex magnétiques en présence de particules de polymères

La synthèse du matériau magnétique est réalisée au sein d'un polymère se présentant sous forme de particules ou de microsphères, et synthétisée dans une étape préalable. Nous rapportons les nanoparticules magnétiques élaborées par Rembaum et al. [73] leur méthode consiste à préparer dans une première étape un latex par polymérisation sous rayons gamma. Dans une deuxième étape, les particules obtenues sont imprégnées par des solutions hydroalcooliques de sels de fer ou de cobalt. Ces sels métalliques forment des complexes avec les groupements de la matrice polymère; ils sont ensuite réduits par le borohydrure de sodium pour obtenir de fines inclusions de métal et d'oxydes métalliques au sein des particules.

IV.4. Procédés d'élaboration des latex magnétiques utilisés dans ce projet

Le procédé de polymérisation que nous allons présenter ici, est un procédé innovant, breveté par Elaissari [71-73, 75], laboratoire dans lequel les particules étudiées dans ce travail ont été

élaborées. Ce procédé permet d'avoir des particules isodesperses et fortement magnétiques avec un haut taux d'oxydes de fer.

Ce procédé décrit par Montagne et al. [81-82] Consiste à transformer une émulsion magnétique en latex. L'émulsion magnétique est une émulsion huile dans eau, préparé comme suit :

Des nanoparticules d'oxyde de fer sont synthétisées par coprécipitation et stabilisées par l'acide oléique. En fin de synthèse les nanoparticules sont transférées dans l'octane à hauteur de 70 % en masse pour former un ferrofluide organique. Celui-ci est ensuite introduit sous agitation dans une solution contenant au mois 25 % en masse de tensioactif non ionique, l'éther nonyphènole (NP10). Puis une agitation effectuée par un agitateur de type couette permet d'obtenir une première émulsion. Celle-ci est ensuite diluée dans une solutuin contenant un autre tensioactif non ionique {p-(1,1,3,3-tetramethylbuthyl) phenoxypoly(éthoxyéthanol)} (Triton X). Cette dernière étape permet de stabiliser les gouttelettes formées lors de l'étape précédente. Après lavage par séparation magnétique, des gouttelettes composées de 70 % d'oxydes de fer en masse possédant un diamètre de 180 nm sont obtenus. Ces gouttelettes forment l'émulsion magnétique. Pour obtenir des particules de latex magnétique, du styrène, du divinylbenzène, du Triton X sont simplement ajoutés à cette émulsion magnétique qui est utilisé comme semence de polymérisation. L'ensemble est agités pendant une heure et à température ambiante au cours du quelles les gouttelettes de ferrofluide sont gonflées de monomère et par la suite des amorceurs calcique (AIBN, KPS) sont ajoutés. Les latex magnétiques finaux pressentent un diamètre submicronique dont la polydispersité dépond de l'émulsion de ferrofluide utilisée. Ces latex possèdent une forte magnétisation à saturation (51 emu g^{-1}) avec un teneur massique en oxydes de fer supérieur à 60 %. Le caractère super-paramagnétique du ferrofluide est retrouvé dans le latex résultant. Ces latex magnétiques ont une morphologie de type cœur-écorce.

V. Les Latex magnétiques fonctionnels

La fonctionnalisation des particules de latex a connu un développement considérable depuis 25 ans et il se poursuit encore à cause de la multiplicité des applications dans les quelles ces latex peuvent être impliqués [80].

La fonctionnalisation peut concerner soit préférentiellement l'intérieur, soit l'ensemble de particules. Dans le premier cas, il s'agira d'incorporer un monomère réactif ou de type réticulant de façon à renforcer le comportement des films issus du latex correspondant. Dans le second cas, il s'agira d'apporter une propriété spécifique ; soit par le choix de la nature de polymère

constituant la particule (pouvant entrainer une variation de taille ou de structure de cette dernière sous l'effet de stimulus externe, par exemple), soit par l'incorporation en surface ou à l'intérieur de la particule de molécules portant un marqueur (luminescent, radioactif, stimulable, etc.) ou d'entités inorganiques (oxyde de fer, silice).

La stratégie de fonctionnalisation superficielle des particules de latex par polymérisation en émulsion s'est considérablement enrichie. Comme illustré sur la figure V-1, la fonctionnalisation s'est appuyée sur trois voies conventionnelles :

- La variation de la nature et de la concentration d'amorceur.
- L'utilisation de monomères fonctionnels ou de macro-monomères.
- La modification chimique de latex performés.

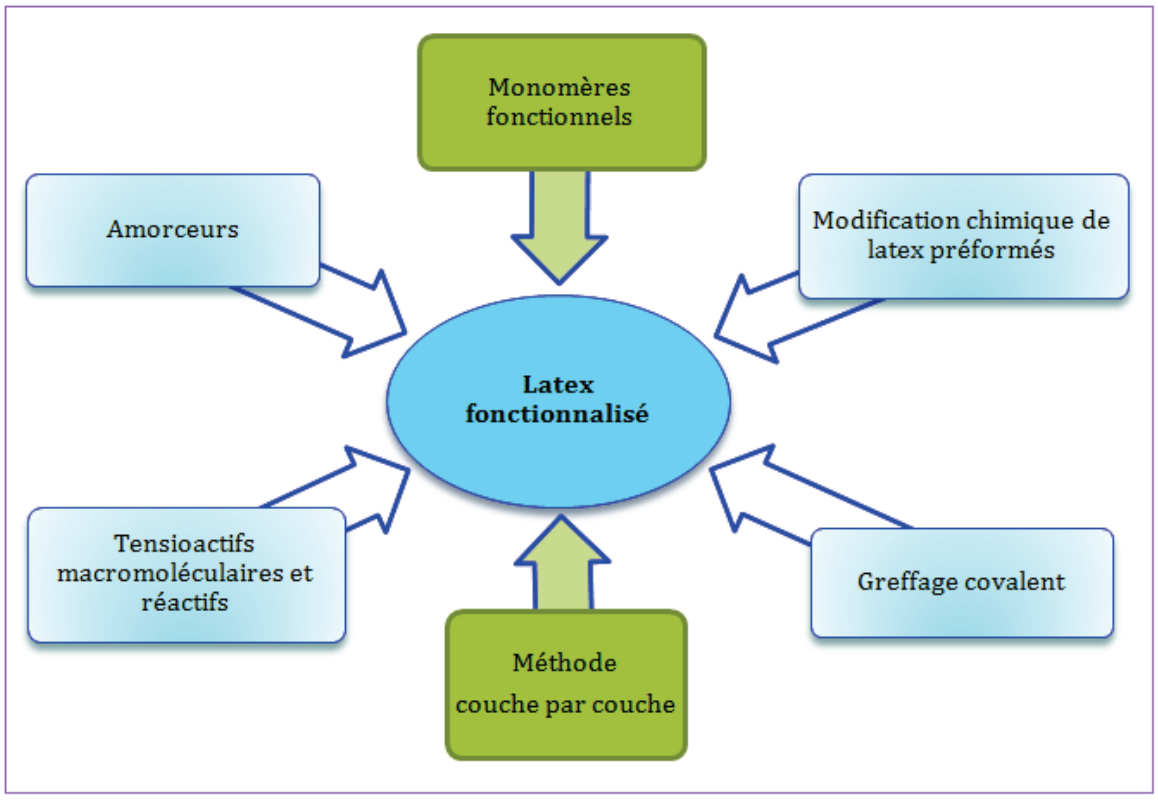


Figure V- 1.Principales stratégies de fonctionnalisation de latex.

Parmi ces stratégies, celle que nous allons utiliser dans le cadre de ces travaux est l'utilisation de monomères fonctionnels et la méthode de couche par couche (méthodes LBL). C'est la voie qui à connu les plus grandes nombres d'études. Les raisons en sont les suivants :

- Disponibilités et grande diversité de monomères porteurs de groupes chimiques variés, chargés ou non.
- Réduction et même élimination complète de tensioactif moléculaires dans le rôle est néfaste dans certaines application.

- Contribution de certains monomères à la stabilité colloïdale, ce qui permet d'atteindre des taux de solides élèves.
- Possibilité d'optimiser le rendement d'incorporation de la fonctionnalité en surface, en jouant sur la formulation et le procédé.

Des travaux considérables ont été consacrés à la synthèse et à la caractérisation de latex fonctionnalisées, portant soit des groupements carboxyliques ou soit des groupements aminés ;

Tableau V-1. Divers latex nanoparticules magnétiques relevés dans la littérature via leurs groupements fonctionnels

Latex magnétiques fonctionnels	Groupes fonctionnels	Application	Réf.
Latex magnétiques polystyrene-co-polypyrrole	Carboxylique	Biomédical	[83]
Latex magnétiques 3-aminopropyl) trimethoxysilane	Amine	Environnemental	[8]
Latex magnétiques poly(ethyleneimine)	Amine	Biomédical	[71]
Nanoparticules magnétiques hydroxyapatite	Hydroxylique	Environnemental	[2]
poly(anhydride maléique-alt-methyl vinyl ether)	Carboxylique	Biomédical	[71]
Latex magnétiques chitosan modifier α-ketoglutaric	Carboxylique	Environnemental	[47]
Thermo-sensitive *N*-isopropylacrylamide (NIPAM)	Amine	Biomédical	[70]
Nanoparticules magnétiques poly-l-cysteine	Carboxylique, Amine	Environnemental	[84]
Latex magnétiques poly(N-isopropylacrylamide)	Amine	Biomédical	[69]
Nanoparticules magnétiques 3 aminopropyl triethoxysilane glutaraldehyde	Carboxylique, Amine	Environnemental	[85]
Latex magnétiques aminodextran	Amine	Biomédical	[86]
Nanoparticules magnétiques 1,6- hexadiamine	Amine	Environnemental	[7]
Nanoparticules magnétiques polyacrylic acid diethylenetriamine	Carboxylique, Amine	Environnemental	[9]

Il existe de nombreuses méthodes d'incorporation d'un monomère fonctionnel sur des particules de latex, comme illustré dans la figure V-2.

La plus simple consiste à réaliser une polymérisation en batch en présence du monomère fonctionnel seul ou avec un monomère de base. Elle convient assez bien pour incorporer un monomère fonctionnel assez hydrophobe dont on souhaite favoriser la distribution à l'intérieur des particules.

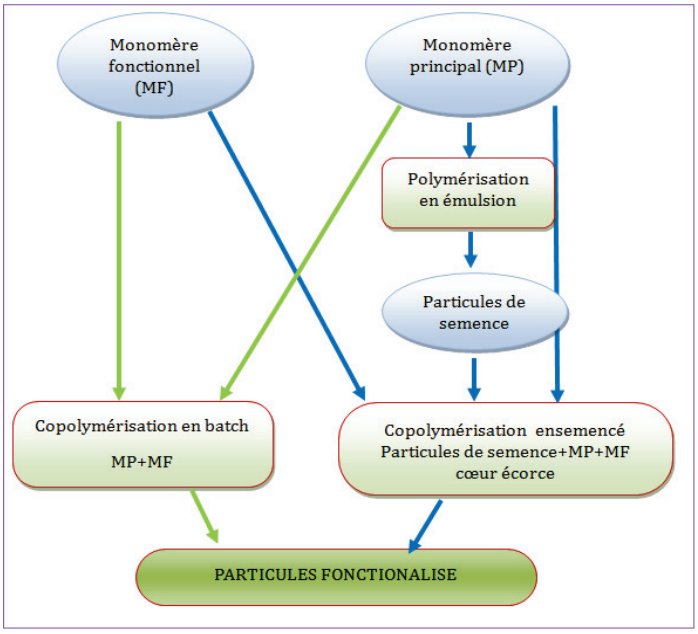


Figure V- 2. Exemples de protocoles de fonctionnalisation de latex en présence de monomères fonctionnels.

Des méthodes alternatives plus appropriées doivent souvent être mises en œuvre surtout lorsque le monomère a un caractère hydrosoluble marqué. On pourra effectuer une polymérisation en une seule étape mais avec une première partie en batch ou en semi-continu avec le monomère principal et éventuellement un peu de monomère fonctionnel, puis une ou plusieurs additions différées et ponctuelles de mélanges de monomères de compositions variables.

VI. Conclusion

Dans cette partie on s'est intéressé à introduire les latex magnétiques ainsi que les principaux procédés qui permettent de les élaborer en général, et le procédé d'élaboration des latex particules utilisées au cours de ce travail, en particulier.

La facilité de mise en œuvre et d'élaboration de façon reproductible des latex, leur faible cout d'obtention, leur diversité en composition, leur capacité à accroitre leur propriétés, en particulier de répondre à des stimuli physiques ou chimiques, expliquent que les latex sont de plus en plus utilisés dans des applications biomédicales et environnementales.

Références bibliographiques:

[1]: Nashaat N. Nassar, Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. Journal of Hazardous Materials Accepted 18 August 2010.

[2]: Yuan Feng, Ji-Lai Gong[a], Guang-Ming Zeng, Qiu-Ya Niu, Hui-Ying Zhang, Cheng-Gang Niu, Jiu-Hua Deng, Ming Yan, Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. Chemical Engineering Journal162 (2010) 487–494.

[3]: Haibo Li, Shaodan Bi, Long Liu, Weifang Dong, Xin Wang, Separation and accumulation of Cu(II), Zn(II) and Cr(VI) from aqueous solution by magnetic chitosan modified with diethylenetriamine. Desalination 278 (2011) 397–404.

[4]: Chen Yuwei, Wang Jianlong, Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. Chemical Engineering Journal168 (2011) 286–292.

[5]: A.M. Donia, A.A. Atia, F.I. Abouzayed. Preparation and characterization of nano-magnetic cellulose with fast kinetic properties towards the adsorption of some metal ions. Chemical Engineering Journal, accepted date: 13-8-2011. DOI: doi: 10.1016/j.cej.2011.08.034.

[6]: Agnès Bée, Delphine Talbot, Sébastien Abramson, Vincent Dupuis, Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater. Journal of Colloid and Interface Science 362 (2011) 486–492.

[7]: Hao Yong-Meia, Chen Man, Hu Zhong-Bo, Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. Journal of Hazardous Materials (2010).

[8]: Jiahong Wang, Shourong Zheng, Yun Shao, Jingliang Liu, Zhaoyi Xu, Dongqiang Zhu, Amino-functionalized Fe_3O_4@SiO_2core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. Journal of Colloid and Interface Science 349 (2010) 293–299.

[9]: Shih-Hung Huang, Dong-Hwang Chen, Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 174–179.

[10]: Hoang Vinh Tran, Lam Dai Tran, Thinh Ngoc Nguyen, Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. Materials Science and Engineering C 30 (2010) 304–310.

[11]: Yang-Chuang Chang, Dong-Hwang Chen, Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. Journal of Colloid and Interface Science 283 (2005) 446–451.

[12]: Lulu Fan, Chuannan Luo , Zhen Lv, Fuguang Lu, Huamin Qiu, Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn^{2+} from aqueous solutions. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 88 (2011) 574–581.

[13]: Noura OUBAGHA, décantamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, Magister Chimie de l'environnement, Faculté Des Sciences, Université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU (2011).

[14]: Tarik AINANE, Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes Cystoseira tamariscifolia et Bifurcaria bifurcata, Thèse doctorat, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Université Hassan II – Casablanca (2001).

[15]: EL ASRI Sanae, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse doctorat, Faculté des Sciences Rabat, Université Mohamed V-AGDAL (2009).

[16]: Mourad FERHAT, Co-Adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculant minéral et biologique, Magister Chimie de l'environnement, Faculté Des Sciences, Université Mouloud Mammeri TIZI OUZOU (2012).

[17]: Robert R. Lavwerys; Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 4ème édition. Masson Paris (2003).

[18]: Hebert C.D, Elwell M.R., Travlos G.S., Fitz C.J., Bucher J.R, Subchronic, toxicity of cupric sulfate administered in drinking mater and feed to ratsand mice. Fund. Appl. Toxical, 21, (1993)461.

[19]: Hosovski E., Viakovic A., Sunderic D.J. Kidney injuries due to inhalation of copper dust and fumes. International Congress on Occupational Health-Montréal, Abstracts 23 rd, 1990.

[20]: Harry P., Caubeta A., Durand G., Mathieu C., Marionneau J., Mauras Y., Allain P. Intoxications aigues par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium (12 observations). J.Toxicol. Clin. Exper. 9 (1989) 359.

[21]: Laurence Labat, Michel Lhermitte, sources, exploration et prise de l'intoxication par le plomb en charge. Elsevier Masson SAS; revue francophone des laboratoires, (2007) N°B90.

[22]: R. Garnier, Toxicity of lead and lead compounds. EMC-Toxicologie Pathologie 2 (2005) 67–88.

[23]: Abdelbaki REFFAS, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge Nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Doctorat en sciences en génie des procédés, Faculté Des Sciences de L'Ingénieur, Université MENTOURI-CONSTATINE (2010).

[24]: Sabrina HEMSAS, Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisent ; étude dynamique, Magister en Génie de l'environnement, Faculté Des Sciences de L'Ingénieur, Université M'HAMED BOUGARA Boumerdès (2008).

[25]: Megat Ahmad Kamal Megat Hanafiah, Wan Saime Wan Ngah, Shahira Hilwani Zolkafly, Lee Ching Teong, Zafri Azran Abdul Majid, Acid Blue 25 adsorption on base treated Shorea dasyphylla sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis, Journal of Environmental Sciences 2012, 24(2) 261–268.

[26]: Md. Motiar R. Khan, Manju Ray, Arun K. Guha, Mechanistic studies on the binding of Acid Yellow 99 on coir pith, Bioresource Technology 102 (2011) 2394–2399.

[27]: Arzu Y.Dursun, Ozlem Tepe, Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon, Journal of Hazardous Materials 194 (2011) 303–311.

[28]: Gholamreza Moussavi, Rasoul Khosravi, The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste, chemical engineering research and design 89 (2011) 2182–2189.

[29]: Betina Royer, Natali F. Cardoso, Eder C. Lima, Julio C.P. Vaghetti, Nathalia M.Simon, Tatiana Calvete, Renato Cataluna Veses; Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study, Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 1213–1222.

[30]: Mohamad Amran Mohd Salleh, Dalia Khalid Mahmoud, Wan Azlina Wan Abdul Karim, Azni Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, Desalination 280 (2011) 1–13.

[31]: Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, Dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira, Ridha Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science, vol. 24, n° 3 (2011) p. 209-238.

[32]: Dalia Khalid Mahmoud, Mohamad Amran Mohd Salleh, Wan Azlina Wan Abdul Karim, Azni Idris, Zurina Zainal Abidin, Batch adsorption of basic dye using acid treated

kenaf fibre char: Equilibrium,kinetic and thermodynamic studies, Chemical Engineering Journal 181– 182 (2012) 449– 457.

[33]: Hui Deng, Jianjiang Lu, Guoxue Li, Genlin Zhang, Xugen Wang, Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, Chemical Engineering Journal 172 (2011) 326– 334.

[34]: Anses**,** Perturbateurs endocriniens, Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (2014)**.**

[35]: Julian BURSZTYKA, Métabolisme du Bisphénol A, de la Vinchlozoline et de la Genisteine dans les systèmes biologiques utilisés pour les perturbateurs endocriniens, conséquences en termes de toxicité, Docteur Pathologie, Toxicologie, Génétique et Nutrition de l'institut nationnal polytechnique de Toulouse (2008).

[36]: N. Bonnard, M-T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, O. Schneider, Fiche toxicologique du Bisphenol A, Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS, Institut natinnal de recherche et de sécurité, Edition FT 279 (2010).

[37]: Wen-Tien Tsai, Chi-Wei Lai, Ting-Yi Su, Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents, Journal of Hazardous Materials B134 (2006) 169–175.

[38]: Guqing Xiao, Lichun Fu, Aimin Li, Enhanced adsorption of bisphenol A from water by acetylaniline modified hyper-cross-linked polymeric adsorbent: Effect of the cross-linked bridge, Chemical Engineering Journal 191 (2012) 171–176.

[39]: Guifang Liu a, , Jun Ma b, , Xuchun Li b, Qingdong Qin, Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments, Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 1275–1280.

[40]: Jianming Pan, Hang Yao, XiuXiu Li, Bing Wang, Pengwei Huo, Wanzhen Xu, Hongxiang Ou, Yongsheng Yan, Synthesis of chitosan/-Fe2O3/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials 190 (2011) 276–284.

[41]: Valérie LAFOREST, Jacques BOURGOIS, Robert HAUSLER, Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides, Opérations unitaires - Génie de la réaction chimique, Techniques De l'Ingénieur, j3965 (2006).

[42]: Sofiane BENSAHA, la décontamination des eaux usées sur un support naturel, Magister de Chimie inorganique et environnement, Faculté Des Sciences, Université ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN (2010).

[43]: Mustapha CHIKHI, étude de la complexation des cations métalliques en vue de leur séparation par un procède membranaire, Doctorat en sciences en génie des procédés, Faculté Des Sciences de L'Ingénieur, Université MENTOURI CONSTANTINE (2008).

[44]: N'guessan Joachim KROU, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Doctorat Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique, Université de Toulouse (2010).

[45]: Françoise ROUQUEROL, Laurent LUCIANI, Philip LLEWELLYN, Renaud DENOYEL, Jean ROUQUEROL, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Analyses de surface et de matériaux, Techniques DE l'Ingénieur, p1050 (2003).

[46]: Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Adsorption - Aspects théoriques, Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, Techniques DE l'Ingénieur, j2730 (2003).

[47]: Yu-Ting Zhou, Hua-Li Nie, Christopher Branford-White, Zhi-Yan He , Li-Min Zhu, Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α-ketoglutaric acid, Journal of Colloid and Interface Science 330 (2009) 29–37.

[48]: M. HEMATI, Chapitre 2 équilibres d'adsorption, L'adsorption industrielle. INP ENSIACET.

[49]: Susmita Sen Gupta, Krishna G. Bhattacharyya, Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, Advances in Colloid and Interface Science 162 (2011) 39–58.

[50]: Ru-Ling Tseng , Feng-Chin Wu, Ruey-Shin Juang, Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 41 (2010) 661–669.

[51]: Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry 34 (1999) 451–465.

[52]: Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. Chemical Engineering Journal 153 (2009) 1–8.

[53]: Guqing Xiao, Lichun Fu, Aimin Li, Enhanced adsorption of bisphenol A from water by acetylaniline modified hyper-cross-linked polymeric adsorbent: Effect of the cross-linked bridge, Chemical Engineering Journal 191 (2012) 171–176.

[54]: Jianming Pan, Hang Yao, XiuXiu Li, Bing Wang, Pengwei Huo, Wanzhen Xu, Hongxiang Ou, Yongsheng Yan, Synthesis of chitosan/-Fe2O3/fly-ash-cenospheres

composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials 190 (2011) 276–284.

[55]: Itodo A.U.1, Abdulrahman F.W.2, Hassan L.G3, Maigandi S.A.4, Itodo H.U, Intraparticle Diffusion and Intraparticulate Diffusivities of Herbicide on Derived Activated Carbon, Researcher 2 (2010) ; 2.

[56]: Rodney J. Sime, The Langmuir Adsorption Isotherm, Physical Chemistry: Methods, Techniques, Experiments.

[57]: Gautham P. Jeppu, T. Prabhakar Clement, A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. Journal of Contaminant Hydrology 129–130 (2012) 46–53.

[58]: G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect,V. Barthe`s, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement (Review). Applied Geochemistry 22 (2007) 249–275.

[59]: Yanqing Tan, Man Chen, Yongmei Hao, High efficient removal of Pb(II) by amino-functionalized Fe_3O_4 magnetic nanoparticles. Chemical Engineering Journal Available online 3 March 2012.

[60]: Xiaodong Xin, Qin Weib, Jian Yang, Liangguo Yan, Rui Feng, Guodong Chen, Bin Dua, He Li, Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe_3O_4 nanoparticles. Chemical Engineering Journal 184 (2012) 132–140.

[61]: Edeline, F, L'épuration physico-chimique des eaux Editions CEBEDOC spril, 1992.

[62]: Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Gino BARON, Adsorption - Procédés et applications, Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, Techniques DE l'Ingénieur, j2731 (2005).

[63]: Ritu D. Ambashta, Mika Sillanpää, Water purification using magnetic assistance: A review, Journal of Hazardous Materials 180 (2010) 38–49.

[64]: Abdelhamid ELAISSARI, Ferrofluides et latex magnétiques pour applications biomédicales, Élaboration des formulations, Techniques de l'Ingénieur, j2275 (2008).

[65]: Peng Wang, Irene M.C. Lo, Synthesis of mesoporous magnetic g-Fe2O3 and its application to Cr(VI) removal from contaminated water, water research 43 (2009) 3727 – 3734.

[66]: Akira Ito, Masashige Shinkai, Hiroyuki Honda, and Takeshi Kobayashi, Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles, journal of bioscience and bioengineering Vol. 100, No. 1, 1–11. 2005.

[67]: Jyi-Yeong Tseng, Ching-Yuan Chang, Chiung-Fen Chang, Yi-Hung Chen, Chia-Chi Chang, Dar-Ren Ji, Chun-Yu Chiu, Pen-Chi Chiang, Kinetics and equilibrium of

desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent, Journal of Hazardous Materials 171 (2009) 370–377.

[68]: Raphael Veyret, Abdelhamid Elaissari, Philippe Marianneau, Amadou Alpha SALL, Thierry Delair, Magnetic colloids for the generic capture of viruses, Analytical Biochemistry 346 (2005) 59–68.

[69]: A. ElamKssari*, V. Bourrel, Thermosensitive magnetic latex particles for controlling protein adsorption and desorption, Journal of Magnetism and MagneticMaterials 225 (2001) 151}155.

[70]: N. Shamim, L. Hong, K. Hidajat, M.S. Uddin, Thermosensitive polymer (*N*-isopropylacrylamide) coated nanomagnetic particles: Preparation and characterization, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 55 (2007) 51–58.

[71]: Raphael Veyret, Abdelhamid Elaissari, Thierry Delair, Polyelectrolyte functionalized magnetic emulsion for specific isolation of nucleic acids, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 53 (2006) 78–86.

[72]: Abdelhamid ELAISSARI, Ferrofluides – Nanoparticules super-paramagnétiques, Matériaux magnétiques, Techniques de l'Ingénieur, n4590 (2011).

[73]: Sébastien Bracannot, Muriel Lansalos, Abdelhamid Elaissari, Les latex synthétiques: élaboration propriétés et applications, Chapitre 40 ; les latex magnétiques ; méthodes d'élaboration et propriétés, éditions TEC & DOC.

[74]: Thierry Delair, Les latex synthétiques: élaboration propriétés et applications, Chapitre 26 ; Applications biomédicales des latex synthétiques, éditions TEC & DOC.

[75]: Sébastien Bracannot, Abdelhamid Elaissari, Les latex synthétiques: élaboration propriétés et applications, Section C nouvelles applications, Chapitre 43 ; les latex magnétiques ; un outil d'avenir pour la biologie, éditions TEC & DOC.

[76]: Bernard Cabane, Les latex synthétiques: élaboration propriétés et applications, Chapitre 2 ; la stabilité colloïdale des latex, éditions TEC & DOC.

[77]: Jean-Claude Daniel, Christien Pichot, Les latex synthétiques: élaboration propriétés et applications, Deuxieme partie procédés de synthèse chimie et mécanismes, section A polymérisation en milieu dispersé, Chapitre 7 ; introduction à la polymérisation en milieu hétérogène et à la polymérisation radicalaire, éditions TEC & DOC.

[78]: Alain GUYOT, Polymérisation, Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie, Techniques de l'Ingénieur, j5830 (2000).

[79]: Michel FONTANILLE, Jean-Pierre VAIRON, Polymérisation, Plastochimie et analyse physico-chimique, Techniques de l'Ingénieur, am3040 (2009).

[80]: Jean-Claude Daniel, Christien Pichot, Les latex synthétiques: élaboration propriétés et applications, Deuxieme partie procédés de synthèse chimie et mécanismes, section A polymérisation en milieu dispersé, Chapitre 8 ; polymérisations radicalaires en émulsion aqueuse et inverse, éditions TEC & DOC.

[81]: Frank MONTAGNE, Olivier MONDAIN-MONVAL, Christian PICHOT, Abdelhamid ELAISSARI, Highly Magnetic Latexes from Submicrometer Oil in Water Ferrofluid Emulsions, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 44, 2642–2656 (2006).

[82]: F. Montagnea, O. Mondain-Monvalb, C. Pichota, H. Mozzanegac, A. Elaissari, Preparation and characterization of narrow sized (o/w) magnetic emulsion, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 250 (2002) 302–312

[83]: Ahmed Madani, Belkacem Nessark, Roberta Brayner, Abdelhamid Elaissari, Mohamed Jouini, Claire Mangeney, Mohamed M. Chehimi, Carboxylic acid-functionalized, coreeshell polystyrene@polypyrrole microspheres as platforms for the attachment of CdS nanoparticles, Polymer 51 (2010) 2825-2835.

[84]: Brianna R. White, Brandon T. Stackhouse, James A. Holcombe, Magnetic γ-Fe2O3 nanoparticles coated with poly-l-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II), Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 848–853.

[85]: Mustafa Ozmen, Keziban Can, Gulsin Arslan, Ali Tor, Yunus Cengeloglu, Mustafa Ersoz, Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe3O4 magnetic nanoparticles, Desalination 254 (2010) 162–169.

[86]: Hanna Mouaziz, Sebastian Braconnot, Frédéric Ginot, Abdelhamid Elaissari, Elaboration of hydrophilic aminodextran containing submicron magnetic latex particles, Colloid Polym Sci (2009) 287:287–297.

Partie 2
Etudes expérimentales

Partie 2. Etudes Expérimentales.

Introduction : Stratégie expérimentale.

L'élaboration de particules super-paramagnétiques à pour objectifs d'être récupérées via un champ magnétique externe et pouvant être ainsi re-dispersées ultérieurement après le retrait du champ magnétique. En plus, ces particules portent des groupements fonctionnels, susceptibles de capter les différents polluants de l'eau (métaux lourds, perturbateurs endocriniens, et colorants). Ces groupements possèdent une affinité vis à vis des polluants ciblés et pouvant être régénérés. En effet ces particules doivent libérer le polluant par un traitement simple et peu couteux. De même elles doivent récupérer leur pouvoir d'adsorption après ce traitement, ce qui leur permettrait d'être réutilisées pour plusieurs cycles d'adsorption-désorption-régénération. Nous avons ainsi présenté dans cette partie quatre types de particules magnétiques susceptibles d'être un bon adsorbant :

- Le premier type des particules synthétisées sont les particules magnétiques de structure cœur-écorce *NPM_DVB*. Ces particules sont synthétisées par encapsulation de gouttelettes de ferrofluides par le polydivinylbenzène par polymérisation en émulsion ensemencée.
- Le deuxième type des particules synthétisées sont les particules magnétiques fonctionnalisées *NPM_AD* qui présentent des groupements amines, obtenues par dépôt de macromolécules d'aminodextran à la surface des particules précédemment synthétisé *NPM_DVB*. Elles sont utilisées pour de chélater les métaux lourds sous forme anionique.
- Le troisième type des particules synthétisées sont les particules magnétiques fonctionnalisées *NPM_AI* et *NPM_PAMMVE* qui présentent à leurs surfaces des groupements carboxyliques susceptibles de retenir les polluants cationiques par échange ionique.
- Le dernier type des particules synthétisées sont les particules magnétiques fonctionnalisées portant à leurs surfaces des complexes d'inclusion; β-cyclodextrine, susceptibles de piéger les polluants organiques de l'eau polluer (perturbateurs endocriniens).

Le processus d'élimination des polluants de l'eau par ces particules magnétiques peut se présenter par la figure 1 ; qui résume ainsi au premier lieu à la solution contenant le polluant. Les particules magnétiques sont ajoutées, et par la suite les polluants vont s'adsorber sur les particules. Ces particules vont être extraites de la solution par un champ magnétique externe et la

solution résiduelle sera ainsi analysée par spectroscopie d'absorption atomique ou bien par spectroscopie Ultra violet-Visible. Les particules chargées en polluants vont subir ainsi le processus de désorption par changement de pH du milieu. Ces particules, par la suite, seront réutilisées par lavage successive pour un autre cycle d'adsorption-desorption-régénération.

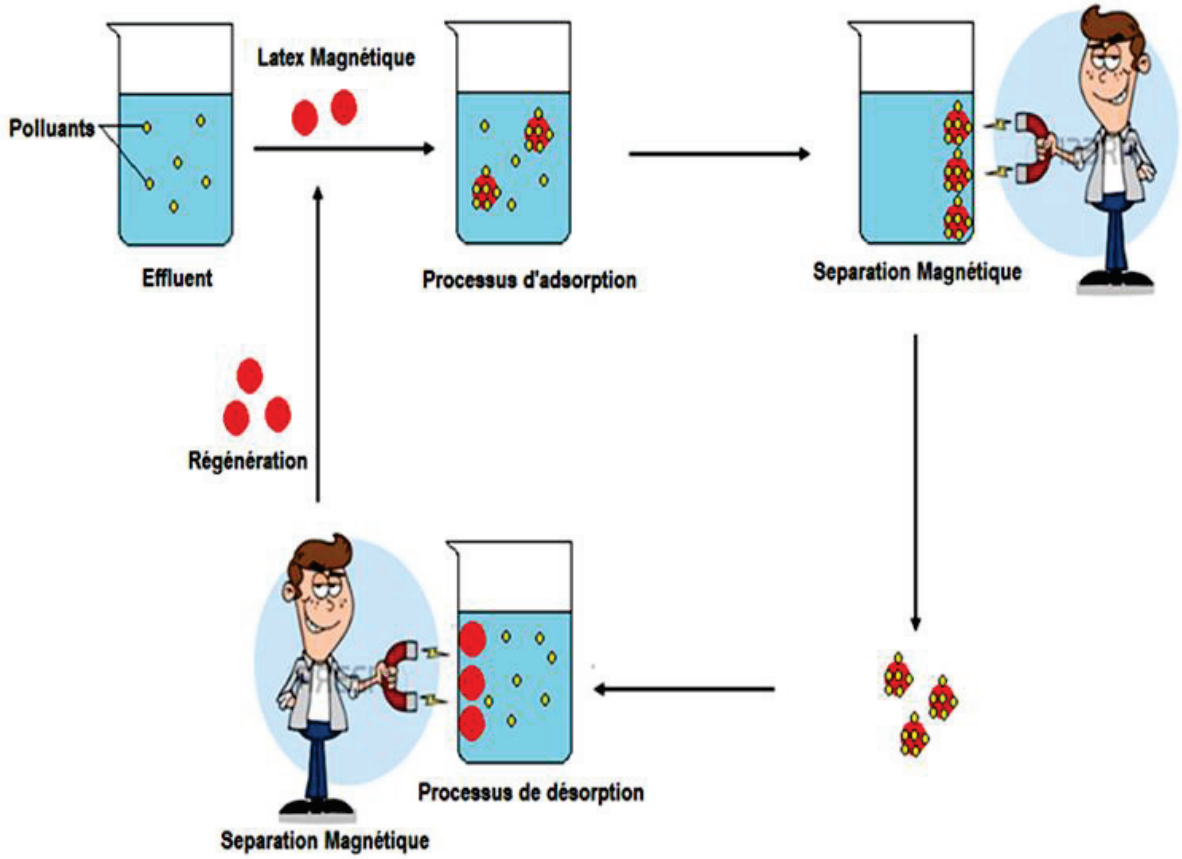


Figure 1. Procédé d'élimination des polluants par des nanoparticules magnétiques fonctionnalisés : adsorption en batch.

Partie 2. Etudes Expérimentales.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 : Elaboration des particules magnétiques polydivinylbenzène cœur-écorce pour l'élimination des métaux lourds.

I. Introduction 72
II. Matériels et méthodes 72
II.I. Synthèse des particules magnétiques 72
II.1.1. Emulsion magnétique. 72
II.1.2. Synthèse des particules magnétiques poly(Divinylbenzène) NPM_DVB 73
II.2. Etude d'adsorption en batch 73
III. Résultats et discussions 75
III.1. Caractérisations des particules magnétiques 75
III.1. 1. Propriétés magnétiques des particules synthétisées 75
III.1.2. Morphologie et taille des particules synthétisées 76
III.1.3. Potentiel Zeta 77
III.1.4. Analyse FTIR des particules NPM_DVB 78
III.1.5. Analyse thermogravimétrique ATG des particules NPM_DVB 79
III.2. Etude d'adsorption en batch 80
III.2.1. Effet de la dose de l'adsorbant. 80
III.2.2. Effet du pH initial du milieu. 81
III.2.3. Compétition entre espèces lors du processus d'adsorption : Effet de la présence de cations monovalent et divalent. 82
III.2.4. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact. 83
III.2.5. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant. 85
III.3. Études de la désorption des métaux lourds et de la régénération des particules NPM-DVB 88
IV. Conclusion 90

Partie 2. Etudes Expérimentales.

Chapitre 1 : Elaboration des particules magnétiques polydivinylbenzène cœur-écorce pour l'élimination des métaux lourds.

I. Introduction

L'encapsulation regroupe l'ensemble des technologies qui permettent la préparation de particules individualisées, constituées d'un matériau enrobant contenant une matière à enrobée. Les matériaux enrobant sont des polymères d'origine naturelle ou synthétique. Les matières actives sont d'origines très variées: selon l'objectif désiré.

Au cours de cette étude nous allons présenter les différentes particules magnétiques de structure cœur écorce que nous avons synthétisé. Les particules de départ on tété synthétisé selon une polymérisation en émulsion en utilisant une émulsion magnétique huile dans l'eau comme semence. Les particules synthétisées sont caractérisées pour être évaluées en tant qu'adsorbant de divers métaux lourds.

II. Matériels et méthodes

II.I. Synthèse des particules magnétiques

II.1.1. Emulsion magnétique.

Le point de départ de synthèse des particules magnétiques est l'émulsion magnétique ; c'est le précurseur du cœur magnétisable. L'émulsion magnétique huile dans l'eau qui est utilisée comme semence de polymérisation a été fournie par Ademtech (France) [1-2]. C'est un ferrofluide organique composé de nanoparticules de maghémite (γ-Fe_2O_3) de 10 nm enrobées d'acides oléiques et dispersées dans l'octane, la phase octane est par la suite émulsionnée sous forme de gouttelettes de taille nanométrique dans une solution aqueuse d'un tensioactif non ionique (Triton X-405) et d'un tensioactif anionique le dodécylsulfate de sodium (SDS) [1-4]. L'émulsion magnétique est ainsi constituée de gouttelettes de ferrofluide de 200 nm de diamètre. La représentation schématique de l'émulsion magnétique huile dans l'eau est donné à la figure II-1.

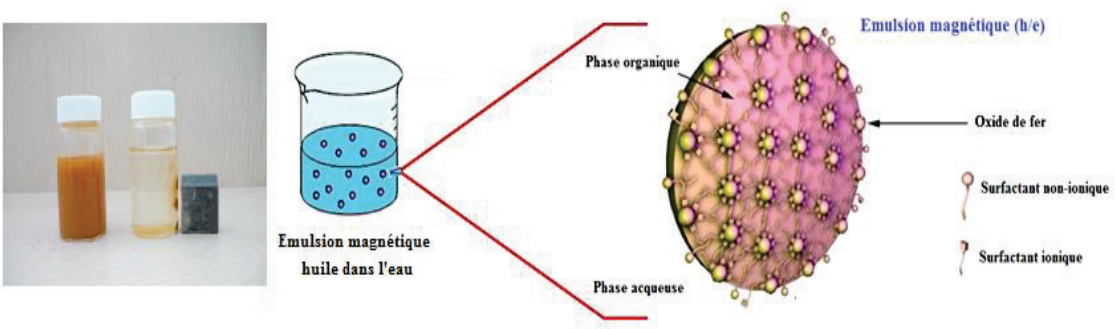
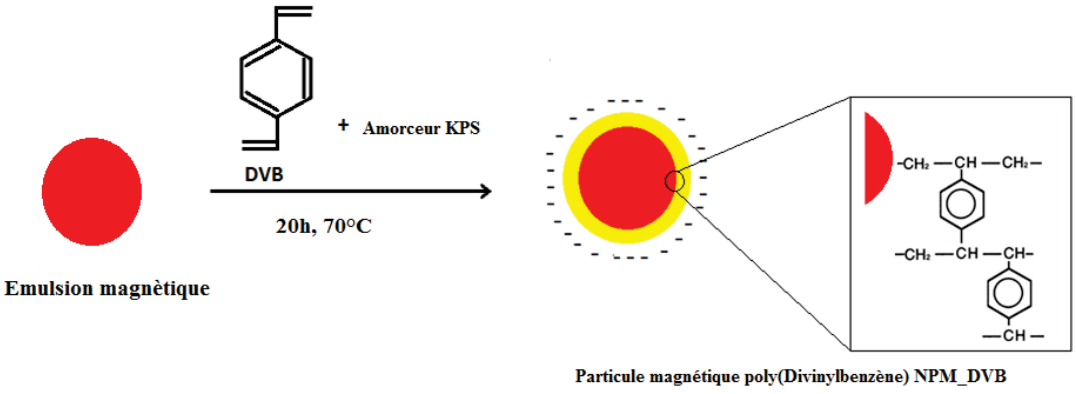


Figure II-1. Représentation schématique de l'émulsion magnétique huile dans l'eau

II.1.2. Synthèse des particules magnétiques poly(Divinylbenzène) NPM_DVB

L'élaboration des particules magnétiques poly(divinylbenzène) est présentée comme suit : on commence par lavage de l'émulsion magnétique trois fois par une solution aqueuse de SDS afin d'éliminer l'excès de tensioactifs ; avec une concentration en SDS au dessous de sa concentration micellaire critique. Au troisième lavage, le taux du solide de l'émulsion magnétique est amené à 4%. L'émulsion magnétique ainsi traitée est introduite dans le réacteur et dégazée sous courant d'azote pendant 30 min sous agitation à 300 rpm, le système est ensuite porté à une température de 70°C. Le monomère divinylbenzène (DVB) est ajouté à l'émulsion laissé sous agitation pendant 1h. Au bout de ce temps, une solution aqueuse contenant l'amorceur ; persulfate de potassium KPS (2% de monomère DVB), est injectée et la réaction est ainsi conduite pendant 20 h, au bout du quel elle est terminée par refroidissement à la température ambiante. Le taux de conversion est déterminé par analyse thermogravimétrique. Les particules magnétiques ainsi obtenu sont caractérisées par différentes techniques. Nous donnons à la Figure II-2 le schéma d'élaboration des particules magnétiques *NPM-DVB*.



II-2. Synthèse des particules magnétiques NPM_DVB

II.2. Etude d'adsorption en batch

Dans le but de tester la capacité d'adsorption de particules magnétiques élaborées vis-à-vis des

métaux lourds, nous avons considéré les cations métalliques suivants: le cuivre, le plomb et le zinc. Afin d'examiner et comprendre les mécanismes qui gouvernent le phénomène de rétention de ces polluants. Ce phénomène de rétention « adsorption » est due à deux types de facteurs ; les facteurs intrinsèques liés directement aux caractéristiques des adsorbants et les facteurs extrinsèques liés aux conditions expérimentales. L'étude de ces différents facteurs permet de trouver les conditions optimales pour l'adsorption. Dans ce contexte, nous avons étudié l'influence de divers paramètres physico chimiques sur la capacité d'adsorption de ces adsorbants magnétiques à savoir ;

- Effet de la dose des adsorbants magnétiques élaborés.
- Effet de pH initial du milieu.
- Effet de la présence de cations monovalents et bivalents sur l'adsorption des cations métalliques
- Effet du temps de contact.
- Effet de la concentration initiale des cations métalliques considérés.

Par la suite, nous avons étudié l'aspect cinétique et les isothermes d'adsorption des polluants considérés.

Les solutions métalliques sont préparées à partir de sel métallique, pour pouvoir comparer nos résultats, tous les sels sont pris sous forme de nitrate, les solutions de cuivre on étés préparées à partir de nitrate de cuivre tetrahydraté $Cu(NO_3)_2.4H_2O$, les solutions de plomb on étés préparées à partir de nitrate de plomb tetrahydraté $Pb(NO_3)_2.4H_2O$, et de même pour les solutions de zinc on étés préparées à partir de nitrate de zinc tetrahydraté $Zn(NO_3)_2.4H_2O$. Les solutions de concentrations mères ont été préparées avec la quantité de sel adéquate dans de l'eau déionisée de façon à obtenir des concentrations égale à 400 mg/L. Des dilutions ont été effectuées pour obtenir les concentrations désirées. Le pH des solutions a été ajusté à l'aide de solution de HCl (0.1 M) et de NaOH (0.1 M).

La méthode expérimentale est constituée comme suit ; pour un essai type, on introduit l'équivalent de 4 mg des particules magnétiques (1% d'extrait sec) mises dans 4 ml d'une solution métallique. Les solutions, par la suite, sont mises dans un "shaker orbital incubator thermostat" à 20°C, sous agitation de 200 REV/min pendant le temps de contact désiré. Apres ce temps de contact, les particules sont déplacées par champ magnétique externe, et 1 ml du surnagent est prélevé de la solution et analysée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Les concentrations initiales et finales de solutions métalliques, ont été déterminées en utilisant un spectromètre d'absorption atomique de type "Thermo Scientific, modèle ICE 3000 AA

Spectometer". L'effet des différents paramètres sur le processus d'adsorption est observé en faisant varier le temps de contact t_c min (10-280), la concentration initiale des métaux lourds C_i mg/L (50-400), la dose de l'adsorbant W mg (1-3), et le pH initial (2- 5). Toutes les expériences sont réalisées en trois essais et les valeurs rapportées dans les tableaux et les figures sont des valeurs moyennes.

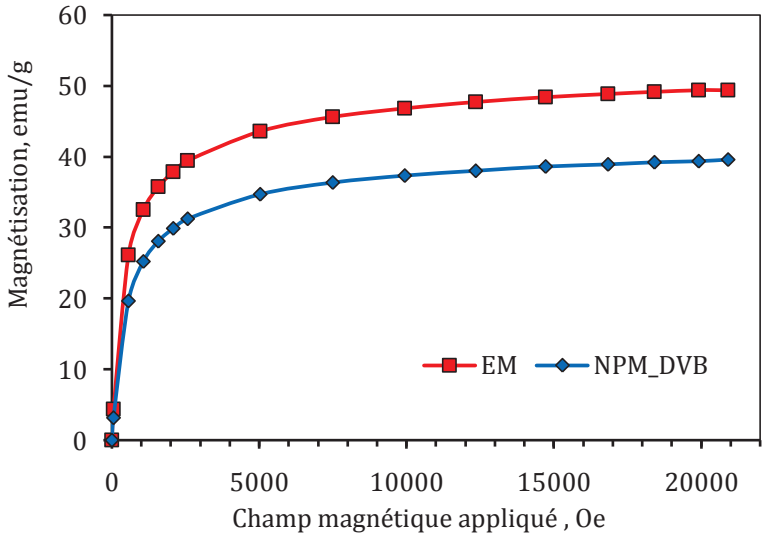
III. Résultats et discussions

III.1. Caractérisations des particules magnétiques

Les particules magnétiques préparées *NPM_DVB* sont caractérisées en utilisant diverses techniques.

III.1. 1. Propriétés magnétiques des particules synthétisées

Le contrôle des propriétés magnétiques avant et après chaque encapsulation est d'une importance primordiale. Le comportement super-paramagnétique de particules élaborées est repose sur la stratégie de recyclage basé sur la séparation par aimantation puis redispersion après le retrait du champ magnétique externe. Les mesures magnétiques sont réalisées avec un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), situé au CNRS-UCB Villeurbanne Lyon 1, sur des échantillons secs des particules colloïdales magnétiques préparées. Le comportement de magnétisation des particules magnétiques sèches a été étudié en suivant l'évolution de leur aimantation au cours de la diminution de la force du champ magnétique appliqué de 21à 0 kOe (après une première aimantation de 0 à 21kOe), à température ambiante. Les courbe d'aimantation pour l'émulsion magnétique ME, ainsi pour les particules synthétisées sont présentée à la figure III.1.



III-1. Courbe d'évolution de la magnétisation en fonction du champ magnétique pour les particules magnétiques synthétisées.

Il apparaît d'après cette analyse que l'aimantation à saturation (Ms) des particules diminue lors de l'opération d'encapsulation, est de 39,58 emu.g^{-1} pour *NPM_DVB*, alors que l'émulsion magnétique utilisée comme semence avait une aimantation à saturation de 49,4 emu.g^{-1}. Toutefois cette valeur reste largement suffisante pour assurer une séparation des particules par un aimant externe. Cette valeur de Ms permet une décantation magnétique supérieure à 99% en une minute à l'aide d'un simple aimant, ces valeurs sont comparables à celles d'autres adsorbants magnétiques relevées dans la littérature ;

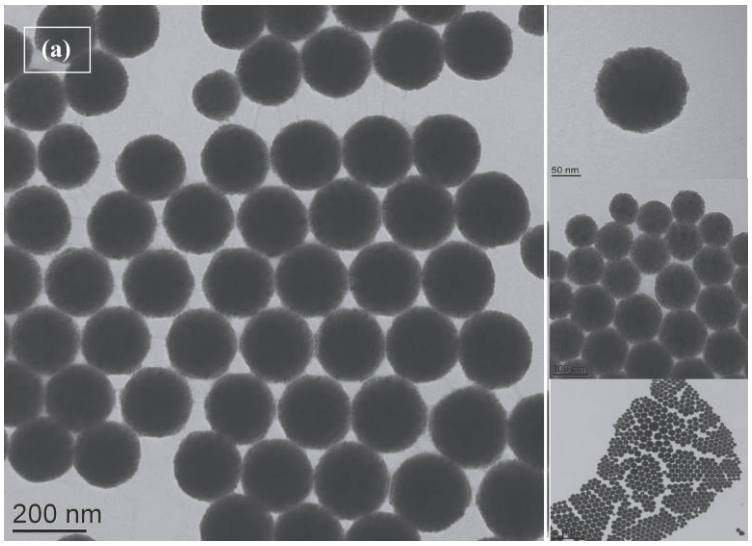
Tableau 1. Aimantation à saturation (Ms) de divers adsorbants magnétiques relevés dans la littérature.

Les adsorbants magnétisables	Aimantation à saturation (emu g^{-1})	Références
Nano-adsorbant magnétique amino-fonctionnalisé	63.2	[5]
Perles de nano-composites de chitosan magnétique	55.0	[6]
Nanoparticules magnétiques poly(aminopropyltriéthoxysilane)	52.0	[7]
Nanoparticules poly(aminopropyltriéthoxysilane-co-glutaraldéhyde)	49.7	[8]
Nanoparticules magnétiques	40.0	[9]
Nanoparticules magnétiques NPM_DVB	39.58	Ce travail
Nanoparticules magnétiques chitosane	36.0	[10]

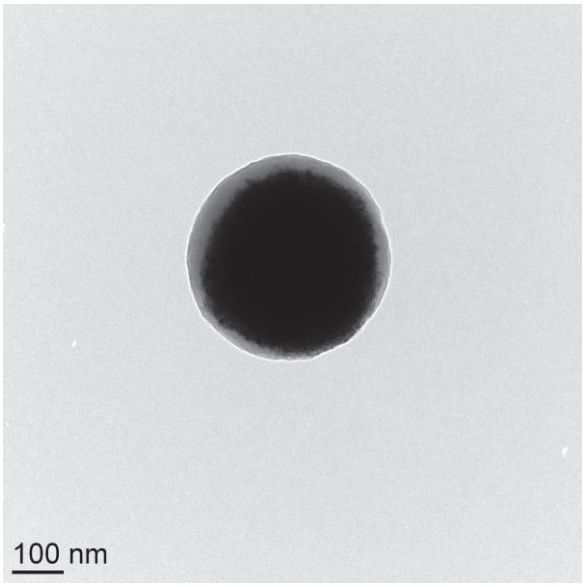
Les courbes d'aimantation montrent aussi une absence d'aimantation rémanente (Mr) ce qui indique un comportement super-paramagnétique, c'est-à-dire qu'elles possèdent une magnétisation en présence d'un champ magnétique, qui disparaît instantanément lorsque le champ magnétique est supprimé. Les conditions de polymérisation et de greffage n'ont pas d'effet sur la propriété magnétique intrinsèque de l'émulsion magnétique utilisée. Ce comportement super-paramagnétique est recherché dans le cadre d'une réutilisation de ces particules magnétiques afin d'éviter les phénomènes d'agrégation, dus aux forces d'attractions magnétiques.

III.1.2. Morphologie et taille des particules synthétisées

La morphologie des particules magnétiques élaborées a été examinée par microscope électronique à transmission (MET). L'observation par microscope électronique à transmission (MET) pour *NPM_DVB* ; figure III-3, montre que les particules magnétiques présentent une structure cœur-écorce et que l'émulsion magnétique ; figure III-2, est bien encapsulée par la couche de polymère, toute en comparant les deux figures.



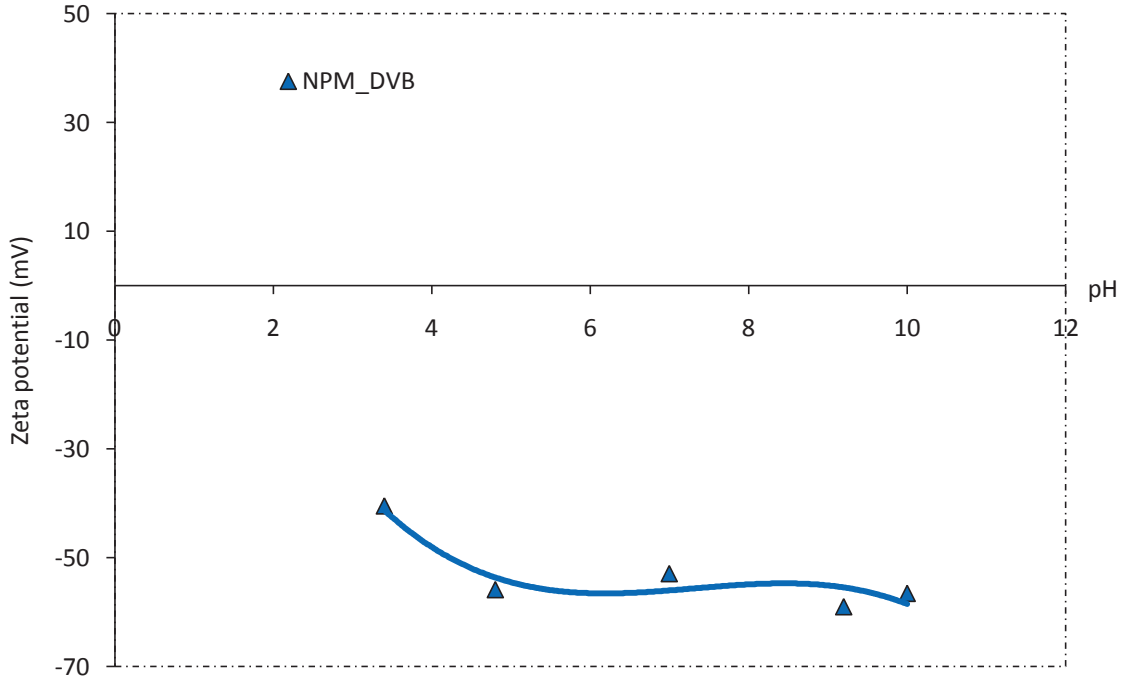
III-2. Observation microscopique électronique à transmission (MET) de l'émulsion magnétique.



III-3. Observation microscopique électronique à transmission (MET) de NPM_DVB.

III.1.3. Potentiel Zeta

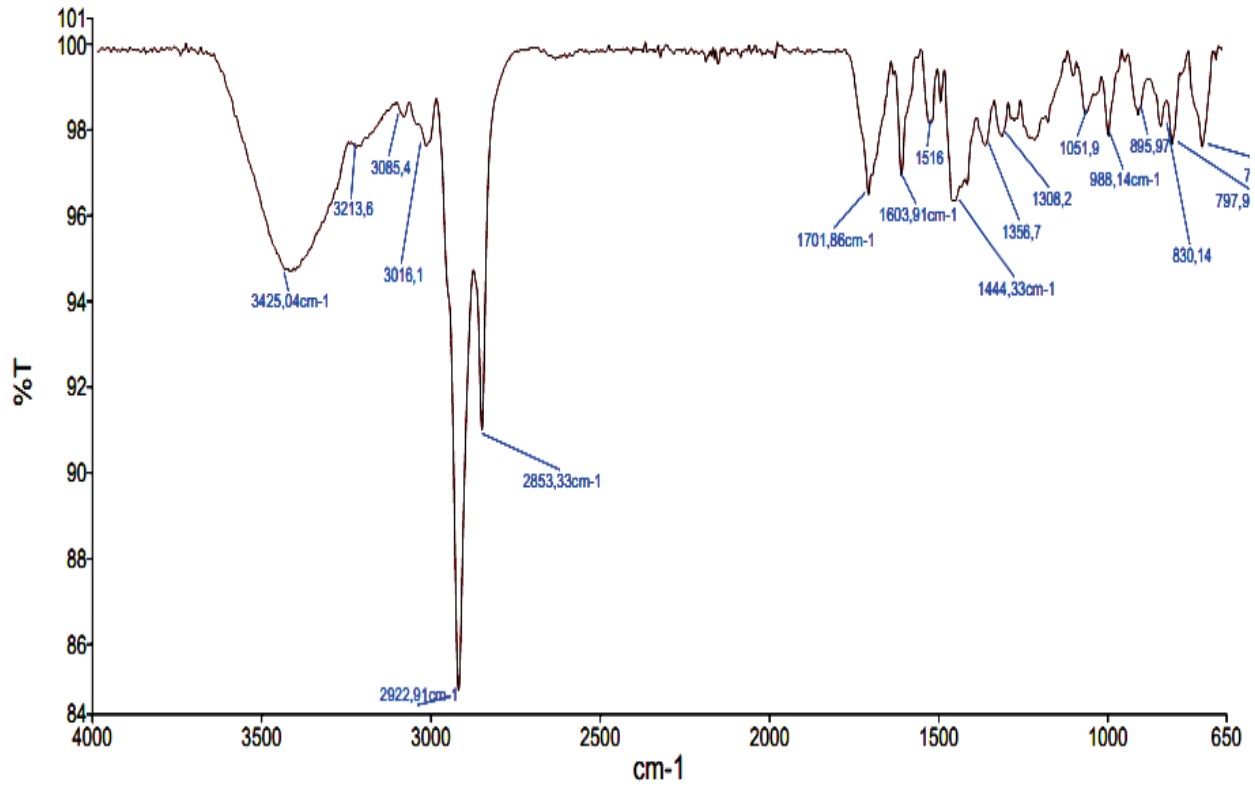
Le potentiel Zêta des particules magnétiques polydivinylbenzene *NPM_DVB* a été déterminé pour différentes valeurs de pH [11]. La variation des potentiels Zeta en fonction du pH, des différentes particules est porté sur la figure III-4. La courbe obtenue montre clairement que les particules *NPM_DVB* possèdent une charge de surface négative dans toute la gamme de pH étudiées (3-10) traduite par des valeurs du potentiel Zêta négatif. Le potentiel Zêta négatif des particules *NPM_DVB* est du à la présence des groupements sulfate ($--SO_4^-$) provenant de l'initiateur KPS et du tensioactif (SDS) utilisés pendant la réaction de polymérisation. La présence de charges négatives sur les particules *NPM_DVB* entraîne une bonne stabilité colloïdale par des interactions électrostatiques répulsives. Sa valeur reste toutefois suffisante pour une stabilisation des particules magnétiques par interaction électrostatique.



III-4. Potentiel Zeta des particules NPM_DVB en fonction du pH

III.1.4. Analyse FTIR des particules NPM_DVB

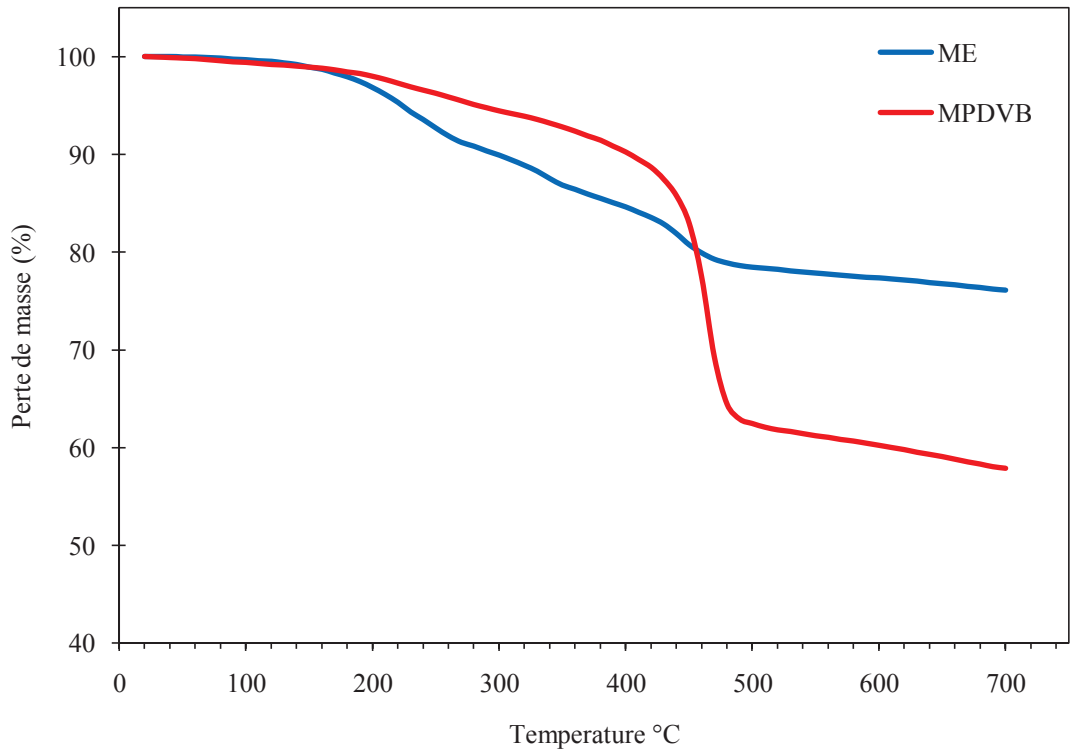
Afin de mettre en évidence l'encapsulation de l'émulsion magnétique par le polydivinylbenzène, une analyse FTIR des particules magnétiques *NPM_DVB* a été faite. Le spectre infrarouge donné sur la figure III-5 souligne l'encapsulation des gouttelettes magnétiques par le polydivinylbenzène. En effet, le spectre montre plusieurs pic d'absorption relatif au polydivinylbenzène qui constitue l'écorce des particules, on distingue principalement le pic d'absorption apparaissant à 3000-3100 cm^{-1} (C-H aromatique) et les pics à 1603, 1516 et 1444 cm^{-1} (C=C aromatique) ce qui confirme l'encapsulation par le polydivinylbenzène. Le pic d'absorption à 1701 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation (C=O), 1400-1500 cm^{-1} (C-O), et 2850-2925 cm^{-1} (C-H aliphatiques) correspondent au groupement acide oléique qui stabilise les nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer. La large bande d'absorption à 3425 cm^{-1} peut être attribuée à l'acide oléique libre dans l'émulsion magnétique. Le pic à 1246 cm^{-1} peut être attribué à la vibration d'élongation asymétrique du groupement sulfate qui est le pic le plus caractéristique du groupement sulfate.



III-5 Spectre infrarouge des particules NPM_DVB

III.1.5. Analyse thermogravimétrique ATG des particules NPM_DVB

Afin de déterminer la portion organique et la portion minérale des particules *NPM_DVB* élaboré, un échantillon du latex *NPM_DVB* ainsi qu'un échantillon de l'émulsion magnétique de départ qui a été utilisé comme semence (ME) ont été analysés par thermogravimétrie, les courbes de perte de masse en fonction de la température sont regroupées sur la figure III-6. Ces courbes permettent d'estimer la proportion de l'enveloppe polymère polydivinylbenzène encapsulant le noyau magnétique ainsi que le contenue inorganique responsable du comportement super-paramagnétique des particules. On peut admettre que la grande perte de masse est due à la calcination des composés organiques se produisant dans la plage de 200 à 450°C et atteint un plateau après 500°C. On peut supposer qu'après 550°C, le pourcentage résiduel en masse % est relatif à la partie inorganique de *NPM_DVB*. La proportion de polymère élaboré par polymérisation est estimée à environ 19.27% si l'on considère le maintien de la masse à 77,37% à 600°C pour l'émulsion magnétique (courbe ME), utilisée lors de la synthèse, comme référence. Plus de 58% de masse résiduelle constitue le contenu magnétique inorganique dans *NPM_DVB*, cette proportion est suffisante pour assurer une bonne séparation magnétique sous champ magnétique externe [12].

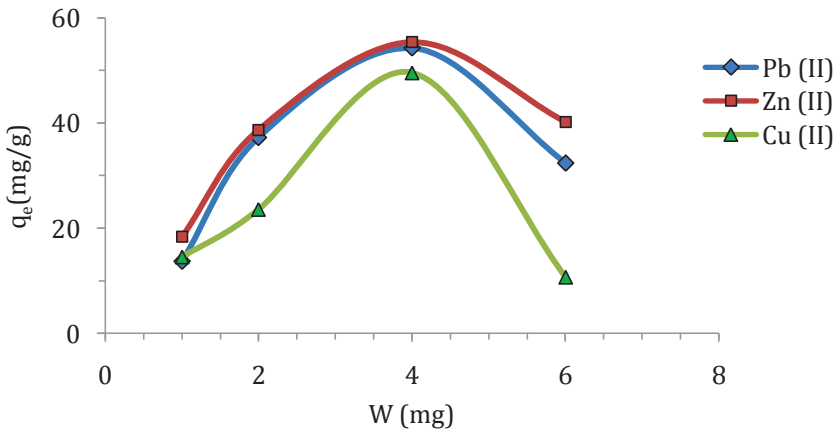


III-6. Variation de masse observée lors de l'analyse thermogravimétrique du latex MP-DVB et de l'émulsion magnétique sous atmosphère N2 avec une rampe de température de10°C/min

III.2. Etude d'adsorption en batch

III.2.1. Effet de la dose de l'adsorbant.

Une dose optimale d'adsorbant est nécessaire pour optimiser les interactions entre les polluants et les sites d'adsorption inhérent à l'adsorbant [13-15]. L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption des cations métalliques a été étudiée pour des essais avec une concentration initiale de 200 mg/L et en faisant varier la dose des adsorbants magnétiques 1 à 6 mg. L'effet de la dose de particules magnétiques *NPM-DVB* utilisées comme adsorbant sur la capacité d'adsorption en métaux lourds considérés Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+}est représenté sur les figures ci-dessous :



III-7. Effet de la dose de NPM_DVB sur l'adsorption d'ions de cuivre, plomb et zinc.

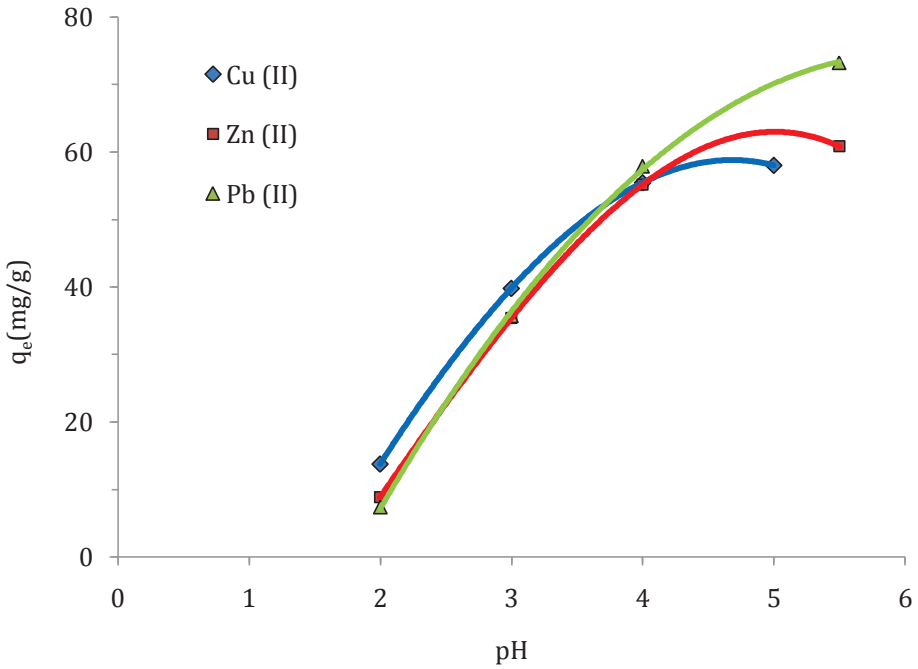
D'après les graphes présentés ci-dessus, pour l'adsorbant magnétique *NPM_DVB* utilisé dans cette étude, la capacité d'adsorption augmente rapidement avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant, mise en contact avec les polluants considérés. Puis, elle atteint un maximum de dosage de l'ordre de 4 mg pour ces particules. Par la suite, la capacité d'adsorption diminue progressivement quand le dosage augmente au delà de ces valeurs. Ce phénomène a été rapporté par divers auteurs [14-16]. La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du dosage en adsorbant est un phénomène qui est souvent remarqué dans les littératures. Ce phénomène est expliqué par l'insuffisance d'adsorbat dans la solution par rapport aux sites d'adsorption disponibles. En effet, après le maximum lorsque plus d'adsorbant est ajouté, les mêmes adsorbats vont être distribués sur une plus grande quantité de surface et par conséquent, conduit à la réduction de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant. D'autre part, la concentration des solutions diminue et le système atteint de ce fait l'équilibre à des valeurs de capacité d'adsorption moindres, indiquant que les sites d'adsorption restent insaturés [16]. Etant donné que la capacité d'adsorption atteint son maximum à la dose 1g/L pour les métaux lourds, lorsque la concentration initiale est de 200 mg/L. Ces dosages sont retenus en tant que dose optimale pour le processus d'adsorption.

III.2.2. Effet du pH initial du milieu.

Le pH joue un rôle majeur dans le phénomène d'adsorption, en effet la valeur du pH de la solution aqueuse peut influer sur la charge de surface d'adsorbant et les groupes fonctionnels des adsorbats ce qui conduit par conséquent à une modification de la cinétique et des caractéristiques du procédé d'adsorption à l'équilibre. Par conséquent, l'effet du pH initial sur le processus d'adsorption fournit un aperçu sur la nature de l'interaction physico-chimique entre l'adsorbat et les sites d'adsorption de l'adsorbant [17].

L'adsorption de Cu^{2+}, Pb^{2+}, et de Zn^{2+} par les particules magnétiques cœur écorce *NPM_DVB*, a été effectuée à différentes valeurs de pH. L'objectif de cette étude est de repérer le pH opératoire optimal du milieu, qui conduirait à une haute capacité d'adsorption à l'équilibre. De ce fait, nous avons déterminé la capacité d'adsorption en (mg/g), symbolisé par (q_e), pour divers pH initial du milieu (2–5,5). Il convient de préciser que pour ne pas fausser les résultats par la précipitation des hydroxydes métalliques. Les expériences d'adsorption pour l'ion de Pb^{2+} n'ont pas été menées à un pH de solution supérieur à 5, en raison de la précipitation de l'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$, à partir d'un pH du milieu supérieur à pH égal à 5,5 si la concentration de ce métal est de l'ordre de 400 mg/l. De même pour les expériences d'adsorption de l'ions Cu^{2+} et de l'ions Zn^{2+} le pH de la solution n'a pas été amené au-dessus de 5,5, en raison de la précipitation de l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ et d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, respectivement au dessus du

pH de milieu supérieur à pH égal à 6 si la concentration de ces métaux lourds est de l'ordre de 400 mg/l. Nous représentons dans la figure ci-dessous l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre, de ces cations métalliques par les particules magnétiques élaborées NPM_DVB, en fonction du pH initial du milieu.



III-8. Effet du pH initial de milieu sur l'adsorption d'ions de cuivre, plomb et zinc par NPM_DVB.

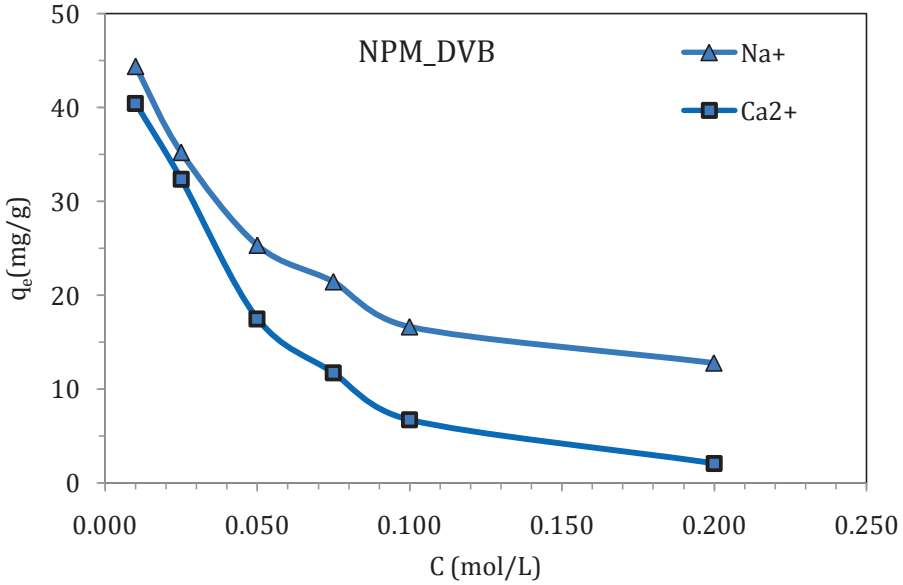
Il ressort de ces courbes que la capacité d'adsorption est très dépendante du pH, les valeurs maximales de capacité d'adsorption sont obtenues avec un pH 5 pour l'ion de Pb(II), pH 5.5 pour les ions Cu(II) et Zn(II).

III.2.3. Compétition entre espèces lors du processus d'adsorption : Effet de la présence de cations monovalent et divalent.

Les effluents industriels contiennent généralement plusieurs métaux lourds en solution, ainsi que différents ions (cations et anions) provenant du procédé industriel lui-même. Ces divers composés peuvent interagir avec les métaux lourds et modifier ainsi leur comportement vis-à-vis du matériau adsorbant utilisé et donc affecter les performances de sorption de *NPM_DVB* vis-à-vis d'un métal lourd donné en solution. Dans ce contexte nous avons choisis comme métal modèle le Cu^{2+} et ainsi étudier l'effet de la présence de cations alcalins monovalent sur la capacité d'adsorption de *NPM_DVB* en prenant pour modèle le Na^{+} et étudier l'effet de la présence de cations alcalino-terreux divalent sur la capacité d'adsorption de *NPM_DVB* en prenant pour modèle le Ca^{2+}.

Pour réaliser ce travail, des solutions de concentration déterminée (0.01–0.200 mol L^{-1}) en cations (Na^{+} et Ca^{2+}) ont été préparées à partir de sels nitrates de sodium $NaNO_3$ et de calcium

$Ca(NO_3)_2$ respectivement, la concentration du Cu^{2+} en solution est fixé à 250 mg mg/L pour toutes les expériences avec un dosage en adsorbant de 1 g /L et un pH de 5. La variation de la capacité d'adsorption du *NPM_DVB* pour le Cu^{2+} en fonction de la concentration de Na^+ et de Ca^{2+}est représentée sur la figure III.9**.**



III-9. Effet de la présence de l'ion commun sur l'adsorption d'ions de cuivre par NPM_DVB.

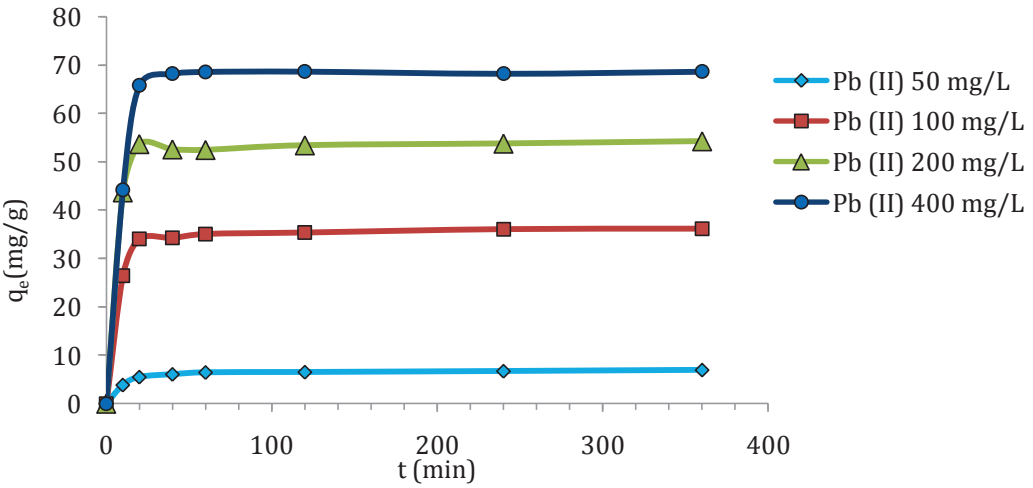
Il ressort de la figure III.9 que la capacité d'adsorption du *NPM_DVB* diminue avec l'augmentation de la concentration en cation et que pour des concentrations élevées en métaux alcalins / alcalino-terreux l'adsorption du Cu^{2+} par *NPM_DVB* est fortement réduite, ceci indique la présence d'un phénomène de compétition entre le Cu^{2+} et les métaux alcalins / alcalino-terreux pour les sites de fixation de *NPM_DVB* [18]. Ceci peut indiquer que l'interaction entre les sites d'adsorptions de *NPM_DVB* et le cation de métal lourd est principalement de nature ionique. Le cation divalent, Ca^{2+} a un plus grand effet suppressif sur l'adsorption du Cu^{2+} que celui du sodium, ceci peut s'expliquer par le fait que le Ca^{2+} a une plus grande force ionique que le Na^+. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [7] ayant étudiés l'effet de la présence de ces cations sur l'adsorption de différents métaux par divers adsorbants.

III.2.4. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact.

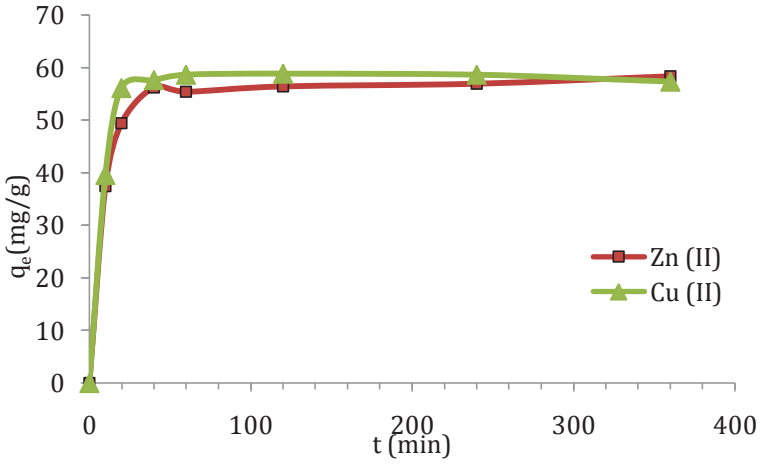
L'effet du temps de contact sur l'adsorption a été étudié pour *NPM_DVB* à des intervalles de temps allant de 10 à 360 min avec différentes concentrations initiales pour chaque adsorbat examiné.

La figure III.10 présente l'effet du temps de contact en fonction de la concentration initiale en Pb^{2+} sur l'adsorption de Pb^{2+}, à 20°C. De même, La figure III.11 présente l'effet du temps de contact en Cu^{2+}et en Zn^{2+} sur *NPM_DVB*, à une concentration initiale 200 mg/L. Les résultats montrent que l'adsorption des polluants considérés par *NPM_DVB* se produit en deux phases

distinctes: une phase relativement rapide, suivie d'une phase lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On peut aussi voir clairement que l'adsorption est très rapide et que l'équilibre est atteint au bout de 30 min, indépendamment de la concentration initiale des adsorbats considéré, comme présenté sur la figure III.10. Ce résultat est prometteur vu que le temps d'équilibre joue un rôle primordial dans la viabilité économique des unités de traitement des eaux usées. Le court temps d'équilibre relevé a été rapporté par de nombreux chercheurs utilisant des particules magnétiques en tant qu'adsorbant [13, 19-21]. Ce court temps relevé est en accord avec la structure non poreuse des particules. Ce type d'adsorbant nécessite moins de temps pour atteindre l'équilibre, contrairement aux adsorbants poreux, pour lequel le phénomène de diffusion interne intra-particulaire ralenti la cinétique du processus d'adsorption [22]. Les résultats indiquent clairement qu'avec une augmentation de temps de contact, la capacité d'adsorption de *NPM_DVB* a augmenté sensiblement avant d'atteindre un plateau. 30 min sont retenu en tant que durée suffisante pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint et les données d'équilibre issues de ces tests serviront aussi pour l'étude et la modélisation de la cinétique d'adsorption.



III-10. Cinétique d'adsorption de NPM_DVB en fonction de la concentration initiale d'ions de plomb.



III-11 Cinétique d'adsorption d'ions de cuivre et zinc par NPM_DVB.

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques ont été modélisées en utilisant la cinétique du pseudo premier ordre et la cinétique du pseudo deuxième ordre. La pente de ln (q_{eq}-q_t) en fonction de (t) est utilisée pour déterminer k_1, la pente et l'ordonné à l'origine de (t/q_t) en fonction de (t) sont utilisés pour déterminer k_2 et $q_{eq,cal}$. Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption, les valeurs des coefficients de corrélation, les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre ($q_{eq,cal}$) des deux modèles cinétiques linéariser ainsi que les valeurs des capacités d'adsorption déterminées expérimentalement pour *NPM_DVB* sont regroupées au tableau 2**.**

Tableau 2. Valeurs des différents paramètres des deux modèles cinétiques considérés pour l'adsorption du Cu^{2+}, Pb^{2+} Zn^{2+} sur MP-DVB.

Adsorbat	$q_{eq,exp}$ (mg/g)	pseudo-premier ordre			pseudo- deuxième ordre		
		K_1	$q_{eq,cal}$	R^2	K_2	$q_{eq,cal}$	R^2
Cu^{2+}	57.24	0.0046	5.199	0.330	0.0052	58.82	0.999
Pb^{2+}	68.88	0.0050	17.09	0.715	0.0016	45.45	0.997
Zn^{2+}	58.27	0	21 .42	0.425	0.0037	58.82	0.999

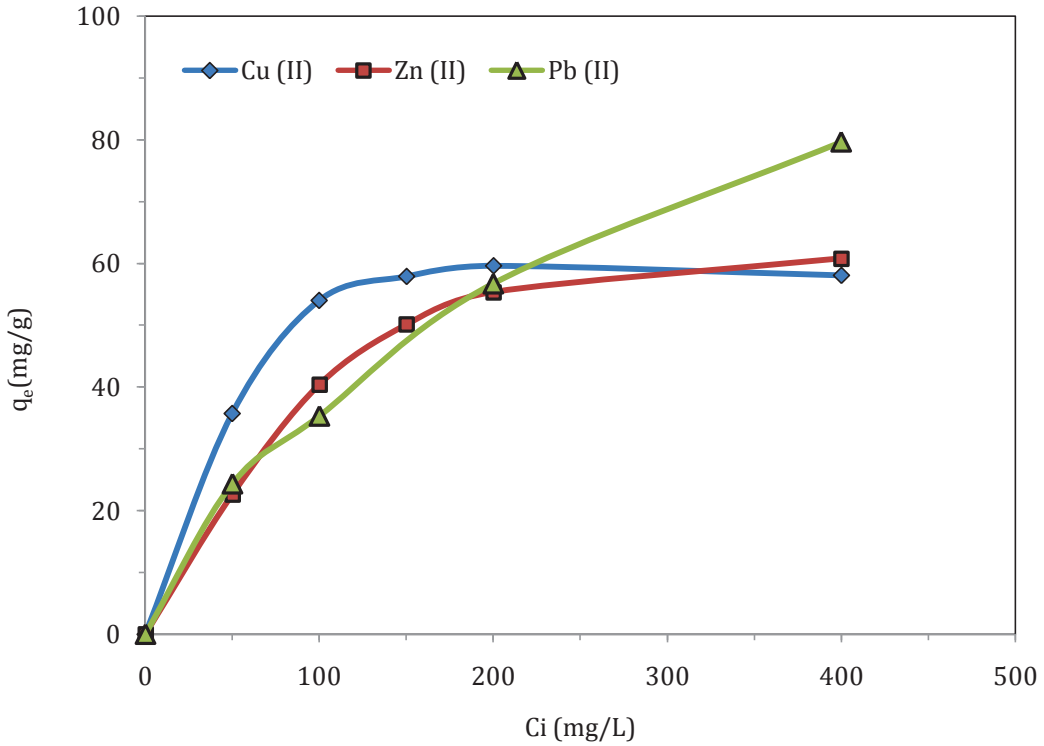
Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2, plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquations avec le modèle considéré, d'après les résultats du tableau 2. On constate que les coefficients de corrélation obtenu pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre sont faibles (inferieur à 50%) ce qui indique un mauvais ajustement du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à nos résultats expérimentaux ; alors que le coefficient de corrélation R^2, pour le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre a une valeur élevée (> 99%), et les valeurs de q_{eq} ($q_{eq,\ cal}$) calculée à partir de ce modèle sont plus compatibles avec la valeur de q_{eq} expérimentale (de $q_{eq,\ exp}$) que ceux calculés à partir du modèle pseudo-premier ordre, par conséquent nous pouvons conclure que le modèle de pseudo-deuxième ordre représente bien les résultats expérimentaux, ce modèle a été souvent adopté pour modéliser la cinétique d'adsorption sur des particules magnétiques pour les métaux lourds.

III.2.5. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant.

Pour apprécier l'élimination des polluants considérés par les *NPM_DVB*, nous avons utilisé l'approche la plus exploitée qui est l'établissement d'une isotherme d'adsorption. Elle consiste à représenter la variation de la quantité éliminée d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant, en fonction de la concentration résiduelle de l'adsorbat en solution à température fixée. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples; elle permet d'avancer des hypothèses sur la manière dont l'adsorbats interagit avec l'adsorbant et permet

d'estimer la capacité de l'adsorbant, elle est aussi essentielle dans l'optimisation de l'utilisation de l'adsorbant. En outre, l'isotherme d'adsorption est utile pour comprendre le mécanisme de l'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu: adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou pas.

Pour établir l'isotherme d'adsorption nous avons déterminé les capacités d'adsorption de *NPM_DVB* pour le Cu^{2+}, le Pb^{2+} et le Zn^{2+} (mg/g), à l'équilibre en utilisant différentes concentrations initiales en métaux lourds allant de 50 à 400 mg L^{-1} pour Cu^{2+}, Pb^{2+} et de Zn^{2+} et ceci à pH optimal ; 5, 5.5, et 5.5, respectivement et avec une dose en adsorbant de 1 g/L. Dans tous les cas, les expériences ont été effectuées en 3 répliques. Les graphes de la figure III.12 représentent la capacité d'adsorption de *NPM_DVB* d'un polluant considéré en fonction de concentration à l'équilibre. Ces graphes montrent une augmentation assez rapide de la capacité d'adsorption dans la zone des faibles concentrations puis la capacité d'adsorption continue à augmenter avec l'élévation de la concentration ensuite un plateau d'équilibre commence à apparaitre quand la concentration atteint la valeur des solutions les plus concentrés. Ce plateau peut traduire la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.



III-12 Effet de la concentration initiale de cuivre, plomb et zinc sur l'adsorption de NPM_DVB.

Les résultats de l'adsorption sont modélisés en utilisant le modèle de Langmuir. La représentation graphique de (C_e/q_e) en fonction de C_e aboutit à une ligne droite de pente ($\frac{1}{q_{max}}$) et une interception de ($1 / K_L.q_{max}$). Pour les adsorbats étudiés, les valeurs de q_{max} et K_L ont été

calculés à partir de la pente et l'ordonné à l'origine. Les paramètres calculés sont regroupés au tableau 3.

Tableau 3. Valeurs théoriques des différents paramètres figurant dans les modèles d'isotherme d'adsorption du Cu^{2+}, Pb^{2+}et Zn^{2+}sur NPM-DVB

Adsorbats	Langmuir			Freundlich		
	q_{max}(mg/g)	K_L(L/mg)	R^2	K_F(L/mg)	n	R^2
Cu^{2+}	58.83	0.548	0.998	27.73	6.75	0.545
Pb^{2+}	90.90	0.013	0.996	7.96	2.61	0.971
Zn^{2+}	71.43	0.027	0.998	9.078	3.89	0.851

Les résultats de l'adsorption sont aussi modélisés en utilisant le modèle isotherme de Freundlich. Pour les adsorbats étudiés, les valeurs de 1/n et de K_F ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la représentation graphique de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$. Les paramètres calculés sont regroupés au tableau 3.

L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur des coefficients de corrélation R^2 ; plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré. En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir ($R^2 > 0{,}998$) est le plus probable pour caractériser l'adsorption de Cu^{2+}, Pb^{2+} et de Zn^{2+} sur *NPM_DVB*. Par conséquent, cela suggère que la surface de l'absorbant est homogène sans interactions secondaires avec les ions et/ou molécule adsorbées. Elle suppose aussi que les interactions ont lieu par adsorption d'un seul ion ou d'une molécule par sites de fixation. Les capacités d'adsorption maximale calculée à partir de l'isotherme de Langmuir sont 58.83, 90.90, et 71.43 mg g^{-1} pour le Cu^{2+}, Pb^{2+}, et Zn^{2+}, respectivement. Une comparaison de la capacité d'adsorption maximale de Cu (II), Pb (II) et Zn (II) sur *NPM_DVB* et celles rapportés pour d'autres adsorbants dans la littérature est donnée au tableau 4. Pour l'élimination des métaux lourds et en se référant au tableau 4, *NPM_DVB* se retrouve parmi les meilleurs adsorbants magnétiques rapportés. Néanmoins, cette comparaison n'est pas précise, car des différences dans les conditions expérimentales d'adsorption peuvent être à l'origine de certaines divergences dans les résultats d'adsorption obtenus par les différents chercheurs.

Tableau 4 . Comparaison des capacités d'adsorption de différents adsorbants pour le Cu (II), Pb (II) et le Zn (II).

Nanoparticule magnétique	Capacité d'adsorption maximale (mg/g)			pH*	T°C	Référence
	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)			
Nanoparticule magnétique	126.9	166	43.4	5.5	20	[7]
Nanoparticule magnétique modifié	61.07	--	--	4.0	20	[8]
NPM - chitosane modifié avec α- acide ketoglutaric	96.15	--	--	6.0	22	[9]
NPM fonctionnalisé par le chitosane	35.5	--	--	5.3	35	[10]
NPM portant des groupements amine	25.77		--	6.0	20	[13]
NPM hydroxyapatite	--	--	140.67	5.0	25	[14]
NPM-SiO2/(3-aminopropyl)triethoxysilane	--	17.65	--	4.0	70	[15]
Nano-adsorbants à base oxyde de fer	--	36	--	5.5	20	[20]
NPM -β-cyclodextrine	47.2		--	6.0	25	[21]
NPM fonctionnalisé par le chitosane	--	--	32.16	6.0	20	[23]
NPM fonctionnalisé par le cellulose	95.31	--	--	5.5	25	[24]
Mag-sorbant	--	100	--	6.0	25	[25]
NPM_DVB	58.83	--	--	5.0	20	Ce travail
	--	90.90	71.43	5.5	20	Ce travail

Note: ∗ Valeur du pH qui correspond à la capacité d'adsorption maximale

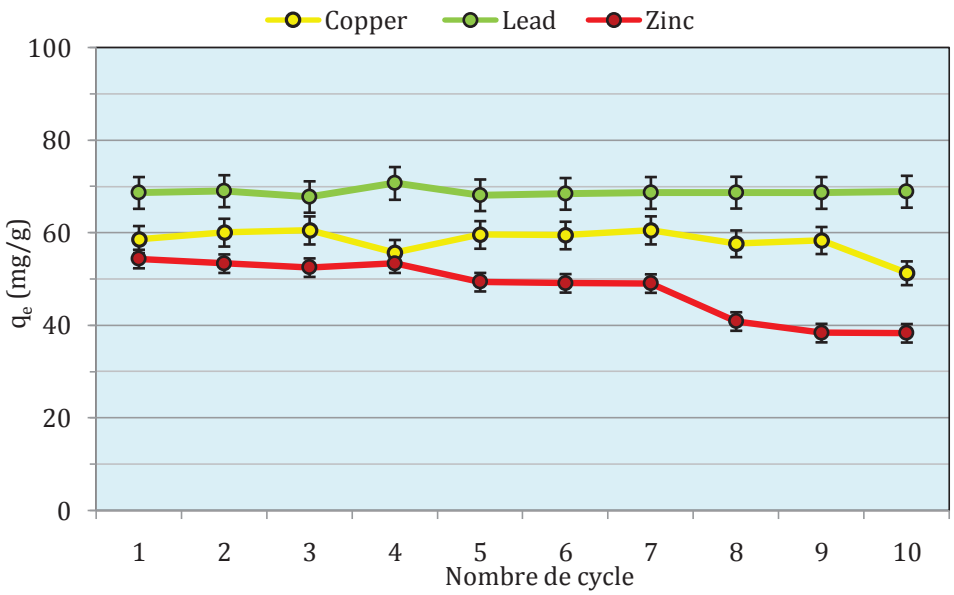
III.3. Études de la désorption des métaux lourds et de la régénération des particules NPM-DVB

La régénération de l'adsorbant est un élément capital d'un adsorbant de pointe [20]. La désorption représente le processus inverse de l'adsorption par lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat, la désorption des polluants a deux grands avantages [23] ; les polluants peuvent être récupérés (si ces derniers sont précieux) et les adsorbants peuvent être réutilisés pour un autre cycle.

L'absence d'adsorption des métaux lourds Cu^{2+}, Pb^{2+} et de Zn^{2+} sur les particules magnétique *NPM_DVB* observés à faible pH suggérant qu'un traitement en milieu acide peut constituer une approche possible pour régénérer l'adsorbant.

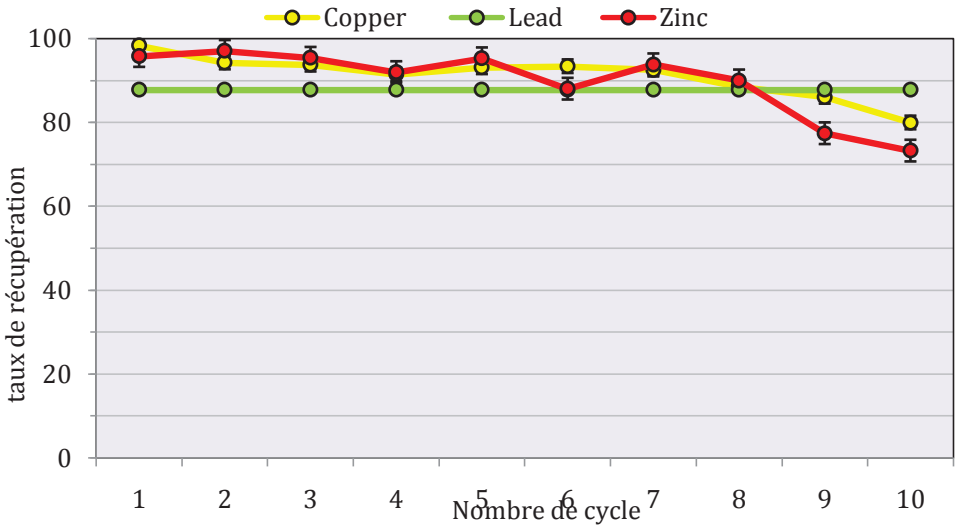
Avant de procéder à la régénération de l'adsorbant, la stabilité des particules magnétiques *NPM_DVB* dans des conditions acides a été vérifiée par la recherche de Fer lessivé. Il est intéressant de noter qu'un séjour des particules dans une solution acide pendant 4 h n'a pas donné lieu à une libération de fer dans la solution. Ceci indique que la dissolution de *NPM_DVB* pendant le processus de désorption n'a pas eu lieu et donc que les particules sont stables lors de l'opération de régénération.

Les résultats de dix cycles d'adsorption-désorption consécutifs sont illustrés à la figure III.13 et à la figure III.14.



III-13. Capacité d'adsorption de NPM-DVB pour le Cu^{2+}, Pb^{2+} et de Zn^{2+} au cours des dix cycles d'adsorption-désorption consécutifs.

On peut voir sur la figure III.13 que la capacité d'adsorption de *NPM_DVB* pour les métaux reste presque constante pour les sept cycles, indiquant l'absence de site irréversibles à la surface de *NPM_DVB* lors de la désorption avec une solution acide HCl 0,1 mol L^{-1}. On peut aussi voir à la figure III.14 que le taux de désorption, r(%), de Cu^{2+}, Pb^{2+} et de Zn^{2+} reste constant au cours des sept cycles d'adsorption-désorption.



III-14 Taux de récupération de Cu^{2+}, Pb^{2+} et de Zn^{2+} au cours des dix cycles d'adsorption-désorption consécutifs.

Agnès et al. [25] ont régénérées cinq fois des billes d'alginate magnétiques qu'ils ont développées et ceci leur a permis de conclure à la recyclabilité de leurs adsorbants. Badruddoza et al. [21] ont rapporté que des particules magnétiques carboxyméthyl-β-cyclodextrine ont été recyclées trois fois pour l'adsorption des cations de cuivre, ce qui leur a permis de conclure sur la bonne réutilisation de leurs adsorbants. Notre études montre que *NPM_DVB* a le potentiel d'être

réutilisé au moins sept fois pour l'élimination et la récupération du cuivre, du plomb, du zinc des solutions aqueuses, sans perdre sa capacité d'adsorption et que l'adsorbant magnétique *NPM_DVB* chargé en polluant peut être facilement régénère par un simple changeant du pH du milieu de désorption. L'utilisation des particules *NPM_DVB* comme adsorbants est une alternative rentable avec une adsorption rapide et une régénération simple et peu couteuse.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, des particules colloïdales magnétiques ont été préparées et caractérisées puis évaluées en tant qu'adsorbants pour l'élimination du Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} en solution aqueuse. Les résultats obtenus nous ont permis de dégager des conclusions sur leurs pouvoirs d'adsorption et de comprendre le mécanisme et les interactions mises en jeu. L'adsorption de Cu^{2+}, Pb^{2+} et de Zn^{2+} par les particules *NPM_DVB* est rapide et l'équilibre est atteint en moins de 30 min. L'adsorption est fortement dépendante du pH de la solution. Le processus d'adsorption de Cu^{2+}, Pb^{2+} et de Zn^{2+} par les *NPM_DVB* suit le modèle monocouche de Langmuir. La comparaison des capacités d'adsorption maximale de *NPM_DVB* déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir et ceux de la littérature montre que les particules *NPM_DVB* se retrouvent parmi les meilleurs adsorbants magnétiques rapportés. La cinétique d'adsorption pour tous les systèmes étudiés peut être considérée comme du pseudo second ordre, (vu le coefficient de corrélation $R^2 = 0,999$). En conclusion, les particules de latex magnétique de polydivinylbenzène *NPM_DVB* pourraient être utilisées comme adsorbant et peuvent être recommandés comme adsorbants rapides, efficaces, réutilisables, et peu coûteux pour l'élimination et la récupération des cations métalliques de l'eau et des eaux usées. Ce travail à donner lieu à une publication : « Removal of bisphenol A and some heavy metal ions by polydivinylbenzene magnetic latex particles », *Environ Sci Pollut Res*. August 2016, Volume 23, Issue 16, pp 15807–15819.

Ces résultats étant encourageants, nous avons entrepris d'améliorer les capacités d'adsorption des particules de ce latex en les modifiant, Nous avons ainsi élaboré par la suite un latex magnétique de particules portant des groupements amines à leurs surfaces, groupements susceptibles de chélater les métaux lourds.

Partie 2. Etudes Expérimentales.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 2 : Elaboration des particules magnétiques polydivinylbenzène fonctionnalisés par Aminodextran pour l'élimination des métaux lourds.

I. Introduction 92

II. Matériels et méthodes 92

II.1. Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisées par Aminodextran NPM_AD .. 92

II.1.1. Préparation de l'aminodextran : 93

II.1.2. Synthèse de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par Aminodextran :... 93

II.2. Etude d'adsorption en batch 94

III. Résultats et discussions 95

III.1. Caractérisations des particules magnétiques 95

III.1. 1. Propriétés magnétiques des particules synthétisées 95

III.1.2. Morphologie et taille des particules synthétisées 96

III.1.3. Potentiel Zeta 97

III.1.4. Analyse FTIR 98

III.1.5. Analyse thermogravimétrique ATG 99

III.2. Etude d'adsorption en batch 100

III.2.1. Effet de la dose de l'adsorbant. 100

III.2.2. Effet du pH initial du milieu. 101

III.2.3. Compétition entre espèces lors du processus d'adsorption : Effet de la présence de cations monovalent et divalent. 103

III.2.4. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact. 104

III.2.5. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant. 105

III.3. Études de la désorption et de la régénération des particules NPM-AD 107

IV. Conclusion 108

Chapitre 2 : Elaboration des particules magnétiques cœur-écorce polydivinylbenzène fonctionnalisés par Aminodextran pour l'élimination des métaux lourds.

I. Introduction

Afin d'atteindre une capacité d'adsorption maximale des particules magnétiques utilisées comme adsorbant, les chercheurs se sont appliqués à fonctionnaliser leurs surfaces, par des groupes qui ont une affinité particulière pour l'adsorbant ciblé [26-27]. Dans cette optique divers groupes fonctionnels ont été greffés sur divers particules magnétiques ; ces groupes peuvent être des groupes carboxylate, hydroxyle, sulfate, des groupes amide, et amine. En particulier, les particules magnétiques fonctionnalisées par des groupements amine [13,15] ont montré une grande capacité à supprimer une grande variété de cation de métaux lourds en raison de la forte affinité entre l'atome d'azote et les cations métalliques. L'adsorption peut être réalisée par l'intermédiaire d'interaction de coordination entre les cations métalliques et les doublets non liants des groupes amine, en outre, ils sont également capables d'adsorber des espèces anioniques après protonation. La régénération d'adsorbants semblables chargés en métaux peut être facilement réalisée par le déplacement des cations métalliques par les protons via un traitement par des solutions acides [28]. En se basant sur ces faits et a fin d'améliorer les performances d'adsorption de nos particules magnétiques pour les métaux lourds, nous avons modifié les *NPM_DVB* par greffage de groupements amine à leurs surfaces.

II. Matériels et méthodes

II.1. Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisées par Aminodextran NPM_AD

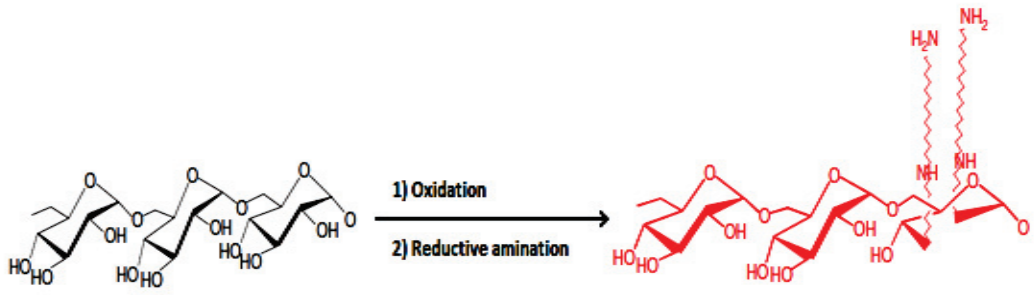
Les polysaccharides sont très largement utilisés pour encapsuler des principes actifs en raison de leurs nombreux avantages. Sur les chaînes polysaccharidiques hydrophiles, il est possible de fixer des groupements hydrophobes afin de les rendre amphiphiles. Ces groupements hydrophobes permettent à ces systèmes de s'auto-associer en milieu aqueux sous forme de nano-agrégats, de micelles polymères ou d'hydrogels [29]. Le Dextrane amphiphile a fait l'objet de plusieurs travaux. Leur modification chimique par hexaméthylène-diamine apportée sur son squelette polysaccharidique a permis d'élargir ses domaines d'applications, contribuant à l'amélioration de sa solubilité en milieu aqueux. Le résultat de cette modification permet d'obtenir l'aminodextran. Les différents groupements chimiques de types hydroxyle et amine qui

ornent le squelette de l'aminodextran ont permis de les rendre plus réactifs de point de vue chimique.

Dans ce contexte, et pour rendre les particules *MP_DVB* fonctionnisable, nous avons enrobés ces dernières par une couche d'aminodextran. L'élaboration des ces particules portant des groupements amines, à pour objectif de retenir les polluants anioniques par attraction électrostatique. L'aminodextran peut être soit fixé aux particules par adsorption, soit par établissement de liaison covalente entre les groupements de *NPM_DVB* et ceux de l'aminodextran via carbodiimide activation. En faisant référence au travail de Mouaziz et al [30], nous avons choisis de modifier les *NPM-DVB* par adsorption électrostatique de l'aminodextran car cette dernière méthode tout en donnant le même taux de greffage de groupement amines, requière moins d'étapes.

II.1.1. Préparation de l'aminodextran :

Dans un premier temps, le dextran-T40 [30] (50 g, 0,308 mole) a été dissous dans 250 ml d'eau distillée, puis 26,4 g (0,123 mole) de $NaIO_4$ sont ajoutés à la solution de dextran afin d'obtenir le dextran oxydé. Par la suite, la solution est dialysée contre de l'eau Milli-Q, suivi d'un refroidissement à 8°C. 31,5 g (0,271 mole) de 1,6-hexaméthylène-diamine sont ajouté et le mélange est laissé sous agitation continue pendant une nuit à 8°C. Une fois que l'on obtienne une solution homogène orange, 200 ml d'une solution aqueuse à 1 mM de KOH contenant 18,6 g (0,493 mole) de sodium borohydride est ajouté au mélange réactionnel, puis laissé sous agitation pendant une nuit à la température ambiante, suivie par une dialyse contre de l'eau Milli-Q. Finalement, la solution d'aminodextran est lyophilisée pendant 48 h pour produire 16 g d'aminodextran (rendement 32%) sous l'état de cristaux floconneux jaune pâle [30]. Une représentation schématique de la synthèse de l'aminodextran est donnée à la II-1.

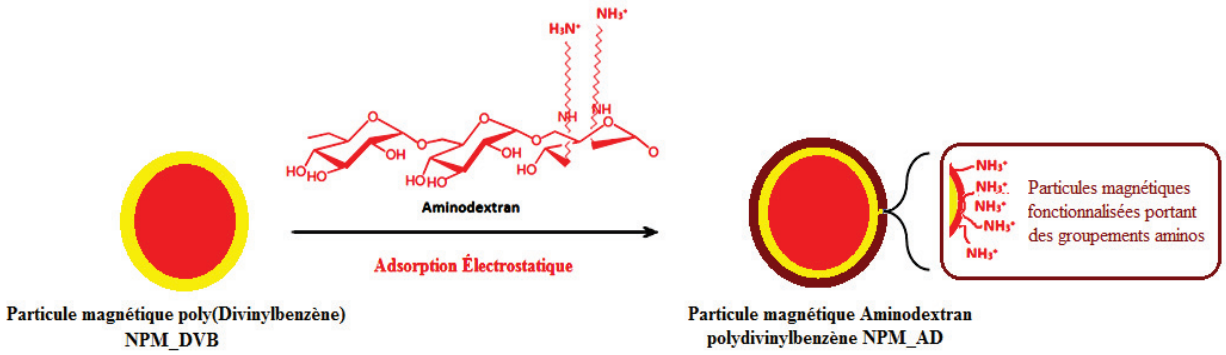


II-1. Synthèse de l'aminodextran.

II.1.2. Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisées par Aminodextran :

Deux millilitres de l'émulsion de *MP-DVB* résultante avec un taux de solide de 2% est ajouté à 40 mL d'une solution d'aminodextran [30] (60 mg/ml) introduits dans un réacteur à double paroi sous agitation continue (300 rpm), pendant une heure. Puis incubé pendant 10 minutes

avant d'être lavé par l'eau Milli-Q avec des cycles de séparation magnétique, élimination du surnageant et redispersion. Les particules magnétiques poly(divinylbenzène) encapsulées par l'aminodextran est noté *NPM_AD*. Les *NPM_AD* préparées sont filtrées en utilisant de la laine de verre pour éliminer les agrégats éventuels et par la suite sont caractérisés par différentes techniques. Une représentation schématique de l'élaboration de *NPM_AD* est donnée à la figure II-2.



II-2. Elaboration des particules NPM_AM par adsorption électrostatique de l'aminodextran à la surface des particules NPM-DVB

II.2. Etude d'adsorption en batch

Dans le but de tester la capacité d'adsorption de particules magnétiques élaborées vis-à-vis des métaux lourds, nous avons considéré les cations métalliques suivants sous forme: Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+}, ainsi le chrome sous forme anionique $HCrO_4^-$.

L'étude de différents facteurs influents sur le phénomène d'adsorption permet de trouver les conditions optimales opérationnelles. Dans ce contexte, nous avons étudié l'influence de divers paramètres physico chimiques sur la capacité d'adsorption de ces adsorbants magnétiques à savoir ;

- Effet de la dose de divers adsorbants magnétiques élaborés.
- Effet de pH initial du milieu.
- Effet de la présence de cations monovalents et bivalents sur l'adsorption des cations métalliques
- Effet du temps de contact.
- Effet de la concentration initiale des cations métalliques considérés.

Nous avons suivi la même stratégie expérimentale de l'étude d'adsorption en batch pour les NPM_DVB, que nous avons indiqué dans le chapitre précédent. Par la suite, nous avons étudié l'aspect cinétique et les isothermes d'adsorption des polluants considérés.

Le dispositif expérimental est constitué comme suit ; pour un essai type, on introduit l'équivalent de 2 mg des particules magnétiques mises dans 2 ml d'une solution métallique. Les solutions, par la suite, sont mises dans un "shaker orbital incubator thermostat" à 20°C, sous agitation de 200 REV/min pendant le temps de contact désiré. Apres ce temps de contact, les particules sont écartées par champ magnétique externe, et 1 ml du surnagent est prélevé du surnagent et analysée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Les concentrations initiales et finales de solutions métalliques, ont été déterminées en utilisant un spectromètre d'absorption atomique de type "Thermo Scientific, modèle ICE 3000 AA Spectometer".

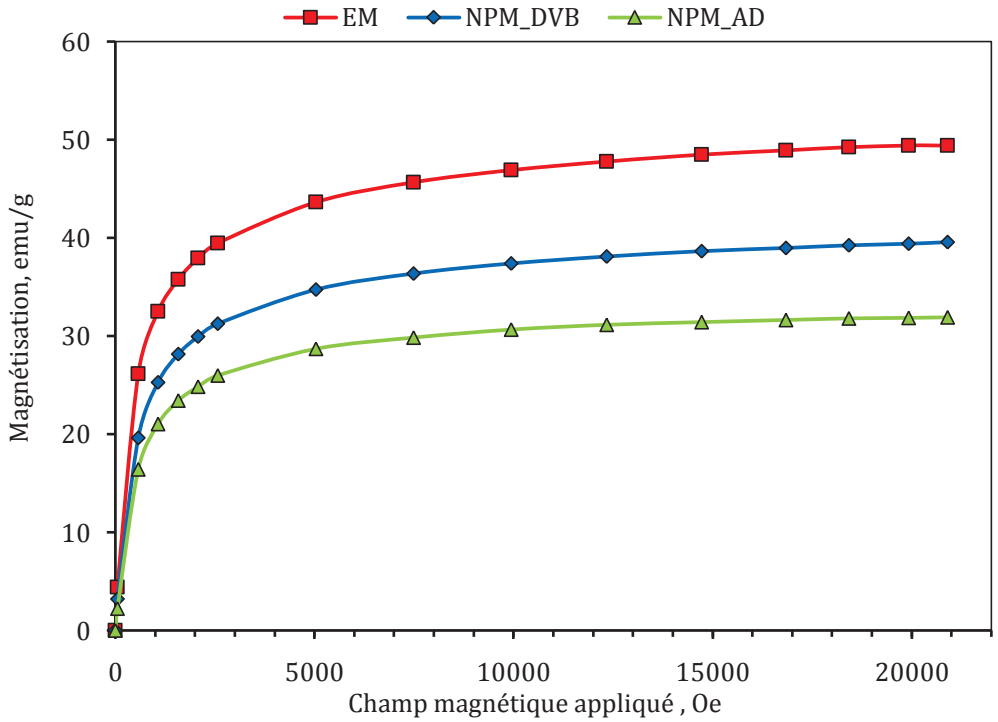
III. Résultats et discussions

III.1. Caractérisations des particules magnétiques

Les particules magnétiques préparées *NPM_AD* sont caractérisées en utilisant diverses techniques.

III.1. 1. Propriétés magnétiques des particules synthétisées

Le contrôle des propriétés magnétiques avant et après encapsulation est d'une importance primordiale. La figure III.1 représente la courbe d'aimantation de l'émulsion magnétique ME, celle de *NPM_DVB* et celle de *NPM_AD* qui est obtenus par adsorption de l'aminodextran sur (*NPM_DVB*). Il apparaît d'après la figure III.1 que l'aimantation à saturation des particules diminue lors de l'opération d'encapsulation, elle est 39,58 emu g^{-1} pour *NPM_DVB* et baisse à 31,98 emu g^{-1} après adsorption de l'aminodextran sur cette dernière alors que l'émulsion magnétique utilisée comme semence avait une aimantation à saturation de 49,4 emu g^{-1}. Toutefois la valeur de 31,98 emu g^{-1} reste largement suffisante pour assurer une séparation des particules par un aimant externe, elle est supérieure ou comparable à d'autres adsorbants magnétiques relevées dans la littérature [31-32]. Fait encore plus intéressant, le caractère super-paramagnétique de l'émulsion magnétique de départ a été conservé vu l'absence d'aimantation rémanente. Ce qui indique que les conditions de polymérisation et de greffage n'ont pas d'effet sur la propriété magnétique intrinsèque de l'émulsion magnétique utilisée dont les gouttelettes constituent le cœur des particules élaborées. En conclusion la valeur de l'aimantation à saturation et le caractère super-paramagnétique de (*NPM_AD*) leur permettent d'être utilisé dans un processus de séparation par aimantation et leur permettent d'être réutilisé éventuellement pour d'autre cycles après régénération car leurs caractère super-paramagnétique empêche leur agrégation.



III-1 Courbe d'évolution de la magnétisation en fonction du champ magnétique pour les particules magnétiques synthétisées.

Toutefois ces valeurs restent largement suffisantes pour assurer une séparation des particules par un aimant externe. Ces valeurs de Ms permettent une décantation magnétique supérieure à 99% en une minute à l'aide d'un simple aimant, ces valeurs sont comparable à celles d'autres adsorbants magnétiques relevées dans la littérature ;

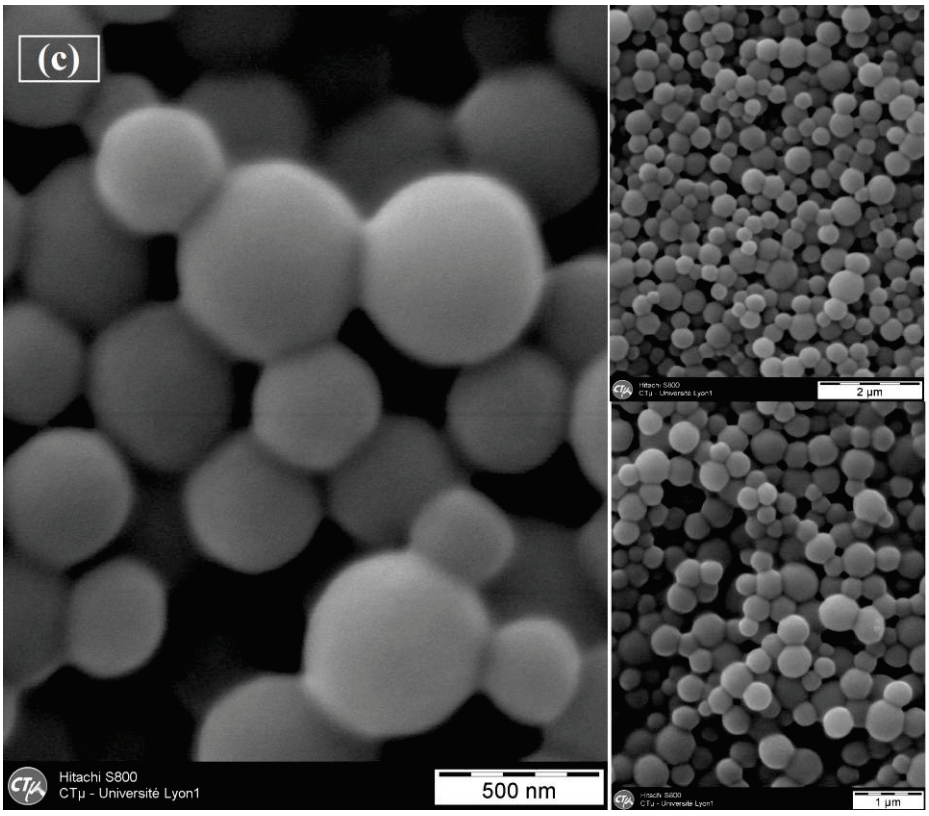
Tableau 1. Aimantation à saturation (Ms) de divers adsorbants magnétiques relevés dans la littérature.

Les adsorbants magnétisables	Aimantation à saturation (emu g^{-1})	Références
NPM_DVB	39.58	Ce travail
Nanomatériau magnétique amino-fonctionnalisé	36.2	[28]
Nanomatériau magnétique amino-fonctionnalisé	34.0	[28]
Billes d'alginate magnétiques	32.2	[25]
NPM_AD	31.98	Ce travail
Nanoparticules magnétiques α-cétoglutarique chitosane	30 .5	[9]
Composite magnétique	17.6	[33]
Polymère super-paramagnétiques amino-fonctionnalisé	16.3	[34]
Nanoparticules magnétiques hydroxyapatite	16.3	[14]

III.1.2. Morphologie et taille des particules synthétisées

Une première détermination de la taille hydrodynamique des particules (*NPM_AD*) a été

effectuée dans une solution de NaCl (mM) et à pH 6.5 a donné lieu à des valeurs élevées pour la taille hydrodynamique, ceci est dû aux phénomènes d'agrégation induits par pontage au cours de l'adsorption de l'aminodextran chargé positivement sur les particules de latex (*NPM_DVB*) de charge opposée. Mais après redispersion par ultrasons, des valeurs reproductibles ont été obtenues et les valeurs déterminées sont constantes varie de 350 à 400 nm, ce qui est dans la même plage de taille que celle de l'émulsion magnétique utilisée comme semence et du latex (*NPM_DVB*) résultant. D'ailleurs, comme l'émulsion magnétique était légèrement polydisperse, cette polydispersité a été conservée lors de la polymérisation et aussi après adsorption de l'aminodextran. D'autre part, la morphologie des particules (*NPM_AD*) est analysée par microscopie électronique à balayage (MEB), figure III-2 montre une structure sphérique obtenue et observée pour les *NPM_DVB*.

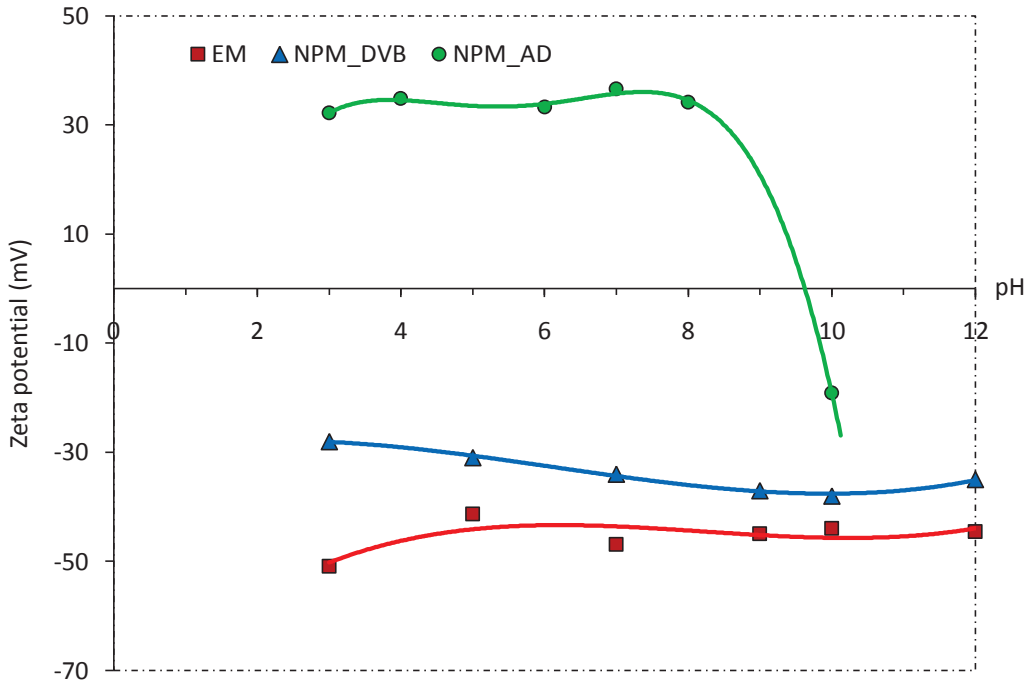


III-2 Observation microscopique électronique à balayage (MEB) de NPM_AD.

III.1.3. Potentiel Zeta

Afin de mettre en évidence l'adsorption de l'aminodextran sur les particules *NPM_DVB*, le potentiel zêta de l'émulsion magnétique, celui des particules magnétiques polydivinylbenzene *NPM_DVB* et celui des particules magnétiques polydivinylbenzene enrobée par de l'aminodextran *NPM_AD* a été déterminé pour différentes valeurs de pH. La variation de potentiel Zeta en fonction du pH, des différentes particules colloïdales est portée à la figure III-3,

les courbes obtenues montrent clairement que les particules *NPM_DVB* et les particules de l'émulsion magnétique possèdent des charges négatives de surface dans toute la gamme de pH étudiée (3-10) traduite par des valeurs du potentiel Zêta négatif qui ne varient quasiment pas en passant de 3 à 12. Ce comportement peut être alloué à la présence des groupes sulfate ($-SO_4^-$) chargés négativement, ces groupes sulfate ($-SO_4^-$) proviennent de l'SDS dans le cas de l'émulsion magnétique et proviennent du KPS (l'initiateur utilisé au cours de la polymérisation) dans le cas de *NPM_DVB* [30]. En ce qui concerne les particules *NPM_AD*, les valeurs du potentiel Zêta (entre pH 3 et 8) sont positives et sont supérieur à 30 mV ce qui indique d'une part la bonne stabilité colloïdale des particules *NPM_AD* dans des milieux acides et neutres, d'autre part la charge positive de la surface des particules confirme l'adsorption de l'aminodextran sur les particules *NPM_DVB*. Cette charge de surface positive est du à la présence de groupes amine protonés ($-NH_3^+$) de l'aminodextran. L'évolution du potentiel Zêta en fonction du pH a permis aussi de déterminer le point de charge nul (pH_{PCN}) qui se situe entre pH 9 et pH 10.

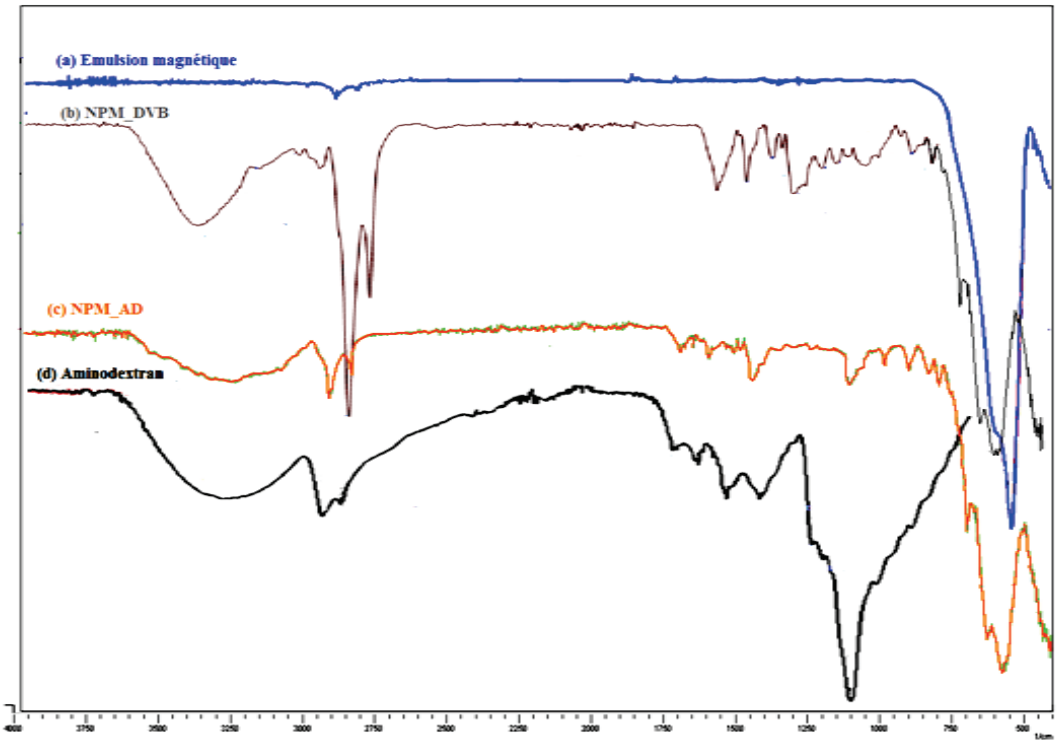


III-3. Potentiels Zeta de l'émulsion magnétique (EM) et celle des particules magnétiques NPM_DVB et NPM_AD en fonction du pH

III.1.4. Analyse FTIR

L'adsorption avec succès de l'aminodextran sur la surface des particules magnétiques *NPM_DVB* a été vérifiée par spectroscopie FTIR. Une étude comparative FTIR a été réalisée, pour la composition chimique de l'émulsion magnétique *EM* (a), des particules magnétiques revêtues par le polydivinylbenzene *NPM_DVB*, avant encapsulation d'aminodextran (b) et après encapsulation (c), ainsi de l'aminodextran (d). Comme le montre la figure III-4, pour les

particules magnétiques (a), une large bande d'adsorption caractéristique vers 586 cm^{-1} a été observée assignant aux vibrations d'étirement des liaisons Fe-O. Le spectre de l'aminodextran (d) a été utilisé comme référence pour permettre une comparaison directe avec les particules magnétiques *NPM_AD*. L'aminodextran a montré des pics d'adsorption caractéristiques à 2857 et 2927 cm^{-1} en rapport avec la vibration d'élongation symétrique et asymétrique de groupement ($-CH_2$), une large bande d'adsorption caractéristique entre 2996 et 3670 cm^{-1} relatif aux groupes ($-NH_2$) et aux groupes (-OH) de l'aminodextran, et un pic très caractéristique à 1652 cm^{-1}, qui attribue au groupement (-C=O) en mode vibration de l'unité Dextrine. En outre, les pics à 1152, 1109 et 1007 cm^{-1} sont relatifs aux liaisons (-C-O-C-) des groupements glycosidiques de l'aminodextran [35]. L'adsorption de l'aminodextran à la surface de *NPM_DVB* a été confirmée lorsque la contribution des trois composants (émulsion magnétiques, polyDivinylbenzène et l'aminodextran) est clairement visible sur le spectre (c). L'interaction réussie entre aminodextran et *NPM_DVB* est ainsi mis en évidence.

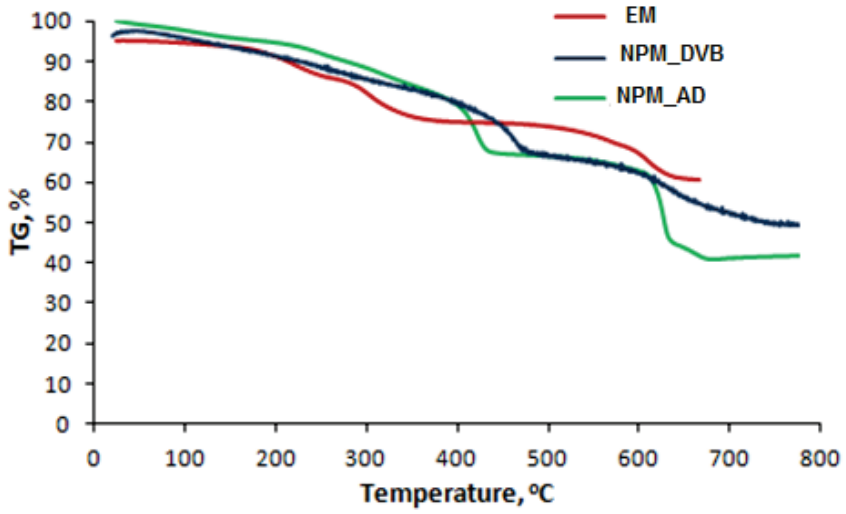


III-4. Spectre infrarouge de (a) émulsion magnétique, (b) NPM_DVB, et (c) NPM_AD et celle (d) de l'aminodextran (*FTIR, IR Prestige-2, Shimadzu*).

III.1.5. Analyse thermogravimétrique ATG

La quantité du matériau inorganique magnétique présente dans les particules finales est un paramètre essentiel pour la conduite d'une séparation physique sous champ magnétique. Afin de déterminer la portion inorganique des particules NPM_AD, deux échantillons NPM_DVB et NPM_AD ainsi qu'un échantillon de l'émulsion magnétique EM ont été analysés par

thermogravimétrie, les courbes de la figure III.5 perte de masse en fonction de la température ont montré que la teneure magnétique des particules diminue a chaque revêtement, il passe ainsi de 64,18% en poids. Comme contenu magnétique pour l'émulsion magnétique utilisée à 64,18% en poids pour NPM_DVB pour n'être que de 41,28 % en poids pour les particules NPM_AD. Cette proportion reste toutefois suffisante pour assurer une bonne séparation magnétique sous champ magnétique externe.

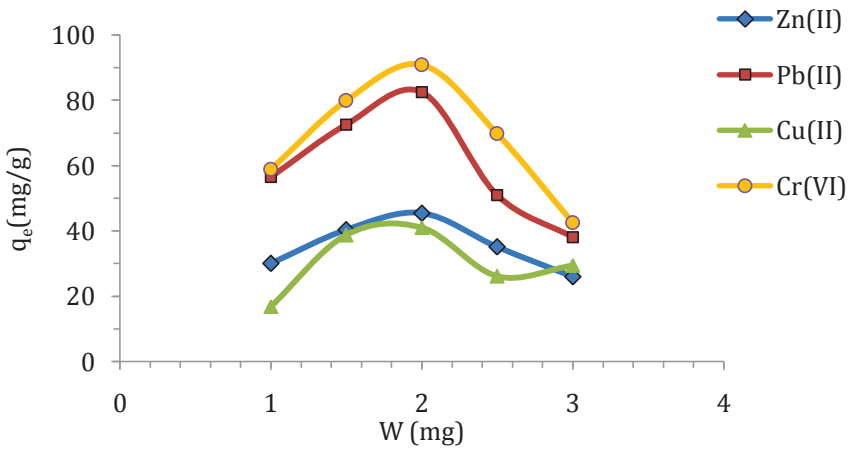


III-5. Variation de masse observée lors de l'analyse thermogravimétrique des MP-DVB, NPM-AD et d'EM sous atmosphère N2 avec une rampe de température de10°C/min

III.2. Etude d'adsorption en batch

III.2.1. Effet de la dose de l'adsorbant.

L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption des cations métalliques a été étudié pour des essais avec une concentration initiale de 200 mg/L et en faisant varier la dose des adsorbants magnétiques 1 à 3 mg. L'effet de la dose de particules magnétiques *NPM-AD* utilisées comme adsorbant sur la capacité d'adsorption en métaux lourds considérés sous forme ; Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} et $HCrO_4^-$, est représenté sur les figures ci-dessous :

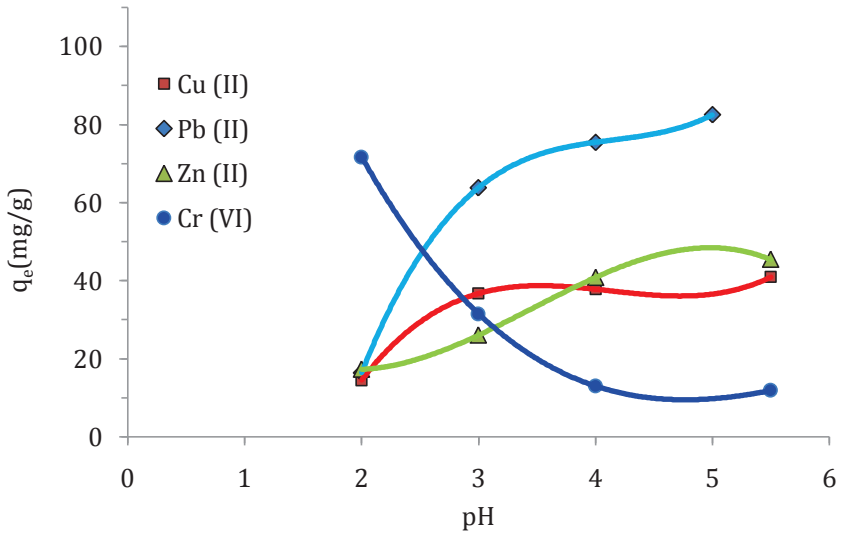


III-6. Effet de la dose de NPM_AD sur l'adsorption d'ions de cuivre, plomb, zinc et chrome.

D'après les graphes présentés sur la figure III-6, pour les adsorbants magnétiques *NPM_AD* utilisé dans cette étude, la capacité d'adsorption augmente rapidement avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant, mise en contact avec les métaux considérés. Puis, elle atteint un maximum de dosage de l'ordre de 2 mg pour ces particules. Par la suite, la capacité d'adsorption diminue progressivement quand le dosage augmente au delà de ces valeurs. Rappelons qu'on a observé le même phénomène avec celle des particules *NPM_DVB*. Etant donné que la capacité d'adsorption atteint son maximum à la dose 1g/L pour les métaux lourds, lorsque la concentration initiale est de 200 mg/L. Ces dosages sont retenus en tant que dose optimale pour le processus d'adsorption.

III.2.2. Effet du pH initial du milieu.

Il est bien connu que le pH est l'un des facteurs les plus importants qui affectent le processus d'adsorption, des expériences d'adsorption en batch ont été effectuées pour trouver le pH optimal pour l'adsorption des ions de cuivre, plomb, zinc et chrome. Pour cela nous avons déterminé la capacité d'adsorption *NPM_AD* pour les quatre métaux considérés à différents pH initiaux. De ce fait, nous avons utilisé des solutions d'ions métalliques ayant une concentration initiale de 200 mg/L et ayant des pH allant de pH de 2 à 5, (Nous n'avons toutefois pas dépassé un pH=5 pour éviter la précipitation des métaux sous forme de leurs hydroxydes). Après un temps de contact de 2 h, l'adsorbant a été séparé et les concentrations métalliques résiduelles ont été analysées afin de déterminer la capacité d'adsorption de *NPM_AD* en métaux lourds à 20°C et avec un dosage en adsorbant de 1 g/L. La figure III.7 montre une variation de la capacité d'adsorption avec le pH initial du milieu. Il ressort de ces courbes que la capacité d'adsorption est très dépendante du pH, les valeurs maximales de capacité d'adsorption sont obtenues avec un pH 5 pour l'ion de Pb(II), pH 5.5 pour les ions Cu(II) et Zn(II), et d'un pH 2 pour le Cr(VI).



III-7. Effet du pH initial de milieu sur le phénomène d'adsorption de NPM_AD.

Les faibles valeurs de capacité d'adsorption observées dans le milieu acide peuvent être attribuées à la compétition des ions H^+ avec les cations métalliques pour les sites d'adsorption de la surface NPM_AD, elle peut être aussi due à la protonation partielle des groupements amine actif, rendant son doublet non liant indisponible pour un processus de chélation [5, 19]. Sur la base de ces résultats, les principales réactions caractéristiques qui peuvent se dérouler à l'interface de NPM_AD peuvent être formulées par les réactions chimiques suivantes [36-37]:

$$R - NH_2 + H^+ \leftrightarrow R - NH_3^+ \quad (1)$$

$$R - NH_2 + M^{2+} \leftrightarrow R - NH_2\,M^{2+} \quad (2)$$

$$R - NH_2 + OH^- \leftrightarrow R - NH_2\,OH^- \quad (3)$$

$$R - NH_2OH^- + M^{2+} \leftrightarrow R - NH_2\,OH^- \cdots M^{2+} \quad (4)$$

ou bien

$$R - NH_2OH^- + MOH^+ \leftrightarrow R - NH_2\,OH^- \cdots MOH^+ \quad (5)$$

L'équation (1) indique les réactions de protonation et de deprotonation des groupes amine de NPM_AD, l'équation (2) représente la formation de complexes entre l'ion métallique (M^{2+}) et le groupe amine de surface, et l'équation (3) décrit l'adsorption d'ions (OH^-) à travers des liaisons hydrogène avec les groupes ($-NH_2$) pour les valeurs élevées de pH.

A des faibles valeurs de pH, la réaction de l'équation (1) favorise la protonation de ($-NH_2$) pour former du ($-NH_3^+$). Lorsque plusieurs groupes ($-NH_2$) sont convertie en ($-NH_3^+$), seulement quelques sites ($-NH_2$) seront disponibles à la surface des particules magnétiques NPM_AD pour retenir les cations M^{2+} par le biais de l'équation (2) et, par surcroit, la répulsion électrostatique entre les cations métalliques Pb^{2+}, Zn^{2+} et Cu^{2+} et la surface de NPM_AD va augmenter. Ces deux effets pourraient être responsables de la réduction de la rétention des cations métalliques par *NPM_AD*, quand le pH de la solution diminue. D'autre part, avec l'augmentation du pH de la solution, la réaction de l'équation (1) procède vers la gauche, conduisant à une augmentation du nombre de sites ($-NH_2$) à la surface des NPM_AD qui peuvent réagir par le biais de l'équation (2) conduisant à une augmentation de la capacité d'adsorption. A des valeurs de pH plus élevé, l'équation (3) pourrait se dérouler, conduisant à la réduction de l'adsorption de Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} par complexation comme indiqué dans l'équation (3). Toutefois, l'adsorption des cations Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} pourrait augmenter à cause de l'attraction électrostatique, comme indiqué aux équations (4) et. (5).

Contrairement à l'adsorption des cations métalliques Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+}, la capacité d'adsorption maximale de chrome Cr(VI) se trouve dans un milieu acide fort [38-39], à un pH de 2, comme le montre la figure III-7. Dans le cas des ions de chromate, ils sont connus pour exister dans les états d'équilibre suivants :

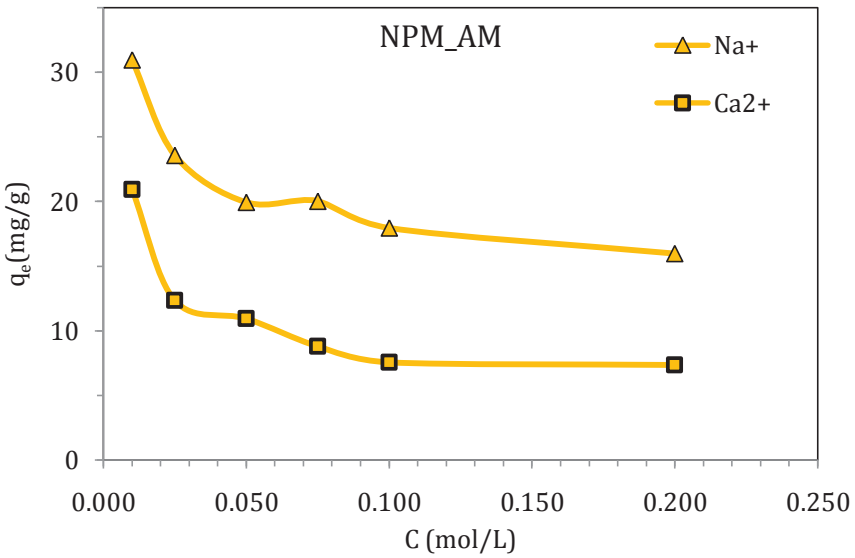
$$H_2CrO_4 \leftrightarrow HCrO_4^- + H^+$$
$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2\,HCrO_4^-$$
$$HCrO_4^- \leftrightarrow CrO_4^{2-} + H^+$$
$$H_2Cr_2O_7^- + H_2O \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H^+$$

La capacité d'adsorption de Cr(VI) diminue lorsque le pH initial du milieu augmente. L'adsorption de Cr(VI) peut être considérée comme une neutralisation de charge entre les groupes fonctionnels des particules magnétiques et les ions $HCrO_4^-$ [38-39]. A pH 2, la quantité adsorbée de $HCrO_4^-$ est 71,59 mg/g. A pH supérieur à 2, NPM-AD montre une diminution de la capacité d'absorption du Cr(VI). $HCrO_4^-$ se transforme en CrO_4^{2-}, ce qui montre une faible neutralisation de charge par le NPM-AD.

III.2.3. Compétition entre espèces lors du processus d'adsorption : Effet de la présence de cations monovalent et divalent.

Nous avons choisis comme métal modèle le Cu^{2+} et ainsi étudier l'effet de la présence de cations alcalins monovalent sur la capacité d'adsorption de *NPM_AD* en prenant pour modèle le Na^+ et étudier l'effet de la présence de cations alcalino-terreux divalent sur la capacité d'adsorption de *NPM_AD* en prenant pour modèle le Ca^{2+}. Pour réaliser ce travail, nous avons suivi le même protocole expérimental cité précédemment avec celle de NPM_DVB.

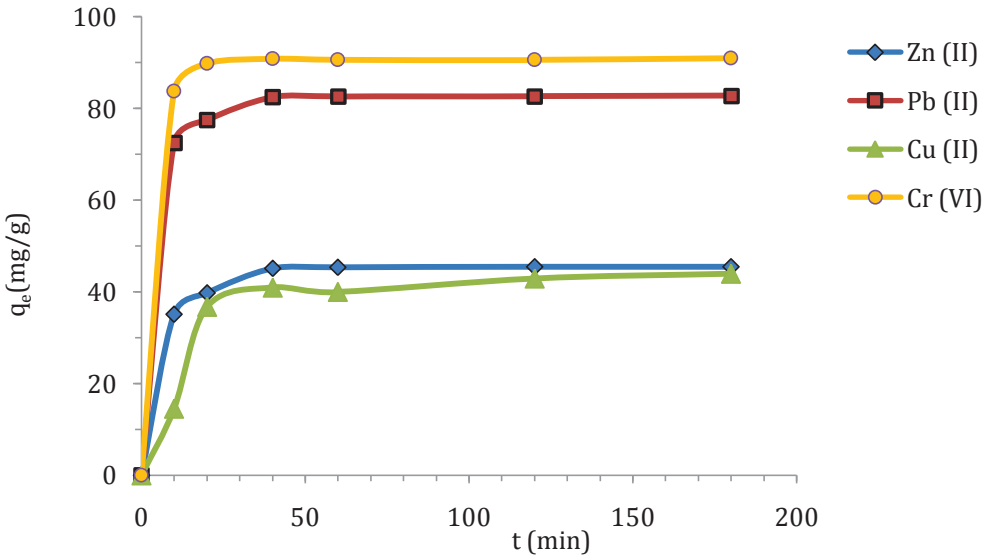
Le résultat présenter par la figure III-8 montre que la capacité d'adsorption du *NPM_AD* diminue avec l'augmentation de la concentration en cation et que pour des concentrations élevées en métaux alcalins / alcalino-terreux l'adsorption du Cu^{2+} par *NPM_AD* est fortement réduite, ceci indique la présence d'un phénomène de compétition entre le Cu^{2+} et les métaux alcalins / alcalino-terreux pour les sites de fixation de *NPM_AD*. Ceci peut indiquer que l'interaction entre les sites d'adsorptions de *NPM_AD* et le cation de métal lourd est principalement de nature ionique. Le cation divalent, Ca^{2+} a un plus grand effet sur l'adsorption du Cu^{2+} que celui du sodium, on peut s'expliquer par le fait que le Ca^{2+} a une plus grande force ionique que le Na^+.



III-8. Effet de la présence de l'ion commun sur l'adsorption d'ions de cuivre par NPM_AD.

III.2.4. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact.

L'effet du temps de contact sur l'adsorption a été étudié pour *NPM_AD* à des intervalles de temps allant de 10 à 180 min pour chaque métal examiné.



III-9. Effet du temps de contact sur l'adsorption d'ions de Zn (II), Pb (II), Cu (II) et Cr (VI) par NPM_AD.

La figure III.9 présente l'effet du temps de contact sur l'adsorption de quatre métaux examinés, à une concentration initiale 200 mg/L, par *NPM_AD*. Les résultats montrent que l'adsorption des polluants considérés par *NPM_AD* se produit en deux phases distinctes: une phase relativement rapide, suivie d'une phase lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On peut aussi voir clairement que l'adsorption est très rapide et que l'équilibre est atteint au bout de 30min. Ce résultat est prometteur vu que le temps d'équilibre joue un rôle primordial dans la

viabilité économique des unités de traitement des eaux usées. Par la suite, 30 min est retenu en tant que durée suffisante pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint et les données d'équilibre issues de ces tests serviront aussi pour l'étude et la modélisation de la cinétique d'adsorption et des isothermes d'adsorption.

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques ont été modélisées en utilisant la cinétique du pseudo premier ordre et la cinétique du pseudo deuxième ordre. Les valeurs mathématiques de deux modèles ainsi les valeurs expérimentales sont regroupées au tableau 2**.**

Tableau 2. Valeurs des différents paramètres des deux modèles cinétiques considérés pour l'adsorption du Cu^{2+}, Pb^{2+} Zn^{2+}et $HCrO_4^-$ sur NPM-AD.

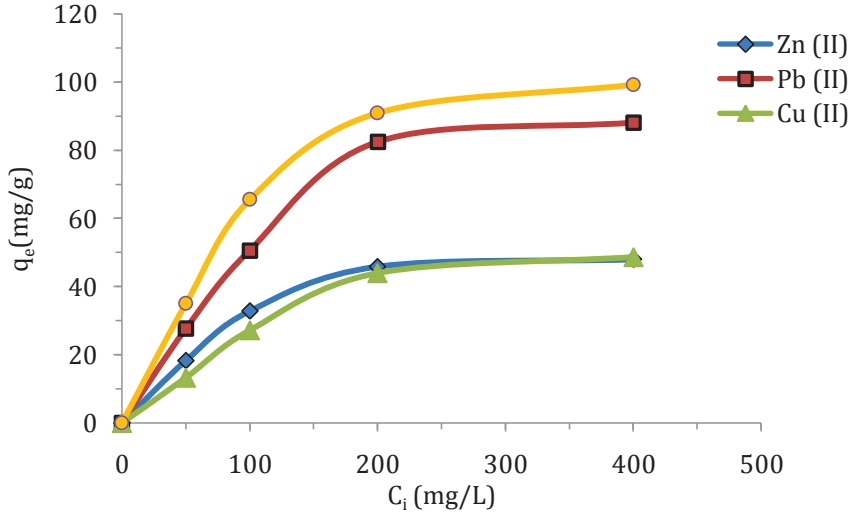
Adsorbat	$q_{eq,exp}$ (mg/g)	pseudo-premier ordre			pseudo- deuxième ordre		
		K_1	$q_{eq,cal}$	R^2	K_2	$q_{eq,cal}$	R^2
Zn(II)	45.43	0.014	4.477	0.547	0.023	45.45	0.997
Pb(II)	82.77	0.019	6.979	0.290	0.012	83.33	0.999
Cu(II)	43.92	0.029	20.12	0.921	0.020	47.61	0.991
Cr(VI)	90.90	0.016	1.759	0.502	0.011	90.90	1.000

Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2, plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquations avec le modèle considéré, d'après les résultats du tableau 2. On constate que les coefficients de corrélation obtenu pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre sont faibles, par rapport de modèle cinétique pseudo-deuxième ordre ce qui indique un mauvais ajustement du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à nos résultats expérimentaux ; alors que le coefficient de corrélation R^2, pour le modèle cinétique de pseudo-second ordre a une valeur élevée (> 99%), et les valeurs de q_{eq} ($q_{eq,\ cal}$) calculées à partir de ce modèle sont plus compatibles avec la valeur de q_{eq} expérimentale (de $q_{eq,\ exp}$) que ceux calculées à partir du modèle pseudo-premier ordre, par conséquent nous pouvons conclure que le modèle de pseudo-second ordre représente bien les résultats expérimentaux, ce modèle a été souvent adopté pour modéliser la cinétique d'adsorption sur des particules magnétiques pour les métaux lourds.

III.2.5. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant.

Pour établir l'isotherme d'adsorption nous avons déterminé les capacités d'adsorption de *NPM_AD* pour le Zn(II), Cu(II), le Pb(II) et le Cr(VI) (mg/g), à l'équilibre en utilisant différentes concentrations initiales en métaux allant de 50 à 400 mg L^{-1} et ceci à un pH optimal de chaque métal étudié, avec une dose en adsorbant de 1 g/L. Dans tous les cas, les expériences ont été effectuées en 3 répliques. Les graphes de la figure III.10 représentent la capacité d'adsorption de

NPM_AD en fonction de la concentration en métaux considérés à l'équilibre. Ces graphes montrent une augmentation assez rapide de la capacité d'adsorption dans la zone des faibles concentrations puis la capacité d'adsorption continue à augmenter avec l'élévation de la concentration ensuite un plateau d'équilibre commence à apparaitre quand la concentration atteint la valeur des solutions les plus concentrés. Ce plateau peut traduire la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.



III-10. Effet de la concentration initiale de cuivre, plomb, zinc et chrome sur l'adsorption de NPM_AD.

Les résultats de l'adsorption sont modélisés en utilisant le modèle de Langmuir et celle de Freundlich. Les paramètres calculés sont regroupés au tableau 3.

Tableau 3. Valeurs théoriques des différents paramètres figurant dans les modèles d'isotherme d'adsorption du du Cu^{2+}, Pb^{2+} Zn^{2+}et $HCrO_4^-$ sur NPM-AD.

Adsorbats	Langmuir			Freundlich		
	q_{max}(mg/g)	K_L(L/mg)	R^2	K_F(L/mg)	n	R^2
Zn(II)	66.66	0.086	0.993	6.10	2.6	0.842
Pb(II)	90.90	0.083	0.999	26	4.3	0.912
Cu(II)	55.55	0.018	0.991	30.61	4.3	0.887
Cr(VI)	111.11	0.083	0.996	2.36	1.8	0.491

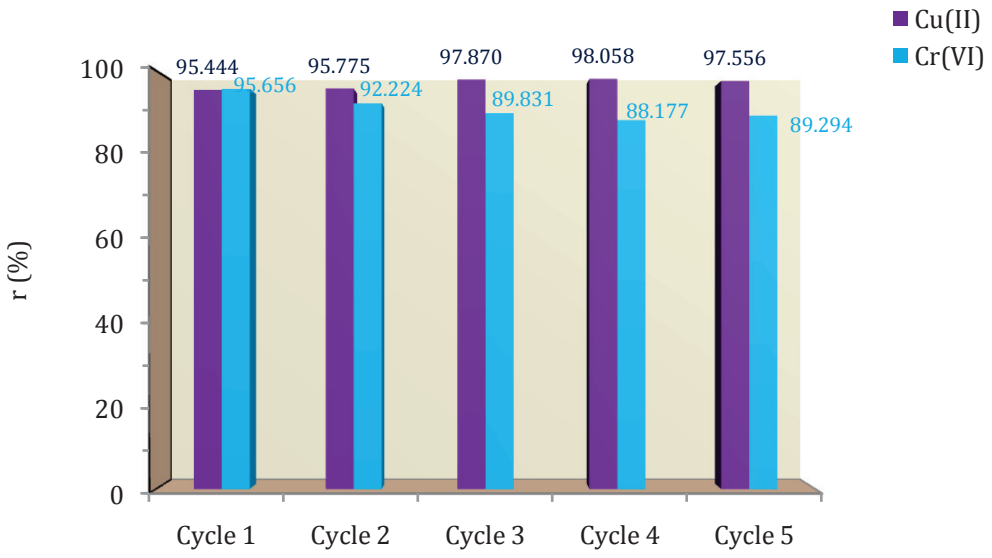
L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur des coefficients de corrélation R^2 ; plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré. En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir ($R^2 > 0,991$) est le plus probable pour caractériser l'adsorption de métaux lourds examinés sur *NPM_AD*. Par conséquent, cela suggère que la surface de l'absorbant est homogène sans interactions secondaires avec les ions et/ou molécule adsorbées. Elle suppose

aussi que les interactions ont lieu par adsorption d'un seul ion ou d'une molécule par sites de fixation. Les capacités d'adsorption maximale calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont 66.66, 90.90, 55.55, et 111.11 mg g^{-1} pour le Zn(II), Pb(II), Cu(II), et Cr(VI), respectivement.

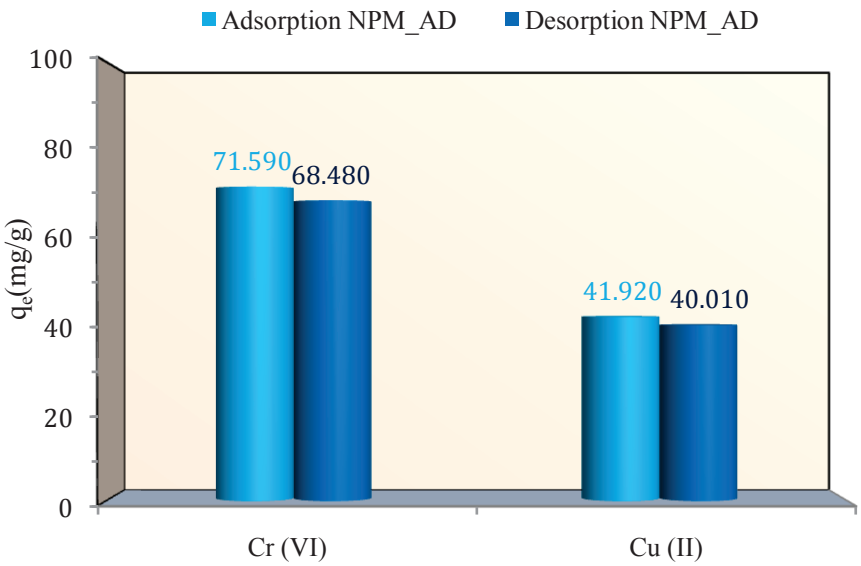
III.3. Études de la désorption et de la régénération des particules NPM-AD

L'absence d'adsorption des métaux lourds Cu^{2+}, Pb^{2+} et de Zn^{2+} sur les particules magnétique *NPM_DVB* observés à faible pH suggérant qu'un traitement en milieu acide peut constituer une approche possible pour régénérer l'adsorbant. Au contraire, la faible d'adsorption d'ion de chrome sous forme anionique $HCrO_4^-$ sur les particules magnétique *NPM_DVB* observés à pH élevé suggérant qu'un traitement en milieu basique peut constituer une approche possible pour régénérer l'adsorbant. Dans cette étude, on a pris comme exemple de tester la régénération d'ion de cuivre sous forme cationique, et l'ion de chrome sous la forme anionique.

Les résultats de cinq cycles d'adsorption-désorption consécutifs sont illustrés à la figure III.11. On peut voir clairement que le taux de désorption r(%) de *NPM_AD,* pour les deux métaux lourds, reste presque constant pour les cinq cycles, indiquant l'absence de site irréversibles à la surface de *NPM_DVB* lors de l'adsorption-désorption, comme l'indique la figure III.12.



III-11. Taux de récupération de Cr(VI) et Cu(II) au cours de cinq cycles d'adsorption-désorption-régénération.



III-12. Adsorption-désorption de Cr(VI) et Cu(II).

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, des particules magnétiques fonctionnalisées par des groupements amines ont été préparées et caractérisées puis évaluées en tant qu'adsorbants pour l'élimination de Cu (II), le Pb (II), le Zn(II) et le Cr(VI) en solution aqueuse. Les résultats obtenus nous ont permis de dégager des conclusions sur leurs pouvoirs d'adsorption et de comprendre le mécanisme impliqué et les interactions mises en jeu. L'adsorption de divers métaux examinés par les particules *NPM_AD* est rapide et l'équilibre est atteint en moins de 30 min. L'adsorption est fortement dépendante du pH de la solution. Le processus d'adsorption suit le modèle monocouche de Langmuir ; « les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique, chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former, chacun des sites à la même affinité pour les ions en solution, il n'y a pas d'interactions entre ces ions adsorbées ». L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-deuxième ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption. L'étude d'adsorption montre que la capacité maximale vis à vis de ces éléments est dans l'ordre suivant, Cr(VI) >Pb(II) > Zn(II) >Cu(II). Ces résultats permettent de dire que ces NPM_AD peuvent être efficacement utilisées pour la capture des métaux lourds, essentiellement les métaux sous forme anionique. Notre étude montre aussi que *NPM_AD* a le potentiel d'être réutilisée au moins cinq fois pour l'élimination et la récupération des métaux lourds, sans perdre sa capacité d'adsorption et que l'adsorbant magnétique *NPM_AD* chargé en métaux peut être facilement régénère par un simple changeant du pH du milieu. Ce travail à donner lieu à une publication : « Aminodextran Magnetic Colloidal Particles for Heavy

Metals Removal», Science of Advanced Materials. Volume 5, Number 7, July 2013, pp.854-864(11).

Par la suite, nous avons ainsi élaboré un latex de particules portant des groupements carboxyliques à leurs surfaces, groupements susceptibles de fixer les métaux lourds par charges ioniques.

Partie 2. Etudes Expérimentales.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 3 : Elaboration des particules magnétiques fonctionnalisées par des groupements carboxyliques pour l'élimination des métaux lourds.

I. Introduction 111

II. Matériels et méthodes 111

II.1. Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisées par des groupements carboxyliques 111

II.1.1. Synthèse des particules magnétiques fonctionnalisées par l'acide itaconique NPM_AI 111

II.1.2. Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisés par poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther) NPM_PAMMVE 112

II.2. Etude d'adsorption en batch 113

III. Résultats et discussions 113

III.1. Caractérisations des particules magnétiques 113

III.1.1. Morphologie et taille des particules synthétisées 114

III.1.2. Potentiel Zeta 116

III.1.3. Analyse FTIR 117

III.1.4. Analyse thermogravimétrique ATG 119

III.2. Etude d'adsorption en batch 121

III.2.1. Effet de la dose de l'adsorbant. 121

III.2.2. Effet du pH initial du milieu. 122

III.2.3. Compétition entre espèces lors du processus d'adsorption : Effet de la présence de cations monovalent et divalent. 125

III.2.4. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact. 125

III.2.5. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant. 127

III.3. Études de la désorption et de la régénération des particules magnétiques. 129

IV. Conclusion 130

Chapitre 3 : Elaboration des particules magnétiques fonctionnalisées par des groupements carboxyliques pour l'élimination des métaux lourds.

I. Introduction

Nous nous proposons dans ce chapitre d'élaborer des particules portant des groupements carboxyliques capables de retenir les métaux lourds par l'échange ionique. Ces particules sont élaborées soit en encapsulant les particules synthétisée NPM_DVB par copolymérisation en émulsion de l'acide itaconique IA et le divinylbenzène DVB, soit en encapsulant les particules synthétisées NPM_AD sont présentées dans le chapitre 2- partie 2 : études expérimentales, par un greffage chimique de poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther) PAMMVE.

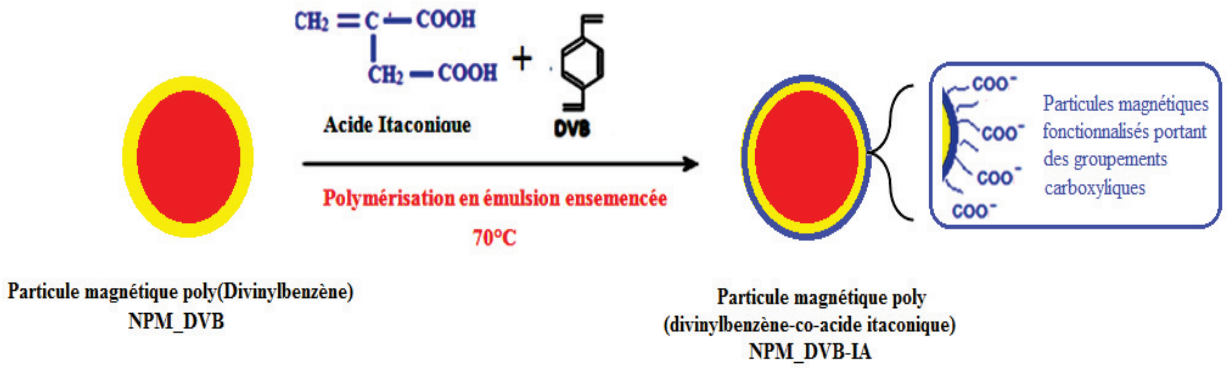
II. Matériels et méthodes

II.1. Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisées par des groupements carboxyliques

II.1.1. Synthèse des particules magnétiques fonctionnalisées par l'acide itaconique NPM_AI

L'élaboration de particules magnétiques fonctionnalisées par poly (divinylbenzène-co-acide itaconique) *NPM_ AI*, portant des groupements carboxyliques, a pour objectif de retenir les métaux lourds par interaction électrostatique. Ces particules sont élaborées en encapsulant, en une seule étape, les particules préparées précédemment *NPM_DVB* par copolymérisation en émulsion de monomères le divinylbenzène (DVB) et l'acide itaconique (AI) ;

Le DVB (0,2 ml, 0,182 g) utilisé comme monomère et agent de réticulation pour assurer une bonne encapsulation des particules, ainsi que d'acide itaconique (1g) utilisé comme monomère, ont été introduits dans un réacteur à double paroi sous agitation continue (300 rpm). Avant d'être ajouté, l'acide itaconique a été neutralisé par une solution de NaOH 1M. La réaction est ainsi conduite à 70°C sous atmosphère d'azote, en présence de persulfate de potassium KPS comme initiateur (à 2% en poids, par rapport au poids total des monomères) pendant 18 heures. Les particules magnétiques poly(divinylbenzène-co-acide itaconique) *NPM_AI* préparées sont filtrées en utilisant de la laine de verre pour éliminer les agrégats éventuels et par la suite sont caractérisées par différentes techniques. Nous donnons à la Figure II-1 le schéma d'élaboration des particules magnétiques fonctionnalisées *NPM_ AI*.



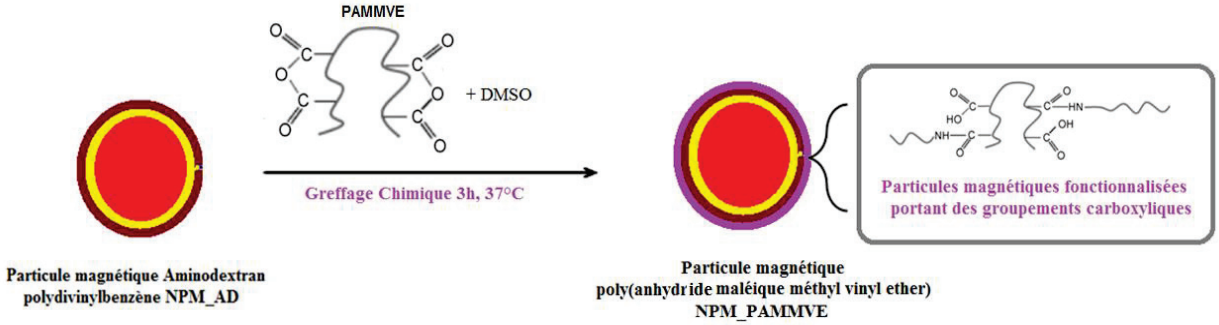
Particule magnétique poly(Divinylbenzène)
NPM_DVB

Particule magnétique poly
(divinylbenzène-co-acide itaconique)
NPM_DVB-IA

II-1. Synthèse des particules magnétiques poly (Divinylbenzène-co-acide itaconique) NPM_IA.

II.1.2. Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisés par poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther) NPM_PAMMVE

L'élaboration des particules magnétiques fonctionnalisées par poly (anhydride maléique méthyl vinyl éther), portant des groupements di-carboxyliques, à pour objectif de retenir les polluants cationiques par interaction électrostatique. L'encapsulation de *NPM_AD* par le copolymère *PAMMVE* est basée sur la formation de liaison amide entre le groupement anhydride de *PAMMVE* et le groupement amine de l'aminodextran présent à la surface des particules. Le poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther) *PAMMVE* (Mw = 67000 g/mol) à été fournie par Polysciences Inc. [40-41]. Avant le greffage chimique, 0.2 g de copolymère *PAMMVE* dissous dans 40 ml de diméthylsulfoxyde *DMSO* (5g PAMMVE / L DMSO anhydre à 99.9% ; Aldrich) sous agitation pendant 30 min pour hydrolyser partiellement les groupements anhydrides [42]. Par la suite, cette solution est traitée et introduite dans le réacteur à double paroi sous agitation à 300 rpm, le système est ensuite porté à 37°C. 0.1g de particules magnétiques *NPM_AD* lavés (5 ml avec un taux de solide de 2%) ont été diluées dans le *DMSO* et ajoutées goutte à goutte à la solution. Après 3 h d'incubation, la dispersion magnétique a été lavée trois fois avec le *DMSO* puis avec l'eau Milli-Q pour éliminer le copolymère non greffé et pour compléter l'hydrolyse. Une courte sonication était nécessaire pour redisperser le mélange après la séparation magnétique. Les particules magnétiques préparées sont filtrées en utilisant de la laine de verre pour éliminer les agrégats éventuels et par la suite sont caractérisées par différentes techniques. Nous donnons à la Figure II-2 le schéma d'élaboration des particules magnétiques *NPM-PAMMVE*.



II-2. Elaboration des particules NPM_PAMMVE par greffage chimique de poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther) à la surface des particules NPM-AD.

II.2. Etude d'adsorption en batch

Dans le but de tester la capacité d'adsorption de particules magnétiques élaborées vis-à-vis des métaux lourds, nous avons considéré les cations métalliques suivants sous forme: Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+}, ainsi le chrome sous forme anionique $HCrO_4^-$.

L'étude de différents facteurs influents sur le phénomène d'adsorption permet de trouver les conditions optimales opérationnelles. Dans ce contexte, nous avons étudié l'influence de divers paramètres physico chimiques sur la capacité d'adsorption de ces adsorbants magnétiques à savoir ;

- Effet de la dose de divers adsorbants magnétiques élaborés.
- Effet de pH initial du milieu.
- Effet de la présence de cations monovalents et bivalents sur l'adsorption des cations métalliques
- Effet du temps de contact.
- Effet de la concentration initiale des cations métalliques considérés.

Nous avons suivi la même stratégie expérimentale de l'étude d'adsorption en batch pour les NPM_DVB, que nous avons indiqué dans le premier chapitre. Par la suite, nous avons étudié l'aspect cinétique et les isothermes d'adsorption des polluants considérés.

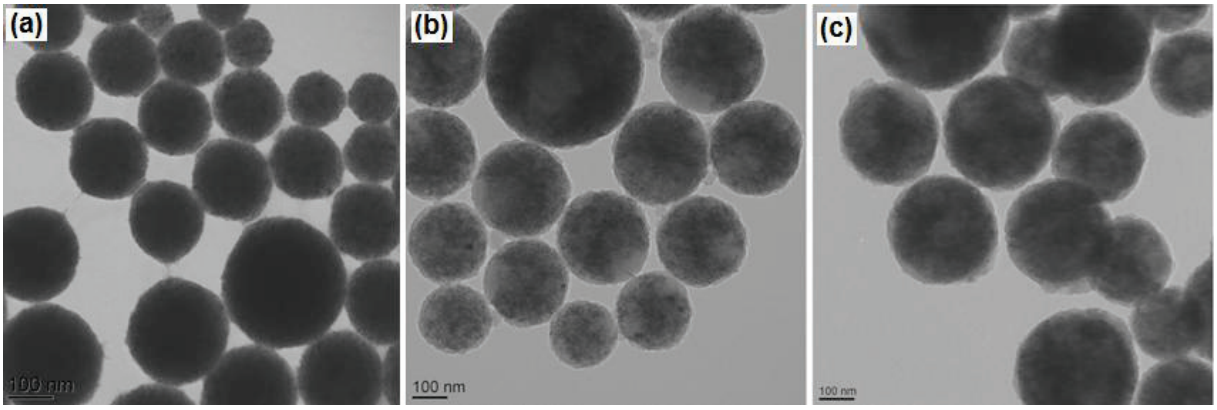
III. Résultats et discussions

III.1. Caractérisations des particules magnétiques

Les particules magnétiques préparées NPM_AI et NPM_PAMMVE sont caractérisées en utilisant diverses techniques.

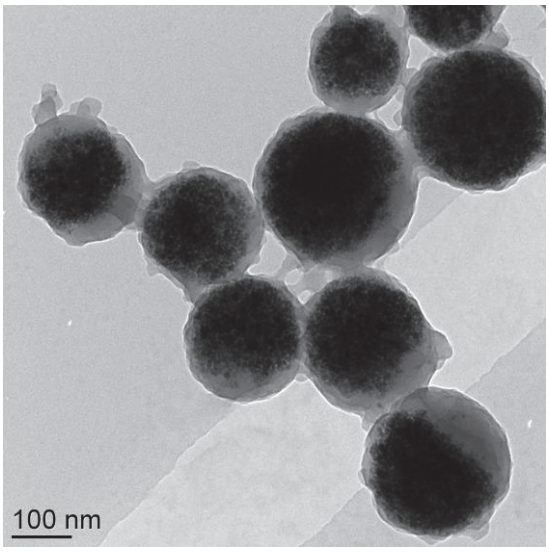
III.1.1. Morphologie et taille des particules synthétisées

L'analyse par MET pour les particules de NPM_ IA ; figure III-1, montre la même structure cœur écorce obtenue et observé pour les NPM_DVB. D'autre part une comparaison des clichés MET de l'émulsion magnétique EM (a), de NPM_DVB (b) et celle de NPM_ IA (c) montre bien l'apparition de l'écorce polymère lors du passage de l'émulsion magnétique avant et après encapsulation de polydivinylbenzène puis son encapsulant de ce dernière par une couche de copolymère fonctionnalisée poly(divinylbenzène-co-acide itaconique). En outre, comme l'émulsion magnétique était légèrement polydisperse, cette polydispersité a été conservée comme tendance générale au cours de toutes les synthèses dérivantes.



III-1. Observation microscopique électronique à transmission (MET) d'EM (a), NPM_DVB (b) et NPM-AI (c).

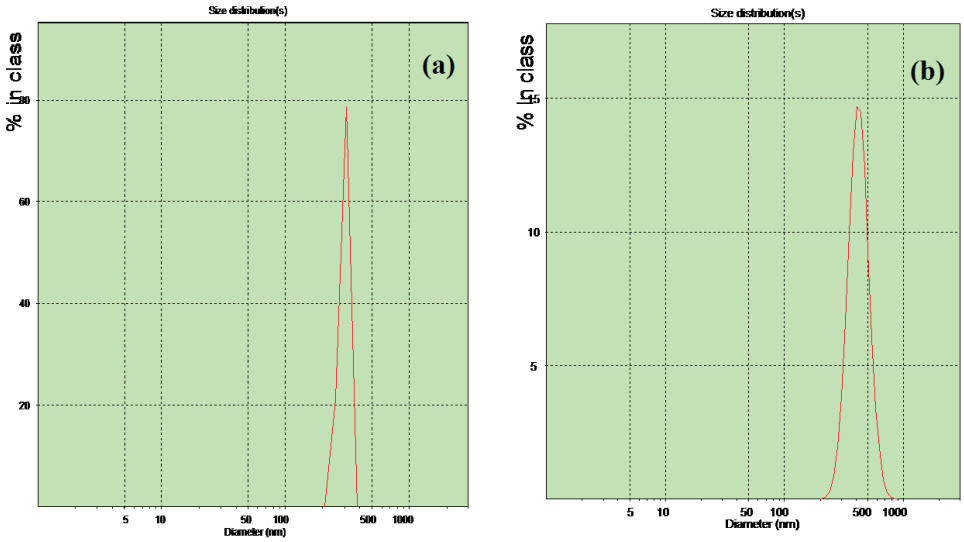
De même, pour les particules magnétiques fonctionnalisées NPM_PAMMVE figures III-2, montrent la même morphologie de structure cœur magnétisable et écorce polymère.



III-2. Observation microscopique électronique à transmission (MET) de NPM_PMAMVE.

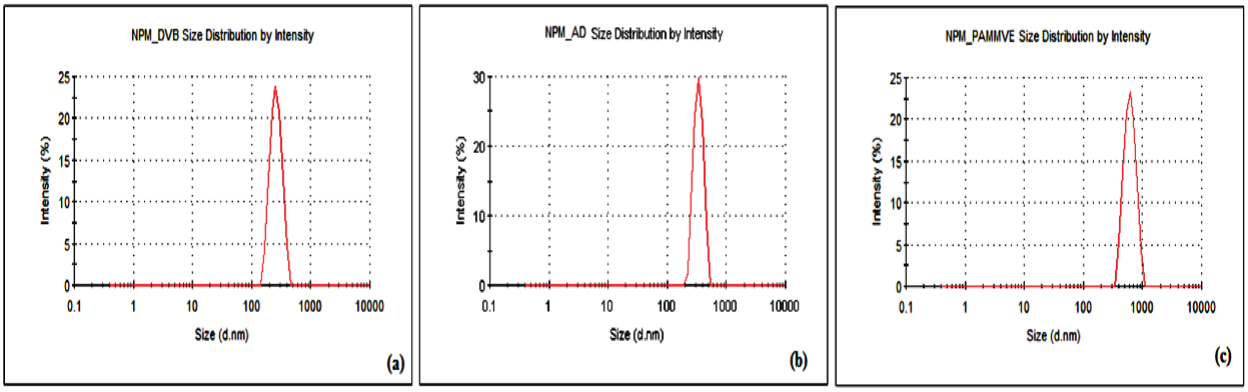
D'autre part, la taille hydrodynamique des particules magnétiques a été déterminée par spectroscopie de corrélation photonique (PCS) dans une solution de NaCl (1mM /L) à pH 6,5. La figure III-3 (a) montre que la taille hydrodynamique des particules magnétiques NPM_DVB

varie de 250 à 300 nm révélant une légère polydispersité inhérente à l'émulsion magnétique de départ. Tandis que, la détermination de la taille hydrodynamique des particules NPM_ AI figure III-3 (b) a donné lieu à des valeurs comprise entre 350 et 550 nm.



III-3. Répartition de la taille hydrodynamique des particules (a) NPM_DVB, (b) NPM_ IA.

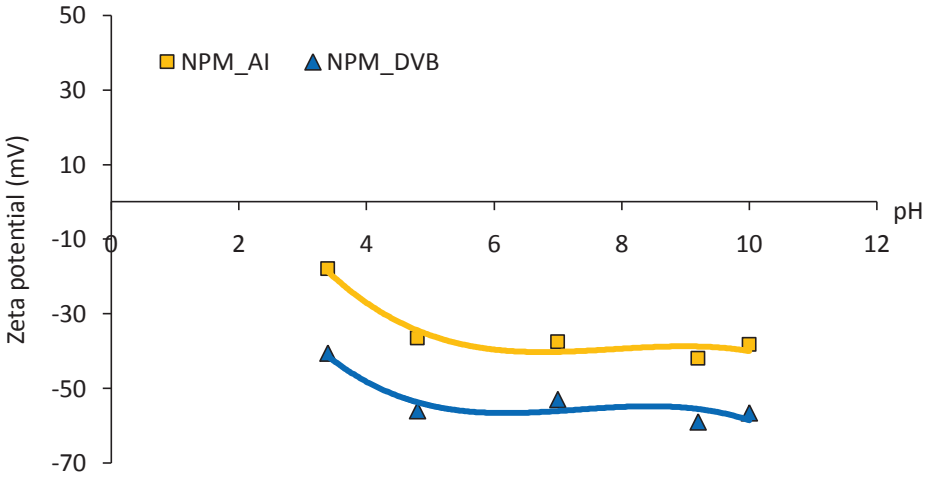
De même, la figure III-4 (b) montre que la taille hydrodynamique des particules magnétiques fonctionnalisées NPM_AD varie de 300 à 500 nm, révélant une légère polydispersité inhérente à l'émulsion magnétique de départ. Tandis que, la taille hydrodynamique des particules NPM_PAMMVE figure III-4 (c) a donné lieu à des valeurs élevées pour la taille hydrodynamique, ceci est dû aux phénomènes d'agrégation induites par pontage floculation au cours de greffage de poly(anhydre maléique méthyl vinyl éther) sur les particules fonctionnalisées par l'aminodextran NPM_AD. Mais après redispersion par ultrasons, des valeurs reproductibles ont été obtenus et les valeurs déterminées sont constante et varie de 400 à 600 nm.



III-4. Répartition de la taille hydrodynamique des particules (a) NPM_DVB, (b) NPM_AD, et (c) NPM_PMAMVE.

III.1.2. Potentiel Zeta

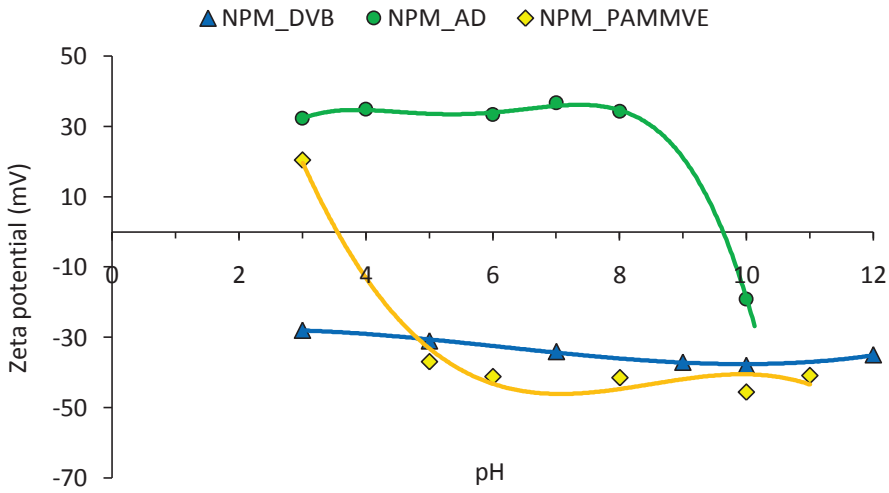
Le potentiel Zêta des particules magnétiques polydivinylbenzene *NPM_DVB* et celui des particules magnétiques poly(divinylbenzène-co-acide itaconique) *NPM_ IA* a été déterminé pour différentes valeurs de pH. La variation du potentiel Zeta en fonction du pH, des différentes particules colloïdales est portée sur la figure III-5. Les courbes obtenues montrent clairement que les particules *NPM_DVB* et les particules *NPM_ IA* sont chargées négatives dans toute la gamme de pH étudiée (3-10). Le potentiel Zêta négatif des particules *NPM_DVB* est dû à la présence des groupements sulfate (SO_4^-) provenant de l'initiateur KPS et du tensioactif (SDS) utilisés pendant la réaction de polymérisation [30]. Tandis que, le potentiel Zêta négatif des particules *NPM_IA* est dû à la dissociation des groupements carboxyliques du poly(divinylbenzène-co-acide itaconique). La présence de charges négatives sur les particules *NPM_ IA* entraîne une bonne stabilité électrostatique, malgré le fait que le potentiel Zêta des particules *NPM_ IA* soit inferieur (en valeurs absolu) à celui des particules *NPM_DVB*. Nous pouvons aussi évoquer la possibilité de la présence d'une stabilisation stérique induite par la présence du poly(divinylbenzène-co-acide itaconique) à la surface des particules magnétiques qui donnent lieu à de courtes chaines entourant les particules et de ce fait une stabilité stérique.



III-5. Potentiels Zeta des particules NPM_DVB et NPM_ AI en fonction du pH

La variation du potentiel Zeta en fonction du pH, des différentes dispersions NPM_DVB, NPM_AD, et NPM_PAMMVE, est portée à la figure III-6. La mesure de potentiel Zeta montre un renversement significatif de la charge de surface du négatif pour les particules magnétiques *NPM_DVB*, traduite par des valeurs du potentiel Zêta négatif, à une charge de surface positif pour les particules magnétiques *NPM_AD*, traduite par des valeurs du potentiel Zêta positif, puis vers une charge de surface négative pour les particules magnétiques après greffage chimique de

PAMMVE, traduite par des valeurs du potentiel Zêta négatives. En ce qui concerne les particules *NPM_AD*, les valeurs du potentiel Zêta (entre pH 3 et 8) sont positives et sont supérieur à 30 mV. Cette charge de surface positive est dû à la présence de groupes amines protonés (--NH_3^+) de l'aminodextran. D'autre part, la charge négative de la surface des particules NPM_*PAMMVE* confirme le greffage de poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther) sur les particules *NPM_AD*. Le potentiel Zêta négatif des particules *NPM_PAMMVE* est dû à la dissociation des groupements carboxyliques du *PAMMVE*. L'évolution du potentiel Zêta en fonction du pH a permis aussi de déterminer le point de charge nul (pH_{PZC}) qui se situe entre pH 3.5 et pH 4. Il convient de noter que le potentiel Zêta atteigne une valeur plateau de -30 mV au-dessus de pH 5, ce qui indique la bonne stabilité colloïdale des ces particules dans ce domaine.

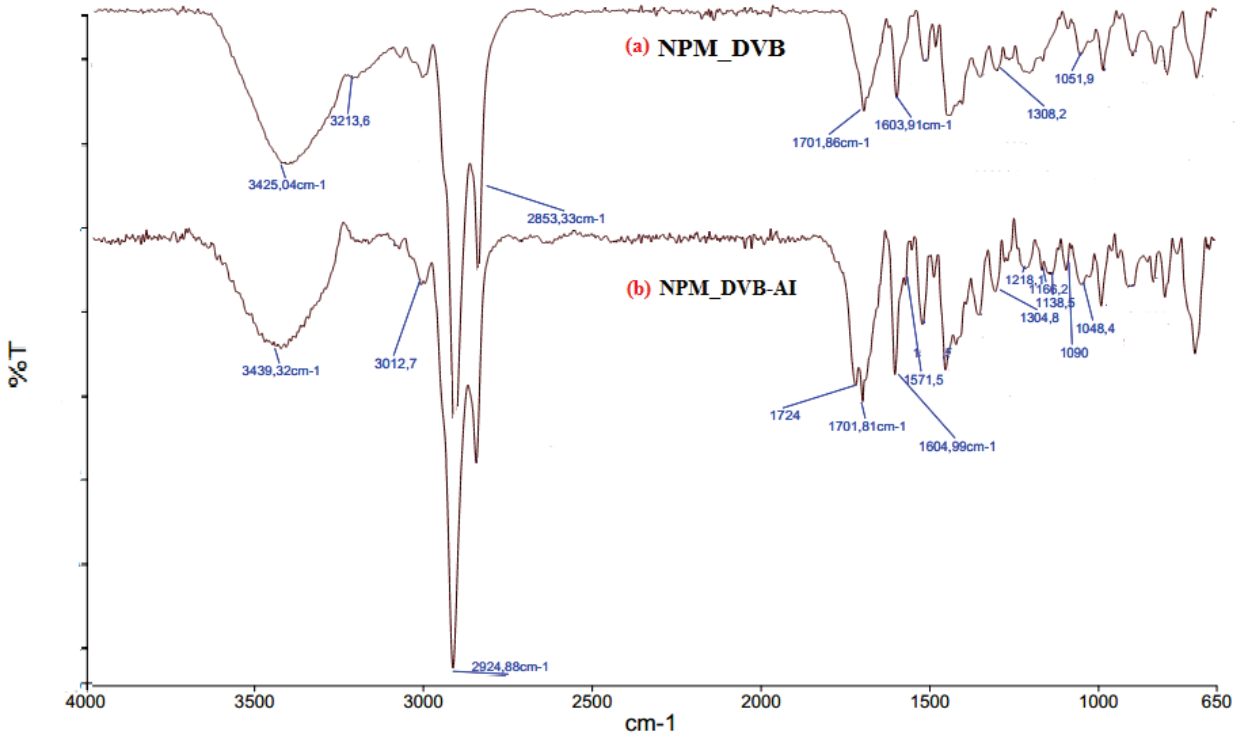


III-6. Potentiels Zeta des particules NPM_DVB, NPM_AD, et NPM_PAMMVE en fonction du pH

III.1.3. Analyse FTIR

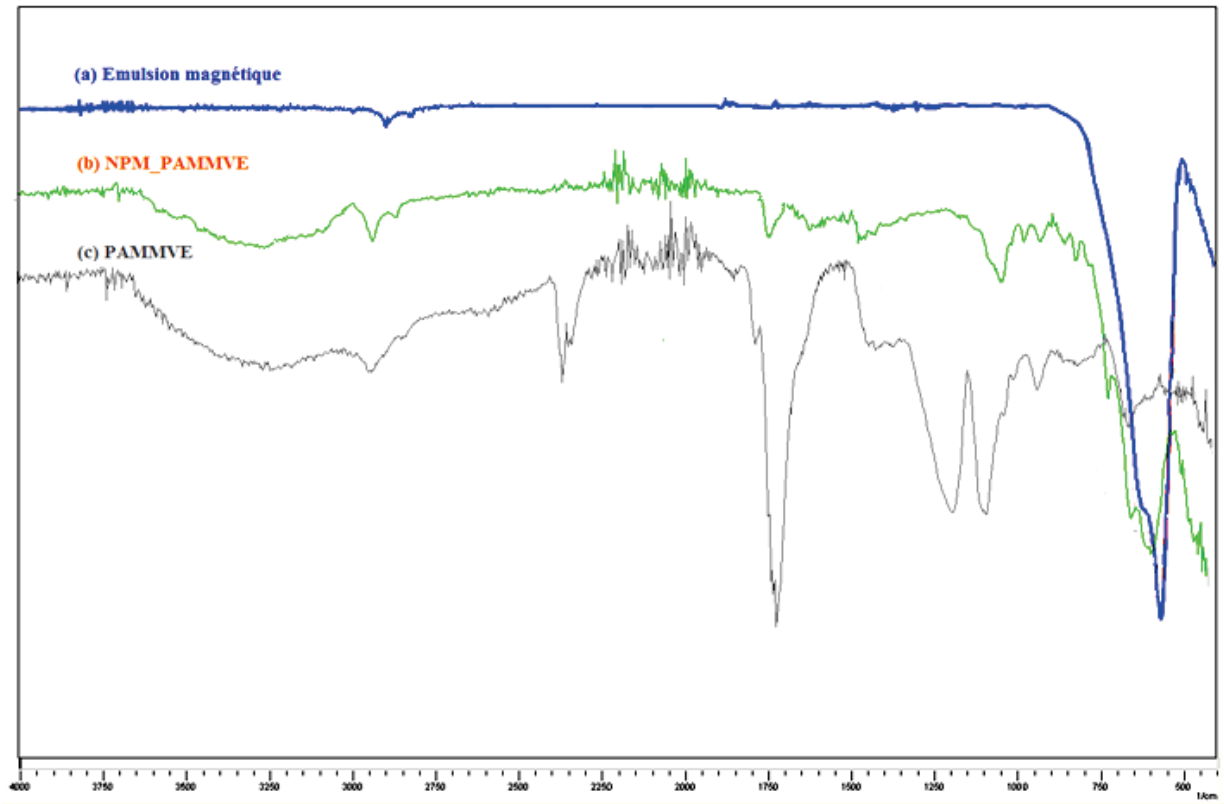
La structure chimique et la fonctionnalité des particules magnétiques synthétisée ont été vérifiées par spectroscopie FTIR. Nous avons porté sur la figure III-7 le spectre FTIR de *NPM_DVB* (a) et *NPM_DVB-AI* (b), dans ceci nous pouvons détecter l'apparition ou l'intensification de certaines bandes confirment l'encapsulation de *NPM_DVB* par le poly (divinylbenzène-co-acide itaconique). Le spectre (a) montre un pic d'adsorption caractéristique vers 1701 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation (C=O), 1400-1500 cm^{-1} (C-O), et 2850-2925 cm^{-1} (C-H aliphatiques) correspondent aux groupements acides oléiques qui stabilisent les particules magnétiques d'oxyde de fer. La large bande d'absorption à 3425 cm^{-1} peut être attribuée à l'acide oléique libre dans l'émulsion magnétique. Le pic d'absorption apparaissant à 3000-3100 cm^{-1} (C-H aromatique) et les pics à 1603, 1516, 1444 et cm^{-1} (C=C aromatique) montre l'encapsulation par le polydivinylbenzène. Le spectre (b) montre en plus des pic déjà évoqués et présent dans les deux spectres, l'apparition de nouvelles bandes qui confirment la

fonctionnalisation des particules *NPM_DVB* avec l'acide itaconique (AI). Il s'agit des pics d'absorption à 1724 cm^{-1} (C=O) et 3439 cm^{-1} (O-H), qui sont relatifs aux groupes carboxyliques du polyacide itaconique.



III-7. Spectre infrarouge des particules magnétiques (a) NPM_DVB et (b) NPM_DVB-AI (*Perkin Elmer Spectrum Version 10.00.00*).

Le greffage chimique, avec succès, de poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther) sur la surface des particules magnétiques *NPM_AD* a été vérifié par spectroscopie FTIR. Une étude comparative FTIR a été réalisée, pour la composition chimique de l'émulsion magnétique EM (a), des particules magnétiques fonctionnalisées par le poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther) *NPM_PAMMVE* (b), ainsi de le *PAMMVE* (c). Comme le montre la figure III-8, pour les particules magnétiques (a), une large bande d'adsorption 586 cm^{-1} caractéristique a été observée relatif aux liaisons Fe-O. Ce pic d'adsorption est toujours présent sur le spectre (b). Le spectre de *PAMMVE* (c) a été utilisé comme référence pour permettre une comparaison directe avec les particules magnétiques *NPM_PAMMVE* enrobés. Les bandes à 1741 cm^{-1}, 1225 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} ont été attribués à C=O, C-O-C, respectivement, En revanche, les particules magnétiques *NPM_PAMMVE* (b) contiennent non seulement tous les pics d'absorption caractéristiques de spectre (c), mais qui contient également un pic d'absorption voisin 1720 cm^{-1} correspond au groupement C=O. Les données confirment en outre qu'il y a bien de l'anhydride maléique sur les particules magnétiques, et donc de vérifier l'existence d'une réaction d'estérification de l'aminodextran et de l'anhydride maléique.

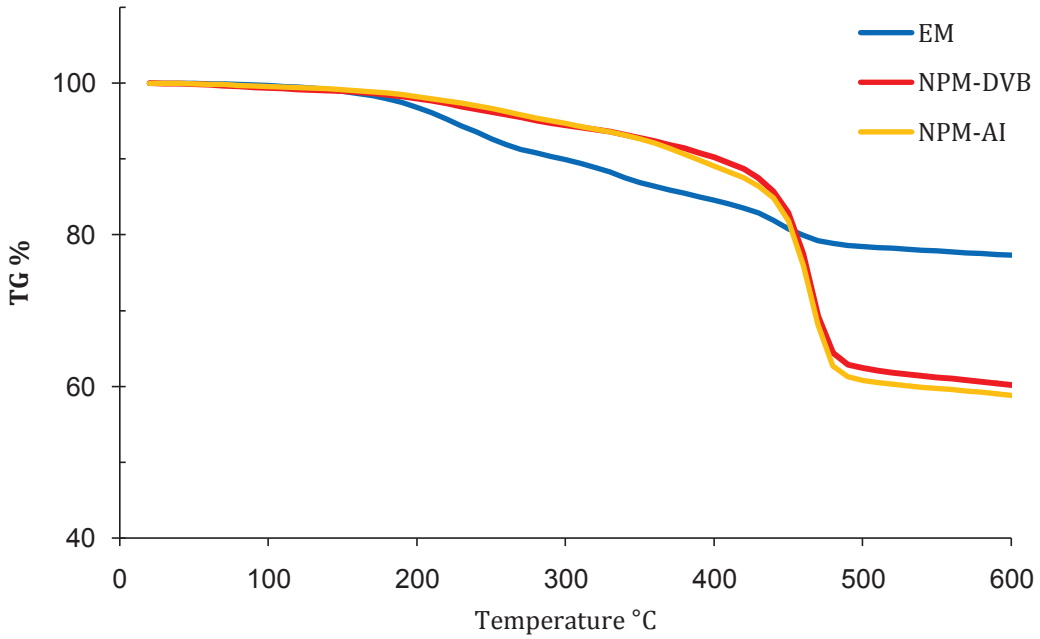


III-8. Spectre infrarouge de (a) émulsion magnétique, (b) NPM_PAMMVE, et (c) PAMMVE (*FTIR, IR Prestige-2, Shimadzu*).

III.1.4. Analyse thermogravimétrique ATG

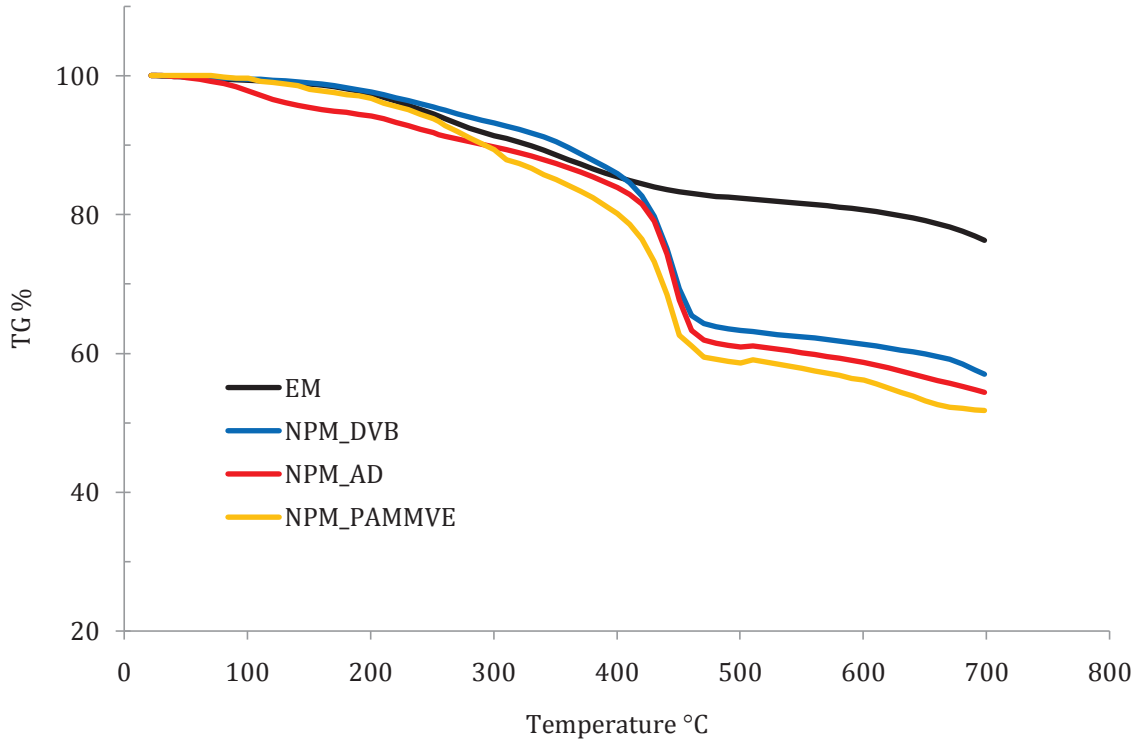
La structure chimique, les propriétés physiques et la quantité du matériau inorganique "magnétique" utilisé dans l'élaboration des particules magnétiques finales sont les paramètres conduits à contrôler leur séparation physique sous champ magnétique. Ainsi, un contrôle adéquat du contenu magnétique est d'une importance primordiale. L'analyse thermogravimétrique (ATG), présentée par la figure III-9, montre la perte de poids de l'émulsion magnétique à sec (*EM*), de *NPM_DVB*, et de *NPM_ AI* en fonction de la température. Ces courbes permettent d'estimer la proportion de la couche polymère de *NPM_DVB*, et de *NPM_ AI* encapsulant le noyau magnétique ainsi que le contenue inorganique responsable du comportement super-paramagnétique des particules. La quantité de matière organique (le polymère) induite durant l'encapsulation de cœur magnétisable a été calculée, compte tenu des pourcentages de perte de poids dans les courbes ATG. Comme il est clairement vu, la perte de poids de *EM* est importante due à la calcination de la matière organique produite dans la gamme de 200-450 °C et atteint un plateau de stabilisation du poids (EM) à 500-600 °C représente le résidu en masse de la partie inorganique d'oxyde de fer. Cette proportion est suffisante pour assurer une bonne séparation magnétique sous champ magnétique externe. Par conséquent, les proportions en poids de *NPM_DVB*, et de *NPM_ AI* ont été estimées à environ 17,14% et 18,51%, respectivement. Etant

donné que la rétention de masse à 600 °C pour l'émulsion magnétique (courbe EM) en tant que référence était 77,37%. Cela signifie que plus de 58% d'oxyde de fer est encapsulée par le poly(divinylbenzène-co-acide itaconique).



III-9. Variation de masse observée lors de l'analyse thermogravimétrique de l'émulsion magnétique (EM), de NPM_DVB, et celle de NPM_AI sous atmosphère N_2 avec une rampe de température de10°C/min (*Netzsch TG 209 F1*).

L'analyse thermogravimétrique (ATG), présentée par la figure III-10, montre la perte de poids de l'*EM*, de *NPM_DVB*, *NPM_AD*, *NPM_PAMMVE* en fonction de la température. Comme il est clairement vu, le contenu magnétique des particules diminue a chaque revêtement, à 700°C il passe ainsi de 76.26% en poids à 57.01% pour les particules *NPM_DVB*, suivie d'une nouvelle baisse après adsorption de l'aminodextran sur la surface des particules *NPM_DVB* à 54.37%, pour n'être que de 51.73 % pour les particules *NPM_PAMMVE*. Cette proportion reste toutefois suffisante pour assurer une bonne séparation magnétique sous l'action d'un champ magnétique externe.

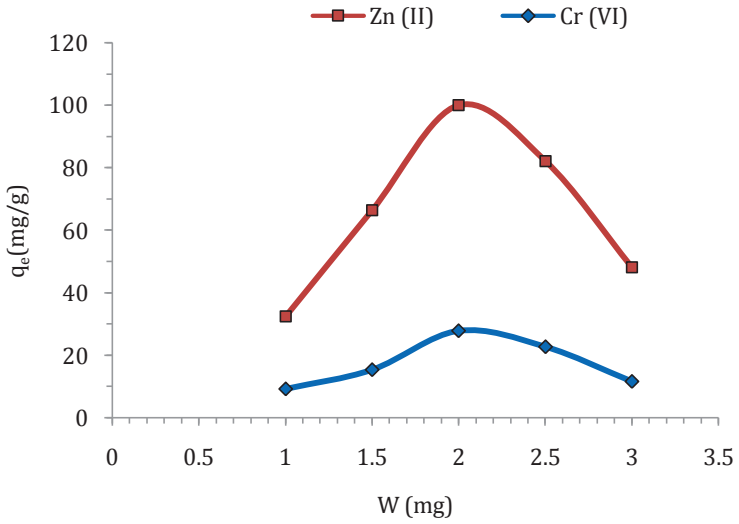


III-10. Variation de masse observée lors de l'analyse thermogravimétrique de l'émulsion magnétique (EM), de NPM_DVB, NPM_AD et celle de NPM_PAMMVE sous atmosphère N_2 avec une rampe de température de10°C/min (*Netzsch TG 209 F1*).

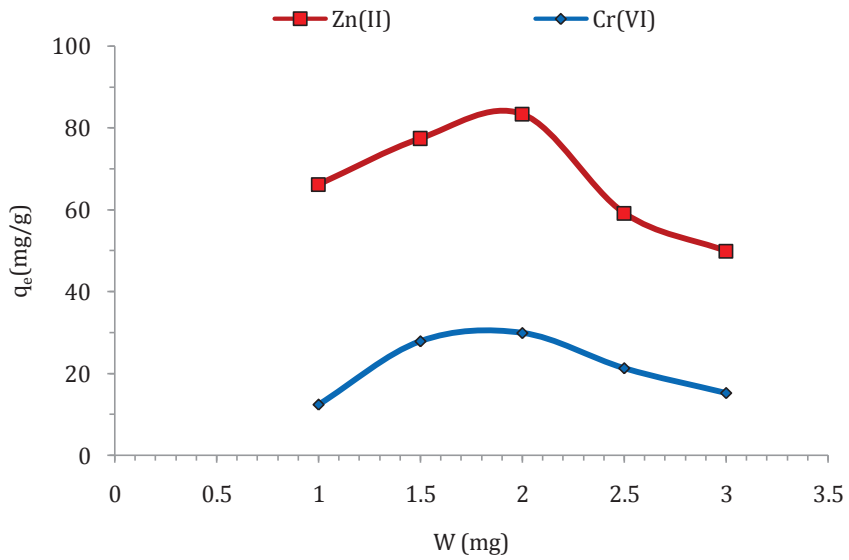
III.2. Etude d'adsorption en batch

III.2.1. Effet de la dose de l'adsorbant.

L'effet de la dose des adsorbants magnétiques sur l'adsorption des métaux lourds a été étudié à une température de 20°C, un temps de contact de 180 minutes, une concentration initiale de la solution en métaux lourds de 200 mg/L, et en faisant varier la dose des adsorbants examinée de 1 à 3 mg. Nous avons pris l'exemple de l'ion de zinc Zn^{2+}et chrome $HCrO_4^-$ pour cette étude dont les résultats sont présentes ci-dessous :



III-11. Effet de la dose de NPM_AI sur l'adsorption de Zn(II) et Cr(VI)



III-12. Effet de la dose de NPM_PAMMVE sur l'adsorption de Zn(II) et Cr(VI).

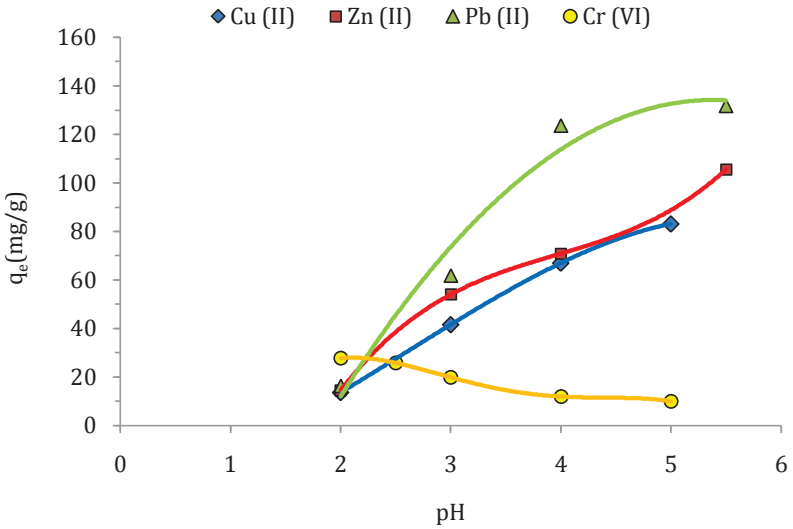
Le résultat de l'étude de l'effet de la dose des adsorbants, montre les mêmes allures pour les particules NPM_AI et MNP_PAMMVE ainsi pour l'ion de zinc Zn^{2+}et chrome $HCrO_4^-$. Nous avons trouvé les mêmes allures pour l'ion de cuivre et plomb. La capacité d'adsorption augmente rapidement avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant, mise en contact avec les métaux considérés. Puis, elle atteint un maximum de dosage de l'ordre de 2 mg pour ces particules. Par la suite, la capacité d'adsorption diminue progressivement quand le dosage augmente au delà de ces valeurs. Rappelons qu'on a trouve le même phénomène avec des particules *NPM_DVB*. Etant donné que la capacité d'adsorption atteint son maximum pour 1g/L pour les métaux lourds, lorsque la concentration initiale est de 200 mg/L. Ce dosage est retenu en tant que dose optimale pour le processus d'adsorption.

III.2.2. Effet du pH initial du milieu.

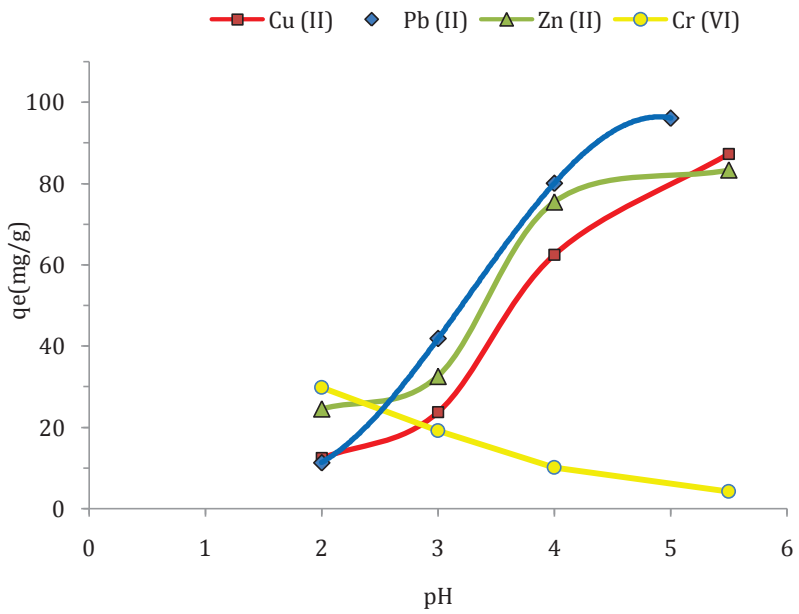
Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées, qui peut avoir une incidence sur l'étendue de l'adsorption, car elle influe la charge de surface d'adsorbant et les groupes fonctionnels des adsorbats.

Les figures III-13 et III-14 représentent l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction du pH initial du milieu pour les deux latex préparés NPM_AI et NPM_PAMMVE, respectivement. Le résultat montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre de deux latex préparés pour les cations métalliques Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} augmente fortement avec le pH et qu'elle atteint son maximum au pH maximal examiné. Alors que pour lion chromate $HCrO_4^-$ la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH initial du milieu.

Suite à ces résultats, un pH de 5.5 pour les ions de Cu^{2+} et Zn^{2+}, un pH de 5 pour l'ion de Pb^{2+} , et un pH de 2 pour l'ion chromate $HCrO_4^-$, on été retenu en tant que des valeurs optimales pour l'étude d'adsorption.



III-13. Effet du pH initial de milieu sur l'adsorption des métaux lourds par NPM_AI.



III-14. Effet du pH initial de milieu sur l'adsorption des métaux lourds par NPM_PAMMVE.

L'augmentation de la capacité d'adsorption de Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} avec l'augmentation du pH, peut être expliquée par la compétition entre les cations métalliques M^{2+}et les proton H^+ pour les sites d'adsorption et par l'augmentation de la charge de surface dû à la deprotonation des groupements carboxyliques avec l'augmentation du pH ce qui augmenterait la charge négative des particules et donc l'interaction électrostatique entre les particules chargés négativement et les cations métalliques (Equations 1 et 2), et donc favoriserait de ce fait une rétention de type

échange ionique [7, 9]. Dans le milieu fortement acide, les sites de chélation (groupement carboxylate) sur la surface de NPM_AI et celle NPM-PAMMVE, ont été protonés, conduit par la suite la réduction des sites de chélation (Equation 3). Par conséquent, la quantité adsorbée de Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} examinée était très faible.

$$R - COO^- + M^{2+} \leftrightarrow R - COO^- \ldots M^{2+} \quad (1)$$

$$R - COO^- + MOH^+ \leftrightarrow R - COO^- \ldots MOH^+ \quad (2)$$

$$R - COO^- + H^+ \leftrightarrow R - COOH \quad (3)$$

C'est le cas contraire que nous avons trouvé avec l'étude de l'adsorption de $HCrO_4^-$ en fonction du pH initial du milieu. La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de pH initial du milieu. Il est connu que les ions Cr (VI) existe sous diverses formes anioniques ($Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO^{4-}$, CrO_4^{2-} and $HCr_2O_7^-$) en solution aqueuse, en fonction de le pH et la concentration:

$$H_2CrO_4 \leftrightarrow HCrO_4^- + H^+ \leftrightarrow CrO_4^{2-} + 2H^+ \quad (4)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2\,HCrO_4^- \quad (5)$$

Dans le milieu fortement acide, les sites de chélation des surfaces NPM_AI et celle NPM-PAMMVE ont été protonés (-COOH), ce qui augmente l'adsorption des ions Cr(VI) chargés négativement. Lorsque le pH du milieu augmente, se transforme $HCrO_4^-$ en CrO_4^{2-} (équation 4), et les surfaces pour le deux Latex étudiés sont de plus déprotoné (COO^-), et donc une interaction électrostatique répulsive entre les particules chargées négativement et le Cr(VI), ce qui conduit à une réduction de l'adsorption de Cr(VI) [38-39].

Le tableau 1, regroupe les différentes valeurs de la capacité maximale pour les quatre métaux lourds examinés obtenue à un pH optimal. L'étude d'adsorption montre que la capacité maximale vis-à-vis de ces éléments est dans l'ordre suivant, Pb(II) > Zn(II) > Cu(II) > Cr(VI), pour NPM_AI et celle de NPM_PAMMVE.

Tableau 1. Capacité d'adsorption maximale en fonction du pH initial du milieu optimal.

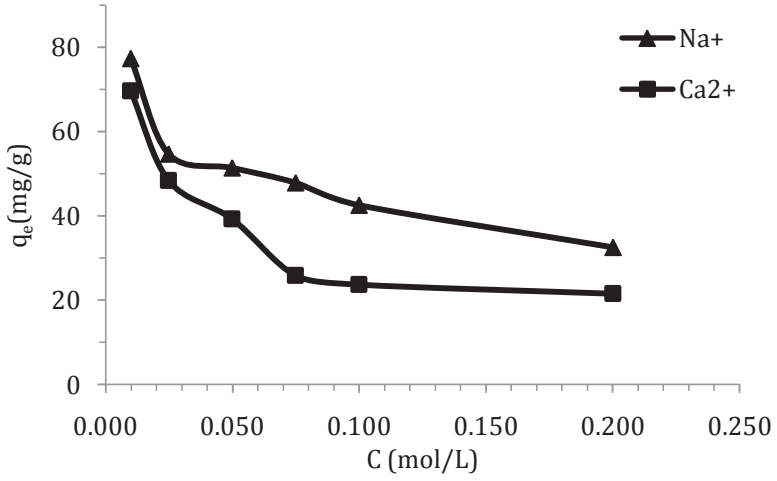
	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)	Cr(VI)
pH optimal	5.5	5	5.5	2
NPM_AI*	83.14	131.73	105.63	27.79
NPM_PAMMVE*	87.33	96.15	89.32	29.89

* : capacité d'adsorption maximale (mg/g) en fonction du pH initial du milieu optimal.

III.2.3. Compétition entre espèces lors du processus d'adsorption : Effet de la présence de cations monovalent et divalent.

L'étude de l'effet du pH initial sur l'adsorption de deux Latex magnétiques élaborés, montre des résultats encourageants. Divers composés peuvent interagir avec les métaux lourds et modifier ainsi leur comportement vis-à-vis du matériau adsorbant utilisé et donc affecter les performances de sorption de NPM_AI et NPM_PAMMVE vis-à-vis d'un métal lourd donné en solution. Dans ce contexte, nous avons choisis comme métal modèle le Cu^{2+} et ainsi étudier l'effet de la présence de cations alcalins monovalent sur la capacité d'adsorption de *NPM_PAMMVE* en prenant pour modèle le Na^{+} et étudier l'effet de la présence de cations alcalino-terreux divalent sur la capacité d'adsorption de *NPM_PAMMVE* en prenant pour modèle le Ca^{2+}. Pour réaliser ce travail, nous avons suivie le même protocole expérimental cité précédemment avec de NPM_DVB, présenté dans le chapitre 1-Partie 2.

Le résultat présenter par la figure III-15 montre que la capacité d'adsorption du *NPM_PAMMVE* diminue avec l'augmentation de la concentration en cation et que pour des concentrations élevées en métaux alcalins / alcalino-terreux l'adsorption du Cu^{2+} par *NPM_PAMMVE* est fortement réduite, ceci indique la présence d'un phénomène de compétition entre le Cu^{2+} et les métaux alcalins / alcalino-terreux pour les sites de fixation de NPM_PAMMVE. Ceci peut indiquer que l'interaction entre les sites d'adsorptions de latex préparé et le cation de métal lourd est principalement de nature ionique. Le cation divalent, Ca^{2+} a un grand effet sur l'adsorption du Cu^{2+} que celui du sodium, on peut expliquer par le fait que le Ca^{2+} a une grande force ionique que le Na^{+}.

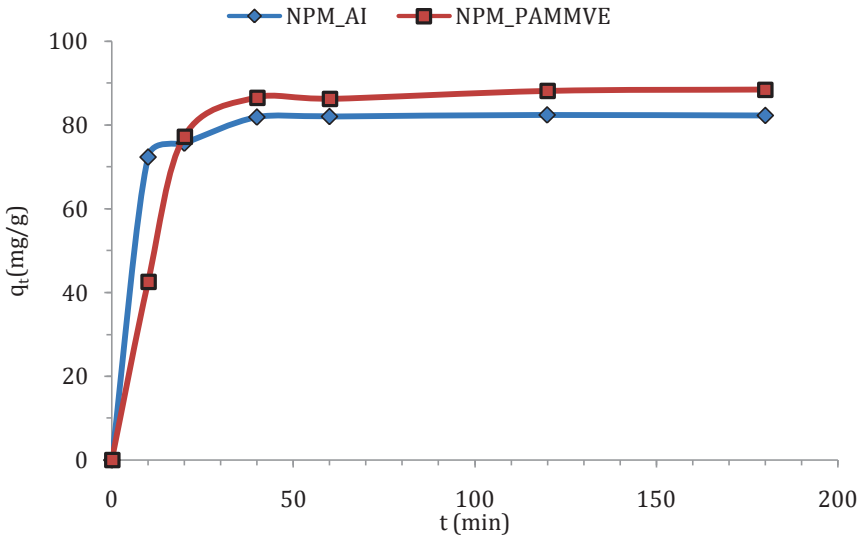


III-15. Effet de la présence de l'ion commun sur l'adsorption d'ions de cuivre par NPM_PAMMVE.

III.2.4. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact.

L'obtention du temps de contact au bout du quel l'équilibre d'adsorption des éléments examinés sur les deux latex NPM_AI et NPM_PAMMVE est nécessaire dans le but de

déterminer les différents points constituants la cinétique d'adsorption ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant le phénomène d'adsorption. Nous avons suivit la variation de la concentration des éléments examinés en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-16 :



III-16. Effet du temps de contact sur l'adsorption d'ions de Cuivre par NPM_AI et NPM_PAMMVE.

La figure III.16 présente l'effet du temps de contact sur l'adsorption d'ion Cu^{2+} examiné, à une concentration initiale 200 mg/L, par *NPM_AI* et *NPM_PAMMVE*. Les résultats montrent que l'adsorption de Cu^{2+} par les deux adsorbants magnétiques se produit en deux phases distinctes: une phase relativement rapide, suivie d'une phase lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On peut aussi voir clairement que l'adsorption est très rapide et que l'équilibre est atteint au bout de 30 min. nous avons trouvé les mêmes résultats avec celle de Pb^{2+}, Zn^{2+} et $HCrO_4^-$.Ce résultat est prometteur vu que le temps d'équilibre joue un rôle primordial dans la viabilité économique des unités de traitement des eaux usées. Par la suite, 30 min est retenu en tant que durée suffisante pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint et les données d'équilibre issues de ces tests serviront aussi pour l'étude et la modélisation de la cinétique d'adsorption et des isothermes d'adsorption.

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques ont été modélisées en utilisant la cinétique du pseudo premier ordre et la cinétique du pseudo deuxième ordre. Les valeurs mathématiques de deux modèles ainsi les valeurs expérimentales sont regroupées au tableau 2**.**

Tableau 2. Valeurs des différents paramètres des deux modèles cinétiques considérés pour l'adsorption du Cu^{2+}, Pb^{2+} Zn^{2+}et $HCrO_4^-$ sur NPM-AI et celle NPM_PAMMVE.

	Adsorbat	$q_{eq,exp}$ (mg/g)	pseudo-premier ordre			pseudo-deuxième ordre		
			$q_{eq,cal}$	K_1	R^2	K_2	$q_{eq,cal}$	R^2
NPM_AI	Zn(II)	99.93	0.007	1.64	0.772	100	0.011	0.999
	Pb(II)	136.05	0.002	19.76	0.365	142.85	0.002	0.999
	Cu(II)	82.44	0.002	1.64	0.423	83.33	0.013	0.999
	Cr(VI)	27.79	0.001	4.63	0.322	28.57	0.014	0.999
NPM_PAMMVE	Zn(II)	82.62	0.009	6.97	0.908	83.33	0.007	0.998
	Pb(II)	96.74	0.016	4.59	0.511	100	0.010	0.999
	Cu(II)	88.53	0.033	21.97	0.547	100	0 .001	0.999
	Cr(VI)	29.89	0.026	16.11	0.966	32.25	0.002	0.999

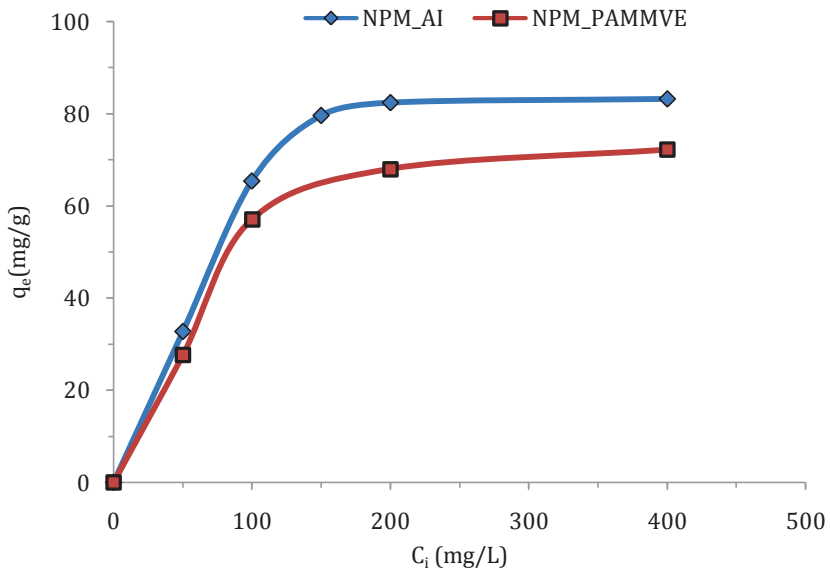
Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2, plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquations avec le modèle considéré, d'après les résultats du tableau 2. On constate que les coefficients de corrélation obtenu pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre sont faibles, par rapport de modèle cinétique pseudo-deuxième ordre ce qui indique un mauvais ajustement du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à nos résultats expérimentaux ; alors que le coefficient de corrélation R^2, pour le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre a une valeur élevée (> 99%), et les valeurs de q_{eq} ($q_{eq,\ cal}$) calculées à partir de ce modèle sont plus compatibles avec la valeur de q_{eq} expérimentale (de $q_{eq,\ exp}$) que celles calculées à partir du modèle pseudo-premier ordre. Par conséquent, nous pouvons conclure que le modèle de pseudo-deuxième ordre représente bien les résultats expérimentaux, ce modèle a été souvent adopté pour modéliser la cinétique d'adsorption sur des particules magnétiques pour les métaux lourds.

III.2.5. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant.

L'effet de la variation de la concentration initiale des éléments à examiner permet de déterminer les isothermes d'adsorption de cette molécule sur nos supports. Les graphes de la figure III-17 représentent la capacité d'adsorption de NPM_AI et NPM_PAMMVE en fonction de la concentration initiale d'ion de cuivre.

Les courbes indiquent une augmentation assez rapide de la variation de la capacité d'adsorption dans la zone des faibles concentrations puis la capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration indiquant l'existence des forces attractives entre la surface d'échange des latex NPM_AI et NPM_PAMMVE et les ions Cu^{2+}. Ensuite un plateau d'équilibre commence à apparaitre quant la concentration atteint la valeur des solutions les plus

concentrés. Ce plateau peut traduire la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.



III-17. Effet de la concentration initiale de Cu^{2+} sur l'adsorption de NPM_AI et NPM_PAMMVE.

Les résultats de l'adsorption sont modélisés en utilisant le modèle de Langmuir et celle de Freundlich. Les paramètres calculés sont regroupés au tableau 3.

Tableau 3. Valeurs théoriques des différents paramètres figurant dans les modèles d'isotherme d'adsorption du Cu^{2+}, Pb^{2+} Zn^{2+}et $HCrO_4^-$ sur NPM-AI et celle NPM_PAMMVE.

	Adsorbat	Langmuir			Freundlich		
		q_{max}(mg/g)	K_L(L/mg)	R^2	K_F(L/mg)	n	R^2
NPM_AI	Zn(II)	111.11	0.073	0.999	22.96	3.27	0.809
	Pb(II)	166.66	0.062	0.997	0.001	0.34	0.974
	Cu(II)	90.90	0.053	0.993	16.48	3.17	0.706
	Cr(VI)	28.57	0.042	0.999	34.19	6.89	0.322
NPM_PAMMVE	Zn(II)	90.90	0.083	0.999	26	4.34	0.912
	Pb(II)	111.11	0.084	0.996	33.12	3	0.776
	Cu(II)	83.33	0.044	0.995	15.48	3.49	0.704
	Cr(VI)	33.33	0.166	1	33.11	6.94	0.432

L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur des coefficients de corrélation R^2 ; plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré. En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir ($R^2 > 0,99$) est le plus probable pour caractériser l'adsorption de métaux lourds examinés sur NPM_AI et NPM_PAMMVE. Par conséquent, cela suggère que la

surface de l'absorbant est homogène sans interactions secondaires avec les ions et/ou molécule adsorbées. Elle suppose aussi que les interactions ont lieu par adsorption d'un seul ion ou d'une molécule par sites de fixation. Les capacités d'adsorption maximale de l'ion Zn(II), Pb(II), Cu(II), et Cr(VI) calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont 111.11, 166.66, 90.90, et 28.57 $mg.g^{-1}$ pour le NPM_AI, et 90.90, 111.11, 83.33, et 33.33 $mg.g^{-1}$ pour le NPM_PAMMVE, respectivement.

Pour évaluer l'efficacité des particules magnétiques préparées à éliminer des métaux lourds, une étude comparative est effectuée entre les Latex magnétiques préparés et celles qui ont été relevée dans la littérature. Le tableau 4 regroupe les capacités d'adsorption maximale pour l'ion Pb(II) des NPM_AI et NPM_PAMMVE et celles rapportés pour d'autres adsorbants magnétiques dans la littérature. Les valeurs relevées montrent que NPM_AI et NPM_PAMMVE se situent parmi les meilleurs adsorbants pour le Pb^{2+}.

Tableau 4. Etude comparative des capacités d'adsorption de différents adsorbants magnétiques pour l'ion Pb^{2+}.

Adsorbants magnétiques	q_{max}(mg/g)	Optimum pH	Référence
Fe_3O_4@triethylene-tetramine_chitosane	370.63	6	[45]
NPM_AI	166.66	5.0	Ce travail
Fe_3O_4@Poly(APS-co-acrylicacid-co-crotonicacid)	166.1	5.5	[7]
NPM_PAMMVE	111.11	5.0	Ce travail
Billes d'alginate magnétiques	100	6.0	[25]
NPM_AD	90.90	5.0	Ce travail
NPM_DVB	90.90	5.0	Ce travail
NPM chitosane modifie avec du xanthate	76,9	5.0	[44]
Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 particules cœur écorce	76.66	6.2	[28]
Magnétite nano-composite Fe_3O_4@Chitosan	63.33	6.0	[6]
NPM fonctionnalisés par des groupements Amine	40.10	5.0	[19]
Fe_3O_4nanoadsorbant magnétique	36	5.5	[20]
Fe_3O_4@silica-XG-composite	21,32	6.0	[32]
NPM γ-Fe_2O_3@Polycysteine	7.55	7.0	[43]

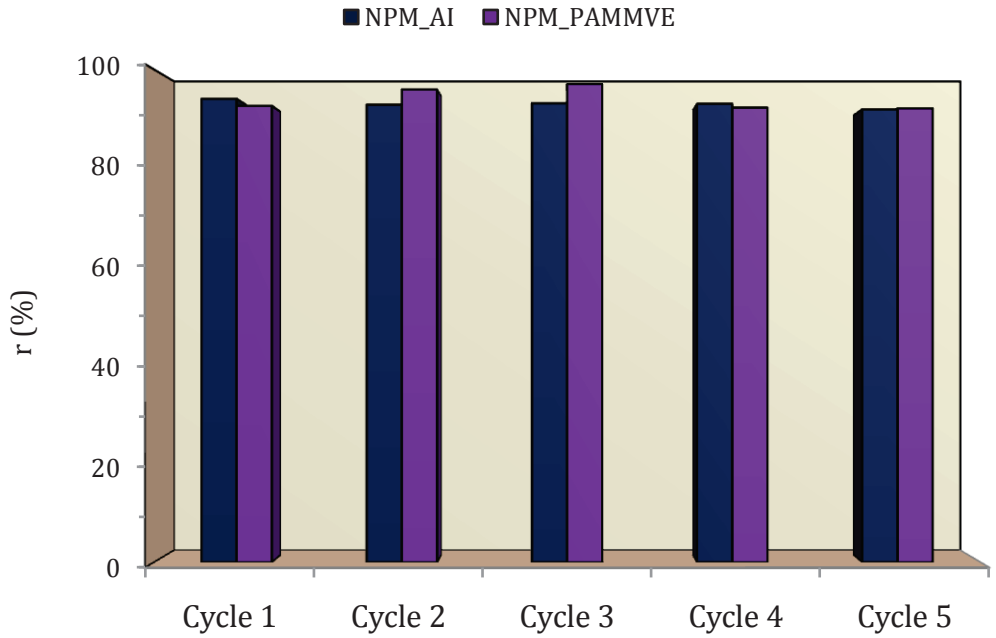
Néanmoins, cette comparaison n'est pas précise, car des différences dans les conditions expérimentales d'adsorption peuvent être à l'origine de certaines divergences dans les résultats d'adsorption obtenus par les différents chercheurs.

III.3. Études de la désorption et de la régénération des particules magnétiques.

Dans cette étude nous avons pris comme exemple de tester la désorption ainsi la régénération de l'ion Cu^{2+} par NPM_AI et NPM_PAMMVE.

Les résultats de cinq cycles d'adsorption-désorption consécutifs sont illustrés à la figure III.18. On peut voir clairement que le taux de désorption r(%) de NPM_AI et de

NPM_PAMMVE, pour l'ion Cu^{2+}, reste presque constant pour les cinq cycles, indiquant l'absence de site irréversibles à la surface pour les latex magnétiques fonctionnalisés par des groupements acides.



III-18. Taux de récupération de Cu(II) au cours de cinq cycles d'adsorption-désorption consécutifs pour le NPM_AI et NPM_PAMMVE.

IV. Conclusion

Deux latex magnétiques fonctionnalisés par des groupements acides NPM_AI et NPM_PAMMVE on été préparés avec succès par deux méthodes d'élaboration. Les particules de latex magnétiques préparés portant des groupes carboxyle ont été évaluées comme adsorbants de métaux lourds en solutions aqueuses.

Les particules magnétiques préparées ont été entièrement caractérisées en utilisant diverses techniques. Les résultats obtenus ont démontré que les particules de latex magnétique préparées ont une taille submicronique, que le processus d'incorporation de fonctions acides carboxylique à la surface des particules magnétiques a bien réussi et que les particules obtenues ont une bonne stabilité colloïdale. L'étude de l'adsorption des divers métaux lourds examinés par les particules magnétiques élaborées a montré que le processus d'adsorption est rapide et que l'équilibre est atteint en moins de 30 min. Cette étude montre aussi que la capacité d'adsorption maximale des particules magnétiques est de plus en plus améliorée avec les latex fonctionnalisés par des groupements carboxyliques, que celle fonctionnalisés par des groupements amines. Ceci montre que l'incorporation de fonctions acides carboxylique à la surface des particules magnétiques induit une augmentation drastique de l'adsorption des métaux lourds sous forme cationique Cu^{2+},

Pb^{2+}, et Zn^{2+}. La comparaison des capacités d'adsorption maximale de NPM_AI et NPM_PAMMVE déterminé à partir de l'isotherme de Langmuir et ceux de la littérature montre que ces particules, se retrouvent parmi les meilleurs adsorbants magnétisables, pour l'élimination de Pb^{2+}. Les études de désorption et de régénération ont montré que les particules de latex NPM_AI et NPM_PAMMVE peuvent être utilisées dans plusieurs cycles d'adsorption-désorption, sans que leur capacité d'adsorption soit affectée. En conclusion, les particules de latex magnétique NPM_AI et NPM_PAMMVE pourraient être utilisées comme adsorbant et peuvent être recommandées comme des adsorbants rapides, efficaces, et réutilisables pour l'élimination et la récupération, des cations métalliques.

Ce travail à donner lieu à une publication : « Itaconic Acid-Functionalized Magnetic Latex Particles for Pb^{2+} Removal l», Science of Advanced Materials. 7: 558-570. 2015.

Partie 2. Etudes Expérimentales.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 4 : Elimination des pollutions organiques (Bisphenol A, Bleu de méthylène) par de particules magnétiques fonctionnalisées.

I. Introduction 133

II. Etude d'adsorption en batch..... 133

III. Résultats et discussions..... 134

III.1. Effet de la dose de l'adsorbant..... 134

III.2. Effet du pH initial du milieu. 135

III.3. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact..... 137

III.4. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant..... 139

IV. Conclusion 141

Chapitre 4 : Elimination des pollutions organiques (Bisphenol A, Bleu de méthylène) par de particules magnétiques fonctionnalisées.

I. Introduction

Les eaux industrielles chargées en polluants organiques et les colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leur rejet dans le milieu naturel. L'élimination des polluants organiques dans des solutions aqueuses par adsorption sur différents adsorbants a fait l'objet de beaucoup de travaux [46-48]. L'adsorption de molécules organiques comme le Bisphenol A et le Bleu de méthylène sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace [49]. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est aussi une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité. Dans ce contexte, l'objectif de l'élaboration des latex magnétiques fonctionnalisés, n'est pas pour éliminer les métaux lourds seulement, mais aussi de tester leur pouvoir d'éliminer les polluants organiques; les perturbateurs endocriniens et les colorants. Il est évident que l'interaction entre les perturbateurs endocriniens et les colorants et ces adsorbants magnétiques dépend du type de groupements réactifs sur la molécule de ces éléments, ainsi que les fonctions de surface des latex magnétiques fonctionnalisés. L'étude des isothermes d'adsorption, d'une part, et la cinétique, d'autre part, permet de contrôler la conception et le dimensionnement des ouvrages assurant l'épuration des eaux polluées par ces adsorbants magnétiques. Dans ce chapitre, nous avons pris comme exemple de polluants organiques ; le Bisphenol A (BPA) et le Bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse, et comme adsorbants les Latex magnétiques fonctionnalisés NPM_DVB et NPM_AI élaborés précédemment.

II. Etude d'adsorption en batch

L'étude de l'adsorption du BPA et BM par les Latex magnétiques NPM_DVB et NPM_AI a été réalisée en batch. Les solutions de concentrations mères ont été préparées avec la quantité adéquate dans de l'eau déionisée. Des dilutions ont été effectuées pour obtenir les concentrations désirées. Le pH des solutions a été ajusté à l'aide de solution de HCl (0.1 M) et de NaOH (0.1 M). Le dispositif expérimental est constitué comme suit ; pour un essai type, on introduit l'équivalent de 2 mg des particules magnétiques (1% d'extrait sec) mises dans 2 ml d'une solution de BPA ou BM. Les solutions, par la suite, sont mises dans un "shaker orbital incubator thermostat" à 20°C, sous agitation de 200 REV/min pendant le temps de contact désiré. Les particules sont écartées par champ magnétique externe, après ce temps de contact. 1 ml du surnagent est prélevé et analysé par spectrophotométrie Ultra-violet. Les concentrations initiales

et finales de solutions de BM, ont été déterminées par spectrophotométrie Ultra-violet à une longueur d'onde d'adsorption maximale égale à λ_{max}= 665 nm. Tandis que, les concentrations initiales et finales de solutions de BPA, ont été déterminées à une longueur d'onde d'adsorption maximale égale à λ_{max}= 276 nm.

Nous avons étudié l'influence de divers paramètres physico chimiques sur la capacité d'adsorption de ces adsorbants magnétiques à savoir ;

- Effet de la dose des adsorbants magnétiques élaborés.
- Effet de pH initial du milieu.
- Effet du temps de contact.
- Effet de la concentration initiale des éléments considérés.
- Effet de la température.

Par la suite, nous avons étudié l'aspect cinétique et les isothermes d'adsorption des polluants considérés. Toutes les expériences sont réalisées en trois essais et les valeurs rapportées dans les tableaux et les figures sont des valeurs moyennes.

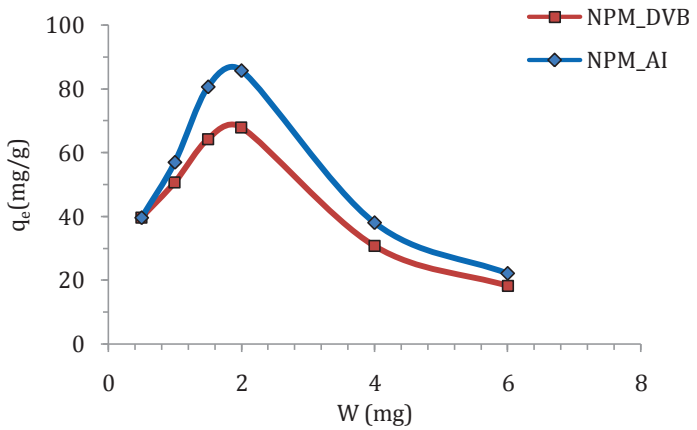
III. Résultats et discussions

III.1. Effet de la dose de l'adsorbant.

Une dose optimale d'adsorbant est nécessaire pour optimiser les interactions entre les polluants et les sites d'adsorption inhérente à l'adsorbant [8, 16,56]. L'effet de la dose de l'adsorbant NPM_DVB et NPM_AI sur l'adsorption du BPA et de BM a été étudié à une température de 20°C, un temps de contact de180 min, en faisant varier la dose de latex magnétiques. L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 0.5 à 6 mg.

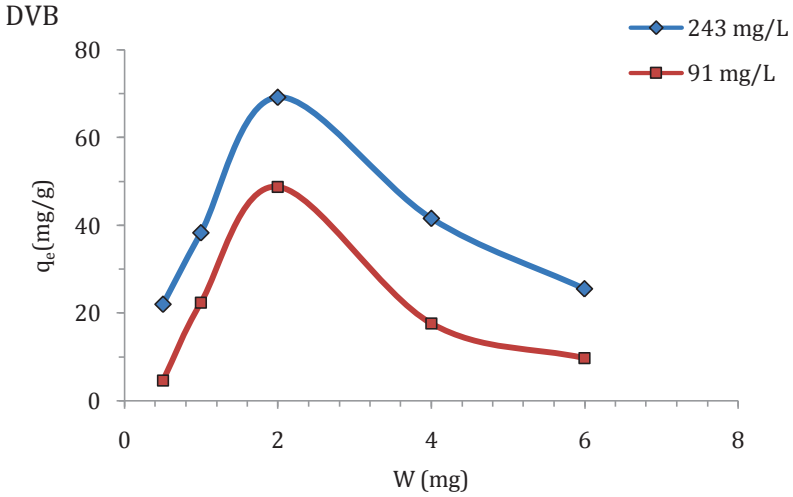
L'effet de la dose des adsorbants magnétiques NPM_DVB et NPM_AI sur la capacité d'adsorption de BM est représenté sur la figure ci-dessous. Les courbes de la figure III-1 montre qu'une masse de 2 mg de NPM_AI est capable de fixer un maximum de colorant BM de l'ordre de 85.78 mg/g. Tandis que les quantités fixées de BM par NPM_DVB et de l'ordre de 67.89 mg/g, à cette dose. Les quantités de colorant fixées doivent être en accord avec les doses d'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption. Au-delà de 2mg, la capacité d'adsorption de BM diminue légèrement indiquant probablement la présence d'un autre type d'interaction entre le BM et les adsorbants magnétiques. La diminution de la capacité d'adsorption (mg/g) avec l'augmentation du dosage en adsorbant (g) est un phénomène qui est souvent remarqué dans les littératures. Ce phénomène est expliqué par le l'insuffisance d'adsorbat dans la solution par rapport aux sites d'adsorption disponibles. En effet, après le

maximum lorsque plus d'adsorbant est ajouté, les mêmes adsorbats vont être distribués sur une plus grande quantité de surface et par conséquent, conduit à la réduction de la capacité d'adsorption (quantité adsorbé par unité de masse d'adsorbant en mg/g), d'autre part la concentration des solutions diminue et le système atteint de ce fait l'équilibre à des valeurs de capacité d'adsorption moindres indiquant que les sites d'adsorption restent insaturé.



III-1. Effet de la dose de NPM_DVB et NPM_AI sur l'adsorption de BM (96 mg/L).

Le même phénomène est observé par l'effet de la dose des adsorbants magnétiques NPM_DVB sur la capacité d'adsorption de BPA représenté sur la figure III-2. Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de 2 mg.

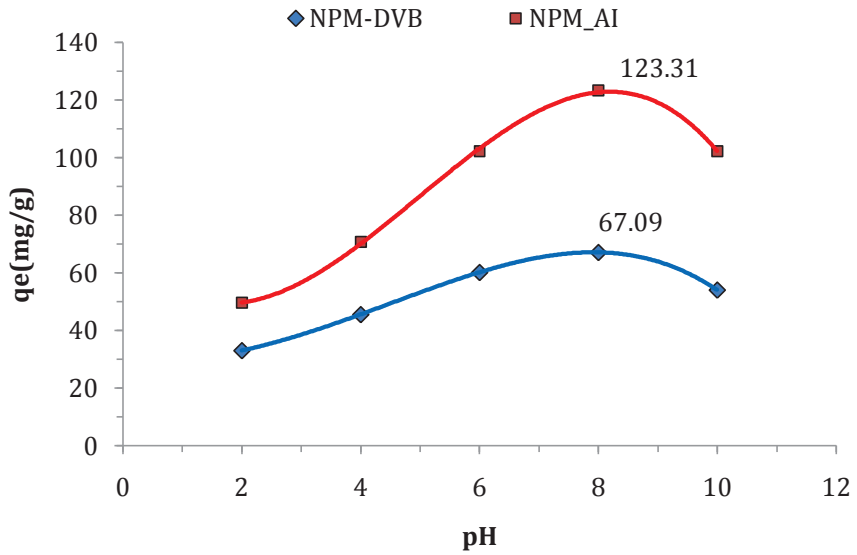


III-2. Effet de la dose de NPM_DVB (à 91 mg/L et à 243 mg/L) sur l'adsorption de BPA.

III.2. Effet du pH initial du milieu.

L'influence du pH initial du milieu sur l'adsorption de BM a été étudiée dans l'intervalle de pH 3 à pH 10. Les quantités de colorant retenues par les deux adsorbants ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution (Figure III-3). Nous pouvons ainsi observer une même tendance générale pour les deux latex magnétiques NPM_DVB et NPM_AI.

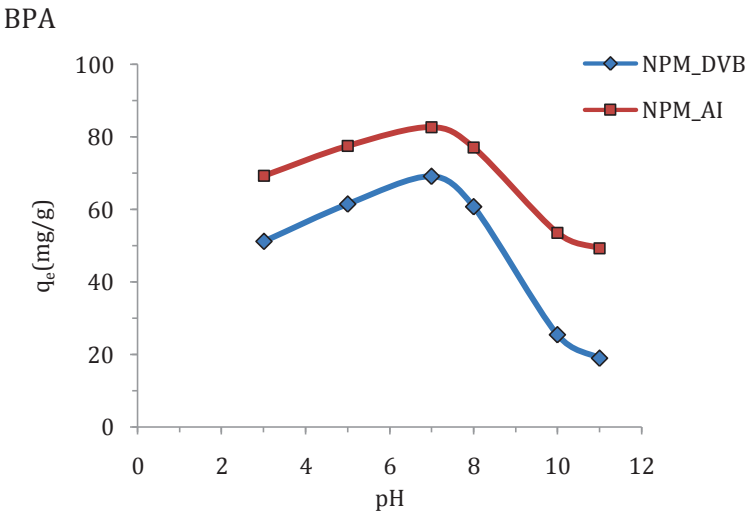
Les capacités d'adsorptions sont appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 2 et 8, avec un maximum de rétention vers pH 8, puis une légère diminution de capacité d'adsorption est observée avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 10. Ce comportement général peut être due à la compétition des molécules de BM chargé positivement donc plus le pH est élevé plus il y a moins de H^+ en compétition avec le BM.



III-3. Effet du pH initial de milieu sur l'adsorption de BM par NPM_DVB et NPM_AI.

L'influence du pH initial du milieu sur l'adsorption de BPA par les NPM_DVB et NPM_AI a été étudiée dans l'intervalle de pH 3 à pH 11. L'étude de l'adsorption a été réalisée en utilisant une solution de BPA ayant une concentration initiale de 250 mg/L.

La variation de La capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction du pH est représentée sur la figure III-4. La capacité d'adsorption de NPM_DVB et NPM_AI pour le BPA augmente légèrement lorsque la valeur du pH passe de 3 à 7, où on relève la plus grande valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre ; 67.09 mg/g pour NPM_DVB et 123.31 mg/g pour NPM_AI. Lorsque la valeur du pH dépasse un pH de 7, la valeur de capacité d'adsorption à l'équilibre diminue légèrement pour chuter drastiquement vers pH de 9. Un pH de 7 est sélectionné pour les études subséquentes.



III-4. Effet du pH initial de milieu sur l'adsorption de BPA par NPM_DVB et NPM_AI.

Contrairement à ce qui a été observé pour les cations métalliques, une augmentation du pH dans la zone du pH acide n'affecte que très légèrement la capacité d'adsorption de NPM_DVB et celle de NPM_AI pour le BPA ce qui nous amène à émettre l'hypothèse que le mécanisme dominant qui régit l'adsorption du BPA est diffèrent de celui des métaux lourds. Le BPA a des groupes phényle hydrophobes et des groupes hydroxyles hydrophiles. Le BPA est à l'état moléculaire dans la zone de pH allant de 3 à 7.

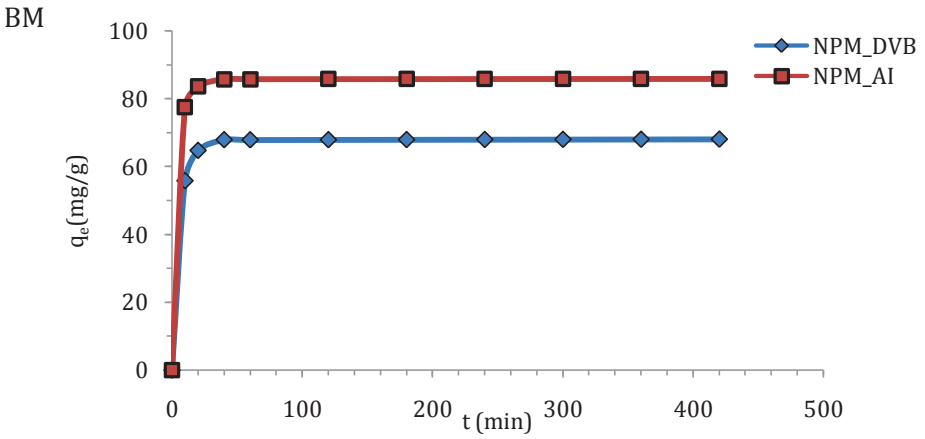
La diminution de la capacité d'adsorption du MP-DVB pour le BPA, quand le pH augmente dans la zone des pH basique, peut être expliquée par le fait que le BPA a une forme non chargée et deux formes anioniques appelées anions bis-phénolate et l'ionisation de BPA dépend du pH [46]. En effet, en phase aqueuse, les valeurs de pKa du BPA sont de 9.6 et de 10.2 et la deprotonation de BPA commence au alentour de 8, donc la quantité prépondérante de BPA existe sous forme moléculaire à un pH inferieur à 8 et sous la forme d'anions bis-phénolate a un pH au dessus de 9,6 [46].

La forme ionique du BPA chargé négativement (bis-phénolate) devient prépondérante, quand le pH de la solution augmente [47], ainsi la charge de surface de NPM_DVB et celle de NPM_AI devient plus négatif (voir potentiel Zêta). Cela conduirait à l'augmentation des répulsions électrostatiques. Par conséquence, une diminution de la capacité d'adsorption. Dans des études antérieures, le fait que les molécules neutres de composés phénolique sont plus convenables au processus d'adsorption a également été rapporté [50-51].

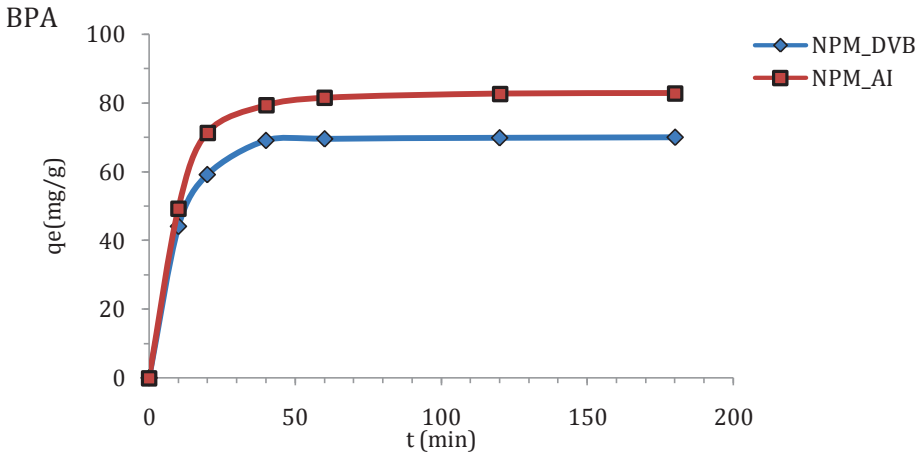
III.3. Cinétique d'adsorption : Effet du temps de contact.

L'obtention du temps de contact au bout du quel l'équilibre d'adsorption BM et BPA sur les deux latex NPM_DVB et NPM_AI est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituants la cinétique d'adsorption ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de

transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant le phénomène d'adsorption. Nous avons suivit la variation de la concentration des éléments examinés en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III-5 et III-6:



III-5. Effet du temps de contact sur l'adsorption de BM par NPM_DVB et NPM_AI.



III-6. Effet du temps de contact sur l'adsorption de BPA par NPM_DVB et NPM_AI.

La figure III.5 présente l'effet du temps de contact sur l'adsorption de BM par NPM_DVB et NPM_AI, à une concentration initiale BM de 96 mg/L. La figure III.5 présente l'effet du temps de contact sur l'adsorption de BPA, à une concentration initiale 250 mg/L, par NPM_DVB et NPM_AI. Les résultats montrent que l'adsorption que pour BM ou pour BM se produit en deux phases distinctes: une phase relativement rapide, suivie d'une phase lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On peut aussi voir clairement que l'adsorption est très rapide et que l'équilibre est atteint au bout de 30 min. Par la suite, 30 min est retenu en tant que durée suffisante pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint et les données d'équilibre issues de cette étude serviront aussi pour l'étude et la modélisation de la cinétique d'adsorption et des isothermes d'adsorptions.

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques ont été modélisées en utilisant la cinétique du pseudo premier ordre et la cinétique du pseudo deuxième ordre. Les valeurs mathématiques de deux modèles ainsi les valeurs expérimentales sont regroupées au tableau 2.

Tableau 1. Valeurs des différents paramètres des deux modèles cinétiques considérés pour l'adsorption du BM et BPA sur NPM-DVB et celle NPM_AI.

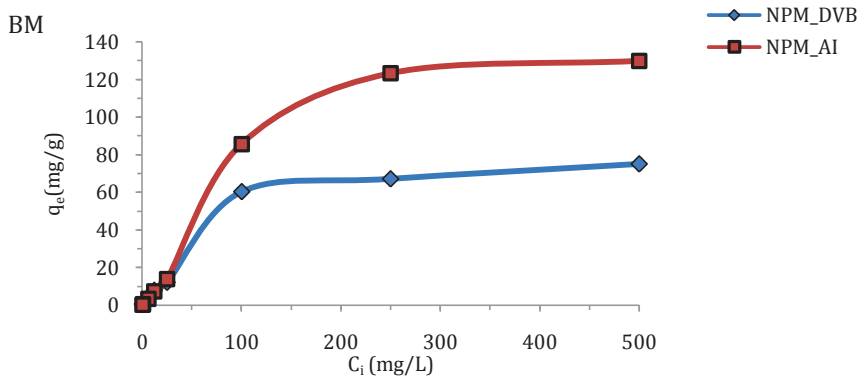
	Adsorbant	$q_{eq,exp}$ (mg/g)	pseudo-deuxième ordre			pseudo-premier ordre		
			$q_{eq,cal}$	K_1	R^2	K_2	$q_{eq,cal}$	R^2
BM	NPM_DVB	64.74	71.42	0.001	0.997	0.001	1.86	0.323
	NPM_AI	85.83	90.90	0.002	0.999	0.002	1.02	0.404
BPA	NPM_DVB	59.16	50	0.001	0.997	0.043	14.68	0.898
	NPM_AI	82.94	90.90	0.002	0.999	0.008	20.12	0.595

D'après les résultats du tableau 1, on constate que les coefficients de corrélation obtenu pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre sont faibles, par rapport de modèle cinétique pseudo-deuxième ordre ce qui indique un mauvais ajustement du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à nos résultats expérimentaux ; alors que le coefficient de corrélation R^2, pour le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre a une valeur élevée (> 99%), et les valeurs de q_{eq} ($q_{eq,\,cal}$) calculées à partir de ce modèle sont plus compatibles avec la valeur de q_{eq} expérimentale (de $q_{eq,\,exp}$) que ceux calculées à partir du modèle pseudo-premier ordre. Par conséquent nous pouvons conclure que le modèle de pseudo-deuxième ordre représente bien les résultats expérimentaux, ce modèle a été souvent adopté pour modéliser la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur des particules magnétiques.

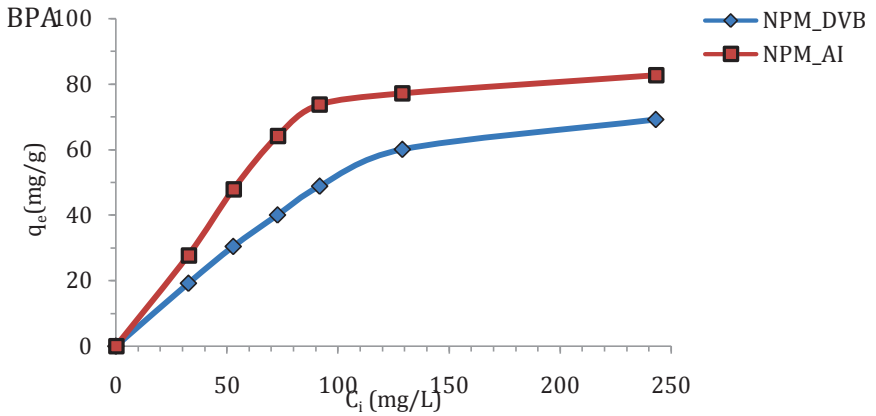
III.4. Isotherme d'adsorption : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant.

L'effet de la variation de la concentration initiale de BM et de BPA permet de déterminer les isothermes d'adsorption de ces deux molécules sur nos supports. Les figures III-7 et III-8 représentent la capacité d'adsorption de NPM_DVB et NPM_AI en fonction de la concentration initiale de BM et de BPA.

Les courbes indiquent une augmentation assez rapide de la variation de la capacité d'adsorption dans la zone des faibles concentrations puis la capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration indiquant l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange des latex NPM_DVB et NPM_AI et les molécules BM et BPA. Ensuite un plateau d'équilibre commence à apparaitre quant la concentration atteint la valeur des solutions les plus concentrées. Ce plateau peut traduire la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.



III-7. Effet de la concentration initiale de BM sur l'adsorption de NPM_DVB et NPM_AI.



III-8. Effet de la concentration initiale de BPA sur l'adsorption de NPM_DVB et NPM_AI.

Les résultats de l'adsorption sont modélisés en utilisant le modèle de Langmuir et Freundlich. Les paramètres calculés sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 2. Valeurs théoriques des différents paramètres figurant dans les modèles d'isotherme d'adsorption du BM et BPA sur NPM-DVB et celle NPM_AI.

	Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
		q_{max}(mg/g)	K_L(L/mg)	R^2	K_F(L/mg)	n	R^2
BM	NPM_DVB	76.92	0.077	0.990	3.81	1.64	0.951
	NPM_AI	166.66	0.038	0.930	5.92	1.52	0.772
BPA	NPM_DVB	90.90	0.024	0.998	6.45	2	0.887
	NPM_AI	90.90	0.086	0.997	15.55	1.76	0.643

L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur des coefficients de corrélation R^2 ; plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré. En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption de BM et BPA

examinés sur NPM_DVB et NPM_AI. Par conséquent, cela suggère que la surface de l'absorbant est homogène sans interactions secondaires avec les molécules adsorbées. Elle suppose aussi que les interactions ont lieu par adsorption d'une molécule par sites de fixation. Les capacités d'adsorptions maximales de BM calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont 76.92 et 166.66 mg g^{-1} pour le NPM_DVB et NPM_AI, respectivement. Alors que, la capacité d'adsorption maximale de BPA est de 90.90 mg g^{-1} pour le NPM_DVB et NPM_AI.

Pour évaluer l'efficacité des particules magnétiques préparées à l'élimination des BPA, une étude comparative est effectuée entre les latex magnétiques préparées et celles qui ont été relevées dans la littérature. Le tableau 3 regroupe les capacités d'adsorption maximale pour BPA des NPM_DVB et NPM_AI et celles rapportées pour d'autres adsorbants dans la littérature. Les valeurs relevées montrent que NPM_AI et NPM_PAMMVE se situent parmi les meilleurs adsorbants pour le BPA.

Tableau 3. Etude comparative des capacités d'adsorption de différents adsorbants magnétiques pour BPA.

Adsorbants	Condition opérationnel		capacité d'adsorption (mg/g)	Référence
	pH*	T (°C)		
charbons actifs préparé à partir de déchets issus de moulin d'olive traité avec du HCl	7	25	588	[49]
charbons actifs préparé à partir de déchets issus de moulin d'olive			400	
adsorbant polymère hyper réticulé	6.39	10	346	[50]
MP-DVB	8	25	90.90	Ce travail
nanotube de carbone	5,2	25	88.27	[55]
nanotube de carbone magnétique	6.2	25	45.3	[52]
Composites magnétique cendres volantes-chitosane	7	25	31.92	[48]
tourbe modifié	6.9	25	31.40	[54]
Particule magnétique cœur écorce polymère	6.8	25	21.30	[53]

Néanmoins, cette comparaison n'est pas précise, car des différences dans les conditions expérimentales d'adsorption peuvent être à l'origine de certaines divergences dans les résultats d'adsorption obtenus par les différents chercheurs.

IV. Conclusion

L'étude des mécanismes de l'adsorption du BM et BPA sur les NPM_DVB et NPM_AI a fait l'objet de ce travail. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du BM et BPA sur les adsorbants magnétiques. L'étude de l'influence de temps de contact sur la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-deuxième ordre. Le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption; les molécules du BM et de BPA sont alors adsorbées en

monocouches, sans qu'il y ait d'interactions molécule-molécule, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface des adsorbants magnétiques. En conclusion, les particules de latex magnétique NPM_DVB et NPM_AI pourraient être utilisées comme adsorbant et peuvent être recommandées comme des adsorbants rapides, et efficaces pour l'élimination de polluants organiques comme les colorants et les perturbateurs endocriniens.

Partie 2. Etudes Expérimentales.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 5 : Elaboration de particules magnétiques fonctionnalisées par β-Cyclodextrine pour l'élimination du Bisphenol A.

I. Introduction 144

II. Matériels et méthodes 146

Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisés par β-Cyclodextrine 146

III. Résultats et discussions 147

III.1. Caractérisations des particules magnétiques 147

III.1. 1. Propriétés magnétiques des particules synthétisées 147

III.1.2. Morphologie et taille des particules synthétisées 149

III.1.3. Potentiel Zeta 150

III.1.4. Analyse FTIR des particules NPM_CD 151

III.2. Elimination de Bisphenol A (BPA) en solution aqueuse 152

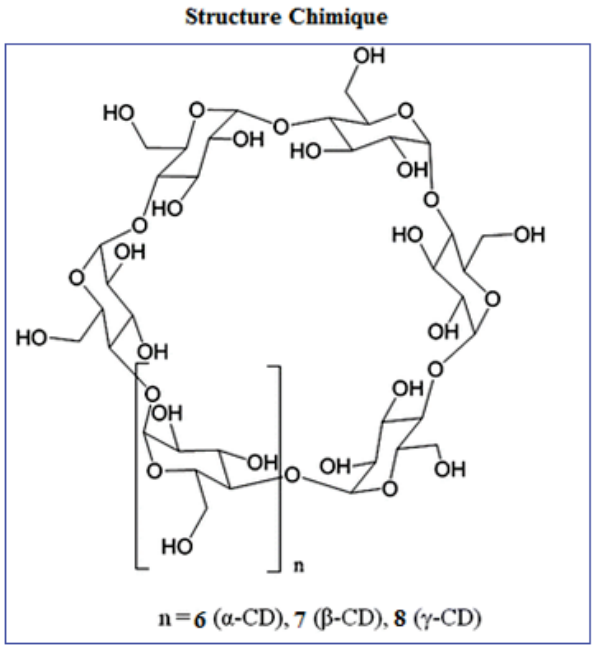
IV. Conclusion 154

Chapitre 5 : Elaboration de particules magnétiques fonctionnalisées par β-Cyclodextrine (NPM_CD) pour l'élimination du Bisphenol A.

I. Introduction

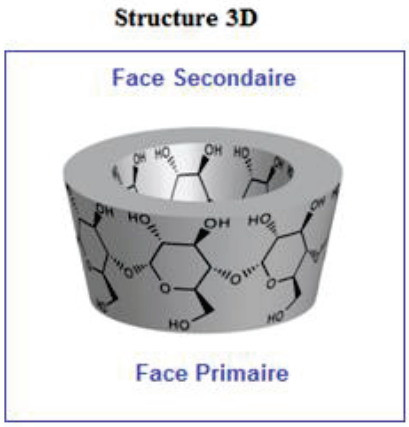
Les cyclodextrines suscitent un intérêt important dans la communauté scientifique car elles possèdent de nombreux avantages : obtenues à partir de la biomasse, composés non volatiles, non toxiques et à faible coût [56-57].

Les cyclodextrines, sont des oligosaccharides cycliques, non réducteurs, constitués généralement de 5 à 12 unités glycosidiques de conformation $^4C_1$ reliées entre elles par des liaisons α (1→4), obtenus industriellement par dégradation enzymatique de l'amylose (forme linéaire de l'amidon) à l'aide d'une enzyme : la cyclodextrine glucosyltranférase. Les cyclodextrines se présentent sous une forme cristalline blanche [58]. Les trois cyclodextrines les plus rencontrées comportent 6, 7 et 8 unités glycosidiques, et sont nommées respectivement α-, β- et γ-cyclodextrine.



I-1. Représentation schématique des cyclodextrines (dimensions en A°) [58]

Les cyclodextrines ont attiré l'attention des chercheurs grâce à leurs propriétés spécifiques qui sont principalement dues à leur structure unique. Ces molécules se présentent sous une forme conique tronquée dont les dimensions varient selon le nombre d'unités glucose. La face la plus étroite (face primaire) est constituée par les groupements hydroxyles primaires (un par glucose) alors que les groupements hydroxyles secondaires (deux par glucose) sont situés à l'opposé sur la partie la plus large du cône (face secondaire) [57].

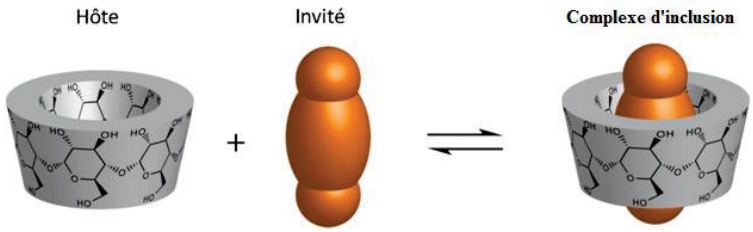


I-2. Représentation cône tronqué de la β-cyclodextrine. [58]

La proximité des deux hydroxyles secondaires conduit à la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires, et ce entre les hydroxyles 2 et 3 d'une unité de glucose à une autre. De telles liaisons conduisent à une stabilisation du macrocycle surtout dans le cas de la β-CD, ce qui explique sa faible solubilité [58].

La structure des CDs, alliée à l'orientation particulière adoptée par les diverses fonctions hydroxyles des unités glucopyranose, leur confère un caractère particulier car l'extérieur de la cavité est hydrophile du à la présence des groupements hydroxyles alors que l'existence des protons H_3 et H_5 à l'intérieur du macrocycle, et des liaisons éthers dues aux jonctions α (1→4), confère à la cavité un caractère hydrophobe. D'ailleurs, ces protons H_3 et H_5 sont les seuls capables d'interagir avec les substrats présents dans la cavité. L'existence de zones hydrophile et hydrophobe est à l'origine du phénomène d'inclusion en solution aqueuse, la surface hydrophile fournit une relativement bonne solubilité dans l'eau et la cavité hydrophobe produit un environnement favorable pour une molécule hydrophobe.

Les CDs sont en effet capables d'accueillir dans leur cavité une molécule appelée «invité». L'invité est maintenu à l'intérieur de la cavité par la création de liaisons faibles non covalentes stabilisatrices de types interactions hydrophobes, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals [59-60] :



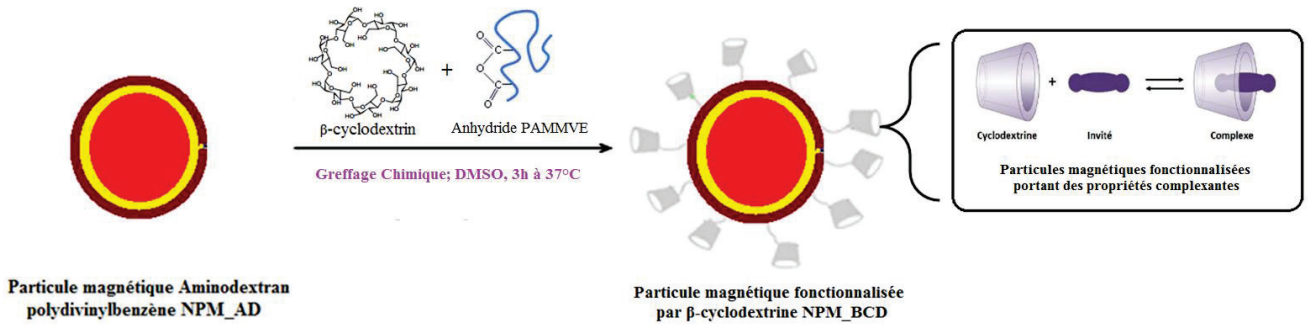
Nous pouvons citer les travaux de Lulu Fan et al. [61-62] ainsi Grégorio Crini [63] qui ont synthétisé et employé des dérivés de cyclodextrines pour piéger et éliminer des colorants. De même, Nobuyoshi Aoki et al. [64] ont présenté l'utilisation des dérivés de cyclodextrines en vue de l'élimination des dérivés phénoliques p-nonylphenol et bisphenol A dans l'eau. Nous pouvons voir que la solubilité des cyclodextrines ainsi que leur capacité de solubilisation joue un rôle important dans le piégeage des polluants [65].

Nous avons envisagé d'améliorer l'efficacité des méthodes récupératrices des particules magnétiques fonctionnalisées par l'aminodextran (*NPM_AD*) en incorporant du β-cyclodextrine à la surface de ces particules. L'objectif est de combiner les propriétés adsorbantes de particules magnétiques amino-fonctionnalisées avec les propriétés complexantes du β-cyclodextrine par adsorption ces oligosaccharides sur la surface du *NPM_AD*.

II. Matériels et méthodes

Synthèse de particules magnétiques fonctionnalisés par β-Cyclodextrine

L'encapsulation de *NPM_AD* par le β-cyclodextrine (CD) se réalise par greffage chimique, par l'intermédiaire du copolymère *PAMMVE ;* basée sur la formation d'une liaison ester entre le groupement anhydride de *PAMMVE* et le groupement hydroxyle de β-cyclodextrine, d'une part, et d'autre part basée sur la formation d'une liaison amide entre le groupement anhydride de *PAMMVE* et le groupement amine de l'aminodextran. L'oligosaccharide cyclique « β-cyclodextrine » (*β-CD*) a été fournie par Sigma Aldrich. Avant le greffage chimique, une solution de copolymère *PAMMVE* (0.1 g) dissous dans 20 ml de diméthylsulfoxyde *DMSO* sous agitation pendant 30 min pour hydrolyser partiellement les groupements anhydrides. Et par la suite, 0.1 g de *β-CD* dissous dans 20 ml de *DMSO* (2.5g *CD* / L DMSO anhydre à 99.9% ; Aldrich) sera ajouté à la première solution. La solution traitée est ensuite introduite dans le réacteur à double paroi sous agitation à 300 rpm, le système est porté pendant 2h à 37°C. 0.1g de particules magnétiques *NPM_AD* lavés (5 ml avec un taux de solide de 2%) ont été diluées dans le *DMSO* et ajoutées goutte à goutte à la solution. Après 3 h d'incubation, la dispersion magnétique a été lavée trois fois avec le *DMSO* puis avec l'eau Milli-Q pour éliminer le copolymère non greffé. Une courte sonication était nécessaire pour redisperser le mélange après la séparation magnétique. Les particules magnétiques préparées sont ainsi filtrées en utilisant de la laine de verre pour éliminer les agrégats éventuels. Les particules magnétiques ainsi obtenu sont caractérisées par différentes techniques. Nous donnons à la Figure II-7 le schéma d'élaboration des particules magnétiques *NPM-CD*.



II-1. Elaboration des particules NPM_CD par greffage chimique de β-cyclodextrine à la surface des particules NPM-AD

III. Résultats et discussions

III.1. Caractérisations des particules magnétiques

Les particules magnétiques préparées *NPM_CD* sont caractérisées en utilisant diverses techniques.

III.1. 1. Propriétés magnétiques des particules synthétisées

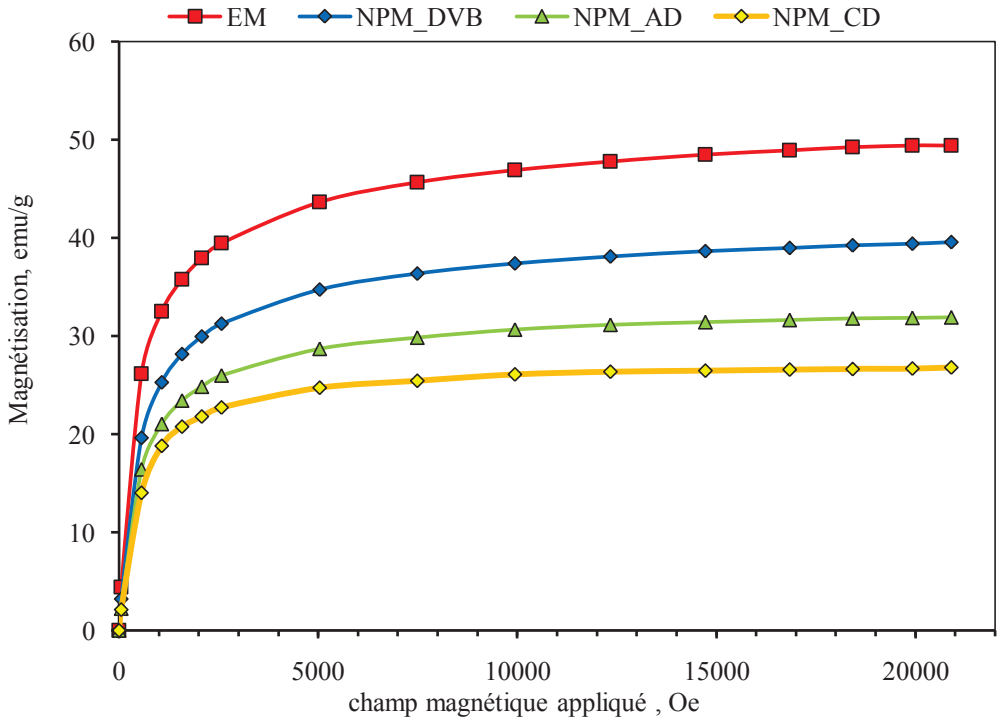
Le contrôle des propriétés magnétiques avant et après chaque encapsulation est d'une importance primordiale. Le comportement super-paramagnétique de particules élaborées repose sur la stratégie de recyclage basé sur la séparation par aimantation puis redispersion après le retrait du champ magnétique externe. Les mesures magnétiques sont réalisées avec un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), situé au CNRS-UCB Villeurbanne Lyon 1. Le comportement de magnétisation des particules magnétiques sèches a été étudié en suivant l'évolution de leur aimantation au cours de la diminution de la force du champ magnétique appliqué de 21à 0 kOe (après une première aimantation de 0 à 21kOe), à température ambiante. Les courbes d'aimantations pour l'émulsion magnétique ME, ainsi pour les diverses particules synthétisées sont présentées à la figure III.1.

Il apparaît d'après cette analyse que l'aimantation à saturation (Ms) des particules diminue après l'encapsulation, elle est 39,58 emu.g^{-1} pour *NPM_DVB* et baisse à 31,98 emu.g^{-1} après adsorption de l'aminodextran (*NPM_AD*) sur cette dernière puis baisse à 26,79 emu.g^{-1} après greffage de *PMAMVE- β-CD* (*NPM_CD*), alors que l'émulsion magnétique utilisée comme semence avait une aimantation à saturation de 49,4 emu.g^{-1}. Toutefois la valeur de 26,79 emu.g^{-1} reste largement suffisante pour assurer une séparation des particules par un aimant externe. Cette valeur de Ms permet une décantation magnétique supérieure à 99% en une minute à l'aide d'un simple aimant. Ces valeurs sont comparables à celles d'autres adsorbants magnétiques relevées dans la littérature ;

Tableau 1. Aimantation à saturation (Ms) de divers adsorbants magnétiques relevés dans la littérature.

Les adsorbants magnétisables	Aimantation à saturation ($emu.g^{-1}$)	Références
Nano-adsorbant magnétique amino-fonctionnalisé	63.2	[5]
Perles de nano-composites de chitosan magnétique	55.0	[6]
Nanoparticules magnétiques poly(aminopropyltriéthoxysilane)	52.0	[7]
Nanoparticules poly(aminopropyltriéthoxysilane-co-glutaraldéhyde)	49.7	[8]
Nanoparticules magnétiques	40.0	[9]
NPM_DVB	39.58	Ce travail
Nanomatériau magnétique amino-fonctionnalisé	36.2	[28]
Nanoparticules magnétiques chitosane	36.0	[10]
Nanomatériau magnétique amino-fonctionnalisé	34.0	[28]
Nanoparticules magnétiques chitosane	33.5	[9]
Billes d'alginate magnétiques	32.2	[15]
NPM_AD	31.98	Ce travail
Nanoparticules magnétiques α-cétoglutarique chitosane	30 .5	[9]
NPM_CD	26.79	Ce travail
Composite magnétique	17.6	[33]
Polymère super-paramagnétiques amino-fonctionnalisé	16.3	[34]
Nanoparticules magnétiques hydroxyapatite	16.3	[14]

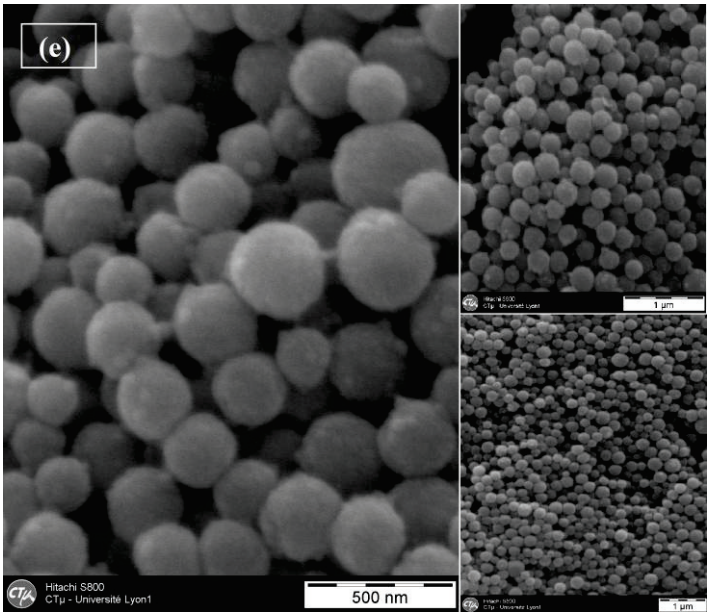
Les courbes d'aimantations montrent aussi une absence d'aimantation rémanente (Mr) ce qui indique un comportement super-paramagnétique, c'est-à-dire qu'elles possèdent une magnétisation en présence d'un champ magnétique, qui disparaît instantanément lorsque le champ magnétique est suprimé. Les conditions de polymérisation et de greffage n'ont pas d'effet sur la propriété magnétique intrinsèque de l'émulsion magnétique utilisée dont les gouttelettes constituent le cœur des particules élaborées. Ce comportement super-paramagnétique est recherché dans le cadre d'une réutilisation de ces particules magnétiques afin d'éviter le phénomène d'agrégation, du aux forces d'attraction magnétiques.



III-1. Courbe d'évolution de la magnétisation en fonction du champ magnétique pour les particules magnétiques synthétisées.

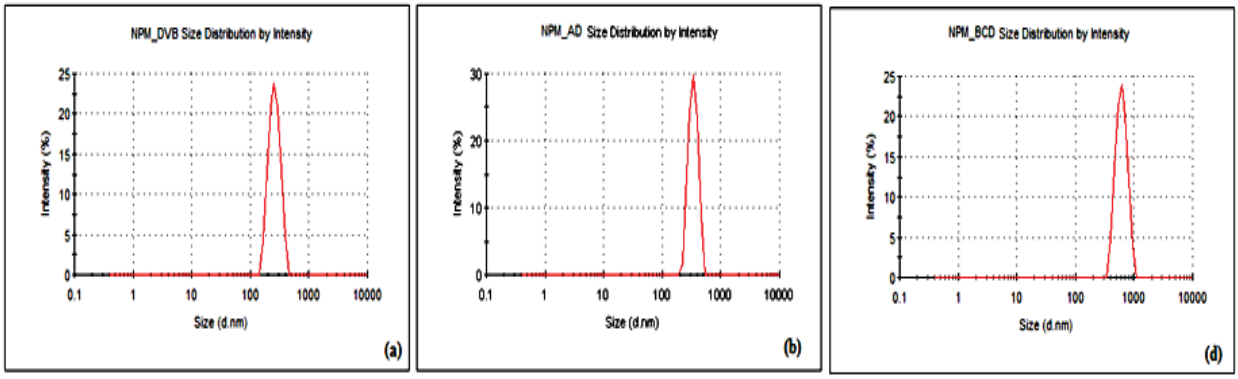
III.1.2. Morphologie et taille des particules synthétisées

La morphologie des particules NPM_CD analysée par MEB ; figure III-2, montre la même structure sphérique obtenue et observée pour les NPM_AD sans autre changement décelable ce qui indique la faible épaisseur de la couche de polymère adsorbé. D'ailleurs, comme l'émulsion magnétique était légèrement polydisperse, cette polydispersité a été conservée lors de la polymérisation et aussi après greffage de β-CD.



III-2. Observation microscopique électronique à balayage (MEB) de NPM_CD.

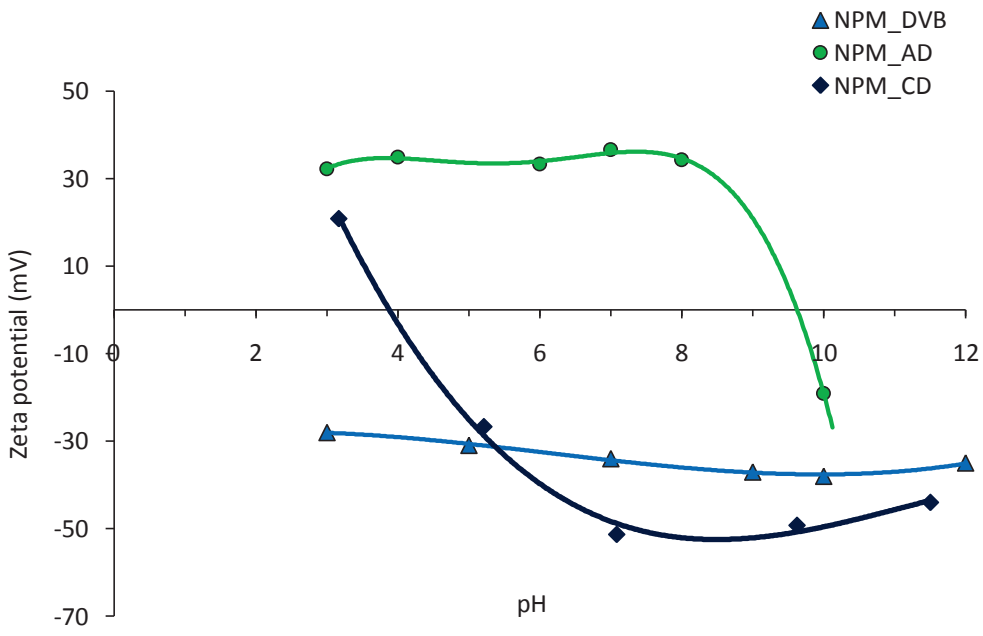
De même, la figure III-3 (b) montre que la taille hydrodynamique de particules magnétiques fonctionnalisées NPM_AD varie de 300 à 500 nm révélant une légère polydispersité inhérente à l'émulsion magnétique de départ. Tandis que, la taille hydrodynamique des particules NPM_CD figure III-3 (d), a donné lieu à des valeurs élevées pour la taille hydrodynamique, ceci est du aux phénomènes d'agrégation induites par pontage floculation au cours de greffage de poly(anhydre maléique méthyl vinyl éther) et de β-cyclodextrine sur les particules fonctionnalisées par l'aminodextran (NPM_AD). Mais après redispersion par ultrasons, des valeurs reproductibles ont été obtenues et les valeurs déterminées sont relativement constante et varient de 400 à 600 nm pour les particules magnétiques fonctionnalisées NPM_CD.



III-3. Répartition de la taille hydrodynamique des particules (a) NPM_DVB, (b) NPM_AD, et (d) NPM_βCD.

III.1.3. Potentiel Zeta

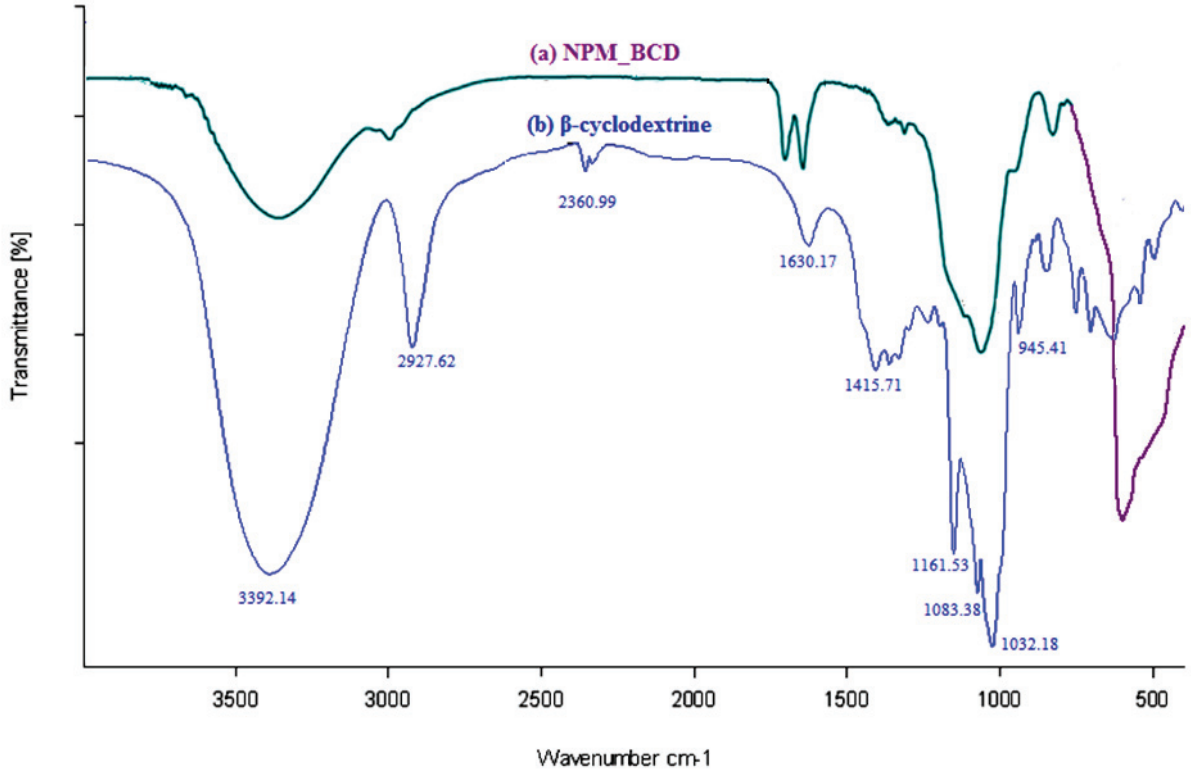
La variation de potentiel Zeta en fonction du pH, des différentes dispersions colloïdales *NPM_DVB, NPM_AD*, et *NPM_CD* est porté sur la figure III-4. La mesure de potentiel Zeta montre une inversion significative de la charge de surface ; du négative pour les particules magnétiques anioniques *NPM_DVB ;* traduite par des valeurs du potentiel Zêta négatives, au positives pour les particules magnétiques cationiques *NPM_AD* ; traduite par des valeurs du potentiel Zêta positives, puis à une charge de surface négative pour les particules magnétiques *NPM_CD*, traduite par des valeurs du potentiel Zêta négative. En ce qui concerne les particules *NPM_AD*, les valeurs du potentiel Zêta (entre pH 3 et 8) sont positives et sont supérieur à 30 mV. Cette charge de surface positive est due à la présence de groupes amines protonés (--NH_3^+) de l'aminodextran. D'autre part la charge négative à la surface des particules NPM_CD confirme le greffage de β-cyclodextrine sur les particules *NPM_AD*. La charge de surface négative du *NPM_CD* est due à la présence de groupes hydroxyle (-OH) du β-cyclodextrine. L'évolution du potentiel Zêta en fonction du pH a permis aussi de déterminer le point de charge nul (pH_{PZC}) qui se situe entre pH 3.5 et pH 4. Il convient de noter que le potentiel Zêta atteint une valeur au plateau de -30 mV au-dessus de pH 5, ce qui indique la bonne stabilité colloïdale des ces particules anioniques.



III-4. Potentiels Zeta des particules NPM_DVB, NPM_AD et NPM_CD en fonction du pH

III.1.4. Analyse FTIR des particules NPM_CD

Le greffage chimique, avec succès, du β-cyclodextrine sur la surface des particules magnétiques *NPM_AD* a été vérifié par spectroscopie FTIR. Une étude comparative FTIR a été réalisée, les particules magnétiques revêtues par le β-cyclodextrine *NPM_CD* (a), ainsi celle du β-cyclodextrine (b). Comme le montre la figure III-5, le spectre du β-cyclodextrine (b) a été utilisé comme référence pour permettre une comparaison directe avec les particules magnétiques *NPM_CD* enrobés. Le *CD* a montré un pic d'adsorption très caractéristique à 945.41 cm^{-1}, qui à la vibration de la liaison 1,4 du β-cyclodextrine, les pics d'adsorption caractéristiques à 1161.53 cm^{-1} et 1032.18 cm^{-1} qui correspondent à la vibration antisymétriques des groupements glycosidiques (C-O-C) et à la vibration d'élongation du couple (C-C/C-O), respectivement. Un pic d'adsorption caractéristique à 2927 cm^{-1} en rapport avec la vibration d'élongation de groupement ($-CH_2$). Une large bande d'adsorption caractéristique à 3392.14 cm^{-1} relative au groupe (-OH). L'allure globale du spectre (b) est retrouvée sur le spectre (a) des particules synthétisées. Cependant, l'analyse de ce dernier révèle la présence de nombreuses bandes d'absorption supplémentaires, dont le plus caractéristique est la large bande d'adsorption vers 586 cm^{-1} relatif aux vibrations d'étirement des liaisons Fe-O. Ces résultats montrent clairement la présence de CD sur les particules magnétiques *NPM_AD* synthétisés.



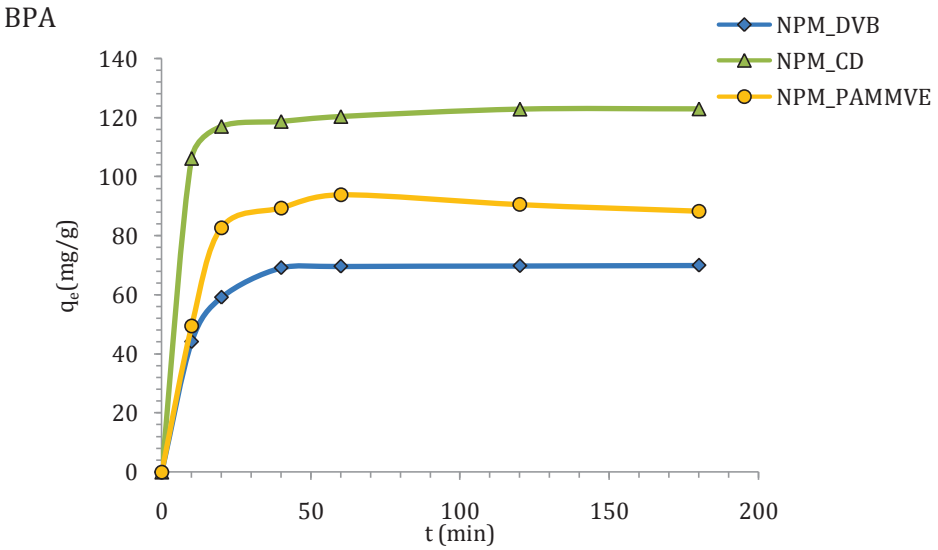
III-5. Spectre infrarouge de (a) β-cyclodextrine et (b) particules magnétiques fonctionnalisées par β-cyclodextrine NPM_CD (*Agilent technologies Cary 630 FTIR*).

III.2. Elimination de Bisphenol A (BPA) en solution aqueuse.

L'élimination du Bisphenol A par les Latex magnétiques NPM_CD a été réalisée en batch.

Le dispositif expérimental est constitué comme suit ; pour un essai type, on introduit l'équivalent de 2 mg de NPM_CD mises dans 2 ml d'une solution de BPA de 250 mg/l. Le pH des solutions a été fixé à 7, ajusté à l'aide de solution de HCl (0.1 M) et de NaOH (0.1 M).

Les solutions sont mises dans un "shaker orbital incubator thermostat" à 20°C, sous agitation de 200 REV/min. Nous avons étudiés l'évolution de la cinétique d'adsorption de BPA pendant 3 heures. Par la suite, NPM_CD sont écartées par champ magnétique externe, pendant 10, 20, 40, 60, 120 et 180 min. 1 ml du surnagent est prélevé du chaque solution et analysée par spectrophotométrie Ultra-violet. Les concentrations initiales et finales de solutions de BPA, ont été déterminées par spectrophotométrie à une longueur d'onde d'absorption maximale égale à λ_{max}= 276 nm. Toutes les expériences sont réalisées en trois essais et les valeurs rapportées dans les tableaux et les figures sont des valeurs moyennes.



III-6. Aspect cinétique de l'adsorption de BPA par les Latex NPM-DVB, NPM-AI, NPM-AD et NPM-CD ;

L'obtention du temps de contact au bout du quel l'équilibre de l'adsorption de BPA sur les latex NPM_CD est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituants la cinétique d'adsorption ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant le phénomène d'adsorption. Nous avons suivi la variation de la concentration des éléments examinés en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-6.

Les résultats montrent que l'adsorption pour BPA par les NPM_CD se produit en deux phases distinctes: une phase relativement rapide, suivie d'une phase lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On peut aussi voir clairement que l'adsorption est très rapide et que l'équilibre est atteint au bout de 30 min. toute en mettons une comparaison de l'adsorption de BPA par le NPM_CD avec celle de NPM_DVB et NPM_PAMMVE élaborés précédemment.

Les capacités d'adsorption de BPA à l'équilibre pour le NPM_CD ainsi celle des latex élaborés précédemment sont regroupées dans le tableau 2, ci-dessous :

Tableau 2. Capacité d'adsorption de BPA à l'équilibre pour NPM_DVB, NPM_AI, NPM_PAMMVE et NPM_CD.

	Adsorbant	C_i(mg/L)	pH	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
BPA	NPM_DVB	243.16	7	69.99
	NPM_AI	243.16	7	82.94
	NPM_PAMMVE	243.16	7	93.83
	NPM_CD	243.16	7	122.91

A partir de tableau 2, les résultats de la capacité d'adsorption de BPA par divers latex magnétiques examinés, montrent clairement que NPM_CD à une capacité d'adsorption de BPA beaucoup plus forte que celle des particules NPM_PAMMVE, ainsi que NPM_DVB. Toutefois la valeur de 122.91 mg/g reste largement suffisante pour assurer l'encapsulation de β-cyclodextrine par le NPM_AD, à l'intermédiaire du copolymère poly(anhydride maléique méthyl vinyl éther) *PAMMVE*.

IV. Conclusion

Les latex magnétiques fonctionnalisés par du β-cyclodextrine à la surface de NPM_AD on été préparés avec succès par greffage chimique, par l'intermédiaire du copolymère *PAMMVE*. Les latex magnétiques préparés portant des complexes d'inclusion ont été évalués comme adsorbants de Bisphenol A.

Les particules magnétiques préparées ont été entièrement caractérisées en utilisant diverses techniques. Les résultats obtenus ont démontré que les particules de latex magnétique préparées ont une taille submicronique, que le processus d'incorporation des complexes d'inclusion à la surface des particules magnétiques a bien réussi et que les particules obtenues ont une bonne stabilité colloïdale. L'étude de l'adsorption de BPA examinée par les particules magnétiques élaborées a montré que le processus d'adsorption est rapide et que l'équilibre est atteint en moins de 30 min. Cette étude montre aussi que la capacité d'adsorption à l'équilibre des particules magnétiques est de plus en plus améliorée avec les latex fonctionnalisés par de β-cyclodextrine, que celle fonctionnalisés par des groupements carboxyliques NPM_PAMMVE. Ceci montre que l'incorporation des complexes d'inclusion à la surface des particules magnétiques induit une augmentation drastique de l'adsorption de Bisphenol A.

En conclusion, les particules de latex magnétique NPM_CD pourraient être utilisées comme adsorbant fonctionnalisés par des complexes d'inclusion et peuvent être recommandées comme des adsorbants rapides et efficaces pour piéger et éliminer les perturbateurs endocriniens comme le Bisphenol A.

Partie 2. Etudes Expérimentales.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 6 : Application des particules magnétiques élaborées pour le traitement des eaux usées industriel

I. Introduction 156

II. Application 156

II.1. Echantillonnage des eaux usées industrielles 156

II.2. Caractérisation physico -chimique de l'effluent industriel 157

II.3. Traitement par floculation 159

II.4. Elimination des métaux lourds par les Latex des particules magnétiques. 160

III. Conclusion 162

Partie 2. Etudes Expérimentales.

Chapitre 6 : Application des particules magnétiques élaborées pour le traitement des eaux usées industriel

I. Introduction

Après les essais d'adsorptions sur des solutions contenant un seul type d'ion métallique, nous avons cherché à appliquer les latex des particules magnétiques comme adsorbant pour le traitement d'un effluent industriel réel.

SOPAL, est une société qui fabrique et distribue des produits dans les secteurs de l'équipement sanitaire, d'assainissement de l'eau et du distribution de gaz, et dont les principales activités concernent le travail des métaux; le matriçage à chaud, la fonderie gravitaire, l'injection sous pression, l'usinage, le polissage robotisé et le traitement de surfaces, cette dernière activité génère particulièrement une eau chargée en divers métaux. Nous avons commencé par déterminer les caractéristiques de l'effluent que nous avons reçu puis utilisé les latex des particules magnétiques comme adsorbant.

II. Application

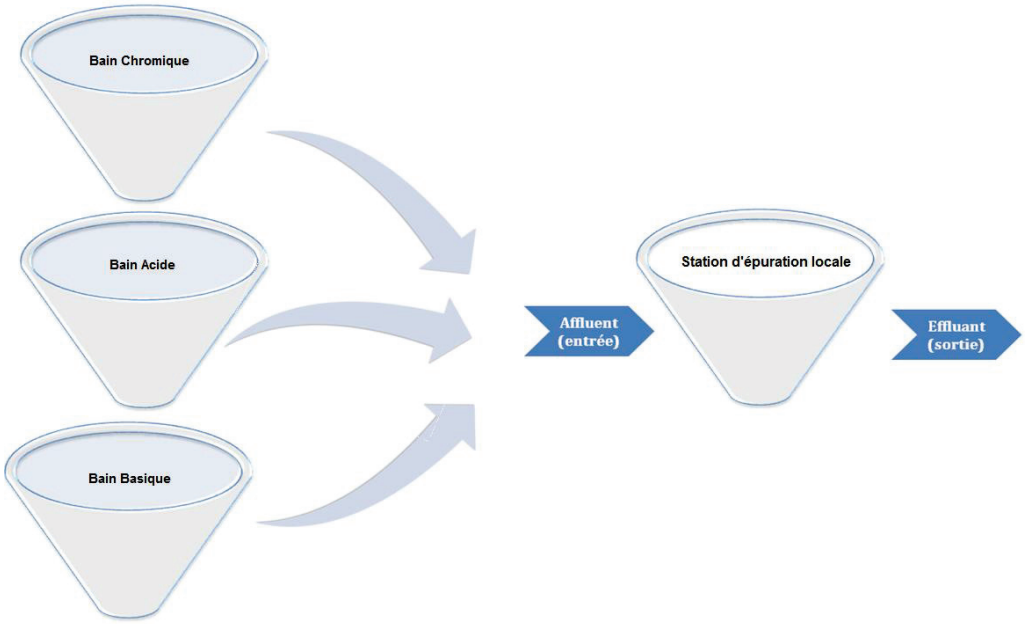
II.1. Echantillonnage des eaux usées industrielles

Le rejet étudié est une eau usée industrielle de traitement de surface. Il provient de la société SOPAL, Sfax. Les articles sont produits à partir des lingots de laiton ; alliage entre Ni, Cu, et Zn. Le traitement de surface par des procédés électrochimiques est scindé en plusieurs phases :

- Phase de prétraitement : c'est le dégraissage.
- Phase de galvanisation et revêtement des pièces par les couches des métaux : nickelage et chromage.
- Phase de rinçage pour débarrasser les pièces de l'excédent de produits.

Cette activité industrielle génère des eaux usées de 76,8 m^3/h (moyenne). L'échantillonnage est réalisé à l'entrée et à la sortie de la station d'épuration de l'usine, chaque échantillon est représentatif de 24h. Un échantillon appelé affluent (A) est prélevé à l'amont de la station. Cet échantillon (A) est un mélange représentatif de trois bains finaux de la chaîne de traitement de surface ; bain acide, bain basique et bain chromique. Un deuxième échantillon prélevé à l'aval de la station, appelé effluent (E) désigne le rejet industriel liquide après traitement à la station locale, et avant son déversement dans la canalisation de l'ONAS (office national de l'assainissement). Les échantillons prélevés sont transportés dans des flacons en verre et stockés

à 2°C. Tous les échantillons sont caractérisés de point de vue physicochimique. La plupart des méthodes analytiques utilisées pour les analyses sont des méthodes normalisées de l'Association Française de Normalisation (AFNOR).



II-1. Station de prélèvement des eaux usées industrielles.

II.2. Caractérisation physico -chimique de l'effluent industriel

Une analyse physico-chimique globale des effluents industriels a été effectuée. Les effluents industriels sont prélevés à l'amont (affluent) et à l'aval (effluent) de la station d'épuration de la société SOPAL. Cette étude détaillée de la caractérisation des rejets est indispensable. Elle constitue une référence afin d'ajuster les concentrations des solutions synthétiques en métaux lourds, utilisés pour l'étude d'adsorption. Ainsi une étape primordiale pour évaluer la performance de la station d'épuration. Ces analyses ont portées essentiellement sur la détermination du pH du milieu, de la conductivité électrique CE, de la demande chimique en oxygène DCO, de la demande biologique en oxygène DBO_5, de matière en suspension MES, et de teneur en métaux lourds.

Le tableau 1 montre que l'affluent collecté à partir des 3 bains finaux de la chaine de traitement de surface est de nature acide, leur pH est compris entre 1,54 et 3,2. La matière en suspension (MES) est faible, et de l'ordre de 14,98 mg/L. Ceci aura un impact positif sur le processus floculation utilisé par la station d'épuration de l'industrie.

Tableau 1. Caractéristiques physicochimiques de l'affluent et l'effluent de SOPAL.

	Affluent				Effluent			
Paramètres physicochimiques	**Moyenne**	**Min**	**Max**	**écart type**	**Moyenne**	**Min**	**Max**	**écart type**
pH	2,233	1,54	3,2	0,39	7,00	5,3	8,23	0,62
MES (mg/l)	14,98	5,2	25	4,42	4,70	2	8	1,5
CE (ms/S 25°C)	13,20	8	19,8	3,05	3,07	2	4,58	0,65
DCO (mg/l)	662,36	119	1300	338,68	140,30	18	334	56,82
DBO_5 (mg/l)	30,33	10	82	18,62	9,38	2	19	4,49
Ni II (mg/l)	124,95	16,2	291	59,18	6,86	1,75	43	6,12
Cr III (mg/l)	167,21	4,75	570	120,07	4,63	0,03	9,37	2,35
Cu II (mg/l)	21,82	2,01	43,45	13,72	1,05	0,024	3,16	0,88
Zn II (mg/l)	15,6	2	40	10,30	0,75	0,01	2,5	0,75

Cet effluent présente une faible pollution organique exprimée par la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO_5). Les valeurs moyennes ne dépassent pas les normes tunisiennes (tableau 2), même avant épuration. La conductivité électrique (CE) enregistrée à 25 °C est très élevée. Cette CE est principalement due à la charge minérale élevée dans l'effluent. La pollution inorganique dans cet effluent est présentée par les métaux lourds. Le chrome présente la plus forte concentration égale à 167,21 ± 120,06 mg/L. Aussi le nickel montre une concentration assez élevée égale à 125 ± 59,17 mg/L, mais elle est inférieure à celle mentionnée pour le Chrome. Ces concentrations élevées en chrome et en nickel, ne sont qu'une conséquence de deux phases d'incubation des pièces produites (en laiton) dans les bassins de chrome et de nickel (galvanoplastie). Ainsi la contamination des bains de rinçage par les grandes concentrations en Cr et en Ni est légitime. Par conséquent ces concentrations élevées de Ni et de Cr sont dues principalement à la décharge de bains de rinçage. Ce suivi montre que les concentrations de métaux lourds, le pH et la conductivité électrique sont corrélables les uns aux autres, et indépendantes de toute pollution organique. D'où le rejet étudié est considéré comme un rejet industriel non biodégradable et à haute pollution inorganique.

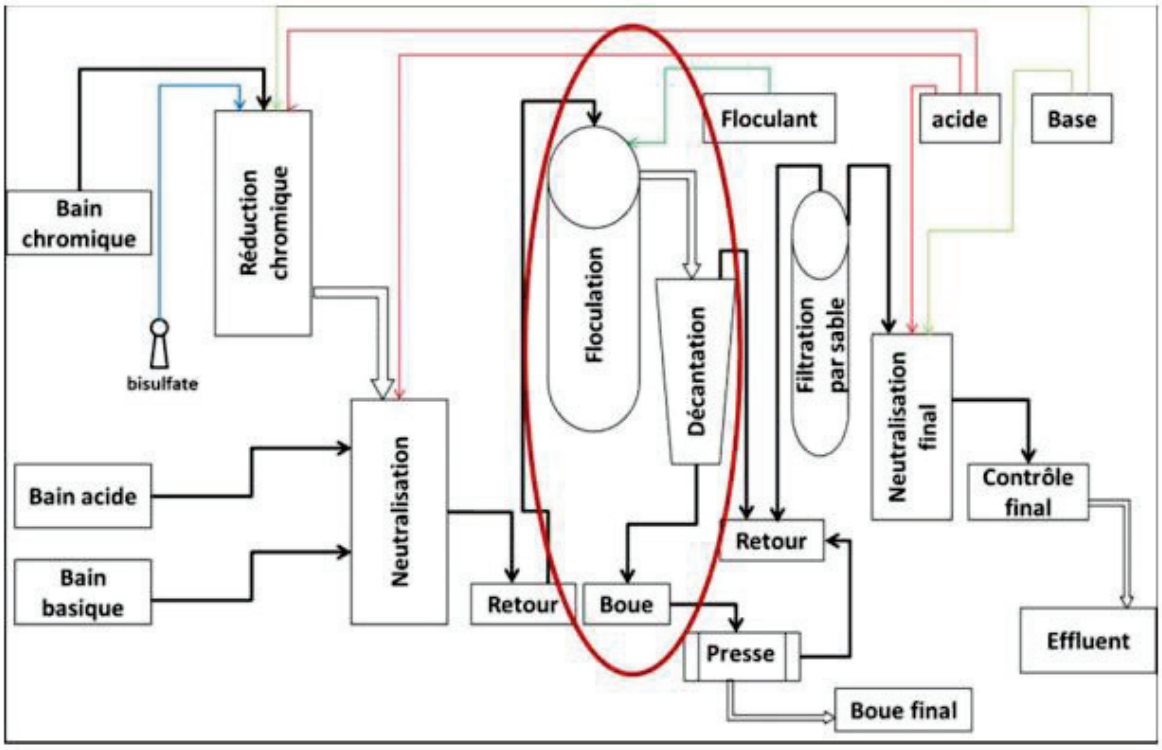
Tableau 2. Règlementation spécifique aux rejets norme tunisienne NT 106.02 (1989)

Paramètres	Expression de résultats	Domaine Marin	Domaine Public Hydrique D.P.D	Canalisation publique (ONAS)
pH	_	6,5<pH<8,5	6,5<pH<8,6	6,5<pH<9
MES	mg/l	30	30	400
DCO	mg O_2/l	90	90	1000
DBO_5	mg O_2/l	30	30	400
Fluorures	mg/l	5	3	3
NO_3	mg/l	90	50	90
NO_2	mg/l	5	0,5	10
Azote (NTK)	mg/l	30	1	100
Chlorures	mg/l	Sans exigence	600	700
Phosphore	mg/l	0,1	0,05	10
Composés phénoliques	mg/l	0,05	0,002	1
Graisse et huile	mg/l	20	10	30
Hydrocarbures totaux	mg/l	10	2	10
Détergent anionique	mg/l	2	0,5	5
Fe	mg/l	1	1	5
Cu	mg/l	1,5	0,5	1
Mn	mg/l	1	0,5	1
Zn	mg/l	10	5	5
Co	mg/l	0,5	0,1	0,5
Cd	mg/l	0,005	0,005	0,1
Cn	mg/l	0,05	0,05	0,5
Cr VI	mg/l	0,5	0,01	0,5
Cr III	mg/l	2	0,5	2
Ni	mg/l	2	0,2	2
Hg	mg/l	0,001	0,001	0,01
Pb	mg/l	0,5	0,1	1
Pesticides	mg/l	0,005	0,001	0,01
Coliformes fécaux	par 100 ml	2000	2000	_
Streptocoques fécaux	par 100 ml	1000	1000	_
Salmonelles	par 5000 ml	Absence	Absence	_
Vibrions cholériques	par 5000 ml	Absence	Absence	_

II.3. Traitement par floculation

Le rejet liquide a subi une étape de traitement physicochimique classique par floculation (dans l'industrie SOPAL) avant son évacuation dans le réseau public d'assainissement (ONAS), comme nous avons présentés par la figure II-2 si dessous. Ce procédé de traitement des eaux usées est conçu pour l'élimination des métaux lourds dont la concentration est comprise entre 100 mg/l et 1000 mg/l. Le floculant utilisé par la station d'épuration des eaux usées industrielles SOPAL est nommé Chimifloc 1860 HL. C'est un polyacrylamide à charge ionique. Cette charge négative favorise la génération des flocs (métaux lourds-floculant) dans les eaux usées. Le floculant Chimifloc 1860 HL est utilisé avec une dose de (2-2.5 mg/L). Tout d'abord l'influent et

la quantité prédéterminée de floculant agie lentement. Ensuite le mélange décante de 180 à 210 min. Le pH optimal pour la floculation est un pH alcalin fixé entre 9 et 9,6



II-2. Station d'épuration des eaux usées industrielles SOPAL.

II.4. Elimination des métaux lourds par les Latex des particules magnétiques.

Notre objectif est de tester le pouvoir d'adsorbant de particules magnétiques élaborées vis-à-vis d'un mélange des métaux lourds ; affluant SOPAL, nous avons considéré les cations métalliques suivants: le Nikel, le chrome, le plomb et le zinc.

Le dispositif expérimental est constitué en batch ; pour un essai type, on introduit l'équivalent de 1 g/L de latex magnétiques mises en contact avec la solution métallique. Les solutions, par la suite, sont mises dans un "shaker orbital incubator thermostat" à 20°C, sous agitation de 200 REV/min pendant 30 min. Par la suite, les latex magnétiques sont séparés par champ magnétique externe, et 1 ml du surnagent est prélevé de la solution métallique et analysé par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) de type "Thermo Scientific, modèle ICE 3000 AA Spectometer".

Nous donnons dans le tableau 3 la composition de l'affluent examiné avant et après traitement par les latex magnétiques. La capacité d'adsorption à l'équilibre ainsi que le taux d'élimination pour chaque métal de chaque latex élaborés précédemment.

Tableau 3. Composition d'un échantillon réel avant et après traitement avec les latex des particules magnétiques.

Adsorbants	Ion métallique	C_a (mg/l)	C_b (mg/l)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Taux d'élimination (%)
NPM_DVB	Ni (II)	102.75	49.11	53.64	52.20
	Cr (III)	054.92	19.44	35.48	64.60
	Zn (II)	013.98	07.48	06.50	46.49
	Pb (II)	011.01	04.75	06.26	56.85
NPM_AI	Ni (II)	102.75	0.845	101.91	99.18
	Cr (III)	054.92	23.000	31.92	58.12
	Zn (II)	013.98	0.103	13.88	99.27
	Pb (II)	011.01	0.042	10.97	99.62
NPM_AD	Ni (II)	102.75	27.660	75.09	73.08
	Cr (III)	054.92	21.410	33.51	61.01
	Zn (II)	013.98	0.088	13.89	99.37
	Pb (II)	011.01	0.070	10.94	99.37
NPM_PAM MVE	Ni (II)	102.75	29.16	99.84	97.16
	Cr (III)	054.92	20.340	34.58	62.96
	Zn (II)	013.98	0.090	13.89	99.36
	Pb (II)	011.01	0.050	10.96	99.54

Note: C_a: décrit la concentration de métaux lourds (mg/L) dans l'effluent avant le traitement avec NPM.
C_b : décrit la concentration de métaux lourds (mg/L) dans l'effluent après le traitement avec NPM.

Il ressort du tableau 3 que les latex magnétiques sont capables d'éliminer les métaux lourds, non seulement en solution aqueuse, mais ils sont capables de traiter un mélange de métaux lourds, avec un taux d'élimination acceptable même élevé. Tout on précise que le pH initial du milieu est celle naturel de l'effluent ; pH =3,36. Les latex des particules magnétiques ont un grand pouvoir d'éliminer les métaux lourds à faible concentration (inférieur à 50 mg/l) alors que pour les fortes concentrations des métaux lourds (supérieur à 50 mg/l), un deuxième traitement par ces latex est recommandé, vu que ces particules magnétiques sont réutilisables.

La concentration initiale d'ions Ni^{2+} baise de 102.75 mg/L vers 49.11 mg/L, lorsque l'effluent est traité par NPM_DVB avec un taux d'élimination de 52.2%, alors que cette concentration sera diminue vers 0.845 mg/L lorsque l'effluent est traité par NPM_AI, avec un taux d'élimination de 99.18%, ce qui est dans la norme de rejet. De même pour les particules NPM_AD et NPM_PAMMVE. Les latex magnétiques NPM_AI et NPM_PAMMVE sont les meilleurs adsorbants magnétisables pour l'élimination des cations métalliques de l'effluant, par rapport au NPM_AD et NPM_DVB.

Le taux d'élimination pour les métaux totaux est de ce fait égal à 55.03% pour NPM_DVB, 89.04% pour NPM_AI, 83.2% pour NPM_AD, 89.75% pour NPM_PAMMVE. Ceci indique la

bonne efficacité des adsorbants magnétiques utilisés pour l'élimination des ions métalliques présents dans cet effluent. Ces résultats, en plus d'une cinétique d'adsorption rapide fait des particules magnétiques un adsorbant prometteur pour le traitement des eaux usées.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, des particules colloïdales magnétiques ont été évaluées en tant qu'adsorbant pour le traitement d'un effluant industriel chargé par un mélange de métaux lourds. Les résultats obtenus nous ont permis de dégager des conclusions sur leurs pouvoirs d'adsorption. Le processus d'adsorption est rapide 30 min. Les particules de latex magnétique pourraient être utilisées comme adsorbant et peuvent être recommandés comme des adsorbants rapides, efficaces, réutilisables, et peu coûteux pour le traitement des eaux usées.

Références bibliographiques:

[1]: R. Veyret, A.Elaissari, T. Delair, Polyelectrolyte functionalized magnetic emulsion for specific isolation of nucleic acids. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 53, 78 (2006).

[2]: R. Veyret, A.Elaissari, Philippe Marianneau, A. A. SALL, T. Delair, Magnetic colloids for the generic capture of viruses. Analytical Biochemistry 346, 59 (2005).

[3]: Raphael Veyret, Thierry Delair, Christian Pichot, Abdelhamid Elaissari. Amino-containing magnetic nanoemulsions: elaboration and nucleic acid extraction. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 295 (2005) 155–163.

[4]: Md Mahbubor Rahman a, Mohamed M. Chehimi b, Hatem Fessi a, Abdelhamid Elaissari. Highly temperature responsive core–shell magnetic particles: Synthesis, characterization and colloidal properties. Journal of Colloid and Interface Science 360 (2011) 556–564.

[5]: Shih-Hung Huang, Dong-Hwang Chen, Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 174–179.

[6]: Hoang Vinh Tran, Lam Dai Tran, Thinh Ngoc Nguyen, Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution, Materials Science and Engineering C 30 (2010) 304–310.

[7]: Fei Ge, Meng-Meng Li, Hui Ye, Bao-Xiang Zhao, Effective removal of heavy metal ions Cd2+, Zn2+, Pb2+, Cu2+ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles, Journal of Hazardous Materials 211–212 (2012) 366–372.

[8]: Mustafa Ozmen, Keziban Can, Gulsin Arslan, Ali Tor, Yunus Cengeloglu a, Mustafa Ersoz, Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe3O4 magnetic nanoparticles. Desalination 254 (2010) 162–169.

[9]: Yu-Ting Zhou, Hua-Li Nie, Christopher Branford-White, Zhi-Yan He, Li-Min Zhu, Removal of Cu2+ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α-ketoglutaric acid, Journal of Colloid and Interface Science 330 (2009) 29–37.

[10]: Chen Yuwei, Wang Jianlong, Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. Chemical Engineering Journal 168 (2011) 286–292.

[11]: Nan Li, Renbi Bai, Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. Separation and Purification Technology 42 (2005) 237–247.

[12]: Daniel Jean-Claude, Pichot Christien, Les latex synthétiques : Élaboration Propriétés Applications 1266 LAVOISIER (2006).

[13]: Hao Y.-M, C. Man, et Hu Z.-B. Hu, Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. Journal of Hazardous Materials 184, 392 (2010).

[14]: Yuan Feng, Ji-Lai Gong, Guang-Ming Zeng, Qiu-Ya Niu , Hui-Ying Zhang, Cheng Gang Niu, Jiu-Hua Deng, Ming Yan, Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. Chemical Engineering Journal 162 (2010) 487–494.

[15]: M. Mahdavi, M. Bin Ahmad, M. J. Haron, Y. Gharayeb, K. Shameli, B. Nadi, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 23,599 (2013).

[16]: J. Gong, L. Chen, G. Zeng, F. Long,J. Deng, Q. Niu, X.He, Journal of Environmental Sciences 24(7), 1165 (2012).

[17]: Y. Zhou, L. Chen, P.Lu, X. Tang, J. Lu, Use of Bamboo Powder Waste for Removal of Bisphenol A in Aqueous Solution. Separation and Purification Technology, 81, 184 (2011).

[18]: D. Bozic, V. Stankovic, M. Gorgievski, G. Bogdanovic, R. Kovacevic, Journal of HazardousMaterials171: 684 (2009).

[19]: Y. Tan, M. Chen, Y. Hao, High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe3O4 magnetic nano-particles. Chemical Engineering Journal191, 104 (2012).

[20]: N. N.Nassar, Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. Journal of Hazardous Materials 184,538 (2010).

[21]: A.Z.M. Badruddoza, A.S.H. Tay, P.Y. Tan, K. Hidajat, M.S. Uddin, Carboxymethyl--cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies. Journal of HazardousMaterials 185, 1177 (2011).

[22]: G. Crini, P.M. Badot. Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 493(2010).

[23]: L. Fan, C. Luo, Z. Lv, F. Lu, H. Qiu, Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn^{2+} from aqueous solutions. Colloids and Surfaces B: Bio-interfaces 88, 574 (2011).

[24]: A. M. Donia, A. A. Atia, and F. I. Abou Zayed, Preparation and characterization of nano-magnetic cellulose with fast kinetic properties towards the adsorption of some metal ions. Chemical Engineering Journal 191, 22 (2012).

[25]: Agnès Bée , Delphine Talbot, Sébastien Abramson, Vincent Dupuis, Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater. Journal of Colloid and Interface Science 362 (2011) 486–492.

[26]: Y.-G. Zhao, H.-Y. Shen, S.-D. Pan, M.-Q. Hu, Q.-H. Xia, Preparation and characterization of amino-functionalized nano-Fe3O4 magnetic polymer adsorbents for removal of chromium(VI) ions. Journal of Materials Science 45: 5291–5301 (2010).

[27]: X. Xin, Q. Wei, J. Yang, L. Yan, R. Feng, G. Chen, B. Du, H.Li, Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe_3O^4 nanoparticles. Chemical Engineering Journal184, 132 (2012).

[28]: Jiahong Wang, Shourong Zheng, Yun Shao, Jingliang Liu, Zhaoyi Xu, Dongqiang Zhu, Amino-functionalized Fe3O4@SiO2 core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. Journal of Colloid and Interface Science 349 (2010) 293–299.

[29]: Leila N. Hassani, Frédéric Hendra et Kawthar Bouchemal, Les polysaccharides amphiphiles auto-associatifs ; De la chimie à l'encapsulation de principes actifs. l'actualité chimique - octobre-novembre 2012 - n° 367-368

[30]: Hanna Mouaziz & Sebastian Braconnot & Frédéric Ginot & Abdelhamid Elaissari, Elaboration of hydrophilic aminodextran containing submicron magnetic latex particles. Colloid Polym Sci (2009) 287:287–297.

[31]: Harikishore Kumar Reddy D, Seung-Mok L, Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. Advances in Colloid and Interface Science201,68 (2013).

[32]: X. Penga, F. Xua, W. Zhanga, J. Wanga, C. Zenga, M. Niua, E. Chmielewská, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 443, 27(2014).

[33]: Y. Ren, X. Wei, M. Zhang, Adsorption character for removal Cu(II) by magnetic Cu(II) ion impregnated composite adsorbent, J. Hazard. Mater. 158 (2008) 14–22.

[34]: Z.Y. Ma, Y.P. Guan, H.Z. Liu, Synthesis and characterization of micron-sized monodisperse superparamagnetic polymer particles with amino groups, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 43 (2005) 3433–3439.

[35]: Rachid Ladj, Thibaud Magouroux, Mohamed Eissa, Marc Dubled, Yannick Mugnier, Ronan Le Dantec, Christine Galez, Jean-Pierre Valour, Hatem Fessi , Abdelhamid Elaissari. Aminodextran-coated potassium niobate (KNbO3) nanocrystals for second harmonic bio-imaging. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects (2013).

[36]: H. Li, S. Bi, L. Liu, W. Dong, X. Wang, Separation and accumulation of Cu(II), Zn(II) and Cr(VI) from aqueous solution by magnetic chitosan modified with diethylenetriamine. Desalination 278,397(2011).

[37]: Y. Meng, D. Chen, Y. Sun, D. Jiao, D. Zeng, Z. Liu, Adsorption of Cu2+ ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. Applied Surface Science 324, 745 (2015).

[38]: Yang-Chuang Chang, Dong-Hwang Chen, Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe3O4 magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. Journal of Colloid and Interface Science 283 (2005) 446–451.

[39]: Y.G. Abou El-Reash, M. Otto, I.M. Kenawy , A.M. Ouf. Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. International Journal of Biological Macromolecules 49 (2011) 513–522.

[40]: Ahmed Arkhis, Abdelhamid Elaissari, Thierry Delair, Bernard Verrier, and Bernard Mandrand, Capture of Enveloped Viruses Using Polymer Tentacles Containing Magnetic Latex Particles. Journal of Biomedical Nanotechnology Vol. 6, 1–9, 2010.

[41]: Raphael Veyret, Abdelhamid Elaissari, Thierry Delair, Polyelectrolyte functionalized magnetic emulsion for specific isolation of nucleic acids. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 53 (2006) 78–86.

[42]: Raphael Veyret, Thierry Delair, Christian Pichot, Abdelhamid Elaissari, Amino-containing magnetic nanoemulsions: elaboration and nucleic acid extraction. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 295 (2005) 155–163.

[43]: B.-R. White, B.-T. Stackhouse, et J. A. Holcombe, Magnetic Fe_2O_3 nanoparticles coated with poly-l-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II). Journal of Hazardous Materials 161, 848 (2009).

[44]: Y. Zhu, J. Hua, and J. Wang, Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan. Journal of Hazardous Materials. 221, 155(2012).

[45]: S.-P. Kuang, Z.-Z. Wang, J. Liu, and Z.-C. Wu, Preparation of triethylene-tetramine grafted magnetic chitosan for adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 260, 210 (2013).

[46]: Q. Sui, J. Huang, Y. Liu, X.Chang, G. Ji, S. Deng, T. Xie, G. Yu, Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. Journal of Environmental Sciences 23 (2) 177(2011).

[47]: Y. Park, Z. Sun, G. A. Ayoko, R.L. Frost, Bisphenol A sorption by organo-montmorillonite: Implications for the removal of organic contaminants from water. Chemosphere 107, 249(2014).

[48]: J.Pan, H. Yao, X.X.Li, B. Wang, P.Huo, W.Xu,H. Ou, Y. Yan, Synthesis of chitosan/-Fe2O3/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions. Journal of HazardousMaterials190, 276(2011).

[49]: M. I. Bautista-Toledo, J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Perez,F. Carrasco-Marin, M. Sanchez-Polo, Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. CARBON 73, 338 (2014).

[50]: G. Xiao, L. Fu, A. Li, Enhanced adsorption of bisphenol A from water by acetylaniline modified hyper-cross-linked polymeric adsorbent: Effect of the cross-linked bridge. Chemical Engineering Journal191, 171(2012).

[51]: J. Huang, X.Wu, H.Zha, B. Yuan, S. Deng A hypercrosslinked poly(styrene-co-divinylbenzene) PS resin as a specific polymeric adsorbent for adsorption of 2-naphthol from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal 218, 267 (2013).

[52]: S. Li, Y. Gong, Y. Yang, C. He, L. Hu, L. Zhu, L. Sun,D. Shu, Recyclable CNTs/Fe3O4 magnetic nanocomposites as adsorbents to remove bisphenol A from water and their regeneration. Chemical Engineering Journal 260, 231(2015).

[53]: Y. Li, X. Li, J. Chu, C. Dong, J. Qi, Y. Yuan. Synthesis of core-shell magnetic molecular imprinted polymer by the surface RAFT polymerization for the fast and selective removal of endocrine disrupting chemicals from aqueous solutions. Environmental Pollution158, 2317(2010).

[54]: Y. Zhou, P. Lu, J. Lu, Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. Carbohydrate Polymers88, 502 (2012).

[55]: L. Zhang, J. Lv, T. Xu, L. Yang, X. Jiang, Q. Li, Separation and Purification Technology116, 145(2013).

[56]: Philippe BLACH, Nouveaux adsorbant pour le traitement des composés organiques volatiles, Université du LITTORAL COTE D'OPALE DE DUNKERQUE, 13 décembre 2005.

[57]: Sergey V. Kurkov, Thorsteinn Loftsson, Cyclodextrins. International Journal of Pharmaceutics 453 (2013) 167–180

[58]: M. Prabaharan, J.F. Mano. Chitosan derivatives bearing cyclodextrin cavities as novel adsorbent matrices. Carbohydrate Polymers 63 (2006) 153–166.

[59]: Kuppusamy Kanagaraj and Kasi Pitchumani, Per-6-amino-β-cyclodextrin as a Chiral Base Catalyst Promoting OnePot Asymmetric Synthesis of 2-Aryl-2,3-dihydro-4-quinolones. J. Org. Chem. 2013, 78, 744 751.

[60]: Zeting Yuan b, Yajing Ye b, Feng Gao a,b,c, , Huihui Yuan c, Minbo Lan c, Kaiyan Lou a, Wei Wang. Chitosan-graft--cyclodextrin nanoparticles as a carrier for controlled drug release. International Journal of Pharmaceutics 446 (2013) 191–198

[61]: Lulu Fan, Ying Zhang, Chuannan Luo, Fuguang Lu, Huamin Qiu, Min Sun. Synthesis and characterization of magnetic -cyclodextrin–chitosan nanoparticles as nano-adsorbents for removal of methyl blue. International Journal of Biological Macromolecules 50 (2012) 444–450.

[62]: Lulu Fan, Chuannan Luo , Min Sun, Huamin Qiu, Xiangjun Li. Synthesis of magnetic -cyclodextrin–chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 103 (2013) 601–607.

[63]: Gregorio Crini. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. Dyes and Pigments 77 (2008) 415e426.

[64]: Nobuyoshi Aokia, Michiko Nishikawab, Kenjiro Hattori. Synthesis of chitosan derivatives bearing cyclodextrin and adsorption of p-nonylphenol and bisphenol A. Carbohydrate Polymers 52 (2003) 219–223.

[65]: Gregorio Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Prog. Polym. Sci. 30 (2005) 38–70.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était le développement de particules colloïdales magnétiques capables d'éliminer les métaux lourds, les colorants cationiques et les perturbateurs endocriniens. Ces particules pourraient être séparées magnétiquement permettant ainsi de remplacer les techniques lourdes de centrifugations, sédimentation, et filtrations, par une simple séparation de phase par application de champ magnétique via l'utilisation d'un électroaimant ou d'un aimant permanent.

Les premières particules magnétiques que nous avons synthétisé sont à base poly(divinylbenzène) NPM_DVB et composées d'une écorce en poly(divinylbenzène) et d'un cœur magnétique constitué de nanoparticules de maghémite. Les particules ainsi préparées ont été caractérisées en termes de taille, morphologie, composition chimique, propriétés magnétiques et de potentiel Zeta… La tendance des résultats confirme que les particules NPM_DVB préparées sont de taille submicronique et possédant une aimantation à saturation élevée supérieure ou comparables à celles d'autres adsorbants magnétiques relevées dans la littérature. Ces particules pouvant être facilement et rapidement séparées dans l'action d'un champ magnétique externe, ainsi elles peuvent être redispersées sans agrégation ce qui permettrait de les réutiliser après régénération. Le potentiel Zeta des particules NPM_DVB est inferieur à -30mV pour les pH supérieur à 4, ce qui traduit une bonne stabilité colloïdale dans la zone de pH d'utilisation de ces derniers. NPM_DVB ont été évaluées en tant qu'adsorbants pour l'élimination du Cu^{2+}, du Pb^{2+} et du Zn^{2+} en solution aqueuse. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption de ces métaux lourds est rapide, l'équilibre est atteint au bout de 30 min. le processus d'adsorption est fortement dépendant du pH initial de milieu. L'adsorption des divers cations métalliques est maximale au pH 5-5,5. L'étude de la présence de cations monovalent et divalent a permis de déduire que l'interaction entre les sites d'adsorptions de NPM_DVB et les cations des métaux lourds est principalement de nature ionique. Les capacités d'adsorption de nos particules vis-à-vis des métaux étudiés s'avèrent très satisfaisante si on les compare avec différents adsorbants magnétiques étudiés dans la littérature. La cinétique d'adsorption pour tous les systèmes étudiés pourrait être considérée

comme du pseudo-second ordre et le processus d'adsorption des diffèrent métaux par NPM_DVB suit le modèle monocouche de Langmuir.

Ces résultats étant encourageants, nous avons entrepris d'améliorer les capacités d'adsorption des particules de ce latex en les modifiant. Nous avons ainsi élaboré un latex de particules portant des groupements amine à leurs surfaces, groupements susceptibles de chélater les métaux lourds.

Ce deuxième type de particule NPM_AD a été préparé par dépôt par adsorption électrostatique d'aminodextran encapsulant ainsi les particules NPM_DVB précédemment préparé. Les particules ainsi préparées ont été caractérisées par diverses techniques. La tendance des résultats confirme que les particules NPM_AD préparées sont de taille submicronique avec un potentiel Zeta confirmant la fixation de l'aminodextran, le caractère super-paramagnétique ainsi que la forte aimantation à saturation des particules de départ sont retrouvés. Les essais d'évaluation de l'utilisation des particules magnétiques NPM_DVB en tant qu'adsorbant pour le Cu^{2+}, le Pb^{2+} et le Zn^{2+} et celle $HCrO_4^-$ ont montré que le modèle de Langmuir est bien adapté pour modéliser les isothermes expérimentales. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption. L'étude d'adsorption montre que la capacité maximale vis à vis de ces éléments est dans l'ordre suivant, Cr(VI) > Pb(II) > Zn(II) > Cu(II). Ces résultats permettent de conclure que le processus d'adsorption est très favorable et que le NPM_AD peut être efficacement utilisé pour la capture des métaux lourds. Cependant, nous n'avons pas observé d'amélioration notable dans la capacité des particules à retenir les cations de métaux lourds.

Nous avons également élaboré des particules portant des groupements acides carboxyliques en encapsulant les particules NPM_DVB, d'une part, par l'acide itaconique. D'autre part en encapsulant les particules NPM_AD par PAMMVE. Des particules de latex magnétique submicronique fonctionnalisées par des groupements carboxyliques (NPM_AI et NPM_PAMMVE) ont été ainsi préparées avec succès. Les particules de latex magnétiques préparées portant des groupes carboxyle susceptibles de fixer les métaux lourds par échange ioniques, ont été parfaitement caractérisées puis évaluées comme adsorbants de métaux lourds. Les résultats obtenus ont démontré que les particules de latex magnétiques préparées ont une taille submicronique, que le processus d'incorporation de fonctions acides carboxylique à la surface des particules magnétiques a bien réussi et que les particules obtenues ont une bonne stabilité colloïdale. En outre, les particules de latex magnétiques ont

conservé un teneur magnétique élevée (taux en masse > 58%) ce qui leur permet d'être facile à séparer sous l'effet d'un champ magnétique externe. Ces latex sont super-paramagnétiques, ce qui permet de les re-disperser de nouveau après régénération pour être éventuellement réutilisés. L'étude de l'adsorption des ions Cu^{2+}, le Pb^{2+} et le Zn^{2+} et celle $HCrO_4^-$ par les particules magnétiques élaborées a montré que le processus d'adsorption est toujours rapide et que l'équilibre est atteint en moins de 30 min et que le pH optimal pour l'adsorption est égal à pH 5.5, 5, 5.5 et 2, respectivement. Cette étude montre aussi que la capacité d'adsorption maximale pour les cations métalliques par les particules magnétiques est de plus en plus améliorée par rapport au NPM_AD. Cependant, nous n'avons pas observé d'amélioration dans la capacité des particules à retenir les métaux lourds sous la forme anionique, $HCrO_4^-$;

		Pb(II)	Zn(II)	Cu(II)	Cr(VI)
NPM_DVB	pH	5	5.5	5.5	2
	q_{max} (mg/g)	90.90	71.43	58.83	**
NPM_AD	pH	5	5.5	5.5	2
	q_{max} (mg/g)	90.90	66.66	55.55	111.11
NPM_AI	pH	5	5.5	5.5	2
	q_{max} (mg/g)	136.05	99.93	82.44	27.79
NPM_PAMMVE	pH	5	5.5	5.5	2
	q_{max} (mg/g)	96.74	82.62	88.53	29.89

Les études de désorption et de régénération ont montré que les particules de latex NPM_AI et NPM_PAMMVE peuvent être utilisées dans plusieurs cycles d'adsorption-désorption, sans que leur capacité d'adsorption soit affectée.

Les particules magnétiques élaborées n'ont pas le pouvoir d'adsorber les métaux lourds seulement, mais aussi d'adsorber les perturbateurs endocriniens et les colorants. Nous avons également étudiés l'adsorption de Bisphenol A (BPA), comme exemple de perturbateurs endocriniens, et le bleu de méthylène (BM) comme exemple de colorants par NPM_DVB et NPM_AI. L'étude de l'adsorption de BPA et BM par les particules magnétiques a montré que le processus d'adsorption est rapide et que l'équilibre est atteint en moins de 30 min et que le pH optimal pour l'adsorption de BPA et BM est égal à pH 7 et 8, respectivement. Les essais d'évaluation de l'utilisation de NPM_DVB et celle NPM_AI en tant qu'adsorbant pour l'élimination de BPA et BM ont montré que le modèle de Langmuir est bien adapté pour

modéliser les isothermes expérimentales. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption.

Dans la continuité de cette étude, nous avons entrepris d'améliorer la fonctionnalité des particules de NPM_AD en les modifiant par incorporant du β-cyclodextrine. Nous avons ainsi élaboré un latex de particules portant des complexes d'inclusion à leurs surfaces, des complexes susceptibles de piéger les molécules polluantes. L'objectif est de combiner les propriétés adsorbantes de particules magnétiques amino-fonctionnalisées avec les propriétés complexantes du β-cyclodextrine par greffage de ces oligosaccharides à la surface du NPM_AD. Les particules ainsi préparées ont été caractérisées en termes de taille, de morphologie, de propriétés magnétiques et de potentiel Zeta… La tendance des résultats confirme que les particules NPM_CD préparées sont de taille submicronique et possédant une aimantation à saturation comparables à celles d'autres adsorbants magnétiques rapportées dans la littérature. Ces particules pouvant être facilement et rapidement séparées par un champ magnétique externe, et peuvent être redispersées sans agrégation. Le potentiel Zeta des particules NPM_CD est inferieur à -30mV pour les pH supérieur à 4, ce qui traduit la stabilité du latex NPM_CD dans la zone de pH d'utilisation de ces derniers. La mesure de potentiel Zeta souligne un renversement significatif de la charge de surface des particules, confirmant bien la fixation de β-cyclodextrine à la surface de NPM_AD. Par la suite, les particules NPM_CD ont été évaluées en tant qu'adsorbants pour l'élimination du Bisphenol A en solution aqueuse. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption de BPA est rapide, l'équilibre atteint au bout de 30 min, dont le pH optimal est 7. Cette étude montre aussi que la capacité d'adsorption à l'équilibre pour le BPA par les particules magnétiques NPM_CD est de plus en plus améliorée 122.91 mg/g par rapport au NPM_PAMMVE 93.83 mg/g, NPM_AI 82.94 mg/g et NPM_DVB 69.99 mg/g.

Les particules de latex magnétique que nous avons élaborés peuvent être utilisées et recommandés comme des adsorbants rapides, efficaces, réutilisables pour l'élimination et la récupération des divers polluants de l'eau. Après les essais d'adsorption sur des solutions contenant un seul type d'ion métallique, nous avons appliqué ces particules magnétiques comme adsorbant pour le traitement d'un effluent réel issu de l'industriel SOPAL. Nous avons déterminés, par la suite, les caractéristiques de l'effluent que nous avons reçu. L'effluent industriel présente une faible pollution organique exprimée par la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO_5). La conductivité

électrique (CE) enregistrée à 25°C est très élevée. Cette CE est principalement due à la charge minérale élevée dans l'effluent. La pollution inorganique dans cet effluent est présentée par les métaux lourds, dont ils sont le Ni (II), Cr (III), Zn (II), et le Pb (II). Le traitement de cet effluent par les latex des particules magnétiques montre des résultats encourageants avec un taux d'élimination acceptable même élevé.